



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 648 606 A5

⑤① Int. Cl.4: C 25 D 3/50

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 8035/81

㉔ Anmeldungsdatum: 16.12.1981

③① Priorität(en): 17.12.1980 US 217319

㉔ Patent erteilt: 29.03.1985

④⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 29.03.1985

㉗ Inhaber:
Hooker Chemicals & Plastics Corp., Warren/MI
(US)

㉗ Erfinder:
Miscioscio, Kathleen B. (-O'Keefe), Bayside/NY
(US)
Smith, Paul T., Pascoag/RI (US)

㉗ Vertreter:
Bovard AG, Bern 25

⑤④ **Elektroplattierungsbad für die Ablagerung von metallischem Palladium.**

⑤⑦ Das stabile, wässrige Bad enthält eine im Bad lösliche Lieferquelle für Palladium, ein im Bad lösliches, leitfähiges Ammoniumsalz und glanzverleihende Mengenteile je eines organischen und anorganischen Glanzmittels. Der Mengenanteil der Lieferquelle für Palladium ist mindestens genügend, um bei Elektrolyse des Bades metallisches Palladium auf einem Substrat abzulagern, jedoch nicht so hoch, dass eine Verdunkelung der Ablagerung eintritt. Der Mengenanteil des leitfähigen Ammoniumsalzes muss mindestens genügend hoch sein, um eine zur elektrolytischen Ablagerung von metallischem Palladium genügende Leitfähigkeit des Bades zu ergeben. Die Verwendung des Bades ermöglicht elektrolytische Ablagerung von metallischem Palladium auf beliebige Substrate in einer Schichtdicke von 0,1-1,0 μm . Die erhaltenen Ablagerungen zeigen hervorragende Glattheit, keinerlei dendritisches Wachstum, einen überraschend hohen Weissheitsgrad und damit ein bisher nicht erzielbares Reflexionsvermögen weissen Lichtes.

PATENTANSPRÜCHE

1. Stabiles, wässriges Elektroplattierungsbad für die Herstellung von dünnen, weissen Ablagerungen von metallischem Palladium, dadurch gekennzeichnet, dass es eine im Bad lösliche Lieferquelle für Palladium, ein im Bad lösliches, leitfähiges Ammoniumsalz, und glanzverleihende Mengenteile je eines organischen und eines anorganischen Glanzmittels enthält, dass der Mengenanteil der Lieferquelle für metallisches Palladium zumindest genügend hoch ist, um bei Elektrolyse des Bades, Palladium auf einem Substrat abzulagern, jedoch weniger hoch als ein Mengenanteil, der zu einer Verdunkelung der Ablagerung führen würde, und dass der Mengenanteil des leitfähigen Ammoniumsalzes mindestens so hoch ist, dass das Bad eine zur Elektroablagerung des Palladiums genügende Leitfähigkeit aufweist.

2. Elektroplattierungsbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Mengenanteil der Lieferquelle für Palladium genügend hoch ist, um im Bad eine Konzentration von 0,1–20 g/l, vorzugsweise 1–6 g/l, elementarem Palladium zu ergeben, und dass der Mengenanteil des leitfähigen Ammoniumsalzes 25–120 g/l, vorzugsweise 30–70 g/l, beträgt.

3. Elektroplattierungsbad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es als Lieferquelle für Palladium Amminpalladium(II)-chlorid und als leitfähiges Ammoniumsalz Ammoniumsulfat enthält.

4. Elektroplattierungsbad nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem 2,5–15 g/l Chloridionen enthält, die vorzugsweise mittels Kaliumchlorid eingeführt sind.

5. Elektroplattierungsbad nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es das organische Glanzmittel in einem Mengenanteil von 1–3 g/l und das anorganische Glanzmittel in einem Mengenanteil von 0,2–0,5 g/l enthält.

6. Elektroplattierungsbad nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Glanzmittel Benzaldehyd-o-natriumsulfonat und das anorganische Glanzmittel Nickel- oder Ammonium-nickel-sulfat ist.

7. Elektroplattierungsbad nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es einen pH-Wert von 5–8 aufweist.

8. Elektroplattierungsbad nach einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, dass es ausserdem Ammoniumhydroxid in einem genügend hohen Mengenanteil enthält, um den pH-Wert des Bades auf 5–10 zu stellen.

