



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Numéro de publication: **0 423 005 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: **90402778.6**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 18/44**

(22) Date de dépôt: **05.10.90**

(30) Priorité: **11.10.89 FR 8913294**

(43) Date de publication de la demande:
17.04.91 Bulletin 91/16

(84) Etats contractants désignés:
DE GB IT SE

(71) Demandeur: **Office National d'Etudes et de
Recherches Aéronautiques (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)
Inventeur: Alperine, Serge
1, rue Beautreillis
F-75005 Paris(FR)
Inventeur: Steinmetz, Pierre
rue Jean Jaurès
F-54500 Vandoeuvre Les Nancy(FR)
Inventeur: Costantini-Friant, Anne
3, allée de Breda
F-54500 Vandoeuvre Les Nancy(FR)**

(74) Mandataire: **Netter, André et al
Cabinet NETTER, 40, rue Vignon
F-75009 Paris(FR)**

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

(57) Bain contenant un oxalate du métal ou de chacun des métaux à déposer et de l'hydrazine comme réducteur, ainsi que de l'éthylènediamine comme complexant et au moins un stabilisant, ce bain étant fortement basique et ayant une action autocatalytique.

EP 0 423 005 A1

BAIN À L'HYDRAZINE POUR LE DÉPÔT CHIMIQUE DE PLATINE ET/OU DE PALLADIUM, ET PROCÉDÉ DE FABRICATION D'UN TEL BAIN

L'invention concerne le dépôt chimique de platine et/ou de palladium sur un substrat, par réduction autocatalytique.

L'utilité industrielle d'un bain de dépôt de métal dépend dans une large mesure des trois paramètres suivants :

- 5 - absence d'impuretés gênantes dans le dépôt;
- possibilité d'obtenir des dépôts d'une épaisseur de plusieurs microns en un temps raisonnable, ce qui implique à la fois des propriétés autocatalytiques et une vitesse de dépôt de plusieurs microns par heure;
- durée de vie du bain élevée, de préférence illimitée avec recharges périodiques.

En ce qui concerne le premier point, le Brevet Européen 0 227 518 au nom du Demandeur, relatif à un
10 bain de dépôt de nickel et/ou de cobalt, expose l'intérêt de choisir comme réducteur l'hydrazine, qui n'apporte aucune impureté dans le dépôt. Ce même Brevet indique également que de nombreux anions, et en particulier les anions chlorure, sulfate et nitrate, perturbent le fonctionnement des bains à l'hydrazine.

Le Brevet US No 3 562 911 décrit des bains à l'hydrazine pour le dépôt chimique de platine, contenant de l'acide hexachloroplatinique et de l'acide chlorhydrique, et par conséquent des ions chlorure. Ces bains
15 ne sont pas autocatalytiques et fonctionnent jusqu'à épuisement sans que la réaction puisse être interrompue. Le rendement en platine est au maximum de 91%, c'est-à-dire que 9% au moins des ions platine contenus dans le bain sont perdus.

Le but de l'invention est de proposer un bain autocatalytique à l'hydrazine, ne contenant pas d'ions chlorure et pouvant être rechargé pour fonctionner pendant de longues durées.

20 L'invention a pour objet un bain aqueux pour le dépôt chimique de platine et/ou de palladium, contenant un composé du métal ou de chacun des métaux à déposer et de l'hydrazine comme réducteur, caractérisé en ce que ledit composé est un oxalate et que le bain contient de l'éthylènediamine comme complexant et au moins un stabilisant, ce bain étant fortement basique et ayant une action autocatalytique.

Un bain selon l'invention pour le dépôt de platine contient avantageusement du platine II à une
25 concentration comprise entre 0,05 et 0,15 ion g/l environ, et un bain pour le dépôt de palladium, du palladium à une concentration comprise entre 0,01 et 0,3 ion g/l environ.

L'invention vise également un procédé de préparation d'un bain tel que défini ci-dessus, dans lequel on prépare d'abord une solution-mère contenant du platine II ou du palladium, de l'éthylènediamine et des anions oxalate et on y ajoute ensuite le ou les stabilisant(s) et l'hydrazine.

