(19) DANMARK

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT (11) 151643 B

PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(21) Patentansøgning nr.: 2638/78

(51) Int.Cl.[4] C 25 D 3/04

(22) Indleveringsdag: 13 jun 1978

(41) Alm. tilgængelig: 15 dec 1978

(44) Fremlagt: 21 dec 1987

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 14 jun 1977 GB 24734/77

(71) Ansøger: *INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION; Armonk; New York 10504, US

(72) Opfinder: Donald John *Barclay; GB, William Morris *Morgan; GB

(74) Fuldmægtig: Ingeniørfirmaet Budde, Schou & Co.

(54) Vandig opløsning indeholdende et chrom(III)thiocyanatkompleks til elektroplettering af chrom eller en chromlegering

(56) Fremdragne publikationer

DE off.g.skrift nr. 2612443
GB pat. nr. 1455580, 1431639
US pat. nr. 2822326

DK 151643 B

DK 151643 B

Den foreliggende opfindelse angår en vandig opløsning indeholdende et chrom(III)thiocyanatkompleks til elektroplettering af chrom eller en chromlegering og udgør en videreudvikling af ansøgerens britiske patent nr. 1.431.639, der angår en chrom- eller chromlegeringspletteringsopløsning, hvor chromkilden er en vandig opløsning af et chrom(III)thiocyanatkompleks.

De foretrukne komplekser, der er beskrevet i ovennævnte patentskrift, er chrom(III)aquothiocyanatkomplekser fremstillet ved afbalancering af chromperchlorat og natriumthiocyanat i en vandig opløsning. Således dannede komplekser kan beskrives med den almene formel

$$((H_2O)_{6-n}\ Cr(III)\ (NCS)_n)^{(3-n)}$$

hvor n = 1-6.

Obs! Indekstallene angivet forneden er altid positive, medens indekstallene foroven kan være positive, negative eller 0.

Der har tidligere være foreslået en chrom- eller chromlegeringspletteringsopløsning, hvor chromkilden er en vandig opløsning af et chrom(III)thiocyanatkompleks med mindst én anden ligand end thiocyanat eller vand i kompleksets indre koordineringssfære. Det skal bemærkes, at chrom(III)-stoffer i opløsning er octaedriske med seks ligander koordineret chromatomet. Disse ligander optager og afgrænser chromatomets indre koordineringssfære og er inaktive, for så vidt som de udskiftes meget langsomt med ubundne ligander i opløsningen. F.eks. er reaktionen

$$(Cr\ (H_2O)_5\ (NCS))^{+2} + {}^*(NCS)^- \rightarrow (Cr\ (H_2O)_5\ {}^*(NCS))^{+2} + (NCS)^-$$

således meget langsom. Det er trægheden ved reaktioner af denne art, der gør chrom(III)-kemien kompliceret og nødvendiggør en kompensering ved hjælp af høje temperaturer. Se også bogen af Basolo og Pearson: "Mechanism of Inorganic Reactions: Study of Metal Complexes in Solution", udgivet af Wiley.

Den lineære thiocyanat-anion NCS^- har enestående katalytiske egenskaber. Den er i stand til at knyttes til metalioner gennem sit nitrogenatom og til metal gennem sit svovlatom, og dens elektrontæthed er i stor udstrækning lokaliseret over de tre atomer.

Thiocyanatanionen menes at katalysere elektronoverføringsreaktionen:

$$Cr\ (III) + 3e^- \rightarrow Cr(O)$$

ved dannelsen af mangedobbelte ligandbroer emmel et chiocyanat-Cr(III)-komplekts og katodens overflade. Det elektroaktive mellemprodukt kan identificeres som

$$Cr(III) - NCS - M$$

hvor M er metalfladen på katoden, der er Cr(O), efter at et enkelt begyndelseslag af chrom er pletteret. Det "hårde" nitrogen knyttes til Cr(III)-ionen, og det "bløde" svovl til katodens metalflade M.

Denne mangedobbelte ligandbrodannelse ved hjælp af thiocyanat ved elektrokemisk oxidering af chrom(II) med kviksølvelektroder er beskrevet i Inorganic Chemistry 9, 1024 (1970).

