

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本 101年5月31日修正頁(本)劃線(部份)

第 97126599 號專利申請案
101 年 5 月 31 日修正替換頁

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P71265PP

※ 申請日期：07.7.14

※ IPC 分類：

C25D3/56 (2006.01)
3/56 (2006.01)
3/52 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

鍍鈮及鍍鈮合金之高速方法

HIGH SPEED METHOD FOR PLATING PALLADIUM AND PALLADIUM ALLOYS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

羅門哈斯電子材料有限公司

ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC

代表人：(中文/英文)(簽章) 弗里基 達瑞爾 P/FRICKEY, DARRYL P.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國·麻州 01752·馬爾柏洛·森林街 455 號

455 Forest Street, Marlborough, MA 01752, U. S. A.

國籍：(中文/英文) 美國/U. S. A.

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 章貝林格 王 / ZHANG-BEGLINGER, WAN

2. 葛拉斯 瑪吉特 / CLAUSS, MARGIT

3. 辜貝 瓊納斯 / GUEBEY, JONAS

4. 史區華德 服利克斯 J / SCHWAGER, FELIX J.

國籍：(中文/英文) 1. 3. 4. 瑞士/SWITZERLAND 2. 德國/GERMANY

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國 2007 年 7 月 20 日 60/961,393 （主張優先權）

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種沉積鈀及鈀合金之高速方法。該高速方法使用水性、具有減少槽中的游離氨之氨基槽。該高速方法可應用在多種基材上，例如電子裝置和珠寶上沉積鈀和鈀合金覆層。

六、英文發明摘要：

A high speed method of depositing palladium and palladium alloys is disclosed. The high speed method uses an aqueous, ammonia-based bath which has reduced free ammonia in the bath. The high speed method may be used to deposit palladium and palladium alloy coatings on various substrates such as electrical devices and jewelry.

七、指定代表圖：本案無圖式

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無代表化學式

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用氨基鈀 (ammonia-based palladium) 和鈀合金鍍覆組成物鍍覆鈀及鈀合金之高速方法。更詳細言之，本發明係關於一種使用游離氨含量減低的氨基鈀和鈀合金鍍覆組成物鍍覆鈀及鈀合金之高速方法。

【先前技術】

過去數年內金價的急劇增高已在金屬鍍覆領域中催生出新的方法和設備及嘗試使用替代金屬諸如鈀和其合金，例如，透過連續端子電鍍 (reel-to-reel plating)。此等鍍覆方法的使用需要高速鍍覆及高速度需要 10 安培/平方分米 (Amps/dm²) 或更高之電流密度。此外，工業界上需要高速鍍覆以期在儘可能短的時間內達到金屬沉積以使金屬鍍覆物件的製造更為有效率。高速鍍覆設備可以採用噴射鍍覆原理 (jet plating principle)，其係將鍍覆溶液以用以提供激烈攪動之噴射氣流方式噴布到要鍍覆的基材之上。激烈攪動也可以不用噴射氣流而經由使用泵將溶液非常快速地移動通過要鍍覆的基材，或將基材快速地移動通過溶液而激烈攪動。另一種高速鍍覆形式為選擇性地鍍覆。此種選擇性鍍覆使用專業化的鍍覆設備諸如化學或機械遮罩，其將金屬沉積物限制到特定要求的部位，而將其他部位保持成沒有金屬。

已有進行嘗試使用各種鍍槽以高速鍍覆設備鍍覆鈀和

其合金；不過，所得沉積物不是燒焦就是呈暗灰色或彼等成為亮到半光澤且會受到高度應力並展現出只有在高倍顯微鏡下才能看出的表面微裂痕。此等裂痕可在沉積物從鍍覆槽出來時看到或彼等在沉積物靜置於室溫下一天或更長之後才能看出。關於裂痕已有大量的文獻。其可歸因於氫與鈮的共沉積。在氫從沉積物發散掉之後，裂痕即出現。工業界渴望從 10 至 100 安培/平方分米或更高的可用電流密度在高速鍍覆中得到無裂痕的鈮和鈮合金沉積物。此外，工業界渴望具有高耐磨性、高抗蝕性、低電阻及良好可焊性的鈮及鈮合金，諸如作為電氣接觸的覆層者。