30 Dans le cas d'un bain au platine, les concentrations en platine, en éthylènediamine et en oxalate et le pH de la solution-mère sont sensiblement les mêmes que pour le bain final. Dans le cas d'un bain au palladium, la solution-mère est concentrée, c'est-à-dire que les ions palladium, l'éthylènediamine et les anions oxalate y sont présents à des concentrations plus élevées que dans le bain, et la solution-mère est diluée et son pH éventuellement ajusté avant introduction du stabilisant et de l'hydrazine.

35 Dans le cas d'un bain pour le dépôt simultané de platine et de palladium, on mélange une solution-mère contenant du platine, une solution-mère contenant du palladium et de l'eau de dilution en quantité convenable pour obtenir les concentrations voulues en platine et en palladium, et on ajoute le ou les stabilisant(s) et l'hydrazine.

On décrit maintenant la fabrication d'une solution-mère de platine.

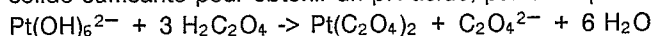
40 On trouve dans le commerce des composés de platine II et des composés de platine IV. Ces derniers sont beaucoup plus stables et par conséquent plus aisés à manipuler que les premiers. Leur utilisation industrielle conduit donc à des coûts moins élevés. Les composés de platine IV les plus courants sont l'acide hexachloroplatinique H_2PtCl_6 et l'acide hexahydroxoplatinique $H_2Pt(OH)_6$.

C'est ce dernier composé qu'on choisit comme produit de départ, pour éviter la présence des anions
45 chlorure en raison de leur influence néfaste sur l'oxydation de l'hydrazine.

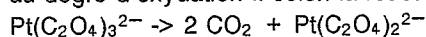
En milieu basique, en présence d'une solution d'hydroxyde de potassium, l'acide hexahydroxoplatinique forme des anions hexahydroxoplatinate $Pt(OH)_6^{2-}$, dans lesquels les ions Pt^{4+} sont complexés par les anions OH^- avec une force insuffisante pour assurer la stabilité du sel vis-à-vis du réducteur constitué par l'hydrazine. On souhaite donc remplacer le ligand OH^- par un ligand aminé formant un complexe plus
50 stable. Mais l'expérience montre que ce remplacement n'est pas possible directement en raison de l'encombrement des ions OH^- et des ligands aminés, et de l'effet électrostatique répulsif entre la charge négative des anions OH^- et le doublet électronique de l'azote.

On forme donc un complexe intermédiaire avec des ions oxalate en milieu acide. Le milieu acide supprime l'effet électrostatique répulsif avec le ligand aminé.

Pour ce faire, on ajoute à la solution d'hexahydroxoplatinate de potassium une quantité d'acide oxalique solide suffisante pour obtenir un pH acide, par exemple de l'ordre de 2 :



A ce stade, la solution est de couleur verte. Après quelques heures de repos, on constate un dégagement de gaz carbonique et la solution devient bleu sombre. Les ions oxalate ont réduit le platine IV au degré d'oxydation II selon la réaction :



La limitation de la réduction à l'état II et non à l'état métallique est due au fait que le platine est présent sous forme complexée, plus difficile à réduire.

Cette réduction préalable du platine est favorable, car elle diminue la quantité d'hydrazine nécessaire pour la réduction à l'état métallique.

Le complexe platine-éthylènediamine est obtenu en neutralisant la solution acide d'oxalate de platine II par un excès d'éthylènediamine anhydre. Cette dibase faible ($\text{pK}_1 = 6,9$, $\text{pK}_2 = 10,0$) amène le pH à une valeur comprise entre 8 et 10 lorsqu'elle est mise en oeuvre à raison d'au moins 4 moles d'éthylènediamine pour un ion gramme de platine II, ce qui correspond au double de la quantité stoechiométrique nécessaire pour former le complexe de coordinance II. On peut ensuite ajuster le pH à une valeur supérieure par addition d'hydroxyde de potassium.

La fabrication de la solution-mère de palladium utilise comme produit de départ le chlorure de palladium PdCl_2 , qui est le seul composé pratiquement disponible.

