



(11) **EP 1 413 646 B2**

(12) **NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**
Nach dem Einspruchsverfahren

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch:
24.09.2014 Patentblatt 2014/39

(51) Int Cl.:
C23C 18/16 ^(2006.01) **C23C 18/36** ^(2006.01)

(45) Hinweis auf die Patenterteilung:
16.02.2011 Patentblatt 2011/07

(21) Anmeldenummer: **03013706.1**

(22) Anmeldetag: **17.06.2003**

(54) **Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Metallen**

Process for electroless plating of metals

Procédé de dépôt sans courant de métaux

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**

(30) Priorität: **04.10.2002 DE 10246453**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.04.2004 Patentblatt 2004/18

(73) Patentinhaber: **Enthone Inc.**
West Haven,
Connecticut 06516 (US)

(72) Erfinder:

- **Stark, Franz-Josef**
53909 Zülpich (DE)
- **Horsthemke, Helmut**
42697 Solingen (DE)
- **Treuner, Ulrich**
42697 Solingen (DE)

(74) Vertreter: **Michalski Hüttermann & Partner**
Patentanwälte mbB
Speditionstraße 21
40221 Düsseldorf (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1- 4 005 088 US-A- 2 694 017
US-A- 3 597 266 US-A- 3 597 267

- **CHEN C.-J. ET AL: 'Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum' THIN SOLID FILMS, ELSEVIER-SEQUOIA S.A. LAUSANNE, CH Bd. 370, Nr. 1-2, 01 Juli 2000, Seiten 106 - 113, XP004200870 ISSN: 0040-6090**

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

EP 1 413 646 B2

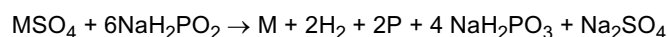
Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft einen Elektrolyten zur stromlosen Abscheidung von Nickelschichten mit Druckeigen-
spannungen, enthaltend ein Metallbasissalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, einen Beschleuniger und
einen Stabilisator.

[0002] Neben elektrolytischen Verfahren zur Beschichtung von Werkstücken mit einer Metallschicht sind sogenannte
außenstromtose bzw. stromlose Beschichtungsverfahren (electroless plating) seit langem bekannt. Unter außenstrom-
loser oder auch chemischer Metallisierung ist eine chemische Oberflächenveredelung von nahezu allen Metallen und
vielen Nichtleitern zu verstehen. Sie unterscheidet sich in ihren chemischen, physikalischen und mechanischen Merk-
malen wesentlich von galvanisch aufgetragenen Metallüberzügen. Vorteilhaft ist beispielsweise, daß die chemische
Metallisierung gleichmäßig in tiefsten Bohrungen und Passungen erfolgt und zudem eine nahezu gleichbleibende und
konturengenaue Schichtdicke erzeugt wird. Diese Verfahren werden besonders häufig zum Beschichten von nicht
leitenden Substraten, beispielsweise Kunststoffteilen, angewendet, um diese beispielsweise durch eine metallische
Oberfläche leitfähig zu machen und/oder ihnen ein ästhetisches Erscheinungsbild zu verleihen. Ebenso können durch
derartige Verfahren die Materialeigenschaften der so behandelten Substrate verbessert werden. So kann je nach Ver-
fahren beispielsweise die Korrosionsbeständigkeit, Härte und/oder Verschleißfestigkeit des verwendeten Materials ver-
bessert werden.

[0003] Die stromlose Beschichtung mit Metallen beruht auf einem autokatalytischen Prozeß, so daß diese auch als
autokatalytische Beschichtung bezeichnet wird. Um bei einem solchen Beschichtungsverfahren die im Abscheidebad
(Elektrolyten) enthaltenen Metallionen zu elementarem Metall zu reduzieren, muß dem Elektrolyten ein entsprechendes
Reduktionsmittel, das während der Reaktion selbst oxidiert wird, beigegeben werden. Zudem werden oft auch weitere
Komponenten, wie beispielsweise Phosphor und/oder zusätzliche Metalle, wie Kupfer etc., in die Beschichtung mit
eingebaut.

[0004] So werden im Falle eines stromlosen Metallbades durch den Einsatz von Hypophosphit als Reduktionsmittel
Metallüberzüge mit einem verhältnismäßig hohen Phosphorgehalt erzeugt. Die entsprechende Reaktionsgleichung lautet
hierfür wie folgt:



[0005] Da der Anteil an Phosphor einen wesentlichen Einfluß auf Schichteigenschaften wie beispielsweise Härte und
Korrosionsbeständigkeit hat, wird dieser je nach Verwendungszweck des beschichteten Gegenstands gezielt einge-
bracht. So ist beispielsweise bei unmagnetischen Überzügen mit maximaler Härte ein Phosphoranteil von ≥ 10 Gew.-
% erwünscht. Zudem haben derart stromlos abgeschiedene Metall-Phosphor-Überzüge eine höhere Härte und eine
bessere Verschleißbeständigkeit als elektrolytisch abgeschiedene Überzüge.

[0006] Hypophosphithaltige Bäder zur stromlosen Abscheidung von Metallen neigen jedoch tendenziell dazu, während
der Abscheidung instabil zu werden, da die Konzentration der Metall- und Hypophosphitionen mit fortschreitender Me-
tallisierung ständig abnimmt, während die Konzentration an Orthophosphitionen fortlaufend zunimmt und sich die Ge-
genionen der Metall- und Hypophosphitionen in Form von beispielsweise Natriumsulfat anreichern. Der Elektrolyt wird
somit verbraucht.

