



(10) **DE 11 2018 005 312 T5** 2020.07.16

(12)

Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2019/087474**
in der deutschen Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2
IntPatÜG)

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2018 005 312.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2018/026954**

(86) PCT-Anmeldetag: **18.07.2018**

(87) PCT-Veröffentlichungstag: **09.05.2019**

(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung
in deutscher Übersetzung: **16.07.2020**

(51) Int Cl.: **C23C 18/50** (2006.01)
H05K 3/18 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
2017-214040 **06.11.2017** **JP**

(71) Anmelder:
C. Uyemura & Co., Ltd., Osaka-shi, Osaka, JP

(74) Vertreter:
**advotec. Patent- und Rechtsanwälte, 80538
München, DE**

(72) Erfinder:
**Sato, Masaaki, Hirakata-shi, Osaka, JP; Kurosaka,
Seigo, Hirakata-shi, Osaka, JP**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad und Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm**

(57) Zusammenfassung: Ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad enthält ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Hypophosphit, eine cobalthaltige Verbindung und eine Schwermetallverbindung sowie zusätzlich eine Acetylenverbindung, eine Iodidionenquelle oder eine Iodationenquelle und/oder eine nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung, die eine oder mehrere Nitrogruppen enthält. Die Konzentration der Acetylenverbindung beträgt 10 bis 120 mg/L, die Konzentration der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle beträgt 10 bis 4000 mg/L, und die Konzentration der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung beträgt 0,1 bis 5000 mg/L.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbäder und Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilme.

STAND DER TECHNIK

[0002] Herkömmlicherweise wird auf dem Gebiet der elektronischen Bauteile ein Chemisch-Nickel-Beschichtungsfilm auf Al- oder Cu-Mustern flexibler Substrate oder Siliciumwafersubstraten gebildet.

[0003] Im Gegensatz zur Galvanik handelt es sich bei der chemischen (= stromfreien) Vernickelung um ein Verfahren, bei dem ein metallischer Nickelfilm auf der Oberfläche eines zu beschichtenden Gegenstands gebildet werden kann, indem der Gegenstand einfach in ein Beschichtungsbad getaucht wird. Da unabhängig von der Form und dem Materialtyp ein Film mit einer gleichmäßigen Dicke ausbildbar ist, eignet sich die chemische Vernickelung zur Beschichtung von Teilen mit komplexen Formen oder von Präzisionsteilen.

[0004] In letzter Zeit besteht ein Bedarf nach Beschichtungsfilmen mit hoher Verschleißfestigkeit. Herkömmliche Chemisch-Nickel-Phosphor-Beschichtungsfilme weisen zwar eine ausreichende Härte (Vickershärte von 650 oder mehr), aber keine ausreichende Verschleißfestigkeit auf.

[0005] Zur Lösung dieses Problems wird ein cobalthaltiger Chemisch-Nickel-Beschichtungsfilm vorgeschlagen. Insbesondere wird ein Chemisch-Nickel-Beschichtungsfilm offenbart, der 1 bis 50 Masse-% Cobalt, 1 bis 20 Masse-% Wolfram und 1 bis 4 Masse-% Phosphor enthält. Ein solcher Chemisch-Nickel-Beschichtungsfilm weist in einer breiten Temperaturspanne von Raumtemperatur bis in einen Hochtemperaturbereich eine hohe Härte sowie eine hohe Verschleißfestigkeit auf (siehe z. B. Patentedokument 1).

ZITIERTE DRUCKSCHRIFTEN

PATENTDOKUMENT

[0006] PATENTDOKUMENT 1: japanisches Patent Nr. 4185523

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

TECHNISCHES PROBLEM

[0007] Ein Beschichtungsbad, das zur Ausbildung des vorstehend beschriebenen herkömmlichen Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilms eingesetzt wird (ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Beschichtungsbad, das zusätzlich Cobalt enthält), ist als Bad jedoch instabil, da es zu einer anormalen Cobaltabscheidung neigt. Eine Möglichkeit zur Stabilisierung des Beschichtungsbaus besteht darin, die Konzentration von Blei oder Bismut zu erhöhen, das als Stabilisator verwendet wird. Dies führt jedoch zu einer mangelhaften Beschichtungsdeckung und zu einer Verringerung der Filmdicke und infolgedessen zu Fressverschleiß.

[0008] Vor dem Hintergrund der vorstehend erläuterten Probleme besteht eine Aufgabe der Erfindung darin, ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad bereitzustellen, mittels dessen ein Beschichtungsfilm von hoher Härte, hoher Verschleißfestigkeit und mit einem einwandfreien Erscheinungsbild ausbildbar ist, ohne dass es zu einer Instabilität des Bads kommt.

LÖSUNG DES PROBLEMS

[0009] Zur Lösung der genannten Aufgabe handelt es sich bei einem Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad gemäß der vorliegenden Erfindung um ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad, das ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Hypophosphit, eine cobalthaltige Verbindung und eine Schwermetallverbindung enthält und das dadurch gekennzeichnet ist, dass es zusätzlich eine Acetylenverbindung, eine Iodidionenquelle oder eine Iodationenquelle und/oder eine nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung enthält, die eine oder mehrere Nitrogruppen enthält, wobei eine Konzentration der Acetylenverbindung 10 bis 120 mg/L beträgt, eine Konzentration der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle 10 bis 4000 mg/L beträgt und eine Konzentration der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung 0,1 bis 5000 mg/L beträgt.