Ce sel est soluble dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

On ajoute à la solution obtenue une solution d'hydroxyde de potassium en quantité suffisante pour obtenir un pH supérieur à 8, de façon à précipiter le palladium sous forme d'hydroxyde $\text{Pd}(\text{OH})_2$, qu'on recueille par filtration sous dépression.

On met alors en solution l'hydroxyde de palladium, de couleur marron foncé, dans une solution d'acide oxalique, et on obtient une solution de couleur brun rouge foncé dont le pH est compris entre 1 et 2.

On neutralise cette solution par addition d'éthylènediamine anhydre jusqu'à un pH de 10 environ. On obtient ainsi la solution-mère dans laquelle le palladium est complexé par l'éthylènediamine. Cette solution est concentrée et contient au moins 0,1 ion gramme de palladium, soit au moins 10 g/l de palladium métal.

Pour obtenir un bain de platinage, on procède comme suit :

- On part d'une quantité de solution-mère égale au volume de bain désiré.
- On met en solution un stabilisant primaire tel que le pentoxyde d'arsenic.
- On met en solution un ou plusieurs stabilisants secondaires choisis parmi l'imidazole, le benzotriazole, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, l'acide iodique et le glycolle.

Après mise en température, le bain est prêt à l'emploi.

La procédure d'obtention d'un bain de palladiage est la suivante :

- On dilue à l'eau désionisée, au volume de bain désiré, un volume de solution-mère contenant la quantité d'ions palladium voulue.
- On met en solution un stabilisant primaire, par exemple le pentoxyde d'arsenic.
- On met en solution un ou plusieurs stabilisants secondaires choisis parmi l'imidazole, le benzotriazole, le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, l'acide iodique et le glycolle.
- On ajoute le réducteur (hydrazine hydratée).

Après mise en température, le bain est prêt à l'emploi.

Exemple 1 : Préparation d'une solution-mère de platine

Pour obtenir 1 litre de solution-mère, on procède comme suit :

- on dissout 1 mole d'hydroxyde de potassium dans 0,5 l d'eau désionisée;
- on ajoute 0,1 mole d'acide hexahydroxoplatinique, et on obtient une solution de couleur brun rouge;
- on ajoute 4 moles d'acide oxalique et environ 1 l d'eau désionisée; la solution devient beige;
- on chauffe à 50°C pour achever la dissolution des cristaux d'acide oxalique et la neutralisation de l'hexahydroxoplatinate; la solution prend une teinte verte;
- après 16 heures de repos, la solution est devenue bleu foncé par suite de la réduction du platine IV en platine II;
- on ajoute 1,2 mole d'éthylènediamine anhydre; la solution devient jaune foncé;
- on chauffe à 90°C pour réduire le volume à 1 litre et on filtre pour obtenir une solution limpide de pH 8;
- on ajoute de l'hydroxyde de potassium jusqu'à pH 13, et on filtre la solution pour éliminer le précipité d'oxalate de potassium.

La solution-mère obtenue contient, pour 1 litre, 0,1 ion gramme de platine, 1,2 mole d'éthylènediamine et environ 0,1 ion gramme d'oxalate.

Il n'est pas possible de préparer une solution sensiblement plus concentrée sans risquer qu'elle soit instable et conduise à la précipitation de sels de platine.

5

Exemple 2 : Préparation d'une solution-mère de palladium

On procède comme suit :

- 10 - on ajoute à 0,18 litre d'eau désionisée 0,17 litre d'acide chlorhydrique à 37% pour obtenir 0,35 litre d'une solution d'acide chlorhydrique 5M;
- on ajoute 35 g de chlorure de palladium, et on obtient une solution limpide de couleur brun rouge et de pH 0;
- par ailleurs, on prépare une solution d'hydroxyde de potassium 7,5M;
- 15 - on neutralise la solution de chlorure de palladium par cette solution d'hydroxyde de potassium, pour obtenir un précipité d'hydroxyde de palladium qu'on recueille par filtration sous dépression sur un verre fritté N° 3, avec lavage à l'aide de la même solution d'hydroxyde de potassium;
- on met en solution l'hydroxyde de palladium dans une solution molaire d'acide oxalique;
- on ajoute de l'éthylènediamine jusqu'à obtention d'un pH supérieur ou égal à 9.