[0007] Die Lebensdauer derartiger stromloser Bäder ist somit begrenzt, da der Elektrolyt nur für eine bestimmte Anzahl
von Beschichtungsdurchläufen mit gleichmäßigen Beschichtungsergebnissen verwendet werden kann. Das Alter eines
Bades wird üblicherweise in Metal-Turn-Over (MTO) angegeben, wobei 1 MTO gleich der Menge an abgeschiedenem
Metall aus dem Bad ist. Dies entspricht der ursprünglich eingesetzten Konzentration der Metallionen, jeweils bezogen
auf das Gesamtvolumen des Bades, im Bad. Bei den derzeit im Stand der Technik bekannten Verfahren erreichen die
Abbauprodukte im Elektrolyten nach etwa 5 bis 10 MTO eine so hohe Konzentration, daß eine hohe Abscheidege-
schwindigkeit sowie eine gleichbleibend hohe Qualität des abgeschiedenen Metalls nicht mehr gewährleistet werden
kann. Der Elektrolyt ist dann entweder zu ersetzen oder mittels geeigneter Hilfsmittel zu regenerieren.

[0008] Das erforderliche Entsorgen der verbrauchten Bäder sowie der erforderliche Neuansatz von frischen Bädern
führt jedoch nachteiligerweise zu hohen Kosten und einer erheblichen Umweltbelastung.

[0009] Die Regenerierung eines Elektrolyten zur Nickelabscheidung bedeutet zumindest das Entziehen der als Re-
aktionsprodukte anfallenden Orthophosphitionen sowie gegebenenfalls ein Zufügen von Metall- und Hypophosphitionen.
In bereits bekannten Verfahren werden hierbei störende Komponenten beispielsweise mittels Adsorption an Ionenaus-
tauscherharzen oder durch elektrodialytische Verfahren aus dem Bad abgetrennt. Derartige Verfahren ermöglichen
zwar eine erheblich längere Lebensdauer der Bäder, sie sind jedoch zumeist durch den komplexen Aufbau etc. mit sehr
hohen Betriebskosten verbunden.

[0010] Eine weitere, weniger kostenintensive Form der Regenerierung von Bädern zur stromlosen Abscheidung von
Metallen ist die in situ Fällung und Abtrennung unerwünschter Ionen in Form von schwerlöslichen Verbindungen sowie
die anschließende Nachdosierung von benötigten und im Verlaufe der Badstandzeit verbrauchten Ionen. Als Fällungs-

mittel kommen jedoch meist nur seltene Metalle in Frage, deren Anschaffung wiederum sehr teuer ist. Außerdem können die im Bad verbleibenden gelösten Bestandteile dieser Zusätze die Qualität des Metallüberzugs beeinträchtigen.

[0011] Des weiteren sind bereits Verfahren bekannt, in denen störende Ausfällungen von Metallorthophosphit durch Zugabe von Komplexbildnern verhindert werden, und somit, durch die gezielte Verringerung der Konzentration an gelösten freien Nickelionen, die Stabilität der Bäder erheblich verbessert werden kann. So wurden in der Vergangenheit die unterschiedlichsten Badzusätze vorgeschlagen, die jedoch sämtlich den Nachteil aufweisen, daß eine gleichmäßige, porenfreie und haftfeste Abscheidung von Metall-Phosphor-Überzügen aus derartigen Bädern mit einer wirtschaftlich vertretbaren Abscheidegeschwindigkeit von 7-10 $\mu\text{m/h}$ und mit Druckeigenspannungen bei einem Phosphorgehalt des Überzugs von > 10% über einen längeren Zeitraum nicht möglich ist. Üblicherweise liegt die Lebensdauer beziehungsweise der Anwendungszeitraum solcher Bäder bei 7 bis max. 10 MTO, wobei keine S^{2-} -haltigen Beschleuniger verwendet werden.

[0012] Der Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, einen Elektrolyten zur stromlosen Abscheidung von Nickel anzugeben, aus dem über einen längeren Zeitraum gleichmäßige, poren- und rißfreie Metall-Phosphor-Überzüge mit konstanten Schichteigenschaften und hohen Phosphorgehalten, bei einer erhöhten Abscheidegeschwindigkeit, abgeschieden werden können. Ferner soll ein Elektrolyt mit hoher Stabilität und Lebensdauer bereitgestellt werden, der Komplexbildner und Stabilisatoren enthält, die in einem weiten Volumenbereich wirksam sind und erheblich zur Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit sowie zur Verlängerung der Lebensdauer des Bades beitragen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Nickel mit Druckeigenspannung bereitzustellen.

[0013] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß mittels eines Elektrolyten gemäß Anspruch 1 **gelöst**.

[0014] Die Druckschrift DE 40 05 088 offenbart ein saccharin-enthaltendes Nickel-Plattierungsbad zur stromlosen Abscheidung von gleichförmig geschwärzten Nickelschichten.

[0015] Die Patentschrift US 3, 597, 267 offenbart einen nickelacetat-enthaltenden Elektrolyt zur stromlosen Abscheidung von Nickel bei einer hohen Abscheidegeschwindigkeit.

[0016] Chen C-J et Al beschreiben in "Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminium", Thin Solid Films, Nr. 1-2, 1. Juli 2000, Seiten 106-113, die stromlose Abscheidung von Nickel-Kupfer-Phosphor - Legierungen mit Druckeigenspannung in einem Nickelsulfat und Saccharin - enthaltenden Elektrolyt.

[0017] Durch den erfindungsgemäßen Elektrolyten werden die im Stand der Technik bekannten Nachteile mit der Bereitstellung einer neuartigen Zusammensetzung des Elektrolyten beseitigt und auf diese Weise erheblich bessere Abscheidebedingungen erzielt, wodurch die Durchführung vereinfacht und wirtschaftlicher gestaltet wird. Dies liegt vornehmlich in der vorteilhaften Zusammensetzung des Elektrolyten begründet. Insbesondere durch den Einsatz von Metallsalzen, dessen Anionen flüchtig sind, bevorzugt Metallacetate als Elektrolytbasissalz läßt sich die Lebensdauer des Elektrolyten bei hohen Abscheidegeschwindigkeiten und gleichmäßig abgeschiedenen Schichten mit konstanten Schichteigenschaften erheblich verlängern.

