

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
17. April 2008 (17.04.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/043528 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25D 3/46 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/008780

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Oktober 2007 (09.10.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
06021174.5 9. Oktober 2006 (09.10.2006) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ENTHONE INC. [US/US]; 350 Frontage Raod, West Haven, CT 06516 (US).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHÄFER, Stefan [DE/DE]; Margaretenstrasse 37 G, 42651 Solingen (DE). RICHARDSON, Thomas [US/US]; 99 Roast Meat Hill Road, Killingworth, CT 06419 (US).

(74) Anwalt: STENGER, WATZKE & RING; Kaiser-Friedrich-Ring 70, 40547 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

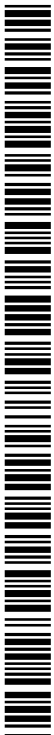
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: CYANIDE-FREE ELECTROLYTE COMPOSITION, AND METHOD FOR THE DEPOSITION OF SILVER OR SILVER ALLOY LAYERS ON SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: CYANIDFREIE ELEKTROLYTZUSAMMENSETZUNG UND VERFAHREN ZUR ABSCHIEDUNG VON SILBER- ODER SILBERLEGIERUNGSSCHICHTEN AUF SUBSTRATEN

(57) Abstract: The invention relates to a cyanide-free electrolyte composition for depositing a silver or silver alloy layer on a substrate as well as a method for depositing such layers with the help of said cyanide-free electrolyte composition. The electrolyte composition according to the invention comprises at least one silver ion source, a sulfonic acid and/or a sulfonic acid derivative, a wetting agent, and a hydantoin. The silver or silver alloy layers deposited from such an electrolyte composition by means of the method according to the invention are dull and ductile.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen cyanidfreien Elektrolytzusammensetzung. Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weist wenigstens eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin auf. Die aus einer solchen Elektrolytzusammensetzung mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens abgeschiedenen Silber- oder Silberlegierungsschichten sind matt und duktil.



WO 2008/043528 A2

Cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung und Verfahren zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten auf Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen cyanidfreien Elektrolytzusammensetzung.

Galvanische Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten sind sowohl für die Anwendung im Bereich dekorativer Oberflächen als auch im technischen Bereich bekannt. Hierbei ist es im Stand der Technik üblich, lösliche Silberverbindungen, meistens in Form von Cyanidverbindungen wie beispielsweise Kaliumsilbercyanid oder in Form von schwefelhaltigen Komplexen wie Sulfit-, Thiosulfat- oder Thiocyanat- sowie Ammoniumkomplexe einzusetzen.

Da solche aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytzusammensetzungen in der Regel ohne Zusatz weiterer Komplexierungs- oder Stabilisierungsmittel instabil sind, ist es üblich, die Komplexbildnerkomponenten im Überschuß einzusetzen, so daß solche Elektrolytzusammensetzungen oftmals sehr hohe Cyanid-, schwefelhaltige Komplexbildner oder Ammoniumkonzentrationen aufweisen.

Die so hergestellten Elektrolytzusammensetzungen zeichnen sich durch einen großen Anwendungsbereich aus. Cyanidische Zusammensetzungen sind stabil aber toxisch und damit unter Umweltgesichtspunkten bedenklich. Die übrigen genannten weisen ein geringeres Gefährdungspotential auf, neigen aber zur Instabilität. Trotz des deutlich geringeren Gefährdungspotentials gegenüber Cyaniden zeigen die in solchen Elektrolytzusammensetzungen enthaltenen eine nicht zu vernachlässigende Umweltrelevanz und können aufgrund ihres allergenen Potentials eine Gefährdung der mit diesen Elektrolytzusammensetzungen arbeitenden Personen darstellen.

Der Einsatz solcher Elektrolytzusammensetzungen führt, bedingt durch das ökologische Gefährdungspotential der eingesetzten Verbindungen, zu sehr hohen Kosten bei der Aufarbeitung oder Entsorgung verbrauchter Elektrolytzusammensetzungen. Dies stellt einen deutlichen ökonomischen Nachteil dieser aus dem Stand der Technik bekannten Elektrolytzusammensetzungen dar.

Dies berücksichtigend ist es seit längerem die Intention, Elektrolytzusammensetzungen bereitzustellen, welche über die guten Anwendungseigenschaften und Beschichtungsergebnisse cyanidhaltiger Elektrolytzusammensetzungen verfügen, jedoch gänzlich oder zumindest weitestgehend frei von umweltgefährdenden Verbindungen sind.