9. Verwendung des Elektroplattierungsbad nach Anspruch 1 zur elektrolytischen Ablagerung von metallischem Palladium auf Substraten, dadurch gekennzeichnet, dass man zwischen einer Kathode und einer Anode einen elektrischen Strom während genügend langer Zeitdauer durch das Bad hindurch leitet, um das metallische Palladium in einer Schichtdicke von 0,01–1,0 µm abzulagern.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein stabiles, wässriges Elektroplattierungsbad für die Ablagerung von dünnen, weissen Ablagerungen von metallischem Palladium auf verschiedenen Substraten.

Es ist in der Fachwelt bekannt, dass unter Verwendung von konventionellen Palladiumbädern Ablagerungen von metallischem Palladium erhalten werden, die graue Färbung aufweisen. Andererseits ist es bekannt, mittels Rhodiumbädern weisse Ablagerungen zu erzielen, die in der Industrie dekorativer Künste sehr nützlich sind. Im Hinblick auf die im Vergleich zu Palladium relativ hohen Kosten für Rhodium

wäre es erwünscht, mittels Palladiumbädern als Ersatz für die heute gebräuchlichen Ablagerungen von Rhodium, weisse Ablagerungen von Palladium zu erzeugen. Bisherige Bestrebungen zur Erzielung einer weissen Ablagerung von metallischem Palladium waren erfolglos, da die erhaltene Ablagerung für die vorgesehenen Verwendungszwecke, beispielsweise als Ersatz für die konventionell erhältlichen, weissen Ablagerungen von Rhodium, nicht genügend weiss waren. Es wäre auch für kommerzielle Verwendungszwecke nützlich, mit Leichtigkeit dünne, weisse Ablagerungen von metallischem Palladium erzeugen zu können.

In der US-PS 330 149, die bereits 1885 veröffentlicht wurde, wird die Herstellung einer «weissen Ablagerung von Palladium» erwähnt. Das in dieser Patentschrift beschriebene Elektroplattierungsbad enthält Palladiumchlorid, Ammoniumphosphat, Natriumphosphat oder Ammoniak und gegebenenfalls Benzoesäure. Der Betriebs-pH-Wert dieses Bades ist nicht offenbart, jedoch wird darauf hingewiesen, dass Ammoniak verdampft und die ursprünglich alkalische Flüssigkeit schwach sauer wird. Wie erwähnt ist die Verwendung von Benzoesäure als Eventualmassnahme offenbart, wobei die Patentinhaber jedoch offenbaren, dass durch die Verwendung von Benzoesäure die Ablagerung gebleicht und auf Substrate aus Eisen und Stahl ein stärkerer Niederschlag erzielt wird.

In der Fachwelt sind auch Elektroplattierungsbäder bekannt, die darauf gerichtet sind, den Glanz von Ablagerungen von metallischem Palladium oder Palladiumlegierungen auf Metallsubstraten zu verbessern, was beispielsweise in der US-PS 4 098 656, die 1978 veröffentlicht wurde, beschrieben ist. Nach dieser Patentschrift wird die Verbesserung des Glanzes dadurch erzielt, dass das Elektroplattierungsbad organische Glanzmittel der Klasse I wie auch der Klasse II enthält und einen pH-Wert von 4,5–12 aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass dünne, weisse Ablagerungen von metallischem Palladium unter Verwendung eines ganz bestimmten Elektroplattierungsbad erzielt werden können, das eine im Bad lösliche Lieferquelle für Palladium und bestimmte andere Komponenten enthält.

Das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad ist im Patentanspruch 1 definiert.

Obwohl das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad auch Ammoniumhydroxid enthalten kann, ist die kein Merkmal der vorliegenden Erfindung. Es ist zu beachten, dass das im Bad enthaltene Ammoniumsalz den Elektrolyt bzw. das leitfähige Salz darstellt.