Man har tidligere foreslået en særlig fordelagtig chrom- eller chromlegeringselektropletteringsopløsning, hvor chromkilden er en vandig opløsning af et chrom(III)sulfatthiocyanatkompleks. Mere specifikt omfatter chrom(III)sulfatthiocyanatkomplekset blandede chrom(III)thiocyanatkomplekser med formlen

$$((H_2O)_{6-2m-n}\ Cr(III)\ (SO_4)_m\ (NCS)_n)^{3-2m-n}$$

hvor m er 0, 1 eller 2, og n er mindst 1, men hvor 2m+n ikke er større end 6.

Denne vandige opløsning af chrom(III)sulfatthiocyanatkompleks fås ved at afbalancere en vandig opløsning af chromsulfat ($Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$) og natrium- eller kaliumthiocyanat.

Der har også været foreslået en chrom- eller chromlegeringselektropletteringsopløsning, hvor chromkilden er en vandig opløsning af et chrom(III)chlorthiocyanatkompleks. Mere specifikt omfatter chrom(III)-chlorthiocyanatkomplekset blandede chrom(III)thiocyanatkomplekser med formlen

$$((H_2O)_{6-m-n}\ Cr(III)\ Cl_m\ (NCS)_n)^{3-m-n}$$

hvor m er nul eller positiv, og n er mindst 1, men hvor m+n ikke er større end 6. Denne vandige opløsning af chrom(III)chlorthiocyanatkompleks kan fremstilles ved afbalancering af en vandig opløsning af chromchlorid ($Cr\ Cl_3 \cdot 6H_2O$) og natrium- eller kaliumthiocyanat.

Kommercielt er chrom blevet pletteret ud fra vandige chromsyrebade fremstillet af chromoxid (CrO_3) og svovlsyre. Sådanne bade, hvor chromet har en hexavalent form, udgør imidlertid en sundhedsfare på grund af afgivelsen af chromsyredampe. Desuden får den opnåede afsætning et utilfredsstillende mælkeagtigt udseende, dersom pletteringsstrømmen afbrydes af en eller anden grund. Endvidere forekommer der afskalning af det afsatte chrom. Således kan en utilsigtet afbrydelse af pletteringsstrømmen forårsage betydelige tab, og chromplettering i tank bliver overordentlig vanskelig, fordi det er svært at påføre andet end meget tynde chromafsætninger og sikre, at afsætningen dækker og sidder fast på de emner, der skal pletteres.

Chromsyrepletteringsbade har yderligere de ulemper, at eftersom pletteringseffektiviteten er lav, er afsætningshastigheden lav, evnen til at give en jævn udfældning på et ujævnt emne er begrænset, og det er vanskeligt at afsætte et lag af ensartet tykkelse over større flader. Metalafsætningen på flader med høj strømtæthed såsom kanter er større, og under visse forhold forekommer "brænding". Man må også sørge for, at chromsyrepletteringsbade har et meget højt chromindhold på 100-200 g/liter. Da imidlertid chromsalte er forholdsvis kostbare, bør chromindholdet holdes så lavt som muligt, for at omkostningerne ved fremstilling af badet bliver så lave som muligt og for at reducere hvad der tages med af badet på emnerne. En reduktion af dette tab af bad er vigtig, fordi den mængde bad, der hænger ved arbejdsemnerne, når det drejer sig om dekorative chromafsætninger, kan beløbe sig til seks gange eller mere vægten af det afsatte metal.

Der har været gjort talrige forsøg på at anvende trivalente chromsalte til afsætning af chrom eller en chromholdig legering.