So offenbart beispielsweise DE 199 28 47 A1 eine schadstoffarme bis schadstofffreie wässrige Elektrolytzusammensetzung zur galvanischen Abscheidung von Edelmetallen und Edelmetall-Legierungen, welche das abzuscheidende Edelmetall und die gegebenenfalls einzusetzenden Legierungsmetalle in Form wasserlöslicher Verbindungen von Eiweißaminosäuren oder deren Salze oder in Form von Sulfonsäureverbindungen aufweisen. Zur Stabilisierung und Komplexierung der Elektrolytzusammensetzungen gemäß der DE 199 28 47 A1 weisen diese wasserlösliche Nitroverbindungen auf. Diese können beispielsweise 3-Nitrophthalsäure, 4-Nitrophthalsäure oder m-Nitrobenzolsulfonsäure sein. Zur weiteren Stabilisierung der Elektrolytzusammensetzungen können diese organische Säuren wie Nikotinsäure oder Bernsteinsäure aufweisen.

Aus der US 4,126,524 A1 sind cyanidfreie Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber oder Silberlegierungen bekannt, welche Silber in Form von Imiden organischer Dicarbonsäuren aufweisen. So können beispielsweise die Reaktionsprodukte von wasserlöslichen Silbersalzen mit Pyrrolidindionen als Silberquellen in entsprechenden Elektrolytzusammensetzungen dienen. Darüber hinaus kann Silber in Form von Succinimiden oder Maleimiden eingesetzt werden.

Auch US-Patent Nr. 4,246,077 offenbart die Verwendung von Silber in Form von Pyrrolidindionen als Silberquelle in entsprechenden Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber- oder Silberlegierungsschichten.

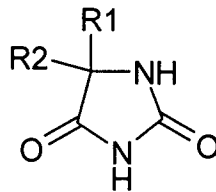
Das US-Patent 5,601,696 offenbart den Einsatz von Hydantoin als Komplexbildungsreagenz in Elektrolytzusammensetzungen zur Abscheidung von Silber oder Silberlegierungsschichten auf Substraten. Hierbei können beispielsweise 1-Methylhydantoin, 1,3-Dimethylhydantoin, 5,5-Dimethylhydantoin, 1-Methanol-5,5-dimethylhydantoin oder auch 5,5-Diphenylhydantoin als Komplexbildungsreagenzien eingesetzt werden. Eine Abscheidung spiegelglänzender Silber- oder Silberlegierungsschichten aus solchen Elektrolytzusammensetzungen ist jedoch nicht möglich. Dies jedoch ist insbesondere im Bereich der dekorativen Oberflächenbeschichtungen gewünscht.

WO 2005/083156 offenbart eine hydantoinhaltige Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung auch spiegelglänzender Silber- oder Silberlegierungsschichten. Jedoch weisen diese Elektrolytzusammensetzungen andere umweltbedenkliche Verbindungen wie beispielsweise 2,2'-Bipyridin. 2,2'-Bipyridin kann zu einer Hemmung der Carboxypeptidasen führen, welche beispielsweise bei der Verdauung von Eiweißen im Dünndarm eine entscheidende Rolle spielen, was die Toxizität dieser Verbindungsklasse begründet und einen äußerst sorgfältigen Umgang mit diesen Verbindungen verlangt.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ist es die **A u f g a b e** der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung bereitzustellen, mit welcher es möglich ist, rißfreie und duktile Silber- oder Silberlegierungsschichten abzuscheiden und welche darüber hinaus frei von gesundheitsgefährdenden Verbindungen ist. Des Weiteren ist es die **A u f g a b e**

der vorliegenden Erfindung, ein entsprechendes Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten unter Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung bereitzustellen.

Gelöst wird diese Aufgabe hinsichtlich der Elektrolytzusammensetzung durch eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, welche wenigstens eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin der allgemeinen Formel



aufweist, wobei R_1 und R_2 unabhängig voneinander ein H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe sein können.

Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung weist die Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure in einer Konzentration zwischen 50 g/l und 500 g/l, bevorzugt zwischen 100 g/l und 300g/l, noch bevorzugter zwischen 130g/l und 200 g/l auf. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung Kaliummethansulfonat auf.

Neben Kaliummethansulfonat eignen sich andere Methansulfonate wie beispielsweise Natriummethansulfonat, aber auch Sulfate und andere als Leitsalz geeignete Verbindungen zum Einsatz in der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung.

Die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung kann eine Silberkonzentration zwischen 10 bis 50 g/l, bevorzugt zwischen 20 und 40 g/l, noch bevorzugter zwischen 25 und 35 g/l aufweisen.

Als Silberionenquelle weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung wenigstens ein Silbersalz einer Sulfonsäure auf.

Darüber hinaus können als weitere Silberionenquellen anorganische Silbersalze ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silberoxid, Silbernitrat und Silbersulfat in der Elektrolytzusammensetzung enthalten sein.