[0018] Der erfindungsgemäße Elektrolyt setzt sich im Grunde aus einem oder mehreren Metallbasissalzen aus der Gruppe bestehend aus Nickelacetat, Nickelformiat, Nickeloxalat, Nickelnitrat, Nickelpropionat, Nickelcitrat und Nickelascorbinat, bevorzugt Metallacetat und einem Reduktionsmittel, Natriumhypophosphit, zusammen. Weiterhin werden dem Elektrolyten verschiedene Zusätze, wie Komplexbildner, Beschleuniger und Stabilisatoren, welche vorteilhafterweise in sauren Elektrolyten zur stromlosen Abscheidung von Nickel verwendet werden, zugegeben. Da die Abscheidegeschwindigkeit im sauren Milieu deutlich höher ist, wird dem Elektrolyten als Komplexbildner bevorzugt eine Säure zugegeben. Als besonders vorteilhaft stellt sich der Einsatz von Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren heraus, da diese zum einen eine vorteilhafte Löslichkeit der Metallsalze sowie die gezielte Steuerung der freien Metallionen bedingt und zum anderen aufgrund ihrer Säurestärke die Einstellung des für das Verfahren benötigten pH-Wertes vorgibt bzw. erleichtert. Der pH-Wert des Elektrolyten liegt vorteilhafterweise im Bereich von 4,0 bis 5,2. Zudem wird das gelöste Metall besonders vorteilhaft durch den Einsatz von Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren deren Salze und/oder Derivate, vorzugsweise Hydroxyd (Poly) Carbonsäuren, besonders bevorzugt 2-Hydroxy-Propansäure und/oder Propandisäure komplex gebunden. Gleichzeitig dienen diese Verbindungen als Aktivatoren und als pH-Puffer und tragen durch ihre vorteilhaften Eigenschaften wesentlich zur Stabilität des Bades bei.

[0019] Es wird dem Elektrolyten als Beschleuniger ein schwefelhaltiger Heterocyclus zugegeben. Als schwefelhaltiger Heterocyclus wird Saccharin, dessen Salze und/oder Derivate, besonders bevorzugt Natriumsaccharin eingesetzt. Im Gegensatz zu den im Stand der Technik bekannten und üblicherweise eingesetzten Beschleunigern auf S^{2-} Basis, wirkt sich die Zugabe von Saccharinat auch in höheren Konzentration nicht negativ auf die Korrosionsbeständigkeit der abgeschiedenen Metallschichten aus.

[0020] Eine weitere wichtige Voraussetzung für eine schnelle sowie qualitativ hochwertige Abscheidung von Metallschichten ist der Einsatz geeigneter Verbindungen zur Stabilisierung des Elektrolyten. Hierzu sind im Stand der Technik eine Reihe unterschiedlichster Stabilisatoren bekannt. Da jedoch die Stabilität des erfindungsgemäßen Elektrolyten maßgeblich durch den Einsatz von Metallsalzen, deren Anionen flüchtig sind, die Acetate, Formiate, Nitrate, Oxalate, Propionat, Citrat und Ascorbinat der Metalle, besonders bevorzugt Metallacetat, beeinflusst wird, werden vorteilhafter-

weise nur geringe Mengen an Stabilisatoren verwendet. Dies ist zum einen wirtschaftlicher, zum anderen werden dadurch Ausfällungen etc. vermieden, die durch die Zugabe zusätzlicher Stoffe entstehen können und damit die Lebensdauer des Elektrolyten erheblich verkürzen. So werden vorteilhafterweise dem erfindungsgemäßen Elektrolyten nur geringe Mengen eines Stabilisators zugegeben, um einer Spontanzerersetzung des Metallisierungsbades entgegen zu wirken.

5 Diese können beispielsweise Metalle, Halogenverbindungen und/oder Schwefelverbindungen, wie Thioharnstoffe sein. Hierbei hat sich als besonders vorteilhaft der Einsatz von Metallen als Stabilisatoren herausgestellt. Bevorzugt wird hierbei die Verwendung von Blei, Wismut, Zink und/oder Zinn, die besonders bevorzugt in Form eines Salzes, dessen Anion mindestens ein Kohlenstoffatom enthalten vorliegen. Bei diesen Salzen handelt es sich bevorzugt um ein oder mehrere der Salze aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Formiaten, Nitraten, Oxalaten, Propionaten, Citraten und

10 Ascorbinaten, besonders bevorzugt um Acetate.

[0021] Je nachdem welche zusätzlichen Eigenschaften die Metallschichten aufweisen sollen, werden neben Phosphor weitere Komponenten, wie beispielsweise zusätzliche Metalle, vorzugsweise Cobalt, und/oder fein disperse Partikel in die Schicht mit eingelagert. Zudem weist der erfindungsgemäße Elektrolyt kleinere Mengen zusätzlicher Komponenten, wie beispielsweise Salze, vorzugsweise Kaliumjodid auf.

15 **[0022]** Bezüglich der vorstehenden Aufgabe wird diese durch ein Verfahren gemäß Anspruch 10 **gelöst**.