20 Cette solution peut être conservée telle quelle ou concentrée. Une solution-mère concentrée typique contient, pour 1 litre, 0,1 à 0,2 ion gramme de palladium et 0,1 à 0,19 ion gramme d'oxalate, son pH étant compris entre 9 et 12, selon les quantités de réactif utilisées et le degré de concentration final. La concentration en éthylènediamine est ajustée à 1M.

25

Exemples 3 et 4 : Bains de platine

Exemple 3

30

A la solution-mère de l'exemple 1 on ajoute les constituants suivants aux concentrations suivantes :

- stabilisant primaire : pentoxyde d'arsenic $6,5 \cdot 10^{-4}$ M
- stabilisant secondaire : imidazole 0,3M
- réducteur : hydrazine hydratée 1M

35 Le pH de ce bain est de 13. On l'utilise à 90 °C pour revêtir une plaquette d'alliage IN100 à base de nickel de dimensions approximatives 10 mm x 13 mm x 2 mm. On obtient pendant 2 heures une vitesse de dépôt constante de 1 micron/heure, en rechargeant le bain périodiquement, après dosage, de façon connue. Le dépôt obtenu est gris clair et semi-brillant. Son aspect de surface est dense et nodulaire, observations confirmées par l'examen métallographique sur coupe polie.

40

Exemple 4

A partir de la solution-mère de l'exemple 1, on prépare un bain ayant la composition suivante :

45

Pt	0,1
éthylènediamine	3,1
oxalate	0,1 environ (quantité restante après précipitation)
hydroxyde de potassium QSPP pH supérieur à 13	
pentoxyde d'arsenic	$6,5 \cdot 10^{-4}$
imidazole	0,5
hydrazine hydratée	4,1

50

55

Le substrat traité est une plaquette d'acier inoxydable Z10 NCD18-10 préalablement nickelée et mesurant approximativement 20 mm x 20 mm x 2 mm. A la température de 82 °C on obtient une vitesse de

dépôt de 1 micron/heure pendant 1 heure 40.

Exemples 5-18 : Bains de palladium

5

Exemple 5

A partir de la solution-mère de l'exemple 2, on prépare un bain ayant la composition suivante en molarités :

15

palladium	0,02
éthylènediamine	1,5
oxalate	0,19
pentoxyde d'arsenic	10^{-3}
imidazole	0,2
hydrazine	1
Le pH de ce bain est de 10,5.	

20

On utilise ce bain pour revêtir une plaquette de nickel mesurant approximativement 10 mm x 10 mm x 2 mm à la température de 70 ° C. La vitesse obtenue est de 2 microns/heure pendant 1 heure.

25

Exemple 6

Le bain diffère du précédent en ce que la concentration en éthylènediamine est 2M.

Dans les mêmes conditions d'utilisation, on obtient une vitesse de dépôt de 3 microns/heure pendant 1 heure.

30

Exemple 7

35

La concentration du bain en éthylènediamine est portée à 3M, toutes choses égales par ailleurs.
La vitesse de dépôt est de 4 microns/heure pendant 1 heure.

Exemple 8

40

Le bain est semblable aux précédents, la concentration en éthylènediamine étant portée à 4M.
La vitesse de dépôt à 70 ° C passe à 5 microns/heure pendant 1 heure.

45

Exemple 9

On prépare un bain semblable à celui de l'exemple 5, sauf en ce qui concerne la concentration en imidazole qui est 0,3M.

Dans les mêmes conditions d'utilisation, on obtient une vitesse de dépôt de 6 microns/heure pendant 4 heures.

50

Exemple 10

55

Le bain diffère de ceux des exemples 1 et 9 par une concentration en imidazole de 0,4M.

Toutes choses égales par ailleurs, on obtient une vitesse de dépôt de 6 microns/heure pendant 5 heures.

Exemple 11

La concentration du bain en imidazole est portée à 0,5M, sans autre changement.
La vitesse de dépôt passe à 4,5 microns/heure pendant 2 heures.

5

Exemple 12

A partir de la solution-mère de l'exemple 2, on prépare un bain ayant la composition suivante, en molarités :

10

15

palladium	0,1
éthylènediamine	3
oxalate	0,5
pentoxyde d'arsenic	10^{-3}
imidazole	0,4
hydrazine	1
Son pH est égal à 9.	

