



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

214 630

Int.Cl.³ 3(51) C 23 C 3/02

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 23 C/ 2492 365

(22) 28.03.83

(44) 17.10.84

(71) siehe (72)

(72) GERBER, KARL, DIPL.-CHEM.; GRUND, HEINRICH, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
HAUBOLD, KLAUS, DIPL.-ING.; KEHLING, ERICH, DD;
SCHREITER, SIEGFRIED, DD;

(54) **VORBEHANDLUNGSVERFAHREN FÜR DIE AUTOKATALYTISCHE SILBERABSCHIEDUNG**

(57) Vorbehandlungsverfahren für die autokatalytische Silberabscheidung aus einer wäßrigen Lösung auf Unedelmetallen, vorzugsweise auf Kupfer oder Kupferlegierungen, die erforderlichenfalls autokatalytisch mit einer Nickel- oder Nickellegierungsschicht versehen werden. Ziel der Erfindung ist das Vermeiden von Silberverlusten bei gleichbleibend hoher Schichtqualität, ohne Minderung der Gebrauchswerteigenschaften, bei Beschichtung von Massenteilen Produktivitätssteigerung. Aufgabe ist die Erzeugung gleichmäßig dicker haftfester Silberschichten und Verhinderung der Verunreinigung der Versilberungslösung durch Inlösunggehen des Substratwerkstoffes. Erfindungsgemäß wird im Vorbehandlungsverfahren das Werkstück mittels alkalischer Lösung katodisch mit aktivem Wasserstoff beladen und vor dem Versilbern in entionisiertem Wasser gespült. Als Vorbehandlungslösung wird Kaliumcarbonat mit Tensid oder Natriumhydroxid verwendet. Anwendungsgebiete sind Elektronik, Mikroelektronik, Schaltungstechnik und Schmuckindustrie.

Titel der Erfindung

Vorbehandlungsverfahren für die autokatalytische Silberabscheidung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Vorbehandlungsverfahren für die autokatalytische Silberabscheidung aus einer wäßrigen Lösung auf Unedelmetallen, vorzugsweise auf Kupfer oder Kupferlegierungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekannt sind Verfahren zur Versilberung von metallischen als auch nichtmetallischen Werkstoffen auf stromlosem Wege. Diese Verfahren haben den Nachteil, daß die verwendeten Lösungen keinen handhabbaren autokatalytischen Prozeß darstellen, also nicht steuerbar sind, oder mit Ammoniak arbeiten, wodurch sich explosive Silbersalze bilden können. Ein weiterer Nachteil der bekannten Verfahren liegt darin, daß die Eigenschaften der hiermit abgeschiedenen Silberschichten unbefriedigend sind.

Weiterhin ist ein ammoniakfreies alkalisch-cyanidisches Bad bekannt geworden, das Schwefel- und/oder Selenverbindungen enthält (DD-AP 91 397).

28. MRZ 1933 * 1178872

Dieses Bad hat den Nachteil, daß es zu stabil ist und keine Silberabscheidung erfolgt oder die Abscheidungsrate für eine praktische Anwendung völlig unzureichend ist.

Nach einem weiteren bekannten Verfahren (DE-AS 25 03 317 Klasse C 25 D 5/40) wird das Werkstück in einem Gemisch aus konzentrierten Säuren vorbehandelt, wobei dieses Säuregemisch auch Edelmetalle enthalten kann. Durch diese Behandlung werden von Nickeloberflächen oxidische Schichten abgelöst und dadurch eine Aktivierung für die nachfolgende galvanische oder chemische Vernickelung erreicht.

Dieses Verfahren weist jedoch auch Nachteile auf. So ist es nur für kompakte Nickelwerkstücke anwendbar, da dünne Nickelschichten durch das aggressive Säuregemisch angegriffen und teilweise abgetragen werden.

Durch vorhandene Poren in der dünnen Nickelschicht wird sogar das Grundmaterial angegriffen.

Bei Verwendung von edelmetallhaltigen Säuregemischen hat es als weiteren Nachteil, daß durch die bestehenden Potentialdifferenzen nicht- oder schlechthaftende schwammige Edelmetallschichten entstehen, die für eine nachfolgende weitere Beschichtung einen schlechten Haftgrund bilden.

Überhaupt ist festzustellen, daß bei allen bekannten Verfahren bei Beschichtung von unedlen Grundwerkstoffen, wie beispielsweise Kupfer oder Kupferlegierungen durch Potentialunterschiede Zementationerscheinungen auftreten, die zu schlecht haftenden Zwischenschichten führen und somit nachfolgend die Ausbildung festhaftender Silberschichten verhindern. Außerdem gehen insbesondere von kupferhaltigen Grundmaterial so große Mengen in Lösung, daß hierdurch die Versilberungslösung nach kurzer Zeit unbrauchbar wird.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung zielt auf die autokatalytische Erzeugung von Silberschichten gleichbleibend hoher Qualität unter Vermeidung von Silberverlusten ohne Minderung der Gebrauchswert-

eigenschaften, wobei insbesondere bei der Beschichtung von Massenteilen eine hohe Produktivitätssteigerung auftritt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Durch die Behandlung des Basiswerkstoffes bzw. des mit einer Zwischenschicht versehenen Basiswerkstoffes mit Säuren wird die zu veredelnde Oberfläche so stark angegriffen, daß die darauf abgeschiedene Silberschicht nicht gleichmäßig und porrenfrei und deshalb auch nicht haftfest sein kann. Potentialunterschiede von Silber auf Unedelmetallen führen zu Zementation und einem verminderten Haftvermögen abgeschiedener Schichten.