[0023] Durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens wird überraschenderweise die Qualität des Metallisierungsbades verbessert sowie die Lebensdauer erheblich verlängert. Das hat vorteilhafterweise zur Folge, daß durch den Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht nur hohe Abscheidegeschwindigkeiten erreicht werden, sondern daß zudem die durch das Verfahren erzielten Nickelschichten gleichmäßig und qualitativ hochwertig sind, eine sehr

20 gute Haftfestigkeit aufweisen sowie durchgehend poren- und rißfrei sind. Zudem wird die Metallisierung der Oberfläche vor allem von komplexeren Substraten verbessert. Insbesondere ist vorteilhaft, daß gleichmäßige Nickelschichten mit Druckeigenspannungen bei gleichbleibend hoher Abscheidegeschwindigkeit im Bereich von mindestens 7 bis 14 $\mu\text{m/h}$, vorzugsweise 9 bis 12 $\mu\text{m/h}$ mit einem Durchsatz von mindestens 14 bis 22 MTO = 70 bis 110 g Ni/l abgeschieden werden.

[0024] Überraschenderweise ist unter den gleichen Verfahrensbedingungen eine Abscheidung von hochwertigen Metall-Phosphor-Schichten mit Phosphorgehalten größer 10% möglich. Hieraus ergibt sich der vorteilhafte Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens in den unterschiedlichsten Bereichen. Beispielsweise eignen sich die erfindungsgemäß abgeschiedenen korrosionsbeständigen Metallschichten zur Beschichtung von Schlüsseln oder Schließern, Ventilen, Rohrleitungen, etc.. Bedingt durch den hohen Phosphoranteil wird die Schicht unmagnetisch und eignet sich daher hervorragend zur Beschichtung von Steckern und Kontakten sowie Gehäusen für elektronische Geräte etc.. Aufgrund

30 der sehr guten Verschleißfestigkeit werden die durch das erfindungsgemäße Verfahren erzeugten Schichten vorzugsweise im Bereich Maschinenbau zur Beschichtung von Laufflächen, Kupplungen, Pumpengehäusen etc. eingesetzt.

[0025] Wie bereits voranstehend dargestellt, wird das mit der Erfindung vorgeschlagene Verfahren insbesondere durch die Zusammensetzung des Elektrolyten gekennzeichnet. Es ist mithin in vorteilhafterweise wirtschaftlich und gegenüber den herkömmlichen Verfahren zudem umweltfreundlicher. Der erfindungsgemäße Elektrolyt läßt sich beispielsweise mittels elektrodialytischer Verfahren regenerieren. Bei Verwendung von Metallsalzen deren Anionen flüchtig sind wird die Trennwirkung der Elektrodialyse-Anlage signifikant erhöht. Bei gleicher Salzfracht orthophosphitionenhaltiger aber sulfationenfreier Elektrolyten kann die Anzahl der Elektrolysezellen zur Abtrennung von Orthophosphitionen bei gleicher Trennleistung reduziert werden.

[0026] Zu Beginn des Verfahrens wird der Grundelektrolyt des erfindungsgemäßen Elektrolyten angesetzt. Dieser

40 enthält im wesentlichen folgende Zusammensetzung:

4 - 6 g/l	Nickelionen
25 - 60 g/l	Reduktionsmittel
25 - 70 g/l	Komplexbildner
1 - 25 g/l	Beschleuniger
0,1 - 2 mg/l	Stabilisator
0 - 3 g/l	weitere Bestandteile

50 **[0027]** Der pH-Bereich eines derartigen Grundelektrolyten liegt zwischen 4,0 und 5,0. Wie bereits vorstehend beschrieben, werden als Metallrezipient Metallsalze eingesetzt, deren Anionen flüchtig sind. Als Metallsalze, deren Anionen flüchtig sind werden ein oder mehrere Salze aus der Gruppe bestehend aus Metallacetaten, Metallformiaten, Metallnitraten, Metalloxalaten, Metallpropionaten, Metallschmelzen und Metallascorbinaten, besonders bevorzugt ausschließlich Metallacetat verwendet. Da während der Reaktion der pH-Wert durch die kontinuierliche Bildung von H^+ -Ionen fällt und dieser aufwendig durch alkalische Medien, wie Hydroxid, Carbonat, oder wie üblicherweise bevorzugt durch Ammoniak in Sollbereich gehalten werden muß, liegt ein besonderer Vorteil in der alleinigen Verwendung von Metallsalzen, deren Anionen flüchtig sind und die aus der Gruppe der Acetate, Formiate, Nitrate, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate

55 stammen. Begründet liegt dies darin, daß bei der Abscheidung der Metall-Phosphor-Schichten Anionen der Acetate,

Formiate, Nitrat, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate gebildet werden, welche mit den Natriumcarbionen aus dem Natriumhypophosphit zu basischen Natriumsalzen abreagieren. Der erfindungsgemäße Elektrolyt arbeitet somit während des gesamten Abscheideverfahrens in einem pH-Bereich von 4,0 bis 5,2, vorzugsweise 4,3 bis 4,8, ohne daß zusätzlich größere Mengen alkalischer Medien zugesetzt werden müssen. Durch die äußerst vorteilhafte pH-Selbstregulierung kann während des Verfahrens auf eine kontinuierliche pH-Kontrolle sowie alkalische Zusatzstoffe verzichtet werden.

[0028] Die Ausgangskonzentration der Metallbasissalze liegt bezogen auf Nickel bei 0,04 bis 0,16 mol/l, vorzugsweise bei 0,048 bis 0,105 mol/l, wobei der Gehalt an Metall zwischen 0,068 bis 0,102 mol/l, vorzugsweise bei 0,085 mol/l liegt.

[0029] Als Reduktionsmittel wird bevorzugt Natriumhypophosphit mit einer Ausgangskonzentration von 25 bis 65 g/l eingesetzt.