VORTEILE DER ERFINDUNG

[0010] Die vorliegende Erfindung sieht ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad vor, mittels dessen ein Beschichtungsfilm von hoher Härte, hoher Verschleißfestigkeit und mit einem einwandfreien Erscheinungsbild ausbildbar ist, ohne dass es aufgrund einer abnormalen Cobaltabscheidung zu einer Instabilität des Bades kommt.

BESCHREIBUNG VON AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0011] Im Folgenden werden ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad und ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Film nach einer Ausführungsform beschrieben.

<Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad>

[0012] Der Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm der vorliegenden Ausführungsform ist auf einem zu beschichtenden Gegenstand ausbildbar, indem eine Beschichtung mittels eines Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbaus (im Folgenden gelegentlich nur als „Beschichtungsbad“ bezeichnet) durchgeführt wird, das ein wasserlösliches Nickelsalz, ein Hypophosphit, eine cobalthaltige Verbindung und eine Schwermetallverbindung und des Weiteren eine Acetylenverbindung, eine Iodidionenquelle oder eine Iodationenquelle und/oder eine Nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung enthält, die eine oder mehrere Nitrogruppen enthält.

(Wasserlösliches Nickelsalz)

[0013] Das wasserlösliche Nickelsalz ist nicht besonders beschränkt, solange es in dem Beschichtungsbad löslich ist und eine wässrige Lösung mit einer vorbestimmten Nickelkonzentration herstellbar ist. Beispiele für das wasserlösliche Nickelsalz umfassen anorganische wasserlösliche Nickelsalze, wie z. B. Nickelsulfat, Nickelchlorid und Nickelhypophosphit, und organische wasserlösliche Nickelsalze, wie z. B. Nickelacetat und Nickel-Malat. Diese wasserlöslichen Nickelsalze können allein oder in Kombinationen aus zwei oder mehr wasserlöslichen Nickelsalzen eingesetzt werden.

[0014] Beispielsweise beträgt die Nickelionenkonzentration in dem Beschichtungsbad vorzugsweise 3 bis 7 g/L und noch bevorzugter 4 bis 6 g/L als metallisches Nickel. Zu niedrige Nickelkonzentrationen sind nicht wünschenswert, da in dem Fall die Beschichtungsrate verringert sein kann. Zu hohe Nickelkonzentrationen sind aufgrund einer herabgesetzten Abscheidungs gleichmäßigkeit und wegen Pittings des Beschichtungsfilms, das auftreten kann, wenn das Beschichtungsbad trüb wird und das Beschichtungsbad eine hohe Viskosität aufweist, ebenfalls nicht wünschenswert.

(Hypophosphit)

[0015] Beispiele für das als Reduktionsmittel eingesetzte Hypophosphit umfassen Natriumhypophosphit (Natriumphosphinat) und Kaliumhypophosphit.

[0016] Beispielsweise beträgt die Konzentration des Hypophosphits in dem Beschichtungsbad vorzugsweise 5 bis 50 g/L und noch bevorzugter 10 bis 40 g/L. Zu niedrige Konzentrationen des Reduktionsmittels sind nicht wünschenswert, da in dem Fall die Beschichtungsrate verringert sein kann. Zu hohe Konzentrationen des Reduktionsmittels sind ebenfalls nicht wünschenswert, da der Beschichtungsfilm in dem Fall eine amorphe Struktur aufweisen kann, weil der Phosphoranteil des Beschichtungsfilms wie später beschrieben auf mehr als 4 Masse-% steigt, und da sich das Beschichtungsbad aufgrund der herabgesetzten Stabilität des Bades zersetzen kann.

[0017] Da das Hypophosphit als Reduktionsmittel verwendet wird, werden mindestens 0,1 Masse-% oder mehr Phosphor koabgeschieden.

(Cobalthaltige Verbindung)

[0018] Ein Beispiel für die cobalthaltige Verbindung ist Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat. Die Cobaltionenkonzentration in dem Beschichtungsbad beträgt vorzugsweise 0,3 bis 10 g/L und noch bevorzugter 0,6 bis 5 g/L. Zu niedrige Cobaltionenkonzentrationen sind nicht wünschenswert, da die Verschleißfestigkeit des Chemisch-Nickel-Phosphor-Beschichtungsfilms in dem Fall ggf. nicht ausreichend verbessert wird. Zu hohe Cobaltionen-

konzentrationen sind ebenfalls nicht wünschenswert, da sich das Beschichtungsbad in dem Fall aufgrund einer Instabilität des Bades zersetzen kann.

(Schwermetallverbindung)

[0019] Die Schwermetallverbindung fungiert als Stabilisator und wird zusammen mit der Acetylenverbindung, der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle und der Nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung, die an späterer Stelle beschrieben werden, zur Stabilisierung des Beschichtungsbad eingesetzt.

