Stromlose Abscheidung von Palladium – Teil 1
Electroless Deposition of Palladium – Part 1

Terence Jones †

Palladium ist ein interessantes Element in der Oberflächenchemie. Es ist ein Edelmetall und ein aktiver Katalysator bei vielen Reaktionen. Palladium oder Palladiumlegierungen finden Anwendung in den Bereichen der Katalysatoren, Elektronik, Wasserstoffabtrennung oder -reinigung. Eine besondere Anwendung ist sein Einsatz als Katalysator zur Metallisierung von Nichtleitern wie Kunststoffmaterial. In diesem Artikel wird die Literatur in Bezug auf die Abscheidung von katalytischem Palladium für die Oberflächenaktivierung vor der Abscheidung von stromlosem Nickel und anderen Metallen untersucht.

Palladium is an interesting element in surface chemistry. It is a noble metal and an active catalyst in many reactions. Palladium or palladium alloys are used in the fields of catalysts, electronics or hydrogen seperation or purification. One special application is its use as a catalyst for metallising non-conductors like platic materials. In this paper the literature concerning the deposition of catalytic palladium for the surface activation prior to the deposition of electroless nickel and other metals is reviewed.

1 Palladium, das Element

In der Oberflächenchemie ist Palladium von besonderem Interesse, denn es ist sowohl ein Edelmetall als auch ein aktiver Katalysator in vielen Reaktionen. Als eines der „leichten“ Metalle der Triade der Platingruppenmetalle (PGM) hat Palladium eine Dichte von 12,0 im Vergleich z. B. zu Platin mit 21,45 oder Iridium mit 22,65 [1]. Damit hat eine Palladium-Schicht rund 55 % des Gewichts von Platin bei gleicher Dicke pro Flächeneinheit; außerdem würden die Metallpreise von ca. 22 US$ pro Gramm Palladium und 52 US$ pro Gramm Platin [2] den Kunden schwer belasten, wenn die Kosten der einzige Faktor wären. (Als Richtwert: Gold kostete im gleichen Zeitraum 54 US$). Palladium kommt hauptsächlich neben Pt und anderen Edelmetallen z. B. in Südafrika, Russland und den amerikanischen Staaten vor. Der Preis ist stark von der Weltpolitik und der schwankenden Nachfrage nach Pd zur Nutzung in Abgaskatalysatoren für Fahrzeuge abhängig.

Palladium wird verschiedentlich als „ein glänzend weißes Metall“ beschrieben, „das eine Ausnahme bei den Platingruppenmetallen bildet, da es sich in heißer Salpetersäure auflöst“ [3], oder als grauweißes Metall, in der Farbe dem Pt ähnlich, wobei beide weniger intensiv weiß sind als Rh. Der Verfasser ist der Meinung, dass galvanische Abscheidungen von Pd etwas gelber sind, als galvanische Abscheidungen von Pt, aber das ist Ansichtssache.

1 Palladium, the element

Palladium is of particular interest in surface chemistry; it is both a noble metal and an active catalyst in many reactions. Being one of the “light” triad of platinum group metals (PGMs) it has a density of 12.0, as compared with e.g. platinum, 21.45; or iridium, 22.65 [1]. Thus a palladium deposit weighs about 55 % of the same thickness of platinum, per unit area; in addition, metal prices of approximately US$ 22 per gram for palladium, US$ 52 per gram for platinum [2], would weigh heavily with the customer, if cost was the sole consideration. (As a benchmark, gold was US$ 54 per gram at this same period.) Palladium occurs mainly alongside Pt and other noble metals in e.g. South Africa, Russia and the Americas. The price is greatly affected by world politics and varying demand for Pd to use in automotive exhaust catalysts.

Palladium is described variously as “a lustrous white metal which forms the exception in the platinum group of metals by dissolving in hot nitric acid” [3] or a grey-white metal, similar to Pt in colour, both being less intensely white than Rh. The writer considers Pd electrodeposits to appear a little yellower than Pt electrodeposits, but this is a matter of opinion.