20

Dans les mêmes conditions d'utilisation qu'aux exemples précédents, on obtient une vitesse de dépôt de 5 microns/heure pendant 5 heures.

25

Exemple 13

Le bain diffère de celui de l'exemple 12 par le remplacement du pentoxyde d'arsenic par du sulfate de cuivre à une concentration de $1,7 \cdot 10^{-4}$ M, le pH étant égal à 9,5.

30

Dans les mêmes conditions d'utilisation, on obtient une vitesse de dépôt de 5 microns/heure pendant 8 heures, ce qui représente une épaisseur de revêtement de palladium de 40 microns. Un tel revêtement n'a jamais été obtenu précédemment par dépôt chimique autocatalytique.

35

Exemple 14

Le bain diffère de celui de l'exemple 12 par le remplacement du pentoxyde d'arsenic par de l'iodate de potassium à la même concentration, le pH étant ici encore égal à 9,5.

40

On obtient, toujours dans les mêmes conditions, une vitesse de dépôt de 1,5 micron/heure pendant 10 heures.

Exemple 15

45

Le bain s'écarte de celui de l'exemple précédent en ce que la concentration en iodate de potassium est réduite à 10^{-4} M.

On observe dans les conditions d'utilisation habituelles une vitesse de dépôt de 2,5 microns/heure pendant 10 heures.

50

Exemple 16

Le bain diffère de ceux des deux exemples précédents en ce que la concentration en iodate de potassium est ramenée à 10^{-5} M.

55

Dans les mêmes conditions d'utilisation, on obtient une vitesse de dépôt de 4,5 microns/heure pendant 30 heures, soit une épaisseur totale de 135 microns. La dureté de ce dépôt est d'environ 450 HV₂₅, comparable à celle d'un dépôt de nickel chimique autocatalytique. L'analyse de ce dépôt à la microsonde

électronique montre qu'il ne contient que du palladium, dans la limite de détection de cette technique.

Le même bain à la température de 60 ° C a fourni une vitesse de dépôt de 1,5 micron/heure pendant 3 heures.

5

Exemple 17

A partir de la solution-mère de l'exemple 2, on prépare un bain ayant la composition suivante, en molarités :

10

palladium	0,19
éthylènediamine	1
oxalate	0,19
pentoxyde d'arsenic	$6,5 \cdot 10^{-4}$
imidazole	0,3
hydrazine	0,14
le pH étant porté à une valeur supérieure ou égale à 13 par de l'hydroxyde de potassium.	

15

20

Ce bain peut être utilisé dans une gamme de températures de 75 à 90 ° C, la vitesse de dépôt variant entre 4 et 25 microns/heure. Le dépôt obtenu, dont la croissance est du type colonnaire, présente un aspect de surface très sain et légèrement fissuré dans sa partie externe (dépôt à croissance rapide).

25

Exemple 18

30

On utilise le bain de l'exemple 16 pour revêtir une plaquette céramique en carbure de silicium mesurant approximativement 10 mm x 8 mm x 3 mm ayant subi préalablement un traitement de surface approprié. A titre indicatif, ce traitement de surface comporte les étapes suivantes :

a) dégraissage chimique pendant 10 mn dans une solution ayant la composition suivante, à 90 ° C :

35

hydroxide de sodium	120 g/l
phosphate trisodique	100 g/l
perborate de sodium $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50 g/l
mouillant (type Teepol)	100 ml/l

40

b) Après rinçage soigné à l'eau désionisée, immersion dans une solution chlorhydrique à 5 g/l de chlorure de palladium, pendant 10 à 15 mn.

45

c) Nouveau rinçage à l'eau désionisée puis immersion dans de l'hydrazine hydratée pure pendant 3 à 5 mn.

d) Nouveau rinçage à l'eau désionisée.

La plaquette est alors introduite dans le bain selon l'invention et la réaction de dépôt démarre dès que sa température de surface atteint celle du bain.

50

A la température de 70 ° C on obtient une vitesse de dépôt de 4,5 microns/heure pendant 2 heures. Le dépôt est sain et adhérent.