[0020] Beispiele für die Schwermetallverbindung umfassen eine Bleiverbindung, wie z. B. Bleiacetat, eine Bismutverbindung, wie z. B. Bismutacetat, eine Thalliumverbindung, wie z. B. Thalliumcarbonat, und eine Cadmiumverbindung, wie z. B. Cadmiumacetat. Diese Stabilisatoren können allein oder in Kombinationen von zwei oder mehr Stabilisatoren eingesetzt werden.

[0021] Die Schwermetallionenkonzentration (z. B. Pb-Ionen) in dem Beschichtungsbad beträgt vorzugsweise z. B. 0,1 bis 10 mg/L und noch bevorzugter 0,3 bis 5 mg/L, hängt dabei aber von dem Typ der verwendeten Schwermetallverbindung ab. Zu niedrige Schwermetallionenkonzentrationen sind aufgrund der in dem Fall herabgesetzten Stabilität des Bades nicht wünschenswert. Zu hohe Schwermetallionenkonzentrationen sind ebenfalls nicht wünschenswert, da der Beschichtungsfilm in dem Fall zu einem ungleichmäßigen Erscheinungsbild neigt.

(Acetylenverbindung)

[0022] Als Acetylenverbindung eignet sich eine im Wesentlichen wasserlösliche Acetylenverbindung mit einer $-C\equiv C-$ Struktur in einem Molekül, da sie eine aktive Substanz maskiert, die aus dem Reduktionsmittel in dem Beschichtungsbad erzeugt wird und eine Instabilität des Bades verursacht, und die Stabilität des Bades erhöht. Beispiele für eine solche Acetylenverbindung umfassen Acetylenverbindungen mit einer wasserlöslichen funktionellen Gruppe, wie z. B. einer Hydroxylgruppe, einer Hydroxymethylgruppe, einer Hydroxyethylgruppe, einer Hydroxypropylgruppe, einer Methoxygruppe, einer Ethoxygruppe, einer Carboxylgruppe, einer Hydroxyethoxygruppe, einer Sulfogruppe oder einer Aminogruppe in einem Molekül.

[0023] Eine bevorzugte Acetylenverbindung ist insbesondere eine Acetylenverbindung mit der folgenden allgemeinen Formel (I):



(wobei R^1 und/oder R^2 für einen Substituenten mit der vorstehend genannten wasserlöslichen funktionellen Gruppe steht/steht. R^1 und R^2 können gleich oder unterschiedlich sein.)

[0024] Beispiele für den Substituenten R^1 oder R^2 umfassen Wasserstoff, eine Halogengruppe, eine Diethylaminoethylgruppe, eine Morpholinmethylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Alkenylgruppe, eine Alkynylgruppe, eine Cyanogruppe und diese Substituenten mit der in sie eingefügten vorgenannten wasserlöslichen funktionellen Gruppe.

[0025] Beispiele für die Acetylenverbindung umfassen Butindiol, Butindiolethoxylat, Propargylalkohol, Propargylalkoholethoxylat, Propargylalkoholpropoxylat, Propargylalkoholbutoxylat, Dimethylaminopropin und Aminopropin. Darunter sind Propargylalkohol und/oder ein Derivat desselben hinsichtlich ihrer Adsorptionsfähigkeit an feine Partikel wie Nickel zu bevorzugen. Ethoxylierte und/oder propoxylierte Propargylalkohole sind zu bevorzugen, da sie selbst während einer Beschichtung bei hohen Temperaturen von rund 90 °C stabil agieren, ohne zu verdampfen. Beispiele für die ethoxylierten und/oder propoxylierten Propargylalkohole umfassen Propargylalkoholethoxylat und Propargylalkoholpropoxylat.

[0026] Die Konzentration der Acetylenverbindung in dem Beschichtungsbad der vorliegenden Erfindung beträgt 10 bis 120 mg/L und vorzugsweise 40 bis 80 mg/L. Acetylenverbindungskonzentrationen von unter 10 mg/L können zu einer herabgesetzten Stabilität des Bades oder zu einer verringerten Filmflexibilität führen. Acetylenverbindungskonzentrationen von über 120 mg/L sind nicht wünschenswert, da die Beschichtungsreaktion in dem Fall gestoppt wird und der Beschichtungsfilm zu einem ungleichmäßigen Erscheinungsbild neigt.

(Iodidionenquelle oder Iodationenquelle)

[0027] Die Iodidionenquelle oder die Iodationenquelle ist nicht besonders beschränkt, solange die Iodidionen (I⁻) oder Iodationen (IO³⁻) sanft als Oxidationsmittel auf das Reduktionsmittel in dem Beschichtungsbad wirken. Beispiele für die Iodidionenquelle umfassen Kaliumiodid, Eiseniodid, Nickeliodid, Lithiumiodid und Natriumiodid. Beispiele für die Iodationenquelle umfassen Kaliumiodat, Natriumiodat und Ammoniumiodat. Diese Iodidionenquellen oder Iodationenquellen können allein oder in Kombinationen von zwei oder mehr Ionenquellen eingesetzt werden.