Die Lieferquelle für metallisches Palladium im erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad kann jede beliebige Palladium-Ammin-Koordinationsverbindung, wie Nitrat-, Nitrit-, Chlorid-, Sulfat-, Sulfid-Koordinationsverbindung sein. Typische derartige Koordinationsverbindungen, die im erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad eingesetzt werden können, sind Ammin-palladium(II)-chlorid und Diammin-palladium(II)-dinitrit, wovon ersteres bevorzugt wird. Der Palladiumgehalt des Bades, berechnet als metallisches Palladium, beträgt beispielsweise 0,1–20 g/l, vorzugsweise 1–6 g/l.

Als leitfähiges, im Bad lösliches Ammoniumsalz, kann das Bad Ammoniumsulfat, -chlorid, zweibasiches Ammoniumphosphat und dergleichen, einzeln oder im Gemisch untereinander in einer Konzentration bis zur Löslichkeitsgrenze enthalten, beispielsweise in einem Mengenanteil von 25–120 g/l, vorzugsweise 30–70 g/l.

Für das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad geeignete organische Glanzmittel sind die Klasse I und Klasse II Nickel-Glanzmittel. Geeignete Glanzmittel sind beispielsweise beschrieben in «Modern Engineering», 2. Aufl., F.A. Lowenheim-Verlag, S. 272 ff (1963) und in «Metal Finishing Guide Book & Directory», 42. Aufl., S. 358 ff (1973) beschrie-

ben. Derartige Glanzmittel sind offenbart in Kolonne 1, Z. 2 bis Kolonne 2, Z. 8 der US-PS 4 098 656 und auf diese Offenbarung wird hier ausdrücklich Bezug genommen. Spezifische organische Glanzmittel, die sich für den Einsatz im erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad als besonders nützlich erwiesen haben, sind nachstehend beispielsweise angeführt:

Klasse-I-Nickel-Glanzmittel

Saccharin, Natrium-benzolsulfonat, Benzol-sulfonamid, Phenol-sulfonsäure, Methylen-bis-naphthalinsulfonsäure.

Klasse-II-Nickel-Glanzmittel

2-Butin-1,4-diol, Benzaldehyd-o-natriumsulfonat, 2-Buten-1,4-diol, Allylsulfonat.

Der Mengenanteil der einzelnen Glanzmittel kann im Bereich von 1–5 g/l variieren und beträgt vorzugsweise 1–3 g/l. Einige Verbindungen können unter die Beschreibung sowohl von Klasse I wie auch Klasse II fallen, was jedoch deren Verwendbarkeit im erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad nicht beeinträchtigt. Im Unterschied zur Anforderung nach der US-PS 4 098 656, dass nämlich von jeder Klasse der Nickel-Glanzmittel mindestens eines vorhanden sein muss, wird im erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad zur Erzielung der erwünschten Resultate nur ein einziges organisches Glanzmittel beliebiger Klasse benötigt.

Für das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad geeignete anorganische Glanzmittel sind beispielsweise beliebige im Bad lösliche Nickelverbindungen, wie Nickel- und/oder Ammonium-nickel-sulfat. Der Mengenanteil des anorganischen Glanzmittels kann im Bereich von 0,1–1,0 g/l variieren beträgt vorzugsweise 0,2–0,5 g/l.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad ausserdem Chloridionen in einem Mengenanteil von 2,5–15 g/l, vorzugsweise 5–10 g/l. Diese Chloridionen können mittels Kalium- oder Natriumchlorid in das Bad eingebracht werden, und dienen zur Verhinderung der Filmbildung auf der Anode. Wenn die Chloridionen mittels Kaliumchlorid in das Bad eingebracht werden, wird diese dem Bad zweckmässig in einem Mengenanteil von 5–30 g/l, vorzugsweise 10–20 g/l, zugesetzt. Es ist zu beachten, dass ein Überschuss an Chloridionen keine nachteilige Auswirkung auf die Wirkung des Bades ausübt und dass bei Verwendung von Ammoniumchlorid als leitfähiges Salz der Mengenanteil an Chloridionen mehr als 15 g/l betragen kann.

Das erfindungsgemässe Elektroplattierungsbad kann weitere, aus dem Stand der Technik bekannte Komponenten unter der Voraussetzung enthalten, dass diese keine nachteilige Auswirkung auf die Bildung der erwünschten dünnen Ablagerung von weissem, metallischem Palladium ausüben. Beispielsweise kann das Bad ohne nachteilige Auswirkung bis zu 50 ml/l, vorzugsweise 5–15 ml/l, Ammoniumhydroxid enthalten.