[0030] Wie bereits vorstehend erläutert werden als Komplexbildner Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, deren Salze und/oder Derivate, vorzugsweise Hydroxy-(Poly)-Carbonsäuren, besonders bevorzugt 2-Hydroxy-Propansäure und/oder Propandisäure verwendet. Durch den Einsatz dieser Verbindungen wird das gelöste Nickel besonders vorteilhaft komplex gebunden, so daß bei kontinuierlicher Zugabe derartiger Komplexbildner die Abscheidegeschwindigkeit in einem entsprechenden Intervall von 7 bis 14 µm/h, vorzugsweise 9 bis 12 µm/h gehalten werden kann. Die Ausgangskonzentration der Komplexbildner im Grundelektrolyten liegt zwischen 25 und 70 g/l, vorzugsweise 30 bis 65 g/l.

[0031] Die Ausgangskonzentration des Beschleunigers, wobei Saccharin, dessen Salze und/oder Derivate, ganz besonders bevorzugt Natriumsaccharin verwendet wird, liegt bei 2,5 bis 22 g/l. Als Stabilisatoren werden Halogenverbindung und/oder Schwefelverbindung, vorzugsweise Thioharnstoff verwendet. Besonders vorteilhaft jedoch ist der Einsatz von Metallen, vorzugsweise Blei, Wismut, Zink und/oder Zinn, besonders bevorzugt in Form von Salzen, deren Anionen flüchtig sind. Diese Salze stammen vorzugsweise aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Formiaten, Nitraten, Oxalaten, Propionaten, Citraten und Ascorbinaten. Ganz besonders bevorzugt werden die Nitrate der als Stabilisatoren eingesetzten Metalle. Die Ausgangskonzentrationen der Stabilisatoren liegen vorteilhafterweise bei 0,1 bis 2 mg/l, bevorzugt bei 0,3 bis 1 mg/l.

[0032] Optional können dem Grundelektrolyten zudem weitere Bestandteile, wie beispielsweise Kaliumjodid in einer Ausgangskonzentration von 0 bis 3 g/l zugegeben werden.

[0033] In diesem Grundelektrolyten werden unterschiedlichste Substrate eingebracht und galvanisiert. Zur Unterstützung der Lebensdauer sowie der Stabilität des Elektrolyten kann dieser während des Abscheideprozesses mittels Elektrodialyse und/oder Ionentauscherharzen regeneriert werden. Ebenso können dem Elektrolyten während des Abscheideprozesses Ergänzerlösungen (wie nachstehend beispielhaft aufgeführt) beigegeben werden. Diese Ergänzerlösungen werden zur Regelung der einzelnen Gehalte der Grundkomponenten besonders zusammengestellt und in unterschiedlichen Mengen dem Elektrolyten zugegeben.

[0034] Eine erste Ergänzerlösung umfaßt beispielsweise folgende Zusammensetzung:

500 - 580 g/l	Reduktionsmittel
5 - 15 g/l	Komplexbildner
50 - 150 g/l	alkalischer Puffer
11 - 20 g/l	Beschleuniger
0 - 3 g/l	weitere Bestandteile

[0035] Bei der Erstellung und Verwendung der Ergänzerlösung werden vorteilhafterweise die gleichen Stoffe wie im Grundelektrolyten verwendet. Hieraus ergibt sich ein weiterer sehr wichtiger Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens. Da fortwährend gleiche Stoffe eingesetzt werden und es nahezu keine Verunreinigungen und Ausfällungen gibt, können selbst die Verbindungen aus der Spüle wieder dem Elektrolyten zugeführt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren weist somit einen beschlossenen Stoffkreislauf auf, der das Verfahren mithin wirtschaftlicher und umweltbewußter werden läßt. Der Komplexbildnergehalt und der Gehalt an alkalischem Puffer wird so gewählt, daß unter Einbeziehung möglicher Verschleppungsverluste von maximal 40% ein Anstieg auf einen Gesamtgehalt der Komplexbildner im Elektrolyten auf 70 bis 90 g/l erfolgt.

[0036] Gleichzeitig wird der Gehalt des Beschleunigers im Elektrolyt so geregelt, daß beispielsweise im Fall eines Nickelelektrolyten bei der Verwendung von Natriumsaccharinat als Beschleuniger je Gramm abgeschiedenes Nickel zwischen 0,100 und 0,200 g, vorzugsweise 0,150 g ergänzt werden, wobei hierin der Anteil für Verschleppungsverluste mit berücksichtigt ist. Hiermit ist gleichzeitig ein kontinuierlicher Anstieg auf 7,5 - 15 g/l gewährleistet.

[0037] Als zweite Ergänzerlösung kann beispielsweise folgende Zusammensetzung verwendet werden:

10 - 50 g/l	Komplexbildner
0,68 - 2,283 mol/l	Metallrezipient

(fortgesetzt)

1 - 25 g/l Beschleuniger
40 - 80 mg/l Stabilisator

[0038] Hierbei kann der Komplexbildner der zweiten Ergänzerlösung der gleiche wie in der ersten Ergänzerlösung oder je nach Bedarf ein anderer sein. So kann beispielsweise bei einem Gehalt einer Hydroxycarbonsäure, beispielsweise 2-Hydroxy-Propansäure von 60 g/l zusätzlich eine Hydroxycarbonsäure, beispielsweise Propandisäure mit einem Gehalt von 0,5 g/l als zweiter Komplexbildner im Grundlektrolyten eingesetzt werden. Durch Zudosierung mittels Ergänzerlösung wird dann der Gehalt der Propandisäure um 0,005 bis 0,015 g/g abgeschiedenem Nickel erhöht, wobei die Ausschleppungsverluste mit berücksichtigt sind. Durch den kontinuierlichen Anstieg der Propandisäure von 0,5 g/l auf ca. 1,2 g/l bei 16 MTO gleich 80 g Ni/l wird die Abscheidegeschwindigkeit im angegebenen Intervall gehalten.