[0028] Iodidionen oder Iodationen weisen bei Zugabe zu dem Beschichtungsbad die gleiche Wirkung auf, und wie vorstehend beschrieben wirken sowohl Iodidionen als auch Iodationen sanft als Oxidationsmittel auf das Reduktionsmittel. Eine geeignete Konzentrationsspanne für die Iodidionenquelle und die Iodationenquelle ist somit breit. In dem Beschichtungsbad der vorliegenden Erfindung beträgt die Konzentration der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle 10 bis 4000 mg/L, und die Iodidionenquelle und die Iodationenquelle zeigen in dieser Konzentrationsspanne das exakt gleiche Verhalten. Durch die Verwendung der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle in dieser Konzentrationsspanne wird das Beschichtungsbad stabilisiert und die Wahrscheinlichkeit einer Verringerung der Abscheiderate des Nickelbeschichtungsfilms beseitigt oder reduziert. Insbesondere in dem Beschichtungsbad nach der vorliegenden Ausführungsform beträgt die Konzentration der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle vorzugsweise 500 bis 2000 mg/L. Dadurch wird das Beschichtungsbad weiter stabilisiert und die Wahrscheinlichkeit einer Verringerung der Abscheiderate des Nickelbeschichtungsfilms wirksamer beseitigt oder reduziert.

(Nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung)

[0029] Die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung muss lediglich eine oder mehrere Nitrogruppen enthalten. Diese aromatische Verbindung kann also entweder eine Nitrogruppe oder zwei oder mehr Nitrogruppen enthalten. Die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung enthält vorzugsweise 1 bis 3 Nitrogruppen und hinsichtlich einer leichten Handhabung vorzugsweise 1 bis 2 Nitrogruppen und noch bevorzugter 1 Nitrogruppe.

[0030] Bei der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung handelt es sich um Benzol mit einer Nitrogruppe und einem anderen Substituenten als einer Nitrogruppe, Naphthalin mit einem anderen Substituenten als einer Nitrogruppe und/oder Alkalimetallsalze derselben. Bei dem Substituenten handelt es sich vorzugsweise um eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine Sulfonatgruppe, eine Estergruppe, eine Alkoxygruppe und/oder eine Aminogruppe.

[0031] Noch bevorzugter handelt es sich bei dem Substituenten um eine Carboxylgruppe, eine Hydroxylgruppe, ein Halogenatom, eine Sulfonatgruppe und/oder eine Aminogruppe.

[0032] Wenn die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung ein Alkalimetallsalz ist, ist die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung vorzugsweise ein Natriumsalz und/oder ein Kaliumsalz.

[0033] Die Halogengruppe ist vorzugsweise eine Chlorgruppe, eine Bromgruppe und/oder eine Iodgruppe.

[0034] Konkrete Beispiele für die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung umfassen Nitrobenzol, 2,4,6-Trinitrotoluol, 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol, 2-Nitroanilin, 4-Nitroanilin, 3-Nitrobenzoesäure, 4-Nitrobenzoesäure, 4-Nitrophthalimid, 2,4,6-Trinitrophenol, 4-Amino-2-nitrophenol, 2-Amino-4-nitrophenol, 5-Nitroisophthalsäure, 4-Bromnitrobenzol, 2-Brom-6-chlor-4-nitroanilin, Natrium-3-nitrobenzolsulfonat, Natrium-2-nitroanilin-4-sulfonat, 2,4-Dinitrobenzolsulfonsäure, 4-Chlor-3-nitrobenzoesäure und 3-Methyl-4-nitroanilin.

[0035] Die Konzentration der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung in dem Beschichtungsbad beträgt 0,1 bis 5000 mg/L und vorzugsweise 1,0 bis 1000 mg/L, hängt dabei jedoch von dem Typ der verwendeten Schwermetallverbindung ab. Zu niedrige Konzentrationen der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung sind aufgrund einer verringerten Stabilität des Bads nicht wünschenswert. Zu hohe Konzentrationen der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung sind ebenfalls nicht wünschenswert, da der Beschichtungsfilm in dem Fall zu einem ungleichmäßigen Erscheinungsbild neigt.

[0036] Wie vorstehend beschrieben enthält das Beschichtungsbad der vorliegenden Erfindung neben der wie in herkömmlichen Beispielen als Stabilisator fungierenden Schwermetallverbindung eine Acetylenverbindung, eine Iodidionenquelle oder eine Iodationenquelle und/oder eine nitrogruppenhaltige aromatische Komponente, die eine oder mehrere Nitrogruppen enthält.

[0037] Die Acetylenverbindung maskiert hierbei eine aus dem Reduktionsmittel erzeugte aktive Substanz, die zu einer Instabilität des Bades führt, und die Iodidionenquelle oder die Iodationenquelle und die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung wirken als Oxidationsmittel auf das Reduktionsmittel, um eine übermäßige Oxidation zu verringern. Sowohl die Acetylenverbindung als auch die Iodidionenquelle oder die Iodationenquelle und die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung verringern somit eine abnormale Cobaltabscheidung.

