

**EP 0 081 788 B1**



**Europäisches Patentamt**

(19)

**European Patent Office**

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 081 788  
B1**

**Office européen des brevets**

(12)

## **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift:  
**16.09.87**

(51) Int. Cl. 4: **C 25 D 3/50**

(21) Anmeldenummer: **82111270.3**

(22) Anmeldetag: **06.12.82**

(54) **Zusatzfreies, schnellabscheidendes galvanisches Palladiumbad.**

(30) Priorität: **09.12.81 DE 3148788**

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft Berlin und München, Wittelsbacherplatz 2, D-8000 München 2 (DE)**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**22.06.83 Patentblatt 83/25**

(72) Erfinder: **Vangaever, Frank, Dr., Park de Rode Poort 99, B-8200 Brugge (BE)**  
Erfinder: **Vanhumbeeck, Jacky, Dr., Abdijbekestraat 73, B-8200 Brugge (BE)**  
Erfinder: **Danneels, Laurent, Tafeldycken 28, B-8202 Varsenare (BE)**  
Erfinder: **Boone, Luc, Kortrijksestraat 171 Bus 3, B-8020 Oostkamp (BE)**  
Erfinder: **Demaegd, Luc, Luchterenkerk 54, B-9890 Drongen (BE)**

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**16.09.87 Patentblatt 87/38**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB LI NL**

(56) Entgegenhaltungen:  
**EP - A - 0 059 787**  
**EP - A - 0 076 523**  
**FR - A - 2 331 629**  
**FR - A - 2 403 399**  
**GB - A - 2 028 870**  
**GB - A - 2 041 000**  
**SU - A - 454 280**  
**US - A - 3 972 787**

**H.W. DETTNER: HANDBUCH DER GALVANOTECHNIK,  
Band 2, 1966, Seiten 20-22, CARL HANSER VERLAG,  
München, DE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines zusatzfreien, schnellabscheidenden galvanischen Bades zum Abscheiden von glänzenden und rissfreien Palladiumschichten und ein Verfahren zum galvanischen Abscheiden von glänzenden und rissfreien Palladiumschichten unter Verwendung eines derartigen Bades.

Grundsätzlich unterscheidet man zwischen alkalischen und sauren Palladiumbädern. Meist werden diesen Bädern Zusätze zur Glanzbildung beigegeben. Durch die Badzusammensetzung und diese Zusätze besteht die Gefahr, dass in der abgeschiedenen Palladiumschicht Fremdkomponenten, z.B. Schwefel, eingebaut werden, was Anlass zur Rissbildung und schlechter Korrosionsbeständigkeit geben kann.

Die im sauren Bereich arbeitenden Palladiumbäder sind meist gekennzeichnet durch geringe Stabilität des Palladiumkomplexes, eine niedrige Abscheiderate (1 bis 8 µm pro min) und hohe Konfektionierungskosten. Sie haben jedoch den Vorteil, dass sie eine 100%ige Stromausbeute erlauben und die Überzüge daher meistens rissfrei sind.

Die bekannten alkalischen Palladiumbäder sind auf der Basis von Ammoniakkomplexen oder Aminverbindungen aufgebaut. Bei diesen Bädern ist es meist sehr schwierig, den pH-Wert konstant zu halten. Ein weiterer Nachteil dieser Bäder ist, dass nur eine geringe Abscheiderate zwischen 0,25 bis 1 µm erzielbar ist.

Ausserdem neigen die Überzüge zu Rissbildung, entweder durch die Verwendung von Glanzbildern, welche zu Eigenspannungen führen, oder durch eine nicht 100%ige Stromausbeute, da der bei der Abscheidung entstehende Wasserstoff in die Schicht eingebaut wird; Wasserstoff wird bekanntlich durch das Palladium sehr stark absorbiert. Ausserdem verlangt das ständig verdampfende Ammoniak im Falle ammoniakalischer Bäder wegen der Geruchsbelastung umfangreiche Absaugvorrichtungen.

Durch die DE-A-26 57 925 ist ein ammoniakfreies, wässriges Bad bekanntgeworden, bei dem zum Ansetzen u.a. auch Palladiumchlorid ( $PdCl_2$ ) verwendet wird. Infolge sehr geringer Stromdichten (bis 1 A/dm<sup>2</sup>) ergeben sich aber nur sehr geringe Abscheideraten.