Die Schmiedemetalle Pd und Pt sind, wenn geglüht, sehr duktil; es wird verschiedentlich behauptet, dass Pd zu sehr dünnen Folien ausgeschlagen werden kann, so wie auch Blattgold hergestellt wird. Bei Pd-Folie wird eine Dicke von 100 nm angegeben [4], was mit der bisweilen für transparentes Blattgold genannten Stärke übereinstimmt. Der weltweite Verbrauch von Palladium beträgt über 9 Millionen Feinunzen pro Jahr (eine Feinunze hat 31,1 Gramm). Davon entfallen ca. 5,5 Millionen Feinunzen auf den Bedarf für Fahrzeugkatalysatoren; die Nachfrage der Schmuckindustrie ist in letzter Zeit auf 0,6 Millionen Feinunzen gesunken. Elektronik, Petrochemie und andere Industrien verbrauchten den Großteil der restlichen 2,9 Millionen Feinunzen. Und eigentlich verbraucht die Galvanik weltweit betrachtet sehr wenig Palladium, wie es scheint [5].

The wrought metals Pd and Pt when annealed are very ductile; various claims that Pd can be beaten out into very thin foils are made, in the same way as gold leaf is made. In the case of Pd foil a thickness of 100 nm is claimed [4], which is similar to that sometimes cited for translucent gold leaf.

Palladium world consumption is over 9 million troy ounces per year (one troy ounce is 31.1 grams).

Of this, automotive catalysts demand approximately 5.5 million troy ounces and jewellery demand has fallen to about 0.6 million troy ounces recently. Electronics, petrochemical and other industrial purposes consumed most of the balance of 2.9 million troy ounces. Indeed, plating uses very little palladium in world terms, it seems [5].

Tab. 1: Aus dem Periodensystem, die Platingruppenmetalle sind hervorgehoben

Periode	*Gruppe 7*	*Gruppe 8*	*Gruppe 9*	*Gruppe 10*	*Gruppe 11*
4	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Re	Os	Ir	Pt	Au

Tab. 1: From the Periodic Table; the Platinum Group Metals highlighted

Period	*Group 7*	*Group 8*	*Group 9*	*Group 10*	*Group 11*
4	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
5	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
6	Re	Os	Ir	Pt	Au

Das Periodensystem deutet darauf hin, dass Pd und Pt mehr gemeinsame Eigenschaften haben als Rh, Ir oder Ag. Zum Beispiel zeigen Pd und Pt Valenzen von 2 oder 4 und bilden insbesondere eine große Anzahl analoger vierwertiger Komplexe, z. B. Diamindinitrat oder Diamindichlorid.

Ein Beispiel einer gemeinsamen physikalischen Eigenschaft ist, dass geschmolzenes Pd Sauerstoff absorbiert, der bei der Verfestigung entsteht, wie dies auch bei Ag der Fall ist.

Palladium schließt eine erstaunlich hohe Menge an Wasserstoff ein, z. B. 900 Volumen Wasserstoff in 1 Volumen Pd; anfänglich bildet sich Pd-Hydrid als feste Lösung, die sich unter 300° C zur β-Phase mit

The Periodic Table suggests that Pd and Pt will have more properties in common, than those of Rh, Ir or Ag. For example, Pd and Pt exhibit valencies of 2 or 4, in particular forming a large number of analogous tetra-valent complexes, e.g. diammine dinitrite or diammine dichloride.

An example of a physical property in common is that molten Pd adsorbs oxygen, which is evolved upon solidification, as is also the case with Ag.

Palladium uniquely occludes a remarkably high quantity of hydrogen, e.g. as much as 900 volumes of hydrogen in 1 volume Pd; initially Pd hydride forms as a solid solution, which transforms to the β-phase below 300 °C with a consequent expansion

anschließender Ausdehnung des Metalls und Beschädigung der Schichten oder festen Pd-Komponenten umwandelt. Die Verwendung einer formstabilen Pd-Ag25%-Legierung verhindert diesen Bruch; somit kann die Ultra-Reinigung des Wasserstoffgases erfolgen, indem unreiner H_2 über eine beheizte Röhre mit Pd-Ag-Legierung [6] strömt, ohne die Röhre physisch zu beschädigen.

of the metal and damage to deposits or solid Pd components. Use of a Pd-Ag25% alloy, which is dimensionally stable, avoids this disruption; thus ultra-purification of hydrogen gas may be done by passing impure H_2 over a heated tube of Pd-Ag alloy [6] without physically damaging the tube.