Det engelske patentskrift nr. 1.144.913 omhandler en chromelektropletteringsopløsning, der omfatter chromchlorid i et dipolært protonneutralt opløsningsmiddel (såsom dimethylformamid) og vand. Det engelske patentskrift nr. 1.333.714 omhandler en anden opløsning, der omfatter chromammoniumsulfat i et dipolært protonneutralt opløsningsmiddel og vand

Imidlertid udviser sådanne opløsninger begrænsninger, der hindrer, at de kan accepteres af industrien. Især kan dele med kompleks form ikke pletteres tilfredsstillende, og den dårlige elektriske ledningsevne på grund af forekomsten af det dipolære protonneutrale opløsningsmiddel kræver en kraftkilde, der kan levere op til 20 volt. Reducering af mængden af dipolært protonneutralt opløsningsmiddel resulterer i et ustabilt bad. Desuden er opløsningen forholdsvis dyr. Pletteringsopløsningen indeholder også mellem 0,5 og 1,5 mol chromioner, hvilket er en forholdsvis høj koncentration. Der er også sundhedsfare forbundet med anvendelsen af dimethylformamid.

Det amerikanske patentskrift nr. 3.917.517 beskriver en chrom- eller chromlegeringselektropletteringsopløsning, der omfatter et chromchlorid eller -sulfat med hypophosphitioner, som et supplement til eller i stedet for det dipolære protonneutrale opløsningsmiddel i de to sidstnævnte engelske patentskrifter. Tilsætningen af hypophosphitioner til en trivalent chromelektropletteringsopløsning angives "at reducere eller overvinde" mange af ulemperne med opløsningerne, der indeholder de dipolære protonneutrale opløsningsmidler. Pletteringseffektiviteten angives imidlertid at være lavere end med

høje niveauer af det dipolære protonneutrale opløsningsmiddel, og pletteringshastigtheder på 0,05-0,15 micron pr. minut er opnået i lighed med de bedste hastigheder, der fås med de hexavalente chromsyrepletteringsopløsninger. Det foretrukne pletteringstemperaturområde angives at være 25 $\pm$ 5°C med et praktisk maksimum på 35°C for en chromchloridopløsning og 55°C for en chromsulfatopløsning. Chromkoncentrationen angives at være 0,5-1,75 molær med et foretrukket område ved 0,7-1,4 molær.

De tyske fremlæggelsesskrifter nr. 2.612.443 og 2.612.444 beskriver en vandig elektropletteringsopløsning bestående af chromsulfat med hypophosphit- eller glycinioner som "svage kompleksdannende midler". Den i disse patentskrifter beskrevne opløsning kræver yderligere hhv. chlorid- eller fluoridioner. Den maksimale pletteringshastighed er ca. 0,15 micron pr. minut og det foretrukne temperaturområde ligger mellem 25 og 35°C. Den foretrukne chromkoncentration til dekorativ plettering anføres at være 1 molær.

Det tyske fremlæggelsesskrift nr. 2.550.615 beskriver ligeledes en trivalent elektropletteringsopløsning, der indeholder chromsulfat eller -chlorid, ammoniumsulfat eller -chlorid, borsyre samt mange alternative yderligere "svagt kompleksdannende" stoffer, herunder glycinioner og hypophosphitioner. Imidlertid er chromkoncentrationen og koncentrationen af det yderligere puffermateriale relativt høje i eksemplerne.

De engelske patentskrifter 1.455.580 og 1.455.841 beskriver en anden fremgangsmåde, der er benyttet til afsætning af chrom fra vandige opløsninger af trivalente salte. I disse patentskrifter er chromkilden chromchlorid, chromsulfat eller chromfluorid. Desuden nævnes bromid-, ammonium- og formiat- eller acetationer som væsentlige. Pletteringshastigheden angives at være 0,15 micron pr. minut og temperaturen mellem 15 og 30°C. Chromkoncentrationen anføres til mellem 0,1 og 1,2 molær med den foretrukne værdi som 0,4 molær m.h.t. chromioner.

Den foreliggende opfindelse angår en vandig opløsning indeholdende et chrom (III)thiocyanatkompleks til elektroplettering af chrom eller en chromlegering, hvilken ansøgning er ejendommelig ved, at den er en ligevægtsindstillet opløsning omfattende chrom(III)thiocyanatkomplekset og en aminosyre, et formiat eller et acetat som et puffermateriale, hvor puffermaterialet danner en af kompleksets ligander.

Aminosyrerne er stærke puffermidler, men de kan også under afbalancering danne komplekser med sådanne metalioner som chrom(III) ved hjælp af koordinering via nitrogen- eller oxygenatomer. Således fås blandede aminosyrechrom(III)thiocyanatkomplekser ved at afbalancere en aminosyre med et chrom(III)thiocyanatkompleks.