Ferner ist es beispielsweise durch die DE-A-29 39 920 bekannt, dass man zum Ansetzen des Bades Palladiumverbindungen wie  $PdCl_2$ ,  $Pd(OH)_2$ ,  $K_2 Pd(NO_2)_4$ ,  $Pd(NH_2SO_3)_2$ ,  $Pd(NH_3)_2Cl_2$  und  $Pd(NH_3)_2(NO_2)_2$  verwendet.

Aus der SU-A-454 280 ist ein galvanisches Bad zum Abscheiden von Palladium/Platin-Legierungen bekannt, das in wässriger Lösung  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ,  $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $(NH_4)_2 HPO_4$  und  $Na_2 HPO_4 \cdot 12H_2O$  enthält. Ein Vergleich eines derartigen Legierungsbadens mit reinen Palladiumbädern ist jedoch nicht möglich, da die Mitabscheidung anderer Metalle grundsätzlich anderen Bedingungen genügt und auch im Hinblick auf den

Glanz und die Rissfreiheit zu anderen Ergebnissen führt.

Aus einer älteren, nicht veröffentlichten europäischen Patentanmeldung entsprechend der EP-A-0 076 523 geht ein schnellabscheidendes galvanisches Palladiumbad zum Abscheiden von glänzenden, rissfreien Palladiumschichten hervor, welches eine ammoniakalische Lösung eines Palladiumtetraaminokomplexions und einem Phosphatanion oder Carbonatanion enthält. Dieses Bad soll frei von quaternierten Pyridinium-Glanzzusätzen sein. Beim Ansatz des Bades wird die Zugabe von Palladium in Form von Palladiumtetraaminchlorid bevorzugt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Palladiumbad zum Abscheiden von glänzenden, rissfreien Palladiumschichten zu schaffen, das nur geringe Konfektionierungskosten erfordert und hohe Abscheideraten von mindestens 10 bis 25 µm/min erlaubt bei 100%iger Stromausbeute. Ferner soll auf jeglichen Glanzzusatz verzichtet werden können und eine hohe Badstabilität gewährleistet sein. Zur Erzielung einer dauerhaften Korrosionsbeständigkeit soll die abgeschiedene Schicht keinen Schwefel enthalten.

Diese Aufgabe wird bei einem Verfahren zur Herstellung eines gattungsgemässen Bades dadurch gelöst, dass in bis auf 90°C aufgeheiztes, destilliertes Wasser nacheinander Phosphorsäure, Ammoniak bis zur Neutralisation der Phosphorsäure und Palladium in Form von Palladiumchlorid zugegeben werden, dann der Gebrauchs-pH-Wert mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt und das Bad bis zum Endvolumen mit destilliertem Wasser ergänzt wird.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn zu 600 ml bis auf 90°C aufgeheizten destillierten Wasser 10 bis 100 ml Phosphorsäure einer Dichte von 1,71, 25%ige Ammoniaklösung bis zur Neutralisation der Phosphorsäure und 5 bis 40 g Palladium in Form von Palladiumchlorid zugegeben werden, dann der Gebrauchs-pH-Wert mittels Ammoniak oder Phosphorsäure auf 6,5 bis 8,5 eingestellt wird und das Bad auf 1 Liter mit destilliertem Wasser ergänzt wird.

Das erfindungsgemäss Palladiumbad ist auch deshalb besonders vorteilhaft, weil es auf der Basis von Palladiumchlorid angesetzt ist, einem der billigsten Palladiumsalze.

Das Verfahren zum galvanischen Abscheiden von glänzenden, rissfreien Palladiumschichten unter Verwendung eines solchen Bades ist dadurch gekennzeichnet, dass bei Badtemperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, mit Stromdichten im Bereich von 40 bis 180 A/dm<sup>2</sup> und mit einer Elektrolytbewegung gearbeitet wird, welche durch eine rotierende Scheibenelektrode mit einem Aussendurchmesser von 10 mm und einem Scheibendurchmesser von 2 mm bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3600 bis 10 000 UpM definiert ist.

Bei einer im Durchlaufverfahren arbeitenden Sprühzellenanordnung wird vorteilhaft mit einer Elektrolytbewegung gearbeitet, die entsteht, wenn durch jede Düse mit einem Düsendurchmesser

von 2 mm eine Elektrolytmenge von 1 bis 15 ml/sec fliesst. Eine für diese Zwecke brauchbare Sprühzellenanordnung ist beispielsweise in der älteren Patentanmeldung entsprechend der DE-A-31 08 358 beschrieben.