[0039] Mit einem derartigen Ansatz sowie der dazugehörigen Ergänzerlösung ist bei der Verwendung von Metallsulfat neben den bisher beschriebenen Metallbasissalzen eine Abscheidung von haftfesten Metallschichten mit Druckeigenspannungen bis zu einem Durchsatz von mindestens 14 MTO gewährleistet. Werden allein Metallbasissalze verwendet, deren Anion mindestens ein Kohlenstoffatom besitzen und die vorzugsweise aus der Gruppe der Acetate, Formiate, Oxalate, Propionate, Citrate und Ascorbate stammen, steigt die Lebensdauer des Elektrolyten überraschenderweise auf bis zu 22 MTO. Die bereits erwähnte Druckeigenspannung ist hierbei eine äußerst wichtige und sehr wünschenswerte Schichteigenschaft. Sie beeinflusst die Biegewechselbeanspruchung positiv und erhöht die Duktilität. So werden z. B. im Falle des Nickels Metallschichten mit einer Duktilität von > 0,5% abgeschieden. Ebenso wirken sich die Druckeigenspannungen positiv auf die Korrosionsbeständigkeit der Metall-Phosphor-Schichten aus.

[0040] Zusätzlich können dem Elektrolyten sowie den Ergänzerlösungen weitere Komponenten wie beispielsweise zusätzliche Metalle, vorzugsweise Kupfer, und/oder fein disperse Partikel, wie beispielsweise fein disperse Partikel Fluor enthaltender thermo- oder duroplastischer Kunststoff, zugegeben werden, welche in den abgeschiedenen Schichten zusätzliche Härte-, Trockenschmiereffekte und/oder andere Eigenschaften erzielen.

[0041] Zur detaillierteren Darstellung der Erfindung wird im folgenden eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Elektrolyten beschrieben, auf welchen sich die Erfindung jedoch nicht beschränken läßt.

Beispiel 1:

[0042]

Zusammensetzung	Elektrolyt	Ergänzerlösung RA	Ergänzerlösung SA
Nickelacetat-4-Hydrat (g/l)	12,5 - 25,5	/	200 - 212
Natriumhypophosphit (g/l)	30 - 50	515-565	/
Hydroxycarbonsäure (g/l)	32 - 55	/	25 - 35
Hydroxypolycarbonsäure (g/l)	0,5 - 5	/	/
Natriumsaccharin (g/l)	2,5 - 22	12,5 - 15	/
Kaliumjodid (g/l)	0,1 - 2	1 - 2	/
Bleiacetat (mg/l)	0,3-1	/	60-65
Ammoniak 25 Gew. % (ml/l)	100-150		

[0043] Ein derartiger Elektrolyt hat einen sich selbst regulierenden pH-Bereich von 4,3 bis 4,8 und ermöglicht Abscheidegeschwindigkeiten von 8 bis 12 $\mu\text{m/h}$. Die innere Spannung der daraus abgeschiedenen Schichten beträgt dabei -10 bis -40 N/mm². Bei der Verwendung der vorstehenden Elektrolytzusammensetzung werden Metall-Phosphor-Schichten mit gleichbleibend guten Eigenschaften, vor allem Druckeigenspannungen bei einem Durchsatz von 22 MTO gleich 110 g Ni/l abgeschieden.

[0044] Durch Anhebung des pH-Bereiches auf 4,6 - 5,2 werden Schichten mit Druckeigenspannungen von 0 bis -15 N/mm² abgeschieden. Die Festlegung eines 2. pH-Intervalls führt zu einer signifikanten Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit auf 12 - 20 $\mu\text{m/h}$. Der Phosphorgehalt dieser Schichten liegt bei 8 - 10 % P. Durch weitere Anhebung des pH-Bereiches auf 5,5 - 6,2 werden Schichten mit Druckeigenspannungen von -5 bis -30 N/mm² abgeschieden. Der Phosphorgehalt dieser Schichten liegt bei 2 - 7 % P.

Patentansprüche

1. Elektrolyt zur stromlosen Abscheidung von Nickelschichten mit Druckeigenspannungen, enthaltend ein Metallbasissalz, ein Reduktionsmittel, einen Komplexbildner, einen Beschleuniger und einen Stabilisator, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als Metallsalz, dessen Anionen flüchtig sind, mindestens ein Salz aus der Gruppe bestehend aus Nickelacetat, Nickelformiat, Nickeloxalat, Nickelnitrat, Nickelpropionat, Nickelcitrat und Nickelascorbinat in einer Ausgangskonzentration von 0,01 bis 0,30 mol/l und als Reduktionsmittel Natriumhypophosphit aufweist, wobei dieser als Komplexbildner Carbonsäuren und/oder Polycarbonsäuren, deren Salze und/oder Derivate aufweist und wobei dieser als Beschleuniger einen schwefelhaltigen Heterozyklus ausgewählt aus Saccharin, dessen Salze und/oder Derivate in einer Konzentration zwischen 2,5 g/l und 22 g/l aufweist und als Stabilisatoren Halogenverbindungen, Schwefelverbindungen und/oder ein Metall der Gruppe bestehend aus Blei, Wismut, Zink und Zinn aufweist.
2. Elektrolyt gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als weiteres Metallbasissalz Nickelsulfat aufweist.
3. Elektrolyt gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als weitere Komponente Metalle und/oder feindisperse Partikel aufweist.
4. Elektrolyt gemäß Anspruch 3, wobei dieser als weitere Komponente Kupfer aufweist.
5. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser Komplexbildner mit einem Gesamtgehalt von maximal 70 g/l - 90 g/l vorliegt.
6. Elektrolyt gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als Stabilisator ein Metall der Gruppe bestehend aus Blei, Wismut, Zink und Zinn in Form eines Salzes, dessen Anionen flüchtig sind, aufweist.
7. Elektrolyt gemäß Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als Anionen der Stabilisatoren mindestens ein Anion aus der Gruppe bestehend aus Acetaten, Formiaten, Nitraten, Oxalaten, Propionaten, Citraten und Ascorbinaten aufweist.
8. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser als zusätzliche Komponente Kaliumjodid aufweist.
9. Elektrolyt gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **gekennzeichnet durch**