En foretrukken aminosyre er glycin, NH_2CH_2COOH.

Den her omhandlede elektropletteringsopløsning har ved brug vist sig at være i besiddelse af en hel række meget ønskelige egenskaber, der forbedrer de katalytiske karakteristika for de ovenfor beskrevne chrom(III)thiocyanatpletteringsopløsninger. For det første kan pletteringsområdet forøges; der fås blanke afsætninger på et område fra 10 til 1000+ mA/cm^2. For det andet er der opnået pletteringshastigheder på op til 0,9 micron pr. minut; for det tredje er det temperaturområde, i hvilket der kan afsættes blankt chrom, meget bredt, dvs. 20-70°C, og for det fjerde er chromkoncentrationen i opløsningen meget lav.

Man mener, at når man ved tidligere forsøg afsatte chrom fra trivalente opløsninger, hindredes pletteringen ved høje strømtætheder af afsætningen af en hydroxichrom(III)forbindelse på katoden. Chromafsætningen fra opløsningen ifølge den foreliggende opfindelse lettes ved høje strømtætheder af såvel den katalytiske effekt af thiocyanatet som af den intime puffervirkning ved katoden ved hjælp af aminosyren, formiateteller acetatet der frigøres fra chromatomet, medens det aflader på katoden.

Kombinationen af de katalytiske egenskaber og den intime puffervirkning af den kompleksdannende puffer er det, der forårsager den foreliggende opfindelses bemærkelsesværdige forbedringer.

Chrom(III)thiocyanatkomplekset i opløsningen ifølge den foreliggende opfindelse er fordelagtigt et sulfatthiocyanatkompleks eller et chlorthiocyanatkompleks.

Det er klart, at ved tilsætning af nikkel, kobolt eller andre metalsalte til opløsningen, kan legeringer af chrom og disse metaller pletteres. Det er desuden klart, at chrom- og chromlegeringer kan pletteres ved fotoresistmaskeringer.

Opfindelsen vil i det følgende blive nærmere beskrevet ved hjælp af eksempler.

Eksempel 1

En pletteringsopløsning ifølge opfindelsen fremstilles ved hjælp af en 0,05 molær vandig opløsning af chromchlorid ($CrCl_3.6H_2O$). Denne opløsning mættes med borsyre (H_3BO_3) (50 g/liter) og afbalanceres ved 80°C i løbet af en time med 0,075 molær natriumthiocyanat (NaNCS), 0,16 molær glycin (NH_2CH_2COOH), 0,5 molær kaliumchlorid (KCl) og 2 molær kaliumbromid. Kaliumchloridet og -bromidet tilsættes for at forbedre opløsningens ledningsevne. Den afbalancerede opløsning afkøles, dens pH indstilles til 3,0 ved tilsætning af fortyndet natriumhydroxid, og der tilsættes 1 g/liter natriumlaurylsulfat (fugtemiddel).

Pletteringsopløsningen indføres i en Hull-celle med en plan platineret titaniumanode og en plan messing-Hull-celleprøvekatode. Der anvendes ingen ionbyttermembran for at adskille anode og katode, og opløsningens temperatur er 22°C. En pletteringsstrøm på 5 A passeres gennem opløsningen i 2 minutter. Der afsættes blankt chrom fra 10mA/cm^2 til pletteringens topydelse (580+ mA/cm^2).

Eksempel 2

For at give et eksempel på virkningen af afbalancering af glycin med chrom(III)thiocyanat, hvorved en afbalanceret vandig opløsning af blandede glycinchrom(III)sulfatthiocyanatkomplekser opnås, gennemføres fremstilling af opløsningen i de to nedenstående trin A og B:

(A) Der fremstilles en pletteringsopløsning ved hjælp af en 0,075 molær chromsulfatopløsning ($CrSO_4.15H_2O$). Denne opløsning mættes med borsyre (H_3BO_3) (80 g/liter) og afblanaceres ved 80°C i en time med 0,15 molær natriumthiocyanat og 0,8 molær natriumsulfat. Natriumsulfatet tilsættes for at forbedre opløsningens ledningsevne. Den afbalancerede opløsning afkøles, dens pH indstilles til 2,5 ved tilsætning af fortyndet natriumhydroxid, og der tilsættes 0,6 g/liter natriumlaurylsulfat (fugtemiddel).

