



(12) Wirtschaftspatent

Korrigiert gemäß § 23 Absatz 2 Anordnung  
über die Verfahren vor dem Patentamt

(19) DD (11) 251 249 C2

4(51) B 22 F 9/24

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP B 22 F / 281 345 4	(22)	02.10.85	(45)	27.07.88
				(45)	11.11.87

(71)	VEB Bergbau- und Hüttenkombinat „Albert Funk“, Straße des Friedens 8, Freiberg, 9200, DD
(72)	May, Eva-Maria, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Martin, Margit, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Palladiumpulver

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Palladiumpulver, das vorzugsweise zur Herstellung von Siebdruckpasten und Metallisierungspräparaten für Einsatzfälle der Mikroelektronik geeignet ist. Zielstellung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das mit hoher Reproduzierbarkeit unter produktionsmäßigen Bedingungen ein Palladiumpulver mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 6 bis 10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> herzustellen gewährleistet. Verfahrensgemäß wird aus einer salzsauren Palladiumchloridlösung unter gleichzeitiger Zugabe einer ammoniumhydroxid- und einer hydrazinhaltigen Lösung, vorzugsweise als Gemisch, intermediär eine Palladiumkomplexverbindung ausgefällt, die durch weitere Zugabe einer hydrazinhaltigen Lösung zu Palladiumpulver umgesetzt wird. Das Verfahren ist nicht störanfällig und sichert ein Pulverausbringen von über 99% im geforderten Oberflächenbereich.

### **Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Herstellung von Palladiumpulver mit definierter Oberfläche durch reduktive Fällung aus einer wäßrigen Palladiumsalzlösung, **dadurch gekennzeichnet**, daß aus einer salzsauren Palladiumchloridlösung unter gleichzeitiger Zugabe einer ammoniumhydroxid- und einer hydrazinhaltigen Lösung intermediär eine Palladiumkomplexverbindung hergestellt wird, die durch weitere Zugabe einer hydrazinhaltigen Lösung zu Palladiumpulver umgesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ammoniumhydroxidlösung eine Konzentration von 2 bis 10 Ma.-% aufweist.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die hydrazinhaltige Lösung einen Hydrazingehalt von 0,5 bis 5 Ma.-% aufweist.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Ammoniumhydroxidlösung und die hydrazinhaltige Lösung kontinuierlich als Gemisch zugesetzt werden.
5. Verfahren nach Punkt 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zugabe des Gemisches mit einer Geschwindigkeit von 30 bis 500 ml · min<sup>-1</sup> erfolgt.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur 20 bis 60°C beträgt.
7. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ausgangs-pH-Wert < pH 1,0 und der End-pH-Wert ≥ 8,0 beträgt.

### **Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Palladiumpulver mit definierter Oberfläche aus einer wäßrigen Palladiumsalzlösung, das zur Herstellung von Siebdruckpasten und Metallisierungspräparaten geeignet ist.

### **Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Es ist prinzipiell bekannt, aus einer wäßrigen Palladiumsalzlösung durch Zugabe eines Reduktionsmittels Palladiumpulver zu fällen.

Gemäß DE-AS 1.515.890 werden durch reduzierendes Fällung von Edelmetallen, u. a. auch von Palladium, aus deren Lösungen Pulver mit definierter Korngröße und Oberfläche erzielt, aus denen Leit- und/oder Widerstandspasten für mikroelektronische Schaltkreise hergestellt werden. Verfahrensgemäß wird zunächst eine Palladiumnitratlösung mittels Ammoniak auf einen pH-Wert zwischen pH 0 und pH 7 eingestellt. Bei Siedehitze, und in Gegenwart eines Dispergiermittels, wird anschließend unter Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Ameisensäure oder Hydrazinlösung, Palladium in Form eines Pulvers, das eine spezifische Oberfläche im Bereich von 2 bis 40 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> aufweisen soll, gefällt, wobei durch Wahl eines pH-Wertes, der Konzentration des Reduktionsmittels und des Dispergiermittels sowie durch einen kontinuierlichen Ablauf der Reduktionsreaktion ein engerer Oberflächenbereich erzielbar sein soll.

Es ist nachteilig festzustellen, daß sich infolge der Vielzahl der Einflußfaktoren und der Empfindlichkeit des Fällmechanismus ein Palladiumpulver mit einem eng begrenzten Bereich spezifischer Oberfläche im Produktionsmaßstab nicht reproduzierbar herstellen läßt, da bei entsprechender Chargengröße, insbesondere Temperatur- und Konzentrationsgefälle instabile Bedingungen ergeben. Es ist ferner festzustellen, daß die nach diesem Verfahren hergestellten Pulver spezifische Oberflächen aufweisen, die vorrangig im Bereich kleiner 3 oder größer 10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> liegen.