為了從鍍覆程序達到具有所需性質的鈮或鈮合金沉積物，必須加上許多程序參數。此等參數包括，但不限於，槽組成、槽溫、鍍覆中的攪動速率和槽 pH 值。要達到最優程序的特定參數可能要廣泛地取決於程序為低速鍍覆或高速鍍覆。許多種鈮和鈮合金鍍覆程序使用氫作為金屬的配位基(ligand)。氫基程序較無氫程序具有更多優點。此等優點包括：1) 相對於其他類型的配位基，諸如多元胺型配位基，其沒有來自有機配位基的有害分解產物；2) 高延展性沉積物；和 3) 鈮氫鹽比無氫程序所需的許多特異的鈮鹽更經濟且易於取得。

此等氫基程序可從低酸性到高鹼性 pH 範圍，例如從 pH 為 6 到更高的 pH 下操作。於槽操作中，會從槽以氫蒸氣形式散逸出游離氫。此會變更槽的 pH 值且使其不穩定而嚴重地損及槽的性能。此在高速鍍覆時特別具有問題

性，其比低速鍍覆有較快的鍍覆速率及更激烈的槽攪動，因而造成更大的游離氨之流失速率。而且，在高溫鍍覆或在鍍覆中溫度增高時(此為高速鍍覆之典型現象)，會造成氨從槽中流失，因而使鍍覆程序不穩定。氨基鍍覆程序需要定期補充氨以便維持程序的穩定性和最優操作。典型地，係將游離氨含量保持在 50 克/升至 150 克/升，更佳為 100 克/升。不過，氨的補充是困難的。氨時常係經由在鍍槽中添加銨鹽來補充，例如使用硫酸鹽基溶液的硫酸銨；不過，此會導致鍍槽中陰離子的蓄積，促成槽內成分的鹽析而急劇地縮減槽的壽命。也可以將氨氣體和氫氧化銨添加到槽內；不過，此等化合物處置起來不方便且有問題。兩者對於使用彼等的工人都回呈現嚴重的有害且有毒的危險。於槽中加入更多的游離氨，氨的流失愈大，因而對環境有危險性。據此，工業界渴望一種游離氨含量減低的高速鍍覆方法。

於高速鍍覆中，例如連續端子電鍍，氨流失更大，如此需要更大的氨補充速率，因而增加維持穩定鍍覆程序之困難性。而且，當高速鍍覆時槽的高溫和快速攪動會進一步增加氨的流失且使槽不穩定。氨的快速流失會導致不穩定的槽和不良的程序性能。此會減低程序的整體效率及增加鍍覆成本。

US 5,415,685 揭示一種氨基鈇鍍覆組成物和方法。該專利宣稱該氨基鈇鍍覆組成物係穩定的且同時提供比習用程序在更寬的鍍層厚度範圍內有更白的鈇沉積物。該專利

中所述方法為一種低速方法，使用的電流密度從 0.1 安培/平方呎 (Amps/ft²) 至 50 安培/平方呎 (0.01 安培/平方分米至 5 安培/平方分米)。此等方法不適合於要強制採用高速鍍覆以達到經濟效率的工業界。據此，有需要一種從氮基槽鍍覆鈮及鈮合金之高速方法。

【發明內容】

於一態樣中，一種方法包括：a) 提供一種組成物，基本上其係由一或多種鈮、銨離子和尿素之來源所組成；b) 將該組成物接觸一基材；及 c) 產生至少 10 安培/平方分米的電流密度以便在該基材上沉積鈮。

於另一態樣中，一種方法包括：a) 提供一種組成物，基本上其係由一或多種鈮來源、一或多種合金金屬、銨離子和尿素之來源所組成；b) 將該組成物接觸一基材；及 c) 產生至少 10 安培/平方分米的電流密度以便在該基材上沉積鈮合金。

該高速方法提供穩定的鈮和鈮合金槽且消除添加硫酸銨、氫氧化銨、氮氣或其他銨化合物來補充槽中之游離氮含量的需要。如此，可除掉添加此等化合物到鍍槽的危害和其他缺點。該高速方法相對於許多習用高速鈮和鈮合金程序亦可以減低槽中游離氮的量。據此，可減低氮蒸氣含量。