[0038] Dementsprechend ist das Beschichtungsbad stabilisiert, ohne dass es zu den Problemen kommt, die gewöhnlich infolge einer Steigerung der Konzentration einer Schwermetallstabilisatorkomponente in dem Beschichtungsbad auftreten, nämlich ohne dass es zu einer mangelhaften Beschichtungsdeckung, einer Verringerung der Filmdicke, Fressverschleiß usw. kommt. Somit kann ein Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm ausgebildet werden, ohne dass es aufgrund einer abnormalen Cobaltabscheidung zu einer Instabilität des Bades kommt.

[0039] Bei der Stabilisierung des Beschichtungsbaus unter alleiniger Verwendung der als Oxidationsmittel fungierenden Acetylenverbindung usw. und ohne Verwendung der als Stabilisatorkomponente fungierenden Schwermetallverbindung wird eine große Menge Oxidationsmittel benötigt, was zu Problemen wie dem Ausbleiben der Beschichtung (keine Beschichtungsabscheidung) führen kann. Daher müssen in dem Beschichtungsbad der vorliegenden Erfindung sowohl die Schwermetallverbindung als auch das Oxidationsmittel verwendet werden.

(Komplexbildner)

[0040] Als Komplexbildner können diverse Komplexbildner eingesetzt werden, die in bekannten Chemisch-Nickel-Beschichtungsbadern verwendet werden. Konkrete Beispiele für den Komplexbildner umfassen: Aminosäuren, wie z. B. Glycin, Alanin, Arginin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Lysin und Phenylalanin; Monocarbonsäuren, wie z. B. Milchsäure, Propionsäure, Glycolsäure und Gluconsäure; Dicarbonsäuren, wie z. B. Weinsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure; und Tricarbonsäuren, wie z. B. Zitronensäure. Auch deren Salze, wie z. B. Natriumsalze und Kaliumsalze, können als Komplexbildner verwendet werden. Diese Komplexbildner können allein oder in Kombinationen von zwei oder mehr Komplexbildnern eingesetzt werden.

[0041] Die Konzentration des Komplexbildners in dem Beschichtungsbad beträgt vorzugsweise 10 bis 200 g/L und noch bevorzugter 30 bis 100 g/L, hängt dabei jedoch von dem Typ des verwendeten Komplexbildners ab. Zu niedrige Konzentrationen des Komplexbildners sind nicht wünschenswert, da dies zu einer Ausfällneigung von Nickelhydroxid führt. Zu hohe Konzentrationen des Komplexbildners sind ebenfalls nicht wünschenswert, da sich in dem Fall aufgrund einer gesteigerten Viskosität des Beschichtungsbaus die Gleichmäßigkeit der Abscheidung verringern kann.

(pH-Wert)

[0042] Zur Stabilisierung des Beschichtungsbaus und zur Verringerung der Wahrscheinlichkeit eines ungleichmäßigen Erscheinungsbilds beträgt der pH-Wert des Beschichtungsbaus der vorliegenden Ausführungsform vorzugsweise 5,5 bis 7,5 und noch bevorzugter 6,0 bis 7,0. Der pH-Wert ist mittels einer Alkalie, wie z. B. Ammoniakwasser oder Natriumhydroxid (Ätznatron), oder einer Säure, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure einstellbar.

(Beschichtungsbadtemperatur)

[0043] Die verwendete Temperatur des Beschichtungsbaus beträgt vorzugsweise 75 bis 95 °C und besonders bevorzugt 80 bis 90 °C. Zu hohe Beschichtungsbadtemperaturen sind nicht wünschenswert, da das Beschichtungsbad selbst in dem Fall thermisch zersetzt werden kann. Zu niedrige Beschichtungsbadtemperaturen sind ebenfalls nicht wünschenswert, da das Auftreten einer Beschichtungsreaktion in dem Fall weniger wahrscheinlich ist. Die Beschichtungsdauer beträgt üblicherweise 30 bis 240 Minuten, kann aber je nach Dicke des auszubildenden Beschichtungsfilms entsprechend verändert werden.

(Sonstiges)

[0044] Das Beschichtungsbad der vorliegenden Erfindung kann des Weiteren nach Bedarf verschiedenste bekannte Additive enthalten, die Chemisch-Nickel-Beschichtungsbadern hinzugefügt werden. Beispiele für die Additive umfassen einen Reaktionsbeschleuniger, einen Aufheller, ein Tensid und einen Funktionsvermittler. Die Arten dieser Additive sind nicht besonders beschränkt, und es können gängige Additive verwendet werden.

<Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm>

[0045] Der Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm der vorliegenden Ausführungsform (im Folgenden gelegentlich nur als „Beschichtungsfilm“ bezeichnet) ist ein auf einem zu beschichtenden Gegenstand ausgebildeter Beschichtungsfilm. Beispiele für den Gegenstand, auf dem der Beschichtungsfilm der vorliegenden Ausführungsform auszubilden ist, umfassen unter anderem Metalle wie Eisen, Aluminium und Kupfer oder Legierungen derselben.

[0046] Der Beschichtungsfilm der vorliegenden Erfindung weist einen Phosphoranteil von 0,1 bis 4 Masse-% und besonders bevorzugt von 1 bis 2 Masse-% auf. Der Beschichtungsfilm mit einem Phosphoranteil von 0,1 bis 4 Masse-% weist eine mikrokristalline Struktur und damit eine gesteigerte Härte auf.