Der pH-Wert des beschriebenen Elektroplattierungsbad wird im allgemeinen im Bereich von 5–10, vorzugsweise 5–8, gehalten, wobei für die Herstellung stärkerer alkalischer Bäder üblicherweise Ammoniumhydroxid verwendet wird.

Für den Betrieb kann die Temperatur des Elektroplattierungsbad zwischen Zimmertemperatur von 70 °C gehalten werden. Zur Vermeidung der Freisetzung von überschüssigem Ammoniak aus der Lösung, wird die Elektroplattierung vorzugsweise bei einer Temperatur unterhalb 55 °C ausgeführt. Für die meisten Verwendungszwecke ist eine Stromdichte im Bereich von 0,01–5 A/dm² geeignet. Für Gestell-Plattierung gelangt zweckmässig eine Stromdichte von 0,2–2,0 A/dm², vorzugsweise von etwa 1,0 A/dm², zum Einsatz.

Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Herstellung dünner Ablagerungen von metallischem Palladium und dadurch die

Erzeugung einer weissen Ablagerung noch besser sicherzustellen. Die Schichtdicke der Ablagerung kann somit im Bereich von 0,01–1,0 µm, vorzugsweise von 0,03–0,4 µm, variieren.

Der hier angesprochene Weissheitsgrad wird ausgedrückt als «Reflexionsvermögen» spektrophotometrisch gemessen, beispielsweise unter Verwendung eines Perkin-Elmer-Spektrophotometers 559 an Messplättchen der Abmessungen 2,5 × 2,5 cm, die zur Ausschaltung jeglicher Unvollkommenheiten der Oberfläche vor der jeweiligen Elektroplattierung nacheinander zuerst mit Kupfer und dann mit Nickel in einer Schichtdicke von je 12,7 µm plattiert wurden und im nachstehenden als «nickelplattierte Plättchen» bezeichnet sind. Das Reflexionsvermögen weissen Lichts dieser Plättchen wird nach der Übertragungsmethode im Wellenlängenbereich von 400–700 nm abgetastet und in Bezug auf die Werte eines Bezugsplättchens aus Magnesiumoxid als prozentuales Reflexionsvermögen angegeben. Dann werden die mit der jeweiligen erhaltenen Ablagerung von metallischem Palladium erhaltenen Messwerte mit denjenigen einer auf gleiche Art hergestellten und gemessenen Ablagerung von metallischem Rhodium verglichen.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad enthält die nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen:

Komponenten	Mengenanteile
30 Ammin-palladium(II)-chlorid	1–6 g/l (berechnet als Pd)
Leitfähiges Salz	30–70 g/l
Kaliumchlorid	10–20 g/l
Organisches Glanzmittel	1–3 g/l
Anorganisches Glanzmittel	0,2–0,5 g/l
35 Ammoniumhydroxid	0–50 ml/l

Im nachstehenden ist die Erfindung unter Bezugnahme auf die Zeichnung beispielweise erläutert. Die Zeichnung ist ein Diagramm, in welchem der verbesserte Weissheitsgrad, der mit dem erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad erhältlichen Ablagerungen im Vergleich zu Ablagerungen nach dem Stand der Technik dargestellt ist. In den Beispielen sind Ausführungsformen der Erfindung erläutert:

Beispiel 1

Ein elektrolytisches Palladiumbad wurde hergestellt durch Lösen der nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen in Wasser:

Komponenten	Mengenanteile
55 Ammin-palladium(II)-chlorid*	2 g/l (berechnet als Pd)
Ammoniumsulfat	60 g/l
Kaliumchlorid	15 g/l
Benzaldehyd-o-natriumsulfonat	2 g/l
Ammonium-nickel-sulfat	0,5 g/l

* [Pd(NH₃)₂Cl₂]

Für die Elektroplattierung wurde das erhaltene Bad bei einem pH-Wert von 5,5–7, einer Temperatur von 45–55 °C und einer Stromdichte von 1–2 A/dm² betrieben, wobei auf einem nickelplattiertem Plättchen eine weisse Ablagerung von metallischem Palladium einer Schichtdicke von 0,25–0,35 µm erhalten wurde.