該高速方法可在基材上於高電流密度下提供亮的、延展性且無裂痕的鈮和鈮合金沉積物。該高速方法可用在需要鈮和鈮合金覆層的任何基材上鍍覆鈮及鈮合金。此等基

材包括電子組件以及珠寶。電子組件可包括需要高耐磨耗性，高抗蝕性及低電子接觸電阻和良好可焊性之電氣接觸。

如在本說明書中從頭到尾所用者，除非文中有清楚地不同指明，否則下列縮寫具有下列意義： $^{\circ}\text{C}$ = 攝氏度；g = 克；mg = 毫克；L = 升；mL = 毫升；Amp = 安培；dm = 分米； μm = 微米 (microns = micrometer)；且 rpm = 每分鐘轉數。

術語“沉積”，“鍍覆”和“電鍍”在本說明書中從頭到尾都可交換使用。術語“燒焦 (burnt)”意指暗按或粗劣的面飾。術語“亮”意指光學反射性面飾。術語“可延展 (ductile)”或“延展性 (ductility)”為金屬沉積物在扭曲，諸如彎曲或拉伸中對龜裂的抗性。“金屬轉換率 (Metal turnover) (MTO)” = 總沉積鈹克數除以溶液中的鈹含量克數。除非有不同的表明，否則所有的量都是重量百分比。所有數值範圍都包含上下限值且可以用任何順序組合，除了邏輯上認為此種數值範圍之總和要限制在 100%。

該等方法為高速電鍍法，用以在游離氮含量少之沉積鈹及鈹合金，因而減少在高速電鍍和激烈槽攪動中產生的氮蒸氣。典型地，電鍍槽中的游離氮為少於 50 克/升。游離氮減少也提供對環境更為友善性的槽，因為相對於許多傳統氮基槽，其在電鍍中產生較少的氮蒸氣。令人不喜且惱人的氮臭味可被消除或至少可減低。此外，持續蒸發出的氮在控制 pH 值上會造成顯著的困難。於傳統氮基槽中，係以計量的氮量連續地添加以維持最優之 pH。典型地，係使用硫酸銨，氮氧化銨和氮氣體。此等化合物都是難以處

置的，是有害的且對工作人員有危險性。另外，於槽中添加此等化合物時常會引起槽成分的鹽析，因而損及槽效能。該等高速方法可消除在鍍槽中添加此等化合物之需要。

在槽中包含尿素係為了經由補充減少的游離氨而穩定該槽及防止因氨的流失所致的 pH 變化。高速電鍍槽具有 6 至 10，典型地，從 7 至 8 的 pH 範圍。在槽中包括尿素可消除經由添加銨化合物或氨來補充氨之需要。尿素比氨或銨化合物更容易處置。尿素為弱錯合劑且於氨基鍍槽中添加大量尿素不會有害地影響鈮和鈮合金沉積物的微結構。另外，不會有限制到槽壽命的分解產物蓄積。此外，尿素的水解產物之一為氨且此氨可用來補充游離氨的流失，並幫助維持所需求之 pH 和槽穩定性。尿素係以使尿素和槽中游離氨的總量在槽中為從 100 克/升至 150 克/升之量。

有很多種鈮化合物可用為高速電鍍法中的鈮來源，但其限制條件為彼等要與該高速程序和其他槽成分為可相容。此等鈮化合物包括，但不限於，以氨為錯合劑的鈮錯合物離子化合物。此等化合物包括，但不限於，二氯二胺鈮(II)，二硝基二胺鈮(II)，氯化四胺鈮(II)，硫酸四胺鈮(II)，四氯鈮酸四胺鈮，碳酸四胺鈮和碳酸氫四胺鈮。其他的鈮來源包括，但不限於，二氯化鈮，二溴化鈮，硫酸鈮，硝酸鈮，一氧化鈮-水合物，醋酸鈮，丙酸鈮，草酸鈮和甲酸鈮。可以將一或多種鈮來源在槽中混合在一起。典型地，於槽中使用氨鈮錯合物。於槽中加入足量的一或多種鈮來源以提供 10 克/升至 50 克/升供沉積用的鈮，較佳為從 20

克/升至 40 克/升的鈮。

氮可經由水溶性銨鹽添加到槽中。此等銨鹽包括，但不限於，鹵化銨，例如氯化銨和溴化銨，硫酸銨和硝酸銨。氮來源係以足量添加到槽中以提供其量低於 50 克/升，較佳從 10 克/升至 45 克/升，更佳從 15 克/升至 35 克/升的游離氮。