Denne pletteringsopløsning indføres i en som i eksempel beskrevet Hull-celle, og opløsningens temperatur holdes på 25°C. En pletteringsstrøm på 5A passeres i 2 minutter. Der afsættes blankt chrom på Hull-cellepladen fra 5 mA/cm^2 til 125 mA/cm^2.

(B) Den opløsning, der fremstilles ovenfor under (A) afbalanceres igen ved 80°C i en time ved tilsætning af 5 g/liter glycin (0,065 molær). pH-værdien indstilles til 2,5 ved tilsætning af fortyndet natriumhydroxid.

En strøm på 5A passeres gennem opløsning B ved en temperatur på 25°C i en standard Hull-celle i 2 minutter. Der afsættes blankt chrom over området 5-275 mA/cm^2.

(C) Den opløsning, der fremstilles ovenfor under (A) afbalanceres igen ved 80°C i en time ved tilsætning af 10g/liter glycin (0,13 molær). pH-værdien indstilles til 2,6 ved tilsætning af fortyndet natriumhydroxid. En strøm på 1,6A passeres gennem opløsningen (C) ved en temperatur på 47°C ved anvendelse af en 12 cm^2 katode (130 mA/cm^2) i 30 minutter. En chromafsætning med en tykkelse på 10 micron afsættes (dvs. 0,33 micron/minut).

(D) Temperaturvirkningen kan belyses på følgende måde: opløsningen (B) opvarmes til 45°C og en strøm på 5A passeres igen gennem opløsningen i en standard Hull-celle i 2 minutter. Blankt chrom afsættes fra 12-400 mA/cm^2.

Eksempel 3

En pletteringsopløsning fremstilles i det væsentlige som anført i eksempel 1 i engelsk patentskrift nr. 1.431.639, dvs. 150 g natriumdichromat ($Na_2Cr_2O_7$) sættes til 485 ml perchlorsyre ($HClO_4$) og 525 ml vand. Ca. 400 ml hydrogenperoxid sættes dråbevis til opløsningen, indtil den bliver dybtblå. Når dette sker, koges opløsningen, indtil dens volumen er halveret, hvorved hydrogenperoxidet afdrives, og den ønskede chromperchloratopløsning $Cr(ClO_4)_3$ er tilbage. Denne opløsning giver en chrom(III)kildeopløsning til plettering. 10 g glycin opløses i vand, og pH-værdien indstilles til 2,0 med perchlorsyre. 100 ml chromkildeopløsning tilsættes til glycinopløsningen, hvis pH-værdi igen indstilles til 2,0 med natriumhydroxidopløsning, og voluminet indstilles til 1 liter ved tilsætning af vand. Denne opløsning afbalanceres med natriumthiocyanat (0,3 molær) og natriumperchlorat (1 molær) ved 80°C i en time. Opløsningen afkøles til 40°C, mættes med borsyre (H_3BO_3) 70 g/liter, og der tilsættes 1g/liter natriumlaurylsulfat.

Følgende pletteringsresultater fås med den i eksempel 3 fremstillede opløsning.

(A) Blankt chrom kunne afsættes ved temperaturer fra 25 til 70°C. De bedste resultater opnås ved temperaturer over 35°C.

(B) Opløsningen indføres i en Hull-celle og opvarmes til 70°C. En Hull-celle-messingkatode pletteres ved en samlet strøm på 10A i 2 minutter ved anvendelse af en plan platineret titaniumanode.

Der afsættes blankt chrom på messingpladen fra 20 mA/cm^2-stillingen til pletteringen øverste del (1000+ mA/cm^2). Der er ingen tegn på brænding eller dårlig afsætning.

(C) Opløsningen opvarmes til 70°C, og en messingstang med en diameter på 6,3 mm pletteres ved 300 mA/cm^2 i 10 minutter. Stangen bevæges under pletteringen. Tykkelsen af chromafsætningen, målt ved vejning, er 9 mikron.