[0047] Der Beschichtungsfilm der vorliegenden Erfindung enthält Cobalt. Da Cobalt in dem Film enthalten ist, ist ein Teil des Nickels im Kristall durch Cobalt ersetzt. Der Beschichtungsfilm weist somit eine gesteigerte Robustheit und damit eine gesteigerte Verschleißfestigkeit auf.

[0048] Der Beschichtungsfilm der vorliegenden Erfindung weist einen Cobaltanteil von 1 bis 20 Masse-% und besonders bevorzugt 2 bis 9 Masse-% auf. Der Beschichtungsfilm mit einem Cobaltanteil von 1 bis 20 Masse-% weist eine erhöhte Robustheit und damit eine erhöhte Verschleißfestigkeit auf.

[0049] Der Beschichtungsfilm der vorliegenden Ausführungsform, der durch Beschichten mittels des vorstehend beschriebenen Beschichtungsbad gebildet ist, weist eine hohe Härte (Vickershärte von 650 oder mehr) auf. Somit ist der Beschichtungsfilm von hoher Verschleißfestigkeit realisiert. Darüber hinaus weist der Beschichtungsfilm kein ungleichmäßiges Erscheinungsbild auf. Somit ist der Beschichtungsfilm mit einem einwandfreien Erscheinungsbild realisiert.

[0050] Die Dicke des Beschichtungsfilms beträgt vorzugsweise 10 bis 40 µm und besonders bevorzugt 20 bis 30 µm. Ein zu dünner Beschichtungsfilm wäre unter anderem aufgrund einer verringerten Korrosionsbeständigkeit ggf. nicht in der Lage, als Beschichtungsfilm zu fungieren, und eine zu dicke Beschichtung neigt unter anderem zu einem ungleichmäßigen Erscheinungsbild.

Beispiele

[0051] Die Erfindung der vorliegenden Anmeldung wird im Folgenden anhand von Beispielen und Vergleichsbeispielen näher beschrieben. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die folgenden Beispiele beschränkt.

(Beispiele 1 bis 21, Vergleichsbeispiele 1 bis 9)

(Herstellung des Beschichtungsbad)

[0052] Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat als ein wasserlösliches Nickelsalz, Natriumhypophosphit als ein Reduktionsmittel, Blei(II)-acetat-Trihydrat als eine Schwermetallverbindung, Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat als eine cobalthaltige Verbindung, als Oxidationsmittel fungierendes Propargylalkohol-Ethoxylat, Kaliumiodat oder Nitrobenzol, Glycin als ein Komplexbildner und Natriumhydroxid als pH-Wert-Regulierer wurden in den in den Tabellen 1 und 2 gezeigten Konzentrationen gemischt und gerührt, um die Beschichtungsbäder der Beispiele 1 bis 21 und der Vergleichsbeispiele 1 bis 9 herzustellen. Die Temperatur der Beschichtungsbäder betrug 90 °C und der pH-Wert der Beschichtungsbäder betrug 6,8.

(Beschichtung)

[0053] Als Nächstes wurden SPCC-SB-Platten (Größe: 50 mm × 50 mm, Dicke: 4 mm), die zu beschichtende Gegenstände darstellen, für 120 Minuten in die hergestellten Beschichtungsbäder getaucht, und es wurde jeweils ein 25 µm dicker Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilm auf den zu beschichtenden Gegenständen ausgebildet.

(Analyse der Beschichtungsfilmzusammensetzung)

[0054] Die Zusammensetzungen der so ausgebildeten Beschichtungsfilme wurden anschließend analysiert. Insbesondere wurden die durch Beschichten abgeschiedenen Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsfilme in Salpetersäure gelöst, und die resultierenden Lösungen wurden mittels eines ICP-Spektrometers

(hergestellt durch HORIBA, Ltd., Handelsname: Ultima Expert) quantitativ auf Phosphor und Cobalt analysiert, um die Masse jeder Komponente in dem Beschichtungsfilm aus dem Gewicht des gelösten Beschichtungsfilms zu errechnen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

(Härte des Beschichtungsfilms)

[0055] Die Härte der nach dem oben beschriebenen Beschichtungsverfahren gebildeten Beschichtungsfilme wurde anschließend nach einem Verfahren gemäß JIS Z 2244 gemessen. Insbesondere wurde ein Diamanteindrückkörper eines Micro-Vickers-Härtetestgeräts (hergestellt durch Mitutoyo Corporation, Handelsname: HM-125) mit einer Last von 100 gf 15 Sekunden lang in die Oberflächen der Proben gedrückt, um in den Oberflächen der Proben einen Eindruck zu erzeugen. Die Vickershärte der Proben wurde jeweils durch Errechnen der Kontaktfläche zwischen dem Eindruckkörper und der Probe aus der diagonalen Erstreckung des Eindrucks und durch Teilen der Testkraft durch die berechnete Kontaktfläche gemessen (Vickershärte $HV = 0,1891 \times F/d^2$, F: Testkraft [N], d = diagonale Erstreckung [mm]). Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

(Verschleißfestigkeit)