可以添加到高速電鍍槽中以形成鈮合金的合金金屬包括，但不限於，鎳、鈷、鐵和鋅中的一或多者。合金可為二元合金或三元合金。典型地，合金是二元合金者例如鈮/鎳，鈮/鈷和鈮/鋅。更典型地，二元合金為鈮/鎳。典型地，三元合金為鈮/鎳/鋅。於槽中可加入一或多種水溶性鹽形式的合金金屬。此等鹽類包括，但不限於，鹵化物、硫酸鹽、亞硫酸鹽、磷酸鹽、焦磷酸鹽、硝酸鹽和與有機酸所形成的鹽類，例如醋酸鹽、丙酸鹽、草酸鹽和甲酸鹽。典型地，使用鹵化物和硫酸鹽。足量的一或多種合金金屬鹽經添加到槽中以提供量為 0.1 克/升至 15 克/升，較佳為從 1 克/升至 10 克/升的合金金屬離子。

以該高速方法製造的鈮合金係穩定者。穩定性意指合金組成物在寬廣電流密度以及槽的 pH 變化、溫度起伏和槽攪動速率下都實質地維持固定。二元合金中鈮的重量範圍從 50 重量%至 90 重量%，其餘為合金金屬。用為電氣接觸上的覆層之此等二元合金的一個例子為鈮/鎳(80 重量%/20 重量%)。三元合金中鈮的重量範圍係在從 40 重量%至 80 重量%範圍內，其餘為等比例或不等比例的兩種合金

金屬。

用於該高速方法中的鈹電鍍槽，基本上，係由一或多種鈹、鉍離子、游離氨和尿素之來源所組成。當該槽用於沉積鈹合金之時，係將一或多種合金金屬離子加到該槽內。以該高速方法沉積的鈹及鈹合金係亮、無裂痕且可黏附到基材上者。

於槽中也可以加入一或多種習用添加劑。此等習用添加劑包括，但不限於，緩衝劑，增亮劑，界面活性劑及彼等的混合物。在槽中此等添加劑可用慣用之量。

可包括一或多種不會損及槽效能之界面活性劑。典型地，此等界面活性劑包括，但不限於，非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑和陰離子界面活性劑。此等界面活性劑的例子如聚乙二醇、烷基季鉍鹽和經磺酸基丙基化之烷基烷氧基化物 (sulfopropylated alkylalkoxylates)。

緩衝劑包括，但不限於，一或多種下列者：醋酸、硼酸、碳酸、檸檬酸、四硼酸、順丁烯二酸、衣康酸和彼等的鹽。也可以包括其他慣用的水溶性酸作為緩衝劑。

可也在槽中加入礦酸和鹼來幫助維持 pH 值。此等礦酸包括硫酸、鹽酸、和硝酸。鹼包括，但不限於，氫氧化鈉和氫氧化鉀。典型地，使用硫酸或氫氧化鈉。

適當的增亮劑為可提供明亮的鈹或鈹合金沉積物之彼等化合物。此等增亮劑包括慣用的有機增亮劑。此等有機增亮劑包括，但不限於，丁二醯亞胺、順丁烯二醯亞胺、喹啉、經取代喹啉、啡啉、和經取代啡啉及彼等的季化衍

生物，吡啶和其衍生物，例如吡啶羧酸、吡啶羧酸胺、和多元吡啶例如聯吡啶，菸鹼酸和其衍生物，吡啶烷基磺酸內銨鹽(pyridinium alkyl sulfobetaine)，哌啶和其衍生物，哌啶和其衍生物，吡啶和其衍生物及彼等的混合物。典型地，在高速槽中所用增亮劑為具有含氮雜環的有機增亮劑，不過，要排除芳族磺醯胺類。更典型地，所用該等增亮劑為吡啶衍生物，吡啶衍生物或彼等的混合物。

由於以該高速方法沉積的鈹及鈹合金典型地為無裂痕者，因此通常從槽中排除應力減低劑。此等應力減低劑的一例子為芳族磺醯胺類。一種作為應力減低劑的典型芳族磺醯胺類為糖精。

槽溫度可用慣用的加熱裝置予以維持。槽溫度範圍為從 40 至 70°C，較佳從 50 至 60°C。將槽溫度維持在該範圍內，特別是在該範圍的較高值端，係十分合宜的，這是因為隨著溫度的增高，離開該槽的氨蒸氣之量也會增加。據此，溫度維持係重要者。

