



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105473768 B

(45)授权公告日 2017.12.12

(21)申请号 201480044126.7

(22)申请日 2014.07.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105473768 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据
102013215476.3 2013.08.06 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.02.04

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2014/065958 2014.07.24

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/018654 EN 2015.02.12

(73)专利权人 优美科电镀技术有限公司
地址 德国格蒙德

(72)发明人 B·维姆勒 U·曼兹 S·伯格

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 汪宇伟

(51)Int.Cl.
C25D 3/64(2006.01)

审查员 危灿

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

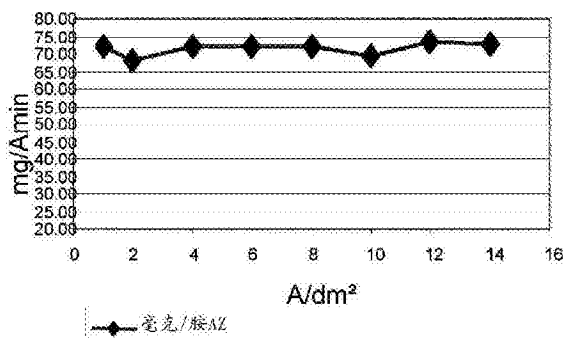
(54)发明名称

用于电解沉积银-钯合金的电解质和银-钯合金的沉积方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于电解沉积富银的银-钯合金的电解质和方法,所述富银的银-钯合金在较小程度上还包含硒和/或碲。本发明的电解质允许在宽电流密度范围内将此类合金均匀沉积在导电表面上。

沉积速率对电流密度



1. 一种用于对主要包含银的银-钯合金进行电解沉积的不含氰化物的酸性含水电解质,所述电解质包含呈溶解形式的下列成分:

1) 银浓度为0.01-2.5mol/L的银化合物;

2) 钯浓度为0.002mol/L至0.75mol/L的钯化合物;

3) 碲和/或硒浓度为0.075mol/L至80mmol/L的碲化合物或硒化合物;

4) 浓度为0.2mol/L至2mol/L的尿素和/或浓度为0.2mol/L至40mmol/L的选自下列的一种或多种氨基酸:

丙氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸、亮氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、苯基甘氨酸、脯氨酸、丝氨酸、酪氨酸和缬氨酸;和

5) 浓度为0.25mol/L至4.75mol/L的磺酸,其中所述电解质的 $\text{pH}<2$ 。

2. 如权利要求1所述的电解质,

其特征在于

使用选自甘氨酸、丙氨酸和缬氨酸的一种或多种氨基酸。

3. 如权利要求1或2所述的电解质,

其特征在于

所述碲和/或硒以化合物的形式使用,所述碲和/或硒在所述化合物中具有氧化态+4、+

6。

4. 一种用于由前述权利要求中任一项的电解质进行主要包含银的银-钯涂层的电解沉积的方法,

其特征在于

将导电基材浸没到所述电解质中并且在与所述电解质接触的阳极与作为阴极的所述基材之间建立电流。

5. 如权利要求4所述的方法,

其特征在于

所述电解质的温度为 45°C 至 60°C 。

6. 如权利要求4或5所述的方法,

其特征在于

所述电解期间的所述电流介于 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ 至 $100\text{A}/\text{dm}^2$ 之间。

7. 如权利要求4或5所述的方法,

其特征在于

将所述电解期间的 pH 不断地调节至 <1 的值。

用于电解沉积银-钯合金的电解质和银-钯合金的沉积方法

[0001] 说明书

[0002] 本发明涉及用于电解沉积富银的银-钯合金的电解质和方法,所述富银的银-钯合金在较小程度上还包含硒或碲。根据本发明的电解质允许在宽电流密度范围内将相应合金均匀沉积在导电表面上。

[0003] 电触点现今安装在几乎所有电气器件中。电触点在汽车工业或航空航天行业中的应用范围从简单的插头连接器到通信领域的安全相关的高性能开关触点。这些触点的表面需要显示出高电导率、长期稳定的低接触电阻以及高耐腐蚀性和耐磨性,并且具有极低插拔力。在电气工程中,常常用由金-钴、金-镍或金-铁组成的硬质金合金涂层来涂覆插头触点。这些涂层具有良好的耐磨性、良好的可焊性、同样长期稳定的低接触电阻以及高耐腐蚀性。由于金的价格不断上升,人们在寻求价格有利的替代物。

[0004] 具有富银的银合金(硬质银)的涂层作为具有硬质金的涂层的替代物已被证实是有利的。由于高电导率和高抗氧化性,银和银合金属于电气工程中最重要触点材料。根据被合金化的金属,这些银合金涂层的涂层性质与例如迄今采用的硬质金涂层或涂层组合(例如具有薄金(gold flash)的钯-镍)的涂层性质类似。另外一个因素是银的价格与其他贵金属尤其是硬质金合金相比相对较低。