Diese Eigenschaft von Pd gilt es zu berücksichtigen, wenn ungeklärte Versprödung oder Abblättern von Pd-Beschichtungen oder der an Pd angrenzenden Beschichtungen auftreten; offensichtlich stellt die Elektrolyse bei niedriger Kathodenleistung eine Quelle für Wasserstoff da; in einem stromlosen Verfahren wird jedoch ein starkes Reduktionsmittel, wie Hydrazin, verwendet, was zu unerwarteten Problemen führen kann.

This property of Pd needs be borne in mind if unexplained embrittlement or exfoliation of Pd deposits or of those adjacent to Pd are encountered; obviously electrolysis at low cathode efficiency is a source of hydrogen; but an electroless process makes use of a powerful reducing agent, such as hydrazine, and this might lead to unexpected problems.

Der Verfasser ist auf einen Fall gestoßen, bei dem Teile mit einer trommelgalvanisierten, elektrolytisch abgeschiedenen Pd-Schicht dann mit saurem Gold trommelgalvanisiert werden und das unter Bedingungen, die zu extrem niedriger Kathodenleistung im Goldelektrolyt führen. Zweifelsfrei wurde Wasserstoff in beträchtlichen Mengen freigesetzt und wahrscheinlich nicht in die Pd-Ablagerung aufgenommen. Die in der anschließenden Lotschicht nach dem Tauchlötvorgang beobachteten Hohlräume waren mit ziemlicher Gewissheit der Austreibung des absorbierten H_2 aus der Pd-Schicht in die sich während des Tauchlötens gebildete flüssige Goldlotlegierung zuzuschreiben.

The writer has encountered a case where parts with a barrel-plated Pd electro-deposit were then barrel-plated with acid gold, in conditions leading to extremely low cathode efficiency in the gold electrolyte. Hydrogen was undoubtedly being released in substantial amounts and was very likely to have been adsorbed in the Pd deposit. The voids observed in the subsequent solder layer after a hot dip soldering operation, were ascribed with some confidence to expulsion of adsorbed H_2 from the Pd deposit into the liquid gold-solder alloy formed during hot dip soldering.

Wie oben kurz angedeutet liegen die Hauptanwendungsbereiche von Pd (rein oder legiert) in der Katalyse, der Elektronik und der Wasserstofftrennung oder -reinigung. Erstgenannte umfasst sowohl die heterogene als auch die homogene Katalyse organischer Reaktionen und die Katalyse zur Metallisierung von Nichtleitern durch stromloses Vernickeln. Die Entwicklung von Brennstoffzellen ist ein wichtiges Wachstumsfeld in Forschung und Entwicklung; in diesem Feld verfügt der Einsatz von Palladiumhydrid über großes Potential.

As indicated briefly above, the principal uses of Pd (pure or alloyed) are in the fields of catalysis, electronics, hydrogen separation or purification. In the first of these are included both heterogeneous or homogeneous catalysis of organic reactions and as a catalyst for metallising of non-conductors by electroless nickel. Fuel cell development is a growing and important field of research and development; the use of palladium hydride in this field has great potential.