該高速電鍍法使用從 10 安培/平方分米或更高者之電流密度。典型地，該電流密度的範圍係從 10 安培/平方分米至 100 安培/平方分米，或諸如從 20 安培/平方分米至 80 安培/平方分米。此等電流密度係使用慣用的整流器予以控制。

可以使用慣用的高速鍍覆裝置來電鍍鈹金屬和鈹金屬合金。典型地，鈹及鈹合金係使用連續端子電鍍裝置予以電鍍；不過，可維持高速鍍覆速率的任何裝置都可以使用。

慣用的不溶性陽極可以用於該高速方法。不溶性陽極的例子包括，但不限於，鍍鉑鈦、混合氧化物鍍覆鈦和不銹鋼。此外，可以使用如在 US 2006/0124451 中所述之有遮蔽設計的上述材料作為陽極。

陰極包括可用鈮或鈮合金鍍覆的任何基材。通常，鈮或鈮合金係沉積於銅、銅合金或鍍鎳-銅等基材之上。此等基材可為需要高耐磨耗性，高抗蝕性，低接觸電阻，高延展性和良好可焊性的電氣接觸。電氣接觸的例子為導線架和電連接器。包括此等電氣接觸的電子裝置，包含但不限於，印刷電路板，半導體裝置，光電裝置，電子組件和汽車組件。此外，該高速方法可用來沉積鈮或鈮合金於太陽能電池裝置所用組件上和珠寶以及可接受鈮或鈮合金覆層的任何物件。

以該高速方法沉積的鈮和鈮合金覆層的厚度可以變更且取決於基材的功能。通常，該厚度係從 0.1 微米至 100 微米。典型地，該厚度係從 0.5 微米至 20 微米。

沉積速率係決定於所用的電流密度。通常，該速率可從 1 微米/分至 30 微米/分。例如，鈮/鎳合金可在 10 安培/平方分米下以 3 微米/分鍍覆，以及在 60 安培/平方分米下以 18 微米/分鍍覆。

【實施方式】

下面諸實施例意欲用來進一步闡明該高速方法，但無意用來限制本發明的範圍。

實例 1 (比較例)

製備下列慣用的鈮/鎳合金水性、氨基組成物來沉積鈮/鎳合金 (80/20% 重量/重量):

表 1

成分	量(克/升)
鈮以 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 計	15
鎳以 NiSO_4 計	6
硼酸	26
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 計	35
含氮雜環增亮劑	0.1
NH_4OH	足量以達到 pH

將該氨基鈮/鎳合金組成物加到 1000 毫升燒杯中，於電鍍中使用磁攪拌器維持組成物的攪動。陽極為鍍鉑鈦的不溶性陽極且陰極為黃銅基材。

組成物溫度係維持在 50°C 且起始 pH 為 7.2。電鍍係在 10 安培/平方分米的高電流密度中進行。該實驗經進行到鈮金屬達到 20 MTO 為止。

槽中游離氮係於最初的 5 MTO 中對每一 MTO 進行分析，然後減低到每 3 到 5 MTO 一次之頻率。槽中氮含量係使用得自 Metrohm 的 809 Titrando™ 以 pH 滴定法監測。經觀察到當起始低游離氮濃度為 35 克/升開始沉積之後，該槽在化學上不穩定。槽不穩定現象可由燒杯底部形成白色沉澱物而覺察出。為了維持槽的穩定性和操作且達到亮且具延展性的沉積物，乃將該白色沉澱物從槽中過濾移除，且經由添加硫酸銨將游離氮含量增加到 100 克/升。於電鍍中可察覺到氮的強烈臭味。此外，在電鍍中流失的游

離氨必須補充以維持穩定的 pH。除了透過 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 補充添加的氨量之外，於槽中每克所鍍鈀要加入 3-4 克由氨氣體和 NH_4OH 形式的氨。需要 100 克/升的氨濃度以維持槽的穩定性。雖然仍可鍍出亮且具延展性的沉積物，不過其穩定性會在 20 MTO 內起變化且除了每克所鍍鈀需添加 3-4 克的氨以補充槽和維持槽穩定性之外，還需要清除白色沉澱物。