[0056] Die Verschleißfestigkeit der nach dem vorstehend beschriebenen Beschichtungsverfahren gebildeten Beschichtungsfilme wurde anschließend durch einen Kugel/Scheibe-Test mittels eines Last-, Reibungs- und Verschleißtestgeräts mit einem großen Testbereich (hergestellt durch Shinto Scientific Co., Ltd., Handelsname: TRIBOGEAR TYPE35) bewertet. Insbesondere wurde die Oberfläche jedes Beschichtungsfilms unter vorbestimmten Verschleißbedingungen mittels einer Aluminiumoxidkugel mit einem Durchmesser von 10 mm und Schmieröl verschliffen (eine Aluminiumoxidkugel mit einem Durchmesser von 1 cm wurde mit einer Last von 15 km bei 250 U/min 10 Minuten lang gerollt, um Rotationsverschleiß zu erzeugen, und die Gesamtverschleißstrecke betrug 78,5 m), und an vier Stellen wurde die Verschleißtiefe einer durch den Rotationsverschleiß gebildeten Reibspur (der Tiefenunterschied zu dem nicht verschliffenen Teil) gemessen, und es wurde der Durchschnitt der gemessenen Werte berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

(Erscheinungsbild der Beschichtung)

[0057] Das Erscheinungsbild der nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren gebildeten Beschichtungsfilme wurde anschließend gemäß den folgenden Kriterien visuell bewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

- ⊙: Die gesamte Oberfläche des Beschichtungsfilms weist eine gleichmäßige Helligkeit auf.
- O: Gleichmäßiges Erscheinungsbild. Die gesamte Oberfläche des Beschichtungsfilms sieht gleichmäßig aus.
- Δ: Der Beschichtungsfilm sieht teilweise ungleichmäßig aus.
- ×: Die gesamte Oberfläche des Beschichtungsfilms sieht ungleichmäßig aus.

(Stabilität des Bads)

[0058] Die vorstehend beschriebenen Beschichtungsbad wurden erhitzt und ruhten anschließend 7 Tage lang für 7 Stunden pro Tag (das heißt, ein Rührstab mit einem Durchmesser von 35 mm wurde in einem 1 L großen Becher mit 300 U/min gedreht und unter Verwendung einer 500 W-Heizeinrichtung erhitzt und ruhte anschließend bei 90 °C). Die resultierenden Beschichtungsbad wurden visuell beobachtet und gemäß den folgenden Kriterien bewertet.

- ⊙: Keine Nickelabscheidung auf dem Heizeinrichtungsteil (dem Teil mit der höchsten Temperatur) und kein feines Nickelpulver in dem gesamten Beschichtungsbad
- O: Keine Nickelabscheidung auf dem Heizeinrichtungsteil, aber etwas feines Nickelpulver in dem gesamten Beschichtungsbad
- Δ: Nickelabscheidung auf dem Heizeinrichtungsteil
- ×: Das Beschichtungsbad zersetzte sich mit feinem Nickelpulver in dem gesamten Beschichtungsbad

[Tabelle 1]

Zusammensetzung des Beschichtungsbad										
Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17	Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1	1	1	1	1	1	0,2	2	20	1	1
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	1	10	0,5	0,5
		60			60	60				
			1000				1000			
									10	4000
0,5	4500			500				500		
10	10	1,5	45	3,0	23	10	10	10	10	10
2,1	2,1	0,3	9,4	0,6	4,8	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
g/L	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
g/L	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
g/L	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
g/L	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
g/L	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
mg/L	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
mg/L	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
mg/L	40	80	15	115						
mg/L					500	2000	15	3500		
mg/L										
mg/L									1	1000
g/L	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
g/L	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
°C	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90
	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8

Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat
Ni-Ionen
Natriumhypophosphit
Glycin
Natriumhydroxid
Blei(II)-acetat-Trihydrat
Pb-Ionen
Propargylalkoholethoxylat (Acetylenverbindung)
Kaliumiodat (Iodationenquelle)
Kaliumiodid (Iodionenquelle)
Nitrobenzol (nitrogruppenhaltige aromatische Komponente)
Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat
Co-Ionen
Badtemperatur
pH-Wert

[Tabelle 2]

Zusammensetzung des Beschichtungsbads								
Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8	Vergleichs- beispiel 9		
22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5		22,5
5	5	5	5	5	5	5		5
15	15	15	15	15	15	15		15
20	20	20	20	20	20	20		20
5	5	5	5	5	5	5		5
1	1	1	1	1				
0,5	0,5	0,5	0,5	0,5				
				40				
5	4200					500		
		0,05	5100					1
10	10	10	10	10	10	10		10
2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1		2,1
90	90	90	90	90	90	90		90
6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8		6,8

		Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2
Nickel(II)-sulfat-Hexahydrat	g/L	22,5	22,5
Ni-Ionen	g/L	5	5
Natriumhypophosphit	g/L	15	15
Glycin	g/L	20	20
Ätznatron	g/L	5	5
Blei(II)-acetat-Trihydrat	mg/L	1	1
Pb-Ionen	mg/L	0,5	0,5
Propargylalkoholethoxylat (Acetylenverbindung)	mg/L	5	125
Kaliumiodat (Iodationenquelle)	mg/L		
Nitrobenzol (nitrogruppenhaltige aromatische Komponente)	mg/L		
Cobalt(II)-sulfat-Heptahydrat	g/L	10	10
Co-Ionen	g/L	2,1	2,1
Badtemperatur	°C	90	90
pH-Wert		6,8	6,8