[0005] 使用银的一个限制是银相对于硬质金而言较低的耐腐蚀性,例如在含硫和含氯的气氛中。除了对表面造成的可见改变外,硫化银失泽层通常不导致高风险,因为硫化银为有半导体特性的、柔软的并且通常易于被触点压力充足的擦拭性插入工序所移除。相比之下,氯化银失泽层是不导电的、硬质的,并且不易移除。因此,失泽层中如有相当一部分氯化银,则会导致接触特性方面的问题(参考文献:Marjorie Myers:Overview of the Use of Silver in Connector Applications;Interconnect&Process Technology,Tyco Electronics Harrisburg, Feb.2009 (Marjorie Myers:银在连接器应用中的用途综述;《互连和加工技术》,哈里斯堡泰科电子公司,2009年2月))。

[0006] 为了提高耐腐蚀性,可将其他金属合金化到银中。在这个情况中,一种适合作为银的合金化搭配物的金属为钯。银-钯合金是抗硫的,例如,在钯比率适当高的情况下(DE 2914880 A1)。

[0007] 钯-银合金已在相当长时间里被成功地作为钎合金用作触点材料。在继电器开关触点中,优选地将60/40钯-银合金用作嵌体。这些基于贵金属的电触点材料涂层现今也优选地通过电化学法来生产。尽管已充分研究了由通常碱性的电解质进行钯-银合金涂层的电化学沉积,但迄今还未证实有可能开发出任何具有实际功能性的电解质,这部分地是由于沉积的钯-银合金涂层在质量和组成方面不符合要求。迄今为止,在文献和专利中描述的酸性电解质混合物主要是基于硫氰酸盐电解质、磷酸盐电解质、硫酸盐电解质、氨基磺酸盐电解质或硝酸盐电解质。然而,对于所有电解质而言目前仍常见的是电解质体系潜在地缺乏稳定性(Edelmetallschichten[Precious metal coats],H.Kaiser,2002,p.52,Eugen G.leuze Verlag (Edelmetallschichten[贵金属涂层],H.Kaiser,2002年,第52页,Eugen G.leuze Verlag))。

[0008] US 4673472 A公开了从基于氨基磺酸的浴电解沉积包含10至20%银作为成分的富钯合金。所述浴的pH为大约2.5。在存在氨基酸的情况下,在0至20A/dm²的电流密度范围内获得淡色光亮沉积物。将其他含硫添加剂用于这些电解质中,作为附加的光亮剂并用于进行稳定。

[0009] 根据US 4465563 A,银-钯合金可从包含有机磺酸作为成分的酸性水溶液中电解沉积。所得合金于是一般为富钯的。

[0010] 在一份研究所报告(施瓦本格明德贵金属和金属化学研究所(Forschungsinstitut für Edelmetalle&Metallchemie aus Schwäbisch Gmünd))中,据称由磺酸电解质电解沉积银-钯合金的可采用电流密度范围可通过添加碲化合物和/或硒化合物得以扩展(项目编号: AiF 14160 N)。

[0011] 尽管在银-钯合金的电解沉积领域存在许多电解质,但仍一直需要提供在实际应用中比现有技术的电解质更优异的电解质。对于工业应用而言,此类电解质应具有足够高的稳定性并且应允许在最宽的可能电流密度范围内沉积稳定的合金组合物。电解质还应保持完整的功能性(即使在高电流密度暴露后),并且这些电解质所产生的沉积物应为均匀的并且对于沉积物在触点材料中的用途而言是有利的。

[0012] 对于最接近的现有技术的技术人员显而易见的这些和其他目标通过根据本权利要求1所述的电解质而得以实现。在权利要求1的从属权利要求中寻求对其他优选实施例的保护。权利要求5涉及一种用于沉积银-钯合金的优选方法,其中采用本发明的电解质。权利要求6和7涉及此方法的优选实施例。

[0013] 通过使用不含氰化物的酸性含水电解质来电解沉积主要包含银的银-钯合金非常有利且意外地实现了所述目标,所述电解质包含呈溶解形式的下列成分:

[0014] 1) 银浓度为0.01至2.5mol/L的银化合物;

[0015] 2) 钯浓度为0.002至0.75mol/L的钯化合物;

[0016] 3) 碲/硒浓度为0.075至80mmol/L的碲化合物或硒化合物;

[0017] 4) 浓度为0.2至2mol/L的尿素和/或浓度为0.2至40mmol/L的选自下列的一种或多种氨基酸:

[0018] 丙氨酸、天冬氨酸、半胱氨酸、谷氨酰胺、谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸、亮氨酸、甲硫氨酸、苯丙氨酸、苯基甘氨酸、脯氨酸、丝氨酸、酪氨酸和缬氨酸;和