Zur Abscheidung von Silberlegierungsschichten kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung entsprechende Quellen für Legierungsmetallionen aufweisen. Vorzugsweise werden entsprechende Legierungsmetalle in Form ihrer Sulfonsäuresalze, Oxide, Nitrate oder Sulfate eingesetzt.

Als Netzmittel kann die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung beispielsweise ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat und/oder ein sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol aufweisen. Darüber hinaus kann die Elektrolytzusammensetzung weitere Netzmittel oder Oberflächenaktive Substanzen aufweisen.

Der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung kann darüber hinaus ein Alkalibromid zur Verbesserung des Abscheideergebnisses zugesetzt werden. Als besonders geeignet hat sich dabei der Zusatz von Kaliumbromid erwiesen. Der Zusatz von Alkalibromiden, insbesondere Kaliumbromid, führt zu einer gleichmäßigen Abscheidung der Silberschicht auf der Substratoberfläche. Insbesondere bei der Abscheidung matter Schichten führt der Zusatz von Kaliumbromid zu einem gleichmäßigen Matteeffekt der abgeschiedenen Schicht. Darüber hinaus werden hinsichtlich der Farbe gleichmäßigere Abscheideergebnisse durch den Zusatz von Alkalibromiden wie z. B. Kaliumbromid erreicht. Erfindungsgemäß kann der Zusatz von 50 bis 500 mg/l Alkalibromid, vorzugsweise 100 bis 200 mg/l Alkalibromid vorgesehen sein, um die zuvor beschriebenen verbesserten Abscheideergebnisse zu erzielen. Die so abgeschiedenen Schichten sind nahezu frei von inneren Spannungen und zeigen sehr gute Löteigenschaften.

In einer Ausgestaltung weist die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung ein Thiosulfat auf. Vorzugsweise weist in einer solchen Ausgestaltung die

Elektrolytzusammensetzung ein Alkalithiosulfat, besonders bevorzugt Natriumthiosulfat auf. Das Thiosulfat ist einer Konzentration zwischen 50 mg/l und 500 mg/l, bevorzugt 100 mg/l bis 200 mg/l in der Elektrolytzusammensetzung enthalten. Hierbei dient das Thiosulfat nicht als Komplexbildner für das abzuscheidende Silber, sondern als Mattierungsmittel. Die aus einer solchen Elektrolytzusammensetzung abgeschiedenen Silberschichten sind gleichmäßig matt und nahezu frei von inneren Spannungen. Darüber hinaus zeigen die Schichten sehr gute Löteigenschaften.

In einer weiteren Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung weist diese sowohl ein Alkalibromid als auch ein Thiosulfat auf. Hierbei beträgt die Gesamtkonzentration an Alkalibromid und Thiosulfat in der Elektrolytzusammensetzung 50 mg/l bis 500 mg/l, bevorzugt 100 mg/l bis 200 mg/l. Auch die aus einer solchen Elektrolytzusammensetzung abgeschiedenen Schichten sind gleichmäßig matt, nahezu spannungsfrei und zeigen sehr gute Löteigenschaften.

Der pH-Wert der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen pH 8 und pH 14, bevorzugt zwischen pH 9,0 und pH 12,5, noch bevorzugter zwischen pH 9,5 und pH 12,0.

Hinsichtlich des Verfahrens wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat gelöst, wobei das zu beschichtende Substrat bei einer eingestellten Stromdichte zwischen 0,1 und 2 A/dm², bevorzugt 0,3 bis 1,5 A/dm² mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung kontaktiert wird.

Die erfindungsgemäßen cyanidfreien Elektrolytzusammensetzungen zeigen eine für eine cyanidfreie Silberabscheideelektrolyten bis dahin unbekannte Stabilität, welche mit der Stabilität von cyanidischen Bädern vergleichbar ist. So zeigen die erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen eine Badstabilität von ≥ 100 Ah/l. Die erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzungen können so in entsprechenden Silberabscheidebädern mit einer Standzeit von über einem Jahr eingesetzt werden, was hinsichtlich Kosten und Umweltbelastung zu großen

Vorteilen gegenüber den bisher aus dem Stand der Technik bekannten cyanidfreien Elektrolytzusammensetzungen führt.

Mit der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung und dem erfindungsgemäßen Verfahren ist die Abscheidung von glänzenden, duktilen Silber- oder Silberlegierungsschichten in einem breiten Einsatzbereich möglich. So lassen sich beispielsweise Schichten für Anwendungen im Bereich der Schmuck-, Elektronik- oder Automobilindustrie mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektrolytzusammensetzung abscheiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Elektrolytzusammensetzung sind insbesondere anwendbar für geeignete Substrate wie vergoldete, vernickelte und weitere, nicht zur Sudabscheidung neigende Bleche.