Exemple 19 : Bain pour le dépôt d'un alliage palladium-platine

55

A partir des solutions-mères des exemples 1 et 2, on prépare un bain ayant la composition suivante, en molarités :

palladium	0,03
platine II	0,06
éthylènediamine	2,7
oxalate	0,2
pentoxyde d'arsenic	10^{-3}
imidazole	0,4
hydrazine	1

Le pH de ce bain est égal à 10,5. Dans les conditions d'utilisation des exemples 5 à 15, on obtient une vitesse de dépôt de 3 microns/heure pendant 1 heure. L'analyse du dépôt montre qu'il s'agit d'un alliage composé de 80% de palladium et de 20% de platine en masse.

Les bains selon l'invention ont une durée de vie avec recharge périodique pratiquement illimitée.

Les Tableaux 1 et 2 indiquent les gammes de compositions et de conditions d'utilisation des bains au platine et au palladium respectivement. La charge du bain est le rapport entre la surface à revêtir et le volume du bain. Les colonnes mini et maxi indiquent les valeurs limites. La colonne "optimal" indique la valeur ou la gamme de valeurs préférée pour chaque paramètre.

La stabilité des bains selon l'invention permet d'y introduire des particules à inclure dans les dépôts, comme décrit dans le Brevet No 2 590 595 précité. Ces particules (céramique telle qu'alumine ou yttrine, métal ou alliage) sont obtenues par broyage en présence de la solution-mère et d'un défloculant.

Tableau 1

Constituant ou paramètre	Mini	Maxi	Optimal
platine II	0,05	0,15	0,10
éthylènediamine	0,10	4,0	1 à 3
anions oxalate	0,05	0,15	0,10
pentoxyde d'arsenic	10^{-5}	$5 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
imidazole	$2 \cdot 10^{-1}$	$5 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-1}$
hydrazine hydratée	$5 \cdot 10^{-2}$	5	1 à 4
pH	10	14	13
température (°C)	70	105	80 à 90

Tableau 2

Constituant ou paramètre	Mini	Maxi	Optimal
palladium II	10^{-2}	0,3	0,1 à 0,2
anions oxalate	0,02	0,3	0,1 à 0,2
éthylènediamine	1	4	2 à 3
pentoxyde d'arsenic	10^{-4}	10^{-2}	10^{-3}
ou sulfate de cuivre	10^{-5}	10^{-3}	$2 \cdot 10^{-4}$
ou iodate de potassium	10^{-6}	10^{-3}	10^{-5}
imidazole	0,2	0,6	0,4
hydrazine hydratée	0,1	2,5	1
pH	8,5	14	9,5
température (°C)	40	105	70
charge du bain (dm ² /l)		3	<2

Revendications

- 1.- Bain aqueux pour le dépôt chimique de platine et/ou de palladium, contenant un composé du métal ou de chacun des métaux à déposer et de l'hydrazine comme réducteur, caractérisé en ce que ledit composé est un oxalate et que le bain contient de l'éthylènediamine comme complexant et au moins un stabilisant, ce bain étant fortement basique et ayant une action autocatalytique.
- 2.- Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient du platine II à une concentration comprise entre 0,05 et 0,15 ion-gramme par litre environ.
- 3.- Bain selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il contient les constituants suivants dans les gammes de molarités suivantes :

éthylènediamine	0,1 à 4
anions oxalate	0,05 à 0,15
pentoxyde d'arsenic	10^{-5} à 5.10^{-3}
imidazole	0,2 à 0,5
hydrazine	0,05 à 5
son pH étant compris entre 10 et 14 environ.	

- 4.- Bain selon la revendication 3, caractérisé en ce que sa composition en molarités est sensiblement la suivante :

platine II	0,1
éthylènediamine	1 à 3
anions oxalate	0,1
pentoxyde d'arsenic	$6,5.10^{-4}$
imidazole	0,3
hydrazine	1 à 4
son pH étant 13 environ.	

- 5.- Procédé de préparation d'un bain selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce qu'on prépare d'abord une solution-mère contenant du platine II, de l'éthylènediamine et des anions oxalate sensiblement aux mêmes concentrations que le bain à obtenir et ayant sensiblement le même pH que celui-ci, et qu'on y ajoute ensuite le ou les stabilisant(s) et l'hydrazine.