[0019] 5) 浓度为0.25至4.75mol/L的磺酸。

[0020] 采用本发明的电解质,可在宽电流密度范围内获得具有均一组成的均匀沉积物,所述均匀沉积物具有优异的适用性并从而用于替代触点材料中的硬质金合金。本发明的电解质显示出较高的稳定性,使得该电解质在工业应用中显得特别有利(图1和2)。采用本发明的基于磺酸的电解质,可甚至在框涂覆线和高速涂覆线中有利地制备高质量电触点材料。所述电解质优选地仅包含上文指定的成分。

[0021] 沉积的银-钯-碲或银-钯-硒合金的组成中具有约50至99重量%的银(其余为钯和碲/硒)。根据本发明,在上文指定的界限内调节电解质中用于沉积的金属的浓度,使得产生富银合金。应注意除了待沉积的金属的浓度之外,沉积合金中的银浓度也受所采用的电流密度、所用磺酸的比率以及所添加的碲化合物和/或硒化合物的量的影响。技术人员知道所述参数必须如何设置以获得所需的目标合金,或能够通过常规实验来确定这一点。该目的

优选地是针对其中银的浓度为70至99重量%，更优选地为75至97重量%，非常优选地为85至95重量%的合金。与现有技术的教导相比，已发现即使是含有低于30重量%的钯的本发明的合金也具有适当的耐腐蚀性。如所述，该合金的其他成分为钯和碲或硒。后者在合金中通常以低于10%，优选地低于5%，非常优选地低于4重量%的浓度存在。钯于是构成沉积金属的其余部分。一种特别优选的组合物具有约90重量%的银、7-8重量%的钯和3至2重量%的碲和/或硒。

[0022] 本发明的电解质包含尿素和/或 α -氨基酸(如上所述)，尿素和/或 α -氨基酸用作钯的络合剂并且有助于提高所存在的电解质的稳定性。当前优选采用的是那些在可变基团中仅具有烷基基团的氨基酸。另外优选的是使用诸如丙氨酸、甘氨酸和缬氨酸的氨基酸。尤其优选的是使用甘氨酸和/或丙氨酸。在上述浓度界限内，技术人员能够自由地选择所用氨基酸的最佳浓度。所述技术人员要将以下述考虑作为指导：氨基酸的量过低不能给予所需的稳定效果，而氨基酸以过高的浓度使用则可能抑制钯的沉积。因此已证实，将已呈相应的钯-氨基酸络合物形式的钯添加到电解质中是特别有利的。

[0023] 本发明的电解质在酸性pH范围内使用。可在电解质中的pH值 <2 时获得最佳结果。技术人员知道可如何调节电解质的pH。所述技术人员要将以下考虑作为指导：向电解质中引入尽可能少的可能不利地影响所述合金的沉积的另外的物质。在一个尤其优选的实施例中，仅通过添加磺酸来控制pH。这于是优选地产生强酸性的沉积条件，在所述条件下，pH小于1并且可能甚至降至0.1，在极限情况下甚至降至0.01。在最佳的情况下，pH为大约0.6。

[0024] 可添加到电解质中的金属化合物通常是技术人员熟悉的。作为向电解质中添加的银化合物，可优选地采用可溶于电解质中的银盐。这些盐可尤其选自甲烷磺酸银、碳酸银、硫酸银、磷酸银、焦磷酸银、硝酸银、氧化银和乳酸银。此处，技术人员同样应以下述原则作为指导：添加到电解质中的另外的物质要尽可能少。因此非常优选的是，技术人员将选择甲烷磺酸银、碳酸银或氧化银作为待添加的银盐。就所用银化合物的浓度而言，技术人员要将上文指定的极限值为指导。存在于电解质中的银化合物的浓度为0.01至2.5mol/L的银，更优选地为0.02至1mol/L的银，非常优选地为介于0.05至0.2mol/L的银。

[0025] 供使用的钯化合物也优选地以可溶于电解质的络合物或盐的形式采用。此处使用的钯化合物优选地选自氢氧化钯、氯化钯、硫酸钯、焦磷酸钯、硝酸钯、磷酸钯、溴化钯、钯P盐(二亚硝基二氨钯(II)；氨性溶液)、甘氨酸钯和乙酸钯。将此钯化合物以上文指定的浓度添加到电解质中。钯化合物优选地以0.002至0.75mol/L的钯的浓度在电解液中采用，该浓度非常优选地为0.035至0.2mol/L的钯。

[0026] 用于电解质中的碲和/或硒化合物可由技术人员在上文指定的浓度范围内进行适当选择。作为优选的浓度范围，可选择介于0.075至80mmol/L的碲/硒，非常优选地介于3.5至40mmol/L的碲/硒的浓度。可添加到电解质中的化合物可考虑其中碲和/或硒元素具有+4、+6氧化态的碲和/或硒化合物。特别优选的是其中所述元素具有+4氧化态的化合物。在这个情况中尤其优选的是选自亚碲酸盐、亚硒酸盐、亚碲酸、亚硒酸、碲酸和硒酸盐以及碲酸盐的那些化合物，其中与碲相比目前通常优选地使用碲。尤其优选的是以亚碲酸的盐的形式(例如以亚碲酸钾的形式)向电解质中添加碲。