實例 2

製備下面的鈀/鎳合金水性、氨基組成物用以沉積亮且具延展性的鈀/鎳合金(80/20% 重量/重量)：

表 2

成分	量 (克/升)
鈀以 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 計	15
鎳以 NiSO_4 計	6
硼酸	26
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 計	35
尿素	100
含氮雜環增亮劑	0.1
NH_4OH	足量以達到 pH

將該氨基鈀/鎳合金組成物加到 1000-毫升燒杯中，於電鍍中使用磁攪拌器維持組成物的攪動。陽極為鍍鉑鈦的不溶性陽極且陰極為黃銅基材。

組成物溫度係維持在 50°C 且 pH 為 7.2。電鍍係在 10 安培/平方分米的高電流密度中進行。該實驗經進行到鈀金屬達到 20 MTO 為止。

槽中游離氨係於最初的 5 MTO 中對每一 MTO 進行分析，然後減低到每 3 到 5 MTO 一次之頻率。槽中氨含量係使用得自 Metrohm 的 809 Titrando™ 以 pH 滴定法監測。尿素含量係使用得自 Mattson Instruments 的 Genesis II FTIR Spectrometer™ 予以分析。電鍍槽分析顯示在整個電鍍過程(針對鈹的 20 金屬轉化)中，氨/銨含量和 pH 都維持穩定。沒有可察覺的白色沉澱物。尿素補充為每克所沉積的鈹金屬需 0.7 至 0.8 克。

使用該氨-基/尿素電鍍組成物可消除在電鍍中使用之不需要且有害化合物例如 NH_4OH 和氨氣體來補充氨之需要。相對於實例 1 的槽，在電鍍中可以容易地維持低游離氨含量。此外，有毒蒸氣也因低游離氨含量而減少。此外，尿素補充的頻率和量也比實施例 1 使用 NH_4OH 和氨氣體的氨補充來得低，因而提供比慣用的方法更經濟且具成本效用性的方法。

重複此方法，除了槽的 pH 為 8 之外。其結果與在 pH 為 7.2 者實質相同。

實例 3

重複實例 2 中所述鈹/鎳方法，除了添加到電鍍組成物中的尿素之量為 80 克/升。尿素補充速率為每克在黃銅基材上沉積的鈹金屬需 0.7 至 0.8 克。於整個電鍍中，槽都是穩定者。此方法的效能與實例 2 者相同。在黃銅基材上沉積亮且具延展性的鈹/鎳合金。

實例 4

製備下面的鈮/鎳合金水性、氨基組成物用以沉積亮且具延展性的鈮/鎳合金(80/20% 重量/重量):

表 3

成分	量 (克/升)
鈮以 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 計	25
鎳以 NiSO_4 計	10
硼酸	26
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 計	35
尿素	80
含氮雜環增亮劑	02

將該氨基鈮/鎳合金組成物加到 1000-毫升燒杯中。陰極為轉動的用亮鎳預鍍過的圓柱。於鍍覆中，陰極係以 1000 rpm 轉動。在電鍍中，該氨基組成物的 pH 係維持在 7.2 且溫度為 50°C 。電鍍係在 20 安培/平方分米的電流密度中進行。在電鍍程序中，該槽係穩定者。鈮/鎳沉積物皆為亮、具延展性且黏附到光澤鎳上。

將上述方法以相同的參數重複兩次，除了彼等分別在 40 安培/平方分米和 60 安培/平方分米的電流密度下完成之外。其結果與在 20 安培/平方分米所得相同。在鎳上以高電流密度沉積出亮且具延展性的鈮/鎳沉積物且黏附到鎳上。

實例 5

用實例 4 中所述水性、氨基鈮/鎳組成物電鍍四個光澤鎳鍍覆的黃銅基材。每一基材係用該組成物以不同的電流密度鍍覆。電流密度分別為 20 安培/平方分米，40 安培

/平方分米，60 安培/平方分米 和 80 安培/平方分米。鍍覆組成物的 pH 為 7.2，溫度為 50°C。該高速方法係使用經設計用於實驗室試驗所用的噴射鍍覆設備來進行。該鍍覆組成物係以 800 升/小時的流速施加到基材上。在光澤鍍覆的黃銅基材上之所有鈰/鎳沉積物都是亮、具延展性且黏附到基材上。

實例 6

製備下面的水性、氨基鈰金屬組成物用以在銅基材上沉積鈰覆層：

表 4

成分	量(克/升)
鈰以 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 計	10
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ 計	30
硼酸	20
尿素	100
含氮雜環增亮劑	0.2