- 6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la préparation de la solution-mère comporte les étapes suivantes :

- a) on introduit de l'acide hexachloroplatinique dans une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium,
- b) on ajoute de l'acide oxalique et on chauffe pour dissoudre celui-ci et le faire réagir avec l'hexachloroplatinate de potassium,
- c) on laisse reposer la solution,
- d) on ajoute de l'éthylènediamine et on filtre,
- e) on ajuste le pH par addition d'hydroxyde de potassium.

- 7.- Procédé selon la revendication 6, comportant en outre les caractéristiques suivantes :

- la quantité d'acide oxalique utilisée est d'environ 40 moles pour 1 ion-gramme de platine,
- la quantité d'éthylènediamine utilisée est d'au moins 4 moles pour 1 ion-gramme de platine,
- après addition de l'éthylènediamine et avant filtration, on concentre la solution par évaporation,
- après ajustement du pH on filtre de nouveau pour éliminer l'oxalate de potassium précipité.

- 8.- Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il contient du palladium à une concentration comprise entre 0,01 et 0,3 ion-gramme par litre environ.

- 9.- Bain selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il contient les constituants suivants dans les gammes de molarités suivantes :

éthylènediamine	1 à 4
anions oxalate	0,02 à 0,3
pentoxyde d'arsenic	10^{-4} à 10^{-2}
ou sulfate de cuivre	10^{-5} à 10^{-3}
ou iodate de potassium	10^{-6} à 10^{-3}
imidazole	0,2 à 0,6
hydrazine	0,1 à 2,5
son pH étant compris entre 8,5 et 14 environ.	

10.- Bain selon la revendication 9, caractérisé en ce que sa composition en molarités est sensiblement la suivante:

palladium	0,1 à 0,2
anions oxalate	0,1 à 0,2
pentoxyde d'arsenic	10^{-3}
ou sulfate de cuivre	$2 \cdot 10^{-4}$
ou iodate de potassium	10^{-5}
imidazole	0,4
hydrazine	1
son pH étant 9,5 environ.	

11.- Procédé de préparation d'un bain selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'on prépare d'abord une solution-mère concentrée contenant des ions palladium, de l'éthylènediamine et des anions oxalate à des concentrations plus élevées que le bain à obtenir, et qu'on y ajoute ensuite, après dilution, le ou les stabilisant(s) et l'hydrazine.

12.- Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la préparation de la solution-mère comporte les étapes suivantes :

- a) on dissout du chlorure de palladium dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique,
- b) on neutralise la solution par addition d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium jusqu'à précipitation du palladium sous forme d'hydroxyde,
- c) on filtre pour recueillir l'hydroxyde de palladium,
- d) on dissout l'hydroxyde de palladium dans une solution aqueuse d'acide oxalique, et
- e) on ajoute de l'éthylènediamine anhydre jusqu'à obtention d'un pH d'environ 10.

13.- Procédé de préparation d'un bain selon la revendication 1 pour le dépôt simultané de platine et de palladium, caractérisé en ce qu'on mélange une solution-mère obtenue par le procédé selon l'une des revendications 5 à 7, une solution-mère obtenue par le procédé selon l'une des revendications 10 à 12, et de l'eau de dilution en quantité convenable pour obtenir les concentrations voulues en platine et en palladium, et qu'on ajoute le ou les stabilisant(s) et l'hydrazine.

14.- Solution-mère telle que préparée lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 5 à 7, ayant sensiblement la composition suivante en molarités :

platine II	0,1
ions oxalate	0,1
éthylènediamine	1,2
et ayant un pH de 13 environ.	

15.- Solution-mère telle que préparée lors de la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 11 et 12, ayant sensiblement la composition suivante en molarités :

EP 0 423 005 A1

palladium	0,1 à 0,2
ions oxalate	0,1 à 0,19
éthylènediamine	1
son pH étant compris entre 9 et 12.	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 90 40 2778

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. C1.5)
A	DE-A-1 771 053 (TELEFUNKEN) -----		C 23 C 18/44
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. C1.5)
			C 23 C
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 28 janvier 91	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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			