0,01 - 0,3 mol/l	Metallacetat,
30 bis 50 g/l	Natriumhypophosphit-Mono-Hydrat,
90 bis 120 g/l	Hydroxycarbonsäure alkalisch gepuffert,
0,5 bis 10 g/l	Hydroxypolycarbonsäure,
2,5 bis 22 g/l	Saccharinat,
0,1 bis 2 g/l	Kaliumjodid und
0,3 bis 1,5 mg/l	Bleiacetat.
10. Verfahren zur stromlosen Abscheidung von Nickelschichten mit Druckeigenspannung aus einem Elektrolyten gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Elektrolyten im Zuge der Verfahrensdurchführung eine erste und eine zweite Ergänzungslösung zugegeben wird, wobei die erste Ergänzungslösung ein Reduktionsmittel, einen alkalischen Puffer, einen Komplexbildner und einen Beschleuniger aufweist und die zweite Ergänzungslösung ein Nickelbasissalz, einen Komplexbildner, einen Beschleuniger und einen Stabilisator aufweist, wobei als Reduktionsmittel und Komplexbildner in der ersten Ergänzungslösung die gleichen Stoffe wie im Grundelektrolyten verwendet werden und wobei der Komplexbildner in der zweiten Ergänzungslösung ein vom Komplexbildner in der ersten Ergänzungslösung verschiedener ist.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren mit einem geschlossenen Stoff-

kreislauf durchgeführt wird.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** zudem weitere Komponenten aus der Gruppe bestehend aus Phosphor, zusätzlichen Metallen und feindisperse Partikel mit abgeschieden werden.
13. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Metall-Phosphor-Schichten mit Phosphorgehalten > 10 % abgeschieden werden.
14. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** Metall-Phosphor-Schichten mit Phosphorgehalten von 2 - 10 % abgeschieden werden, wobei der pH-Wert im Elektrolyten auf einem Wert zwischen pH 4,6 bis pH 6,2 eingestellt wird.
15. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Gesamtgehalt der Komplexbildner im Zuge des Abscheideverfahrens zwischen 70 g/l - 90 g/l gehalten wird.
16. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Elektrolyt mittels Elektrodialyse und/oder Ionentauscherharzen regeneriert wird.

Claims

1. Electrolyte for electroless deposition of nickel layers with residual compressive stresses, including a metal-base salt, a reducing agent, a complexing agent, an accelerator and a stabilizer, **characterized in that** the electrolyte comprises as a metal salt the anions of which are volatile at least one salt from the group consisting of nickel acetate, nickel formate, nickel oxalate, nickel nitrates, nickel propionate, nickel citrate and nickel ascorbate at an initial concentration of 0.01 to 0.30 mol/l and as a reducing agent sodium hypophosphite, wherein the electrolyte comprises as a complex-ing agent carboxylic acids and/or polycarboxylic acids, salts and/or derivatives thereof, and wherein the electrolyte comprises as an accelerator a sulphur-containing heterocycle selected from saccharin, salts and/or derivatives thereof at a concentration between 2.5 g/l and 22 g/l and as stabilizer halogen compounds, sulphur compounds and/or a metal of the group consisting of lead, bismuth, zinc and tin.
2. Electrolyte according to claim 1, **characterized in that** it comprises nickel sulphate as a further metal-base salt.
3. Electrolyte according to claim 1 or 2, **characterized in that** it comprises metals and/or finely dispersed particles as a further component.
4. Electrolyte according to claim 3, wherein it comprises copper as a further component.
5. Electrolyte according to one or more of claims 1 to 4, **characterized in that** said complexing agent is present at a total amount of 70 g/l - 90 g/l.
6. Electrolyte according to any one of the preceding claims, **characterized in that** it comprises as a stabilizer a metal of the group consisting of lead, bismuth, zinc and tin in the form of a salt the anions of which are volatile.
7. Electrolyte according to claim 6, **characterized in that** it comprises as anions at least one anion of the group consisting of acetates, formates, nitrates, oxalates, propionates, citrates and ascorbinates.
8. Electrolyte according to one or more of claims 1 to 7, **characterized in that** it comprises potassium iodide as an additional component.
9. Electrolyte according to one or more of claims 1 to 8, **characterized by**

0.01 - 0.3 mol/l	metal acetate,
30 to 50 g/l	sodium hypophosphite-mono-hydrate,
90 to 120 g/l	hydroxycarboxylic acid alkaline buffered,

(continued)

0.5 to 10 g/l hydroxypolycarboxylic acid,
 2.5 to 22 g/l saccharinate,
 0.1 to 2 g/l potassium iodide, and
 0.3 to 1.5 mg/l lead acetate.

10. Method of electroless deposition of nickel layers with residual compressive stress from an electrolyte according to any one of claims 1 to 9,

characterized in that

in the course of the process a first and a second supplement solution are added to the electrolyte, wherein the first supplement solution comprises a reducing agent, an alkaline buffer, a complexing agent and an accelerator and the second supplement solution comprises a nickel-base salt, a complexing agent, an accelerator and a stabilizer, wherein as a reducing agent and as a complexing agent in the first supplement solution the same materials as in the base electrolyte are used, and wherein the complexing agent in the second supplement solution is different from the complexing agent in the first supplement solution.