將該水性、氨基鈰組成物使用如實例 5 中所述噴射鍍覆設備沉積在銅基材上。該組成物的 pH 係維持在 8 且組成物的溫度係維持在 40°C。電流密度為 20 安培/平方分米。該槽預期在電鍍中係穩定者。在基材上所得鈰覆層之結果如預期為半光澤且無裂痕。

實施例 7

製備下面的水性、氨基鈰/鈷合金組成物用以在銅基材上沉積鈰/鈷合金：

表 5

成分	量(克/升)
鈰以 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 計	10
鈷以 CoSO_4 計	5
游離 NH_3 以 NH_4Cl 計	30
尿素	90
硼酸	20
含氮雜環增亮劑	1

該水性、氨基鈰合金組成物係使用如實例 5 中所述噴射鍍覆設備沉積在銅基材上。槽的 pH 係維持在 7.5 且溫度維持在 60°C 。電流密度為 90 安培/平方分米。該槽被預期在電鍍中係穩定者。鈰/鈷沉積物是如預期為光澤且無裂痕者。

實例 8

使用下面的水性、氨基鈰/鋅合金組成物在銅/錫合金基材上沉積鈰鋅合金：

表 6

成分	量(克/升)
鈰以 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 計	15
鋅以 ZnSO_4 計	5
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 計	40
檸檬酸	15
尿素	100
含氮雜環增亮劑	0.3

該水性、氨基鈰合金組成物係使用如實例 5 中所述噴射鍍覆設備沉積在銅/錫合金基材上。組成物的 pH 係維持

在 7 且組成物的溫度維持在 60°C。電流密度為 30 安培/平方分米。該槽被預期在電鍍中係穩定者。在銅/錫合金上沉積出光澤且無裂痕的鈰/鋅合金。

實例 9

使用下面的水性、氨基鈰/鎳/鋅合金組成物在銅基材上沉積鈰/鎳/鋅合金：

表 7

成分	量(克/升)
鈰以 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ 計	20
鎳以 NiSO_4 計	5
鋅以 ZnSO_4 計	1
游離 NH_3 以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 計	40
尿素	70
檸檬酸	15
含氮雜環增亮劑	0.5

該水性、氨基鈰合金組成物係使用如實例 5 中所述噴射鍍覆設備沉積在銅基材上。組成物的 pH 係維持在 7 且組成物的溫度維持在 60°C。電流密度為 85 安培/平方分米。該槽被預期在電鍍中係穩定者。鈰/鎳/鋅合金如被預期為光澤且無裂痕者。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

十、申請專利範圍：

1. 一種鍍覆鈮之高速方法，其包括：

a) 提供一組成物，其基本上係由一種或多種鈮、銨離子和尿素之來源所組成，其中，該組成物具有少於 50 克/升的游離氨濃度，以及該尿素與該游離氨之總量為從 100 克/升至 150 克/升；

b) 將一基材接觸該組成物；且

c) 產生一至少 10 安培/平方分米的電流密度以在該基材上沉積鈮。

2. 如申請專利範圍第 1 項之高速方法，其中該電流密度為從 10 安培/平方分米至 100 安培/平方分米。

3. 如申請專利範圍第 1 項之高速方法，其中該組成物復包含一種或多種酸或其鹽。

4. 如申請專利範圍第 1 項之高速方法，其中該組成物復包含一種或多種增亮劑。

5. 一種鍍覆鈮合金之高速方法，其包括：

a) 提供一組成物，其基本上係由一或多種鈮來源、一或多種合金金屬、銨離子和尿素之來源所組成，其中，該組成物具有少於 50 克/升的游離氨濃度，以及該尿素與該游離氨之總量為從 100 克/升至 150 克/升；

b) 將一基材接觸該組成物；且

c) 產生一至少 10 安培/平方分米的電流密度以在該基材上沉積鈮合金。

6. 如申請專利範圍第 5 項之高速方法，其中該電流密度為

從 10 安倍/平方分米至 100 安倍/平方分米。

7. 如申請專利範圍第 5 項之高速方法，其中該組成物復包含一種或多種酸或其鹽。
8. 如申請專利範圍第 5 項之高速方法，其中該組成物復包含一種或多種增亮劑。