[Tabelle 3]

Beispiel 18	Beispiel 19	Beispiel 20	Beispiel 21
1,5	1,5	1,5	1,5
6	6	6	6
670	670	670	670
11,0	10,8	11,1	10,9
⊙	○	⊙	○
⊙	⊙	○	⊙

Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14	Beispiel 15	Beispiel 16	Beispiel 17
1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
6	6	6	6	6	6	1	20	2	9	6
670	670	670	670	670	670	670	670	670	670	670
11,0	10,9	10,5	10,8	10,9	11,3	17,1	10,6	12,5	10,8	10,4
⊙	○	⊙	⊙	⊙	○	⊙	○	⊙	⊙	⊙
○	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙	○	⊙	○	○

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6
P-Anteil des Films (Masse-%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Co-Anteil des Films (Masse-%)	6	6	6	6	6	6
Vickershärte HV	670	670	670	670	670	670
Verschleißtiefe (µm)	10,8	11,0	10,6	10,9	11,2	10,8
Erscheinungsbild der Beschichtung	⊙	⊙	⊙	○	⊙	⊙
Stabilität des Bads	⊙	⊙	○	⊙	⊙	⊙

[Table 4]

Vergleichs- beispiel 9
1,5
6
670
10,5
○
×

	Vergleichs- beispiel 1	Vergleichs- beispiel 2	Vergleichs- beispiel 3	Vergleichs- beispiel 4	Vergleichs- beispiel 5	Vergleichs- beispiel 6	Vergleichs- beispiel 7	Vergleichs- beispiel 8
P-Anteil des Films (Masse-%)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Co-Anteil des Films (Masse-%)	6	6	6	6	6	6	6	6
Vickershärte HV	670	670	670	670	670	670	670	670
Verschleißtiefe (µm)	10,6	10,9	11,0	10,9	10,9	11,3	10,8	11,2
Erscheinungsbild der Beschichtung	⊙	△	⊙	△	⊙	△	○	○
Stabilität des Bads	△	⊙	△	⊙	△	⊙	×	×

[0059] Die Ergebnisse in den Tabellen 3 und 4 zeigen, dass in den Beispielen 1 bis 4, 13, 16 und 17, in denen die Konzentration der Acetylenverbindung 10 bis 120 mg/L beträgt, in den Beispielen 5 bis 8, 14 und 18, in denen die Konzentration der Iodationenquelle 10 bis 4000 mg/L beträgt, und in den Beispielen 20 und 21, in denen die Konzentration der Iodidionenquelle 10 bis 4000 mg/L beträgt, und in den Beispielen 9 bis 12, 15 und 19, in denen die Konzentration der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung 0,1 bis 5000

mg/L beträgt, ein Beschichtungsfilm von hoher Härte, hoher Verschleißfestigkeit und mit einem einwandfreien Erscheinungsbild ausbildbar ist, ohne dass es zu einer Instabilität des Bads kommt.

INDUSTRIELLE ANWENDBARKEIT

[0060] Das Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad der vorliegenden Ausführungsform eignet sich zur Ausbildung eines Beschichtungsfilms von hoher Verschleißfestigkeit und mit einem einwandfreien Erscheinungsbild.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 4185523 [0006]

Patentansprüche

1. Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad mit einem wasserlöslichen Nickelsalz, einem Hypophosphit, einer cobalthaltigen Verbindung und einer Schwermetallverbindung, **dadurch gekennzeichnet**, dass es des Weiteren Folgendes enthält:
eine Acetylenverbindung, eine Iodidionenquelle oder eine Iodationenquelle und/oder eine nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung, die eine oder mehrere Nitrogruppen enthält, wobei
eine Konzentration der Acetylenverbindung 10 bis 120 mg/L beträgt, eine Konzentration der Iodidionenquelle oder der Iodationenquelle 10 bis 4000 mg/L beträgt und eine Konzentration der nitrogruppenhaltigen aromatischen Verbindung 0,1 bis 5000 mg/L beträgt.
2. Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Acetylenverbindung Propargylalkohol und/oder ein Derivat desselben ist.
3. Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Propargylalkohol ein ethoxylierter und/oder propoxylierter Propargylalkohol ist.
4. Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Iodidionenquelle oder die Iodationenquelle Kaliumiodid, Eiseniodid, Nickeliodid, Lithiumiodid, Natriumiodid, Kaliumiodat, Natriumiodat und/oder Ammoniumiodat ist.
5. Chemisch-Nickel-Phosphor-Cobalt-Beschichtungsbad nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die nitrogruppenhaltige aromatische Verbindung Benzol mit einem anderen Substituenten als einer Nitrogruppe, Naphthalin mit einem anderen Substituenten als einer Nitrogruppe und/oder ein Alkalimetallsalz derselben ist.

Es folgen keine Zeichnungen