Beispiel 2

Ein ähnliches Bad wie in Beispiel 1 wurde aus den nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Mengenanteilen hergestellt:

Komponenten	Mengenanteile
Ammin-palladium(II)-chlorid	2 g/l (berechnet als Pd)
Ammoniumsulfat	30 g/l
Kaliumchlorid	15 g/l
Ammoniumhydroxid	8 ml/l
Benzaldehyd-o-natriumsulfonat	2 g/l
Nickelsulfat	0,2 g/l

Die Elektroplattierung erfolgte auf gleiche Art, jedoch unter Anwendung einer Stromdichte von 0,4–1,5 A/dm², wobei das gleiche Resultat erzielt wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben.

In der nachstehenden Tabelle ist vergleichsweise das Reflexionsvermögen weissen Lichtes der nach der vorstehenden Beispielen 1–3 erhaltenen Ablagerungen von metallischem Palladium auf den nickelplattierten Prüfplättchen gegenüber dem auf gleiche Art gemessenen Reflexionsvermögen einer Ablagerung von Rhodium auf einem gleichen nickelplattierten Prüfplättchen und von nach Beispiel 3 der US-PS 4 098 656 und nach der US-PS 330 149, S. 1, Z. 77–102 und S. 2, Z. 1–8 hergestellten Ablagerungen angeführt. Die beiden letztgenannten Vergleichsablagerungen zeigten ebenfalls eine Schichtdicke von 0,25–0,35 µm. Die Messungen wurden mittels des Perkin-Elmer-Spektrophotometers nach dem Vorgehen ausgeführt wie vorstehend angegeben.

Ablagerung	% Reflexionsvermögen			
	400 nm	500 nm	600 nm	700 nm
Rhodium	80,5	85,0	88,5	90,5
US-PS 4 098 656	60,0	71,5	78,0	80,5
US-PS 330 149	51,5	60,0	66,5	72,0
Beispiel 1	67,0	78,0	83,0	85,0
Beispiel 2	66,0	75,5	80,5	83,0

Aus der Tabelle geht hervor, dass mit dem erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad hinsichtlich Reflexionsvermögen weissen Lichtes gegenüber den nach den genannten US-Patentschriften hergestellten Vergleichs-Ablagerungen eine signifikant verbesserte Ablagerung von metallischem Palladium erhalten wird. Der visuelle Unterschied im Weissheitsgrad ist so bedeutend, dass er für kommerzielle Verwendungszwecke den Unterschied zwischen Annahme und Zurückweisung ausmachen kann.

Bei diagrammatischer Aufzeichnung von prozentualen Reflexionsvermögen gegen Wellenlänge des Abtastlichtes, wie in der Zeichnung dargestellt, wird die Signifikanz der bei Verwendung des erfindungsgemässen Elektroplattierungsabdes erhaltenen Resultate weiterhin verdeutlicht.

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden vergleichsweise Mikrophotographien hergestellt von nach dem vorstehenden Beispiel 1 und nach den vorstehend genannten US-PS 4 098 656 und 330 149 hergestellten Ablagerungen gemacht. Diese Mikrophotographien zeigen, dass die Ablagerungen nach der US-PS 330 149 ausgedehnte dendritische Ablagerungen und Grauheit der Oberfläche aufweisen. Die nach der US-PS 4 098 656 erhaltenen Ablagerungen zeigen etwas vermindertes dendritisches Wachstum als die letztgenannten, jedoch immer noch eine beträchtliche Rauheit der Oberfläche. Im Gegensatz dazu ist die nach Beispiel 1 erhaltene Ablagerung äusserst glatt und zeigt keinerlei dendritisches Wachstum. Dies bestätigt weiterhin die einzigartigen Eigenschaften der bei Verwendung des erfindungsgemässen Elektroplattierungsabdes erhaltenen Ablagerungen und weist auf den Zusammenhang zwischen der Glattheit der Ablagerung und deren Reflexionsvermögen weissen Lichtes hin.