Es hat sich gezeigt, dass auf diese Weise eine vorzügliche Qualität der Schichten entsteht. Sogar bei einer Vergrösserung bis 15 000 konnten keine Risse nachgewiesen werden. Bei einem bevorzugten pH-Wert von 7,3 ist der Gehalt an freiem Ammoniak so gering, dass keine Geruchsbelastung und keine Korrosion des behandelten Gutes sowie der Anlage zu befürchten ist. Ausserdem ist die pH-Stabilität besser als bei den anderen bekannten alkalischen Bädern. Im erfindungsgemässen Bad neigt das Palladium nicht zur Selbstreduktion, so dass eine hohe Stabilität des Bades gegeben ist.

Das erfindungsgemäss Palladiumbad wird mit Vorteil in kontinuierlich arbeitenden Galvanisieranlagen eingesetzt, ggf. auch für die partielle Beschichtung von Bauteilen, wie z.B. Steckverbindern oder dgl., die miteinander zu einem Band verbunden sind. Vorzugsweise wird die erhöhte Elektrolytbewegung durch Spritzen des Elektrolyten auf das Werkstück mit Hilfe von Düsen erzielt. Hierbei bilden die Düsen die Anode, während das Band kathodisch kontaktiert ist. Vorzugsweise sind bei einer im Durchlaufverfahren arbeitenden Sprühzellenanordnung die freien Enden der mit Elektrolyt besprühten Teile durch eine Anordnung einer Rinne oder dgl. ständig mit Elektrolyt benetzt. Durch die ständige Benetzung der unteren Enden der zu beschichtenden Teile wird eine Verarmung des Elektrolyten an Ionen verhindert, was somit zum Verbrennen bzw. Abscheiden von nichtglänzenden Schichten führen würde. Anstelle einer Rinne genügt meist auch die Anordnung einer Schiene unter dem Bad, derart, dass sich ein geringer Elektrolytstau auf der Schiene bildet, in dem die Enden der zum Band vereinigten Teile eintauchen.

Durch sinnvolles Abstimmen von Anoden-Kathoden-Abstand, Elektrolytbewegung und Stromdichte können glänzende, porenfreie Schichten leicht erzielt werden. Auch die Badführung ist relativ einfach, weil lediglich der pH-Wert und der Palladiumgehalt kontrolliert und geregelt zu werden brauchen.

Um die Erfindung weiter zu veranschaulichen, werden nachstehend einige spezielle Beispiele beschrieben. Die angegebenen Mengen der einzelnen Bestandteile beziehen sich jeweils auf einen Liter wässrige Lösung; die einzelnen Bestandteile sind: Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) d = 1,71, Ammoniak ( $NH_4OH$ ) 25%, Palladiumchlorid ( $PdCl_2$ ) 99,9% und destilliertes Wasser.

Zur Definition der Elektrolytbewegung wurde entweder eine rotierende Scheibenelektrode mit einem Durchmesser von 10 mm und einem Scheibendurchmesser von 2 mm oder eine Sprühzellenanordnung mit einem Düsendurchmesser von 2 mm verwendet. Eine solche ist beispielsweise in der älteren Patentanmeldung entsprechend der DE-A-31 08 358 beschrieben. Bei allen Beispielen

beträgt die Stromausbeute 100% und werden glänzende bis seidenmattglänzende, rissfreie Schichten erzielt.

5 Beispiel 1:

600 ml destilliertes Wasser werden auf 60 bis 65°C erhitzt und nacheinander zugegeben:

10 20 ml Phosphorsäure, 220 ml Ammoniak und 30 g Palladium als Palladiumchlorid, wobei der pH-Wert auf 7,3 mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt wird, und das Bad mit destilliertem Wasser auf ein Liter ergänzt wird.

15 Das Bad ergibt bei einer Temperatur von 60°C und einer Stromdichte von 75 A/dm<sup>2</sup> glänzende und rissfreie Schichten, wenn die rotierende Scheibenelektrode mit 5000 upM betrieben wird.

Beispiel 2:

20 600 ml destilliertes Wasser werden auf 60 bis 65°C erhitzt und nacheinander zugegeben:

25 20 ml Phosphorsäure, 220 ml Ammoniak und 30 g Palladium als Palladiumchlorid, wobei der pH-Wert auf 7,3 mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt wird, und das Bad mit destilliertem Wasser auf ein Liter ergänzt wird.

30 Das Bad ergibt bei einer Temperatur von 65°C und einer Elektrolytbewegung über Spritzdüsen bei einer Stromdichte von 140 A/dm<sup>2</sup> und bei einer Elektrolytmenge von 2,8 ml/sec je Düse glänzende und rissfreie Schichten.