[0027] 此外，在本发明的电解质中，以0.25至4.75mol/L的足够浓度使用磺酸。所述浓度优选地为0.5至3mol/L，非常优选地为0.8至2.0mol/L。磺酸一方面用于在电解质中确立相

应的pH。另一方面,磺酸的使用导致本发明的电解质进一步稳定。由于下述事实而必须确立磺酸浓度的上限:在过高的浓度下只有银仍将被沉积。作为磺酸,原则上可采用技术人员已知的用于电镀的磺酸。优选采用的是选自下列的磺酸:乙磺酸、丙磺酸、苯磺酸和甲磺酸。在这个情况中特别优选的是丙磺酸和甲磺酸。最优选的是使用甲磺酸。

[0028] 在另一实施例中,本发明涉及一种由本发明的电解质进行主要包含银的银-钯涂层的电解沉积的方法,其中将导电基材浸没到所述电解质中并且在与所述电解质接触的阳极与作为阴极的所述基材之间建立电流。应注意的是被陈述为对于电解质优选的实施例在做必要变动后也适用于所述方法。

[0029] 银-钯合金沉积期间的主要温度可由技术人员随意选择。所述技术人员要受到的指导一方面是足够的沉积速率和可采用的电流密度范围,另一方面是经济考虑和/或电解质的稳定性。在电解质中确立45°C至60°C的温度是有利的。似乎特别优选的是在45°C至55°C,非常优选地在大约50°C的温度下使用电解质。

[0030] 技术人员可根据沉积效率和质量来选择沉积方法期间在电解质中于阴极和阳极之间建立的电流密度。取决于应用和涂覆装置类型,电解质中的电流密度将有利地设定在0.5至100A/dm²。可通过调适诸如涂覆槽构型、流速、阳极条件和阴极条件等的装置参数来任选地提高或降低电流密度。有利的是电流密度为1至50A/dm²,优选地为2至20A/dm²,非常优选地为2.5至12A/dm²。

[0031] 如上文已指出,本发明的电解质为酸性电解质。pH应优选地<2,更优选地<1。可能出现的情况是在电解期间电解质的pH发生波动。因此,在本发明方法的一个优选实施例中,技术人员采用的工序是监测电解期间的pH,并且适当时将pH调节至设定点值。

[0032] 就电解质的使用而言,可使用多种阳极。可溶性阳极或不溶性阳极正好与可溶性阳极和不溶性阳极的组合一样适合。如果使用可溶性阳极,则特别优选的是采用银阳极。

[0033] 所使用的不溶性阳极优选地为由选自镀铂钛、石墨、混合的铱过渡金属氧化物和特定碳材料(“类金刚石碳(Diamond-Like Carbon)”DLC)的材料制成的不溶性阳极或这些阳极的组合。对于实施本发明而言特别优选的是混合氧化物阳极,所述混合氧化物阳极由铱钨混合氧化物、铱钨钛混合氧化物或铱钨混合氧化物构成。另外的例子可见于Cobley, A.J.等人(The use of insoluble anodes in Acid Sulphate Copper Electrodeposition Solutions, Trans IMF, 2001, 79 (3), pp.113 and 114(不溶性阳极在酸性硫酸铜电沉积液中的用途,《Trans IMF》,2001年,第79卷第3期,第113页和第114页))。

[0034] 可用于本发明电解质中的润湿剂通常为阴离子和非离子表面活性剂,例如聚乙二醇加合物、脂肪醇硫酸盐、烷基硫酸盐、烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐、杂芳基硫酸盐、甜菜碱、含氟表面活性剂以及它们的盐和它们的衍生物(还参见:Kanani, N: Galvanotechnik[Electroplating]; Hanser Verlag, Munich Vienna, 2000; page 84 ff (Kanani, N: Galvanotechnik[电镀]; 慕尼黑、维也纳的汉泽尔出版社,2000年;自第84页起))。

[0035] 本发明提供一种用于电解沉积银-钯涂层的新电解质,以及相应的方法。尽管配置相对简单,但所述电解质甚至在高电流密度下也极其稳定,并且允许甚至在宽电流密度范围内将耐腐蚀性银-钯合金均匀并且组成均一地沉积在导电基材上。本发明的电解质组合物的实质性优点是电解质的优异稳定性。这体现在不存在沉淀(图1)。相比之下,AiF报告中

描述的电解质(参见上文)在操作较短的一段时间后就显示出棕色至黑色的明显的沉淀(图2)。此类沉淀通常需要昂贵且不便利的分析和清洁措施,相应地造成贵金属的损失。通过对本发明的电解质的特征进行组合,获得表明该电解质可极其有利地用于尤其是触点材料的工业制造的特性。这在已知的现有技术的背景下不容易被预料到。

附图说明:

[0036] 图1:测试本发明电解质后的涂覆槽,容器/槽壁上没有沉淀。

[0037] 图2:测试 AiF 电解质(施瓦本格明德贵金属和金属化学研究所的报告;项目编号: AiF 14160 N)后的涂覆槽,容器/槽壁上有暗色沉淀。

[0038] 图3:图3示出在选定的电流密度下沉积速率的变化。显然,在宽电流密度范围内几乎以相同的速率进行沉积。

[0039] 图4:图4示出作为电流密度的函数的沉积速率的演变。此处显然的是,参数之间存在优选的线性相关。

[0040] 用于高速应用的电解质的实施例:

[0041] 实例1:

[0042] 50mL/L的70%甲磺酸

[0043] 3g/L的甘氨酸

[0044] 10g/L的钯(以氢氧化钯的形式)

[0045] 10g/L的银(以甲磺酸银的形式)

[0046] 0.5g/L的碲(以亚碲酸的形式)

[0047] 温度:50°C

[0048] 阳极:PtTi

[0049] 电流密度:1至14A/dm²

[0050] 沉积重量:参见图3

[0051] 沉积速率:参见图4

[0052] 在所示电流密度范围内获得的合金组成:90重量%的银、7至8重量%的和3至2重量%的碲。

[0053] 实例2:

[0054] 80mL/L的70%甲磺酸

[0055] 5g/L的丙氨酸

[0056] 10g/L的钯(以氯化钯的形式)

[0057] 6g/L的银(以碳酸银的形式)

[0058] 1.0g/L的碲(以亚碲酸钾的形式)

[0059] 温度:60°C

[0060] 阳极:PtTi

[0061] 电流密度:0.5至12A/dm²

[0062] 在所示电流密度范围内获得的合金组成:88重量%的银、7至10重量%的钯和5至2重量%的碲。

[0063] 实例3:

- [0064] 100mL/L的70%甲磺酸
- [0065] 5g/L的缬氨酸
- [0066] 8g/L的钡(以氢氧化钡的形式)
- [0067] 15g/L的银(以硝酸银的形式)
- [0068] 1.5g/L的碲(以亚碲酸的形式)
- [0069] 温度:60℃
- [0070] 阳极:石墨
- [0071] 电流密度:1至20A/dm²
- [0072] 在所示电流密度范围内获得的合金组成:92重量%的银、3至4重量%的钡和5至4重量%的碲。
- [0073] 实例4:
- [0074] 150mL/L的70%甲磺酸
- [0075] 2g/L的甘氨酸
- [0076] 15g/L的钡(以硫酸钡的形式)
- [0077] 8g/L的银(以碳酸银的形式)
- [0078] 0.5g/L的碲(以亚碲酸的形式)
- [0079] 温度:55℃
- [0080] 阳极:PtTi
- [0081] 电流密度:1至16A/dm²
- [0082] 在所示电流密度范围内获得的合金组成:90重量%的银、8至9重量%的钡和2至1重量%的碲。
- [0083] 实例5:
- [0084] 100mL/L的70%甲磺酸
- [0085] 1g/L的甘氨酸
- [0086] 3g/L的丙氨酸
- [0087] 15g/L的钡(以甲磺酸钡的形式)
- [0088] 8g/L的银(以硝酸银的形式)
- [0089] 2.0g/L的碲(以亚碲酸的形式)
- [0090] 温度:60℃
- [0091] 阳极:石墨
- [0092] 电流密度:1至28A/dm²
- [0093] 在所示电流密度范围内获得的合金组成:87重量%的银、9至10重量%的钡和4至3重量%的碲。