(D) Opløsningen opvarmes til 70°C, og en messingstang med en diameter på 6,3 mm pletteres ved 135 mA/cm^2 i 10 minutter. Stangen bevæges under pletteringen. Tykkelsen af chromafsætningen, målt ved vejning, er 6 mikron.

Eksempel 4

En pletteringsopløsning fremstilles som i eksempel 2C med undtagelse af, at der anvendes natriumperchlorat for at forbedre opløsningens ledningsevne i stedet for 0,8 molær natriumsulfat. Der pletteres en blank chromafsætning med en tykkelse på 0,85 mikron på begge sider af et messingbånd på 2 x 5 cm på følgende betingelser:

pH = 2,55, temperatur = 46°C, strøm = 2A og tid = 2,5 minutter. Strømtætheden er 100 mA/cm^2, og chromet afsættes med 0,3 mikron/minut.

Eksempel 5

Der fremstilles endnu en pletteringsopløsning ifølge opfindelsen ved følgende trin, hvor de angivne mængder af bestanddelene er beregnet til fremstilling af 1 liter pletteringsopløsning.

1) 60 g borsyre (H_3BO_3) sættes til 600 ml deioniseret eller destilleret vand, blandingen opvarmes og omrøres til opløsning. pH-værdien indstilles til mellem 2 og 2,4 med 10% NaOH eller 10% H_2SO_4.

2) 33,12 g chrom(III)sulfat ($Cr_2(SO_4)_3.15H_2O$) tilsættes til den i trin 1) fremstillede borsyreopløsning.

3) 32,43 g natriumthiocyanat (NaNCS) tilsættes til den i trin 2) fremstillede opløsning. Opløsningen opvarmes og holdes ved 85 $\pm$ 5°C under omrøring i 90 minutter.

4) Efter afkøling til stuetemperatur, sættes der til opløsningen 10 g glycin ($NH_2.CH_2COOH$), og dens pH-værdi indstilles som i trin 1). Opløsningen opvarmes og holdes ved 85 $\pm$ 5°C under omrøring i 90 minutter.

5) Opløsningen afkøles til stuetemperatur, og der tilsættes 140 g natriumperchlorat ($NaClO_4.H_2O$), idet den opvarmes og omrøres til opløsning.

6) pH-værdien indstilles til 2,5 som i trin 1).

7) Destilleret eller deioniseret vand tilsættes til opløsningen, indtil der er opnået et volumen på 1 liter.

8) Der tilsættes 1 g natriumlaurylsulfat eller 0,1 g FC.98 (fugtemiddel fremstillet af 3M Corporation), og der omrøres, indtil det er opløst.

Hermed er opløsningen færdig til plettering.

Passende pletteringsbetingelser er som følger:

Badet kan fungere over et område af strømtætheder, pH-værdier og temperaturer. Egnede betingelser er en strømtæthed på 50-150 mA/cm^2, pH-værdi på 2,0-4,0, og temperatur på 25-60°C. Ved 105 mA/cm^2, pH--værdi 3,5 og 50°C vil 0,6 mikron chrom afsættes i løbet af 2 minutter (20-23%'s effektivitet).

Anodens strømtæthed bør holdes ved ca. 40 mA/cm^2. Anoderne kan være af platineret titanium eller carbon. Dampfjernelse anvendes, eftersom der forekommer en ringe elektrokemisk nedbrydning af thiocyanatanion ved katoden.

Patentkrav.

1. Vandig opløsning indeholdende et chrom(III)thiocyanatkompleks til elektroplettering af chrom eller en chromlegering, kendetegnet ved, at opløsningen er en ligevægtsindstillet opløsning omfattende chrom(III)thiocyanatkomplekset og en aminosyre, et formiat eller et acetat som et puffermateriale, hvor puffermaterialet danner en af kompleksets ligander.

2. Opløsning ifølge krav 1, kendetegnet ved, at aminosyren er glycin.

3. Opløsning ifølge krav 1 eller 2, kendetegnet ved, at komplekset er et sulfatthiocyanatkompleks eller et chlorthiocyanatkompleks.