Dementsprechend können die gestiegenen Forderungen der Mikroelektronikindustrie, die Palladiumpulver im Oberflächenbereich von 6 bis 10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> insbesondere für die Herstellung von Leitpräparaten benötigt, nicht produktionsmäßig erfüllt werden.

### **Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das mit hoher Reproduzierbarkeit unter Produktionsbedingungen ein Palladiumpulver mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 6 bis 10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> herzustellen gewährleistet.

### **Darlegung des Wesens der Erfindung**

Die Ursachen des Mangels am Stand der Technik sind einerseits in der Störanfälligkeit des Verfahrens durch teilweise nicht erkennbare Faktoren und andererseits in der stofflichen und technologischen Spezifik des Verfahrens begründet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das durch entsprechende stoffliche und technologische Bedingungen die Herstellung von Palladiumpulver mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 6 bis 10 m<sup>2</sup> · g<sup>-1</sup> gewährleistet.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus einer salzsauren Palladiumchloridlösung unter gleichzeitiger Zugabe einer Ammoniumhydroxid- und einer Hydrazin enthaltenden Lösung intermediär eine Palladiumkomplexverbindung hergestellt wird, die durch weitere Zugabe von Hydrazinlösung zu Palladiumpulver umgesetzt wird.

Die Konzentration der Ammoniumhydroxidlösung beträgt vorzugsweise 2 bis 10 Ma.-%  $\text{NH}_4\text{OH}$ , die einer hydrazinhaltigen Lösung 0,5 bis 5 Ma.-% Hydrazin. Es ist vorteilhaft die  $\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung und die hydrazinhaltige Lösung als Lösungsgemisch einzusetzen. Die Zugabegeschwindigkeit beträgt in Abhängigkeit von der effektiven  $\text{NH}_4\text{OH}$ - bzw.  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration 30 bis  $500 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Die Arbeitstemperatur während der gesamten Umsetzung von Palladiumchlorid zu Palladiumpulver beträgt 20 bis  $60^\circ\text{C}$ . Der Ausgangs-pH-Wert soll unter pH 1,0 liegen und wird im Verlaufe der Reaktion auf größer/gleich pH 8,0 angehoben. Das gefällte Palladiumpulver wird anschließend durch bekannte Maßnahmen von der flüssigen Phase getrennt, gewaschen und getrocknet.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

##### Beispiel 1:

Zu 3l einer salzsauren Palladiumchlorid-Lösung, die  $100 \text{ g Pd} \cdot \text{l}^{-1}$  enthält, werden unter Rühren bei  $40^\circ\text{C}$  eine 10%ige Ammoniumhydroxidlösung mit einer Geschwindigkeit von  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  und 5%ige Hydrazinhydratlösung mit einer Geschwindigkeit von  $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  zugesetzt.

Nach Ausfällung einer nicht näher definierten Palladiumkomplexverbindung wird der Fällprozeß ohne Unterbrechung unter den gleichen Bedingungen fortgesetzt. Nach Erreichen eines pH-Wertes von pH 8,5 wird die Zugabe weiterer Reagenzien eingestellt. Das gefällte Palladiumpulver wird abfiltriert, chloridfrei gewaschen und getrocknet.

Das erzielte Palladiumpulver weist eine spezifische Oberfläche von  $7,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  auf.

##### Beispiel 2:

15l einer salzsauren Palladiumchlorid-Lösung, die  $80 \text{ g Pd} \cdot \text{l}^{-1}$  und ein Filtrationshilfsmittel enthält, wird unter Rühren im Temperaturbereich 20 bis  $50^\circ\text{C}$  ein Lösungsgemisch, das 3,5% Ammoniumhydroxid und 0,8% Hydrazinhydrat enthält, mit einer Zugabegeschwindigkeit von ca.  $400 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  zugesetzt, bis ein als Palladiumkomplex zu bezeichnender Bodenkörper ausfällt. Mit einer Zugabegeschwindigkeit von  $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  wird unter im übrigen gleichen Bedingungen weiter das Ammoniumhydroxid und Hydrazinhydrat enthaltene Lösungsgemisch zugesetzt, bis Palladiumpulver ausgefallen ist. Das gefällte Palladiumpulver wird analog Beispiel 1 weiter behandelt und besitzt eine spezifische Oberfläche von  $8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Das erfindungsgemäße Verfahren gewährleistet die Herstellung von Palladiumpulver mit definierter spezifischer Oberfläche im engen Bereich von 6 bis  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  mit einer an Sicherheit grenzenden Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Das Verfahren ist einfach durchführbar und nicht störanfällig. Die Pulverausbeute beträgt 99% im geforderten Oberflächenbereich.