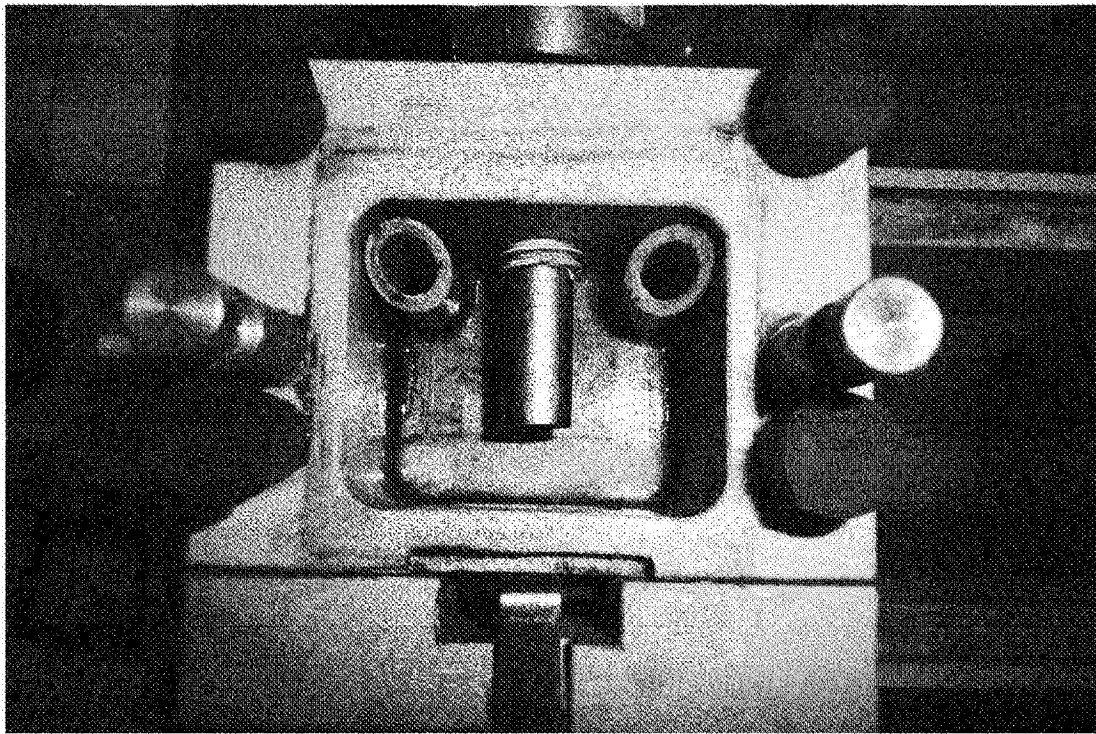
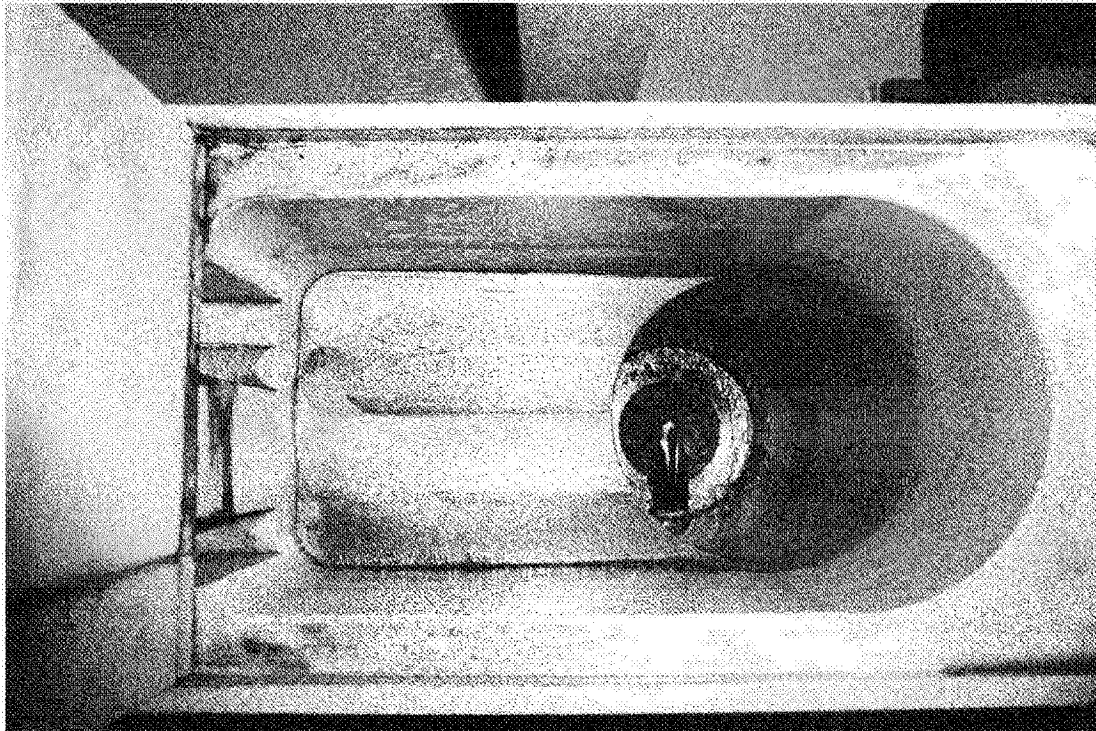