Die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Die Aufgabe der Erfindung bei der ein Vorbehandlungsverfahren für die autokatalytische Silberabscheidung aus einer wäßrigen Lösung auf Unedelmetallen, vorzugsweise auf Kupfer oder Kupferlegierungen entwickelt werden soll, besteht in der Erzeugung allseitig gleichmäßig dicker haftfester Silberschichten und im Verhindern der Verunreinigung der Versilberungslösung durch Inlösungsgehen von Teilen des Substratwerkstoffes.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht darin, daß die Unterlage, die aus Unedelmetall, vorzugsweise aus Kupfer oder einer Kupferlegierung besteht, in bekannter Weise gespült, in einer alkalischen Lösung katodisch mit aktivem Wasserstoff beladen, danach in entionisiertem Wasser gespült und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert wird.

Zur Vermeidung der späteren Diffusion bzw. Migration des Silbers in die Unterlage aus Kupfer oder einer Kupferlegierung wird diese vor dem katodischen Beladen mit aktivem Wasserstoff autokatalytisch mit einer Nickel- oder Nickellegierungsschicht versehen.

Zwei unterschiedliche Vorbehandlungsverfahren sind anwendbar:

Die Kupfer- oder Kupferlegierungsunterlage oder die Nickel- oder Nickellegierungsschicht wird gespült, danach 10 Sekunden in einer etwa 5 %igen Kaliumcarbonatlösung, die etwa 1×10^{-2} % Tensid enthält, katodisch mit einer Stromdichte kleiner 1 A cm^{-2} behandelt und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert.

Die Kupfer- oder Kupferlegierungsunterlage oder die Nickel- oder Nickellegierungsschicht wird gespült, danach in einer etwa 3 %igen Natriumhydroxidlösung etwa 5 Sekunden katodisch behandelt und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend anhand zweier Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1:

Ein unter Einwirkung von Ultraschall in organischer und danach in wäßriger alkalischer Lösung gereinigtes und anschließend gebeiztes Werkstück aus Kupfer wurde nach einem bekannten Verfahren autokatalytisch mit einer dünnen Nickelschicht versehen und anschließend gespült.

Zur Vorbehandlung für das autokatalytische Versilbern ist es notwendig, die entstandene Nickelschicht mit aktivem Wasserstoff zu beladen. Dazu wird das vernickelte Werkstück etwa 10 Sekunden mit einer etwa 5 %igen Kaliumcarbonatlösung, die etwa 1×10^{-2} % Tensid enthält, katodisch mit einer Stromdichte kleiner 1 A cm^{-2} behandelt.

Nach dem Spülen in entionisiertem Wasser wurde bei einer Temperatur von 60°C in einer autokatalytischen Versilberungslösung folgender Zusammensetzung versilbert:

Kaliumsilbercyanid	2 g/l
Kaliumcyanid	1 g/l
Kaliumhydroxid	1 g/l
Dimethylaminboran	1 g/l

Innerhalb 60 Minuten wurden 5,2 mg Silber pro cm^2 haftfest und glatt abgeschieden.

Wird das vernickelte Werkstück vor dem autokatalytischen Versilbern nicht erfindungsgemäß vorbehandelt, so scheiden sich aus der gleichen Versilberungslösung nur maximal 1,1 mg pro cm^2 ab.

Beispiel 2:

Das wie im Beispiel 1 behandelte Werkstück aus CuSn6 wurde in einer etwa 3 %igen Natriumhydroxidlösung etwa 5 Sekunden mit einer Stromdichte von etwa 1 A cm^{-2} katodisch vorbehandelt, mit entionisiertem Wasser gespült und wie im Beispiel 1 versilbert.

Innerhalb 60 Minuten wurden 5,1 mg Silber pro cm^2 abgeschieden.

Erfindungsanspruch

1. Vorbehandlungsverfahren für die autokatalytische Silberabscheidung aus einer wäßrigen Lösung auf Unedelmetallen, vorzugsweise Kupfer oder Kupferlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus Unedelmetall, vorzugsweise aus Kupfer oder einer Kupferlegierung bestehend, in bekannter Weise gespült, in einer alkalischen Lösung katodisch mit aktivem Wasserstoff beladen, danach in entionisiertem Wasser gespült und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert wird.
2. Vorbehandlungsverfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage aus Kupfer oder einer Kupferlegierung vor dem katodischen Beladen mit aktivem Wasserstoff autokatalytisch mit einer Nickel- oder Nickellegierungsschicht versehen wird.
3. Vorbehandlungsverfahren nach Punkt 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfer- oder Kupferlegierungsunterlage oder die Nickel- oder Nickellegierungsschicht gespült, danach etwa 10 Sekunden in einer etwa 5 %igen Kaliumcarbonatlösung, die etwa 1×10^{-2} % Tensid enthält, katodisch mit einer Stromdichte kleiner 1 Acm^{-2} behandelt und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert wird.
4. Vorbehandlungsverfahren nach Punkt 1 oder 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Kupfer- oder Kupferlegierungsunterlage oder die Nickel- oder Nickellegierungsschicht gespült, danach in einer etwa 3 %igen Natriumhydroxidlösung etwa 5 Sekunden mit einer Stromdichte von etwa 1 Acm^{-2} katodisch behandelt und anschließend in bekannter Weise autokatalytisch versilbert wird.