11. Method according to claim 10, **characterized in that** the method is implemented by use of a closed material cycle.

12. Method according to claim 10 or 11, **characterized in that** further components of the group consisting of phosphor, additional metals and finely dispersed particles are deposited, too.

13. Method according to one or more of claims 10 to 12, **characterized in that** metal phosphor layers with phosphor amounts > 10% are deposited.

14. Method according to one or more of claims 10 to 12, **characterized in that** metal phosphor layers with phosphor amounts of 2 - 10% are deposited, wherein the pH-value in the electrolyte is adjusted to a value between pH 4.6 and pH 6.2.

15. Method according to one or more of claims 10 to 14, **characterized in that** in the course of the deposition process the total amount of the complexing agent is maintained between 70 g/l and 90 g/l.

16. Method according to one or more of claims 10 to 15, **characterized in that** the electrolyte is regenerated by means of electrodialysis and/or ion exchange resins.

Revendications

1. Électrolyte pour le dépôt sans courant de couches de nickel avec des tensions de compression intrinsèques, contenant un sel à base de métal, un agent réducteur, un agent complexant, un accélérateur et un stabilisateur, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte, en tant que sel métallique dont les anions sont volatils, un sel issu du groupe constitué d'acétate de nickel, de formiate de nickel, d'oxalate de nickel, de nitrates de nickel, de propionate de nickel, de citrate de nickel et d'ascorbinate de nickel, dans une concentration initiale de 0,01 à 0,30 mol/l, et de l'hypophosphite de sodium en tant qu'agent réducteur, dans lequel celui-ci comporte, en tant qu'agent complexant, des acides carboxyliques et/ou des acides poly-carboxyliques, leurs sels et/ou leurs dérivés, et dans lequel celui-ci comporte, en tant qu'accélérateur, un hétérocycle sulfureux sélectionné parmi la saccharine, ses sels et/ou ses dérivés, dans une concentration entre 2,5 g/l et 22 g/l, et comporte, en tant que stabilisateurs, des composés halogénés, des composés soufrés et/ou un métal issu du groupe constitué de plomb, de bismuth, de zinc et d'étain.

2. Électrolyte selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte du sulfate de nickel comme autre sel à base de métal.

3. Électrolyte selon la revendication 1 ou 2, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte des métaux et/ou des particules finement dispersées comme autre composant.

4. Électrolyte selon la revendication 3, dans lequel celui-ci comporte du cuivre comme autre composant.

EP 1 413 646 B2

5. Électrolyte selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte un complexant avec une teneur globale maximale de 70 g/l - 90 g/l.
- 5 6. Électrolyte selon l'une des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte, en tant que stabilisateur, un métal issu du groupe constitué de plomb, de Bismuth, de zinc et d'étain, sous la forme d'un sel dont les anions sont volatils.
- 10 7. Électrolyte selon la revendication 6, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte, en tant qu'anions des stabilisateurs, au moins un anion issu du groupe constitué d'acétates, de formiates, de nitrates, d'oxalates, de propionates, de citrates et d'ascorbates.
- 15 8. Électrolyte selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** celui-ci comporte un iodure de potassium comme composante supplémentaire.
- 20 9. Électrolyte selon l'une ou plusieurs des revendications 1 à 8, **caractérisé par**
- | | | |
|----|------------------|--------------------------------------|
| | 0,01 - 0,3 mol/l | acétate de métal |
| | 30 à 50 g/l | hypophosphite de natrium monohydraté |
| 20 | 90 à 120 g/l | acide hydroxy-carboxylique |
| | 0,5 à 10 g/l | acide hydroxy-poly-carboxylique |
| | 2,5 à 22 g/l | saccharinate |
| | 0,1 à 2 g/l | iodure de potassium, et |
| 25 | 0,3 à 1,5 mg/l | acétate de plomb. |
- 30 10. Procédé pour le dépôt sans courant de couches de nickel avec des tensions de compression intrinsèques, à partir d'un électrolyte selon l'une des revendications 1 à 9, **caractérisé en ce qu'**au cours de l'exécution du procédé, une première et une deuxième solution complémentaire sont ajoutées aux électrolytes, dans lequel la première solution complémentaire comporte un agent réducteur, un tampon alcalin, un complexant et un accélérateur, et la deuxième solution complémentaire comporte un sel à base de nickel, un complexant, un accélérateur et un stabilisateur, dans lequel les mêmes substances que dans l'électrolyte de base sont utilisées en tant qu'agent réducteur et que complexant dans la première solution complémentaire, et dans lequel le complexant dans la deuxième solution complémentaire est différent du complexant dans la première solution complémentaire.
- 35 11. Procédé selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** le procédé est exécuté avec un cycle de substances fermé.
- 40 12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, **caractérisé en ce que** d'autres composants issus du groupe constitué de phosphore, de métaux supplémentaires et de particules finement dispersées sont également déposés.
- 45 13. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** des couches de phosphore-métal avec des teneurs en phosphore > 10% sont déposées.
- 50 14. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 10 à 12, **caractérisé en ce que** des couches de phosphore-métal avec des teneurs en phosphore de 2 -10 % sont déposées, dans lequel la valeur de pH dans l'électrolyte est ajustée à une valeur entre pH 4,6 et pH 6,2.
- 55 15. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 10 à 14, **caractérisé en ce que** la teneur globale des complexants est maintenue entre 70 g/l et 90 g/l au cours du procédé de dépôt.
16. Procédé selon l'une ou plusieurs des revendications 10 à 15, **caractérisé en ce que** l'électrolyte est régénéré au moyen d'une électrodialyse et/ou de résines échangeuses d'ions.

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 4005088 [0014]
- US 3597267 A [0015]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **CHEN C-J et al.** Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminium. *Thin Solid Films*, 01. Juli 2000, 106-113 [0016]