图1

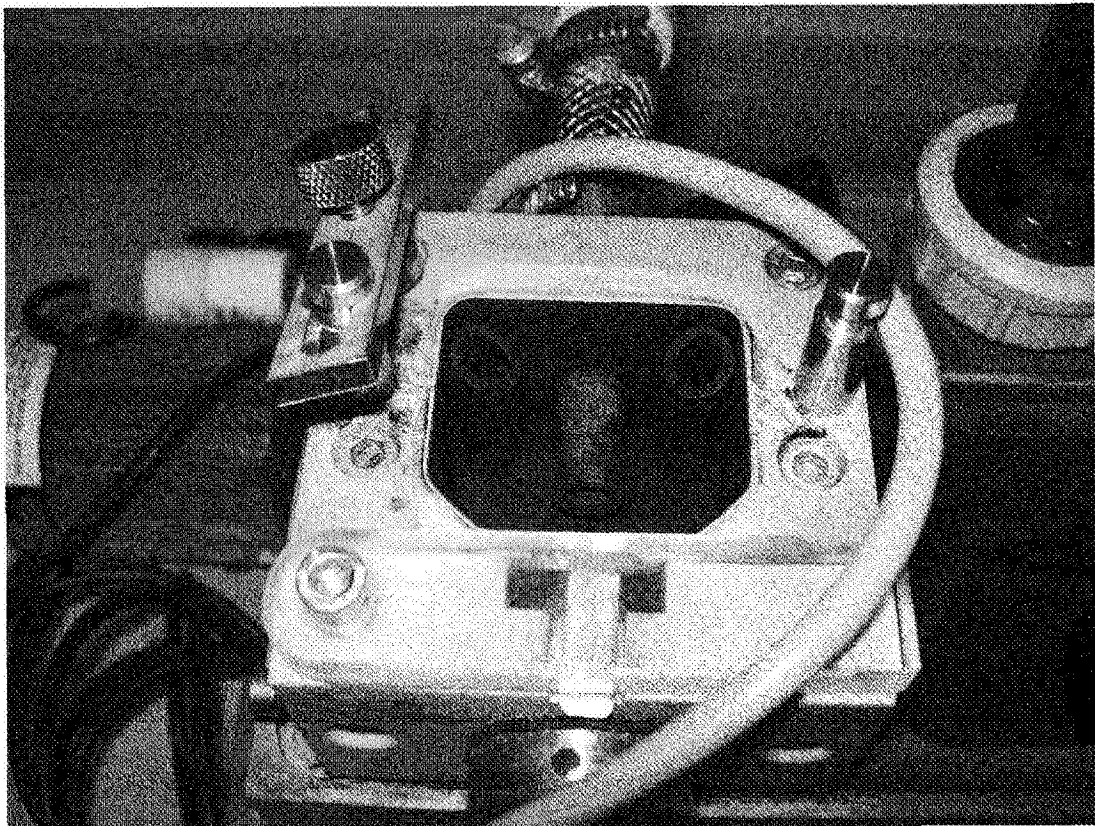
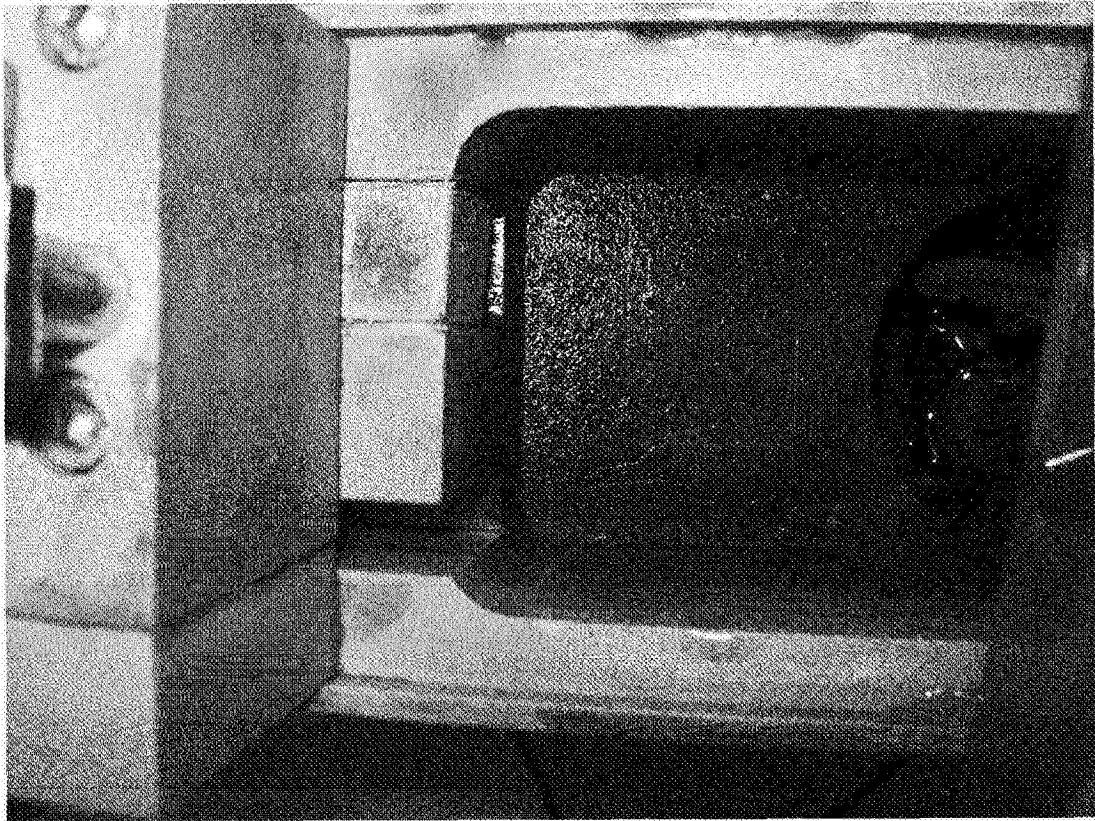