Beispiel 3:

35 600 ml destilliertes Wasser werden auf 60 bis 65°C erhitzt und nacheinander zugegeben:

40 20 ml Phosphorsäure, 220 ml Ammoniak und 30 g Palladium als Palladiumchlorid, wobei der pH-Wert auf 7,3 mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt wird und das Bad mit destilliertem Wasser auf ein Liter ergänzt wird.

45 Das Bad ergibt bei einer Temperatur von 60°C und einer Stromdichte von 60 A/dm<sup>2</sup> und einer Elektrolytbewegung über Spritzdüsen bei einer Elektrolytmenge von 1,7 ml/sec und je Düse glänzende und rissfreie Palladiumschichten.

Beispiel 4:

50 600 ml destilliertes Wasser werden auf 60 bis 65°C erhitzt und nacheinander zugegeben:

55 20 ml Phosphorsäure, 220 ml Ammoniak und 10 g Palladium als Palladiumchlorid, wobei der pH-Wert auf 7,8 mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt wird, und das Bad mit destilliertem Wasser auf ein Liter ergänzt wird.

60 Bei einer Temperatur von 70°C und einer Stromdichte von 40 A/dm<sup>2</sup> ergeben sich seidenmatten bis matte, rissfreie Schichten, wenn die rotierende Scheibenelektrode mit 10 000 UpM betrieben wird.

Beispiel 5:

65 600 ml destilliertes Wasser werden auf 60 bis 65°C erhitzt und nacheinander zugegeben:

20 ml Phosphorsäure, 150 ml Ammoniak und 10 g Palladium als Palladiumchlorid, wobei der pH-Wert auf 7,3 mittels Ammoniak und Phosphor-

säure eingestellt wird, und das Bad mit destilliertem Wasser auf ein Liter ergänzt wird.

Bei einer Temperatur von 65°C und einer Stromdichte von 10 A/dm<sup>2</sup> ergeben sich glänzende und rissfreie Palladiumschichten, wenn die rotierende Scheibenelektrode mit 4000 UpM betrieben wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines zusatzfreien, schnellabscheidenden galvanischen Bades zum Abscheiden von glänzenden und rissfreien Palladiumschichten, dadurch gekennzeichnet, dass in bis auf 90°C aufgeheiztes, destilliertes Wasser nacheinander Phosphorsäure, Ammoniak bis zur Neutralisation der Phosphorsäure und Palladium in Form von Palladiumchlorid zugegeben werden, dann der Gebrauchs-pH-Wert mittels Ammoniak oder Phosphorsäure eingestellt und das Bad bis zum Endvolumen mit destilliertem Wasser ergänzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zu 600 ml bis auf 90°C aufgeheiztem destillierten Wasser 10 bis 100 ml Phosphorsäure einer Dichte von 1,71, 25%ige Ammoniaklösung bis zur Neutralisation der Phosphorsäure und 5 bis 40 g Palladium in Form von Palladiumchlorid zugegeben werden, dann der Gebrauchs-pH-Wert mittels Ammoniak oder Phosphorsäure auf 6,5 bis 8,5 eingestellt wird und das Bad auf 1 Liter mit destilliertem Wasser ergänzt wird.

3. Verfahren zum galvanischen Abscheiden von glänzenden und rissfreien Palladiumschichten unter Verwendung eines Bades nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Badtemperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, mit Stromdichten im Bereich von 40 bis 180 A/dm<sup>2</sup> und mit einer Elektrolytbewegung gearbeitet wird, welche durch eine rotierende Scheibenelektrode mit einem Aussendurchmesser von 10 mm und einem Scheibendurchmesser von 2 mm bei einer Umdrehungsgeschwindigkeit von 3600 bis 10 000 UpM definiert ist.

4. Verfahren zum galvanischen Abscheiden von glänzenden und rissfreien Palladiumschichten unter Verwendung eines Bades nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Badtemperaturen im Bereich von 20 bis 80°C, mit Stromdichten im Bereich von 40 bis 180 A/dm<sup>2</sup> und mit einer Elektrolytbewegung gearbeitet wird, die bei einer im Durchlaufverfahren arbeitenden Sprühzellenanordnung entsteht, wenn durch jede Düse mit einem Düsendurchmesser von 2 mm eine Elektrolytmenge von 1 bis 15 ml/sec fließt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei einer im Durchlaufverfahren arbeitenden Sprühzellenanordnung die freien Enden der mit Elektrolyt besprühten Teile durch eine Anordnung einer Rinne oder dgl. ständig mit Elektrolyt benetzt sind.