Beispiel 1:

Ein vergoldetes Messingblech wurde bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 A/dm² für 15 Minuten mit einer Elektrolytzusammensetzung kontaktiert, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

- 30 g/l Ag als Silbermethansulfonat (Ag-MSA)
- 150 g/l Kaliummethansulfonat
- 80 g/l 5,5-Dimethylhydantoin
- 15 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
- 2,5 g/l sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol, als Kaliumsalz

Es wurde eine gleichmäßige, glänzende Silberschicht von 5 µm abgeschieden.

Beispiel 2:

Ein vergoldetes Messingblech wurde bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 A/dm² für 15 Minuten mit einer Elektrolytzusammensetzung kontaktiert, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

- 35 g/l Ag als Silbermethansulfonat (Ag-MSA)
- 150 g/l Kaliummethansulfonat
- 120 g/l 5,5-Dimethylhydantoin
- 20 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
- 150 mg/l Kaliumbromid

Es wurde eine gleichmäßig matte Silberschicht von 3 µm abgeschieden. Die Schicht war spannungsfrei und zeigte gute Löteigenschaften.

Beispiel 3:

Ein vergoldetes Messingblech wurde bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 A/dm² für 15 Minuten mit einer Elektrolytzusammensetzung kontaktiert, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

- 35 g/l Ag als Silbermethansulfonat (Ag-MSA)
- 150 g/l Kaliummethansulfonat
- 120 g/l 5,5-Dimethylhydantoin
- 20 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
- 150 mg/l Natriumthiosulfat

Es wurde eine gleichmäßig matte Silberschicht von 3 μm abgeschieden. Die Schicht war spannungsfrei und zeigte gute Löteigenschaften.

Beispiel 4:

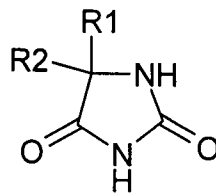
Ein vergoldetes Messingblech wurde bei einer eingestellten Stromdichte von 0,5 A/dm² für 15 Minuten mit einer Elektrolytzusammensetzung kontaktiert, welche die nachfolgende Zusammensetzung aufwies:

- 35 g/l Ag als Silbermethansulfonat (Ag-MSA)
- 150 g/l Kaliummethansulfonat
- 120 g/l 5,5-Dimethylhydantoin
- 20 g/l Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
- 75 mg/l Kaliumbromid
- 75 mg/l Natriumthiosulfat

Es wurde eine gleichmäßig matte Silberschicht von 3 μm abgeschieden. Die Schicht war spannungsfrei und zeigte gute Löteigenschaften.

Patentansprüche

1. Cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, wenigstens aufweisend eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoin der allgemeinen Formel



wobei R1 und R2 unabhängig voneinander ein H, eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Arylgruppe sein können.

2. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 1, aufweisend eine Silberionenkonzentration zwischen 10 bis 50 g/l, bevorzugt zwischen 20 und 40 g/l, noch bevorzugter zwischen 25 und 35 g/l.
3. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei diese eine Sulfonsäure und/oder ein Derivat einer Sulfonsäure in einer Konzentration zwischen 50 g/l und 500 g/l, bevorzugt zwischen 100 g/l und 300g/l, noch bevorzugter zwischen 130g/l und 200 g/l aufweist.
4. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend einen pH-Wert zwischen pH 8 und pH 14, bevorzugt zwischen pH 9,0 und pH 12,5, noch bevorzugter zwischen pH 9,5 und pH 12,0.
5. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend als Silberionenquelle wenigstens ein Silbersalz einer

Sulfonsäure.

6. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 5, aufweisend als weitere Silberionenquelle ein Silbersalz ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silberoxid, Silbernitrat und Silbersulfat.
7. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend 50 bis 500 mg/l, bevorzugt 100 bis 200 mg/l eines Alkalibromides.
8. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 7, wobei diese als Alkalibromid Kaliumbromid aufweist.
9. Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, aufweisend 50 bis 500 mg/l, bevorzugt 100 bis 200 mg/l eines Thiosulfates.
10. Elektrolytzusammensetzung gemäß Anspruch 9, wobei diese als Thiosulfat ein Alkalithiosulfat, vorzugsweise Natriumthiosulfat aufweist.
11. Elektrolytzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, aufweisend eine Stabilität ≥ 100 Ah/L.
12. Verfahren zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht auf einem Substrat, wobei das zu beschichtende Substrat bei einer eingestellten Stromdichte zwischen 0,1 und 2,0 A /dm², bevorzugt 0,3 bis 1,5 A/dm² mit einer Elektrolytzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6 kontaktiert wird.