图2

沉积速率对电流密度

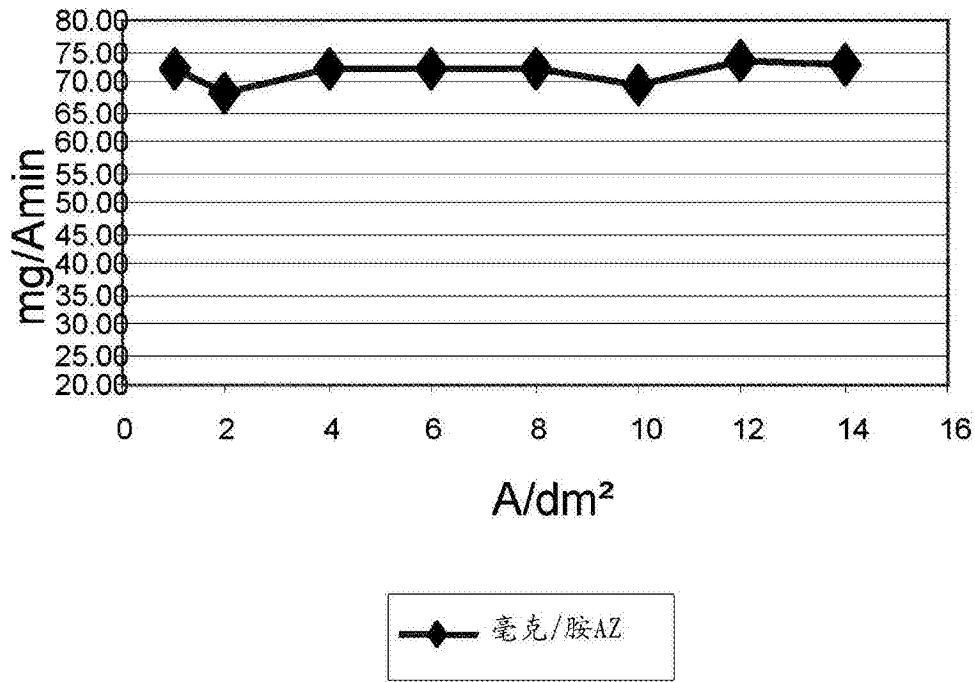


图3

沉积速率

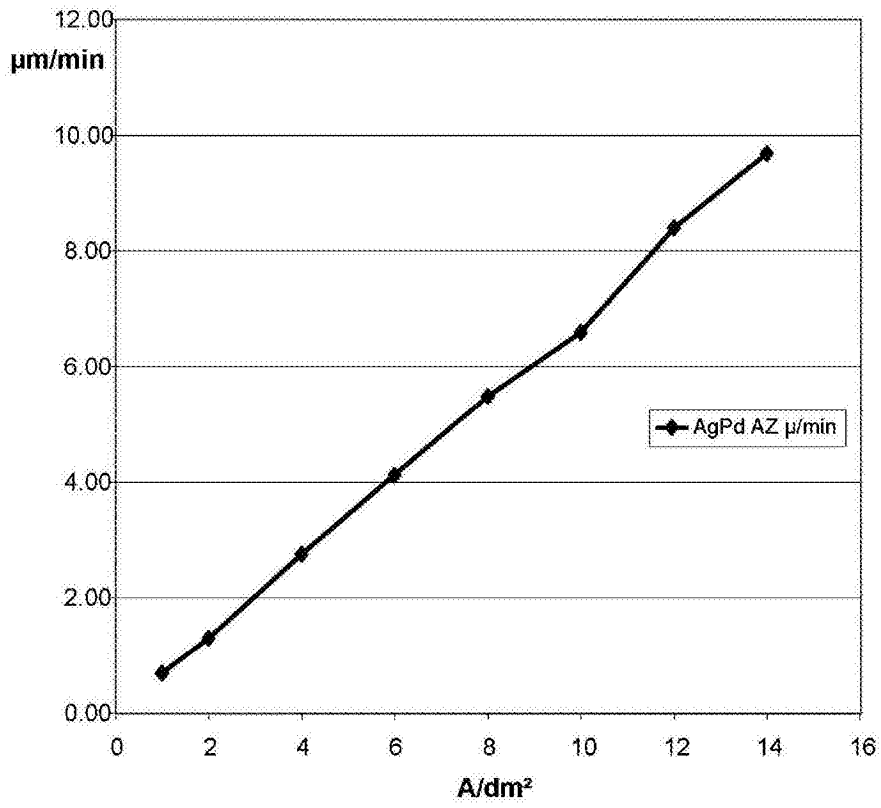


图4