#### Claims

1. A method for the manufacture of an additive-free, rapid-depositing electrolytic bath for the de-

position of lustrous and crack-free palladium layers, characterised in that to distilled water heated to a temperature of up to 90 °C are added consecutively phosphoric acid, ammonia in an amount up to the neutralisation of the phosphoric acid and palladium in the form of palladium chloride, the pH value is then adjusted for use by means of ammonia or phosphoric acid and the bath is made up to a final volume with distilled water.

2. A method according to Claim 1, characterised in that 10 to 100 ml phosphoric acid having a density of 1.71, a 25% solution of ammonia up to the amount required to neutralise the phosphoric acid and 5 to 40 g palladium in the form of palladium chloride, are added to 600 ml distilled water heated to 90 °C, the pH value for use is then adjusted to between 6.5 and 8.5 by means of ammonia or phosphoric acid and the bath is made up to 1 litre with distilled water.

3. A method for the electrodeposition of lustrous and crack-free layers of palladium by the use of a bath according to Claim 1 or Claim 2, characterised in that the bath is operated at bath temperatures in the range of 20 to 80 °C, with current densities in the range of 40 to 180 A/dm<sup>2</sup> and with movement of the electrolyte, the electrolyte movement being determined by a rotating disc electrode with an external diameter of 10 mm and a disc diameter of 2 mm at a speed of rotation of 3600 to 10 000 rpm.

4. A method for the electrodeposition of lustrous and crack-free layers of palladium by the use of a bath according to Claim 1 or Claim 2, characterised in that the bath is operated at bath temperatures of 20 to 80 °C, with current densities in the range of 40 to 180 A/dm<sup>2</sup> and with movement of the electrolyte, the electrolyte movement being provided by an arrangement of spray cells operating continuously, an electrolyte volume of 1 to 15 ml per second flowing through each nozzle with a nozzle diameter of 2 mm.

5. A method according to Claim 4, characterised in that with a spray arrangement operating continuously, the free ends of the parts being sprayed with electrolyte are continuously wetted with electrolyte by the positioning of a channel or the like.

#### Revendications

1. Procédé de préparation d'un bain de dépôt électrolytique rapide, exempt d'additifs, pour déposer des couches de palladium brillantes et sans fissures, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter, à de l'eau distillée portée à 90 °C, successivement de l'acide phosphorique, de l'ammoniaque jusqu'à neutralisation de l'acide phosphorique et du palladium sous forme de chlorure de palladium, puis à régler la valeur du pH d'utilisation au moyen d'ammoniaque ou d'acide phosphorique et, ensuite, à compléter le bain au volume définitif par de l'eau distillée.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter à 600 ml d'eau distillée portée à 90 °C, de 10 à 100 ml d'acide phosphorique d'une densité de 1,71, une solution

d'ammoniaque à 25% jusqu'à la neutralisation de l'acide phosphorique, et de 5 à 40 g de palladium sous forme de chlorure de palladium, puis à régler la valeur du pH d'utilisation entre 6,5 et 8,5 au moyen d'ammoniaque ou d'acide phosphorique, et à compléter le bain à 1 litre par de l'eau distillée.

3. Procédé de dépôt électrolytique de couches de palladium brillantes et sans fissures, en utilisant un bain suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à travailler à des températures du bain comprises entre 20 et 80 °C, avec des densités de courant comprises entre 40 et 180 A/dm<sup>2</sup>, et avec un déplacement de l'électrolyte défini par une électrode tournante en forme de disque ayant un diamètre extérieur de 10 mm et un diamètre du disque de 2 mm, avec une vitesse de rotation de 3600 à 10 000 tours/minute.

4. Procédé de dépôt par électrolyse de couches de palladium brillantes et sans fissures, en utilisant un bain suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il consiste à travailler à des températures du bain comprises entre 20 et 80 °C, avec des densités de courant comprises entre 40 et 180 A/dm<sup>2</sup>, et avec un mouvement du bain qui est créé par un dispositif à cellules de projection fonctionnant en continu, une quantité d'électrolyte de 1 à 15 ml à la seconde s'écoulant par chaque buse d'un diamètre de 2 mm.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'il consiste, dans un dispositif à cellules de projection fonctionnant suivant un procédé en continu, à mouiller les extrémités libres des pièces recevant la projection d'électrolyte en prévoyant un canal ou un dispositif analogue.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65