Palladium ist zwar ein Edelmetall, jedoch weniger edel als die anderen PGMs, da es sich nicht nur in *aqua regia*, sondern auch in Salpetersäure und Schwefelsäure auflöst. Es läuft bei Joddampf an, aber da Pd nicht von Sauerstoff angegriffen wird, läuft es in Luft nicht an, außer bei hohen Temperaturen;

Palladium is a noble metal, admittedly less noble than the other PGMs, in being dissolved not only by *aqua regia*, but by nitric acid, and also sulphuric acid. It is tarnished by iodine vapour, but since Pd is not attacked by oxygen it does not tarnish in air, except at elevated temperatures; so is very suitable

daher ist es sehr gut geeignet für Schmuckstücke, insbesondere Ringe, meist klassische Eheringe oder Ringe mit wertvollen Steinen. Für das Auge des Verfassers ist ein polierter Pd-Ring nicht von einem ähnlich polierten Pt-Stück zu unterscheiden; die Kosten sind jedoch sehr viel geringer.

Man muss sich über den Verbrauch von 0,6 Millionen Unzen Pd pro Jahr für Schmuck wundern – was eigentlich einer sehr großen Anzahl an einfachen und extravaganten Ringen zu entsprechen scheint. Diese Palladium-Menge, wie sie im Platinum Metals Review [5] angegeben ist, beinhaltet wahrscheinlich Pd, das als Barriereschicht beim Beschichten von „Modeschmuck“ verwendet wird.

Zur Erläuterung sei gesagt, dass preiswerter, dekorativer Schmuck generell aus einem zinnbasierten Guss mit einer schweren Unterplattierung aus hellem nivellierendem Kupfer besteht. Diese wird dann mit ca. 0,3 µm dickem Pd beschichtet, gefolgt von einer hellen Goldschicht mit einer Dicke von 01, bis 0,5 µm (vielleicht mehr), je nach Produktqualität und Preis.

Die dazwischenliegende Palladium-Schicht beschränkt die Interdiffusion von Cu und Au – je dicker das Pd, desto länger dauert es, bis der Kupferbeschlag die Oberfläche entstellt. Dies ist heutzutage eine bestens bekannte Technik zur Herstellung relativ preiswerter Halsketten, Broschen, Armbänder und anderer Schmuckgegenstände dieser Art und liefert den „Glanz“, der für den modernen Lebensstil essentiell ist, zum niedrigen Preis und, ganz wichtig, ohne wesentlichen Nickel- oder Bleigehalt. Und tatsächlich erscheinen dem ungeübten Auge des Verfassers viele dieser Produkte attraktiver als echte Stücke von sehr hohem Wert; wobei natürlich viel vom Design abhängt.

Zum Abschluss dieser kurzen Studie muss die rückläufige Verwendung von reinem Pd für elektronische Kontakte erwähnt werden. Dies ist teilweise auf die Verschleißfestigkeit zurückzuführen, die schlechter ist als bei hartem saurem Gold, und teilweise auf die in elektronischen Gehäusen vorhandenen organischen Dämpfe, die mit Pd katalysiert werden und so „Reibungspolymer“ [7] bilden. Die Quelle der organischen Dämpfe sind vermutlich Isolierlacke und Klebstoffe oder Schutzbeize, die auf Leiterplatten aufgebracht sind, etc. Ein sehr dünner abschließender Gold-Flash verbessert die Leistung von Pd, z.B. an Steckverbindungen, erheblich. Bei der Verwendung

for jewellery, especially rings, mostly plain wedding rings or with precious stones. To the writer’s eye a polished Pd ring is indistinguishable from a similarly polished Pt item, but costs a good deal less.

One wonders at the consumption of 0.6 million oz Pd annually for jewellery – which seems to equate to a very large number indeed of rings, both plain and fancy. This quantity of palladium, as given in Platinum Metals Review [5], will presumably include Pd applied as a barrier layer in plating of “costume jewellery”.

By way of explanation, low cost decorative jewellery is generally a tin-based casting with a heavy underplate of bright levelling copper. This is then plated with perhaps 0.3 µm of Pd followed by a bright gold deposit varying from 0.1 to 0.5 µm (perhaps more) in thickness, depending on the product quality and price.

The intermediate palladium deposit restricts interdiffusion of Cu and Au – the thicker the Pd, the longer the time before copper tarnish disfigures the surface. This is now a well-established technique to produce relatively low-cost necklaces, brooches, bracelets and other such decorations, thus supplying the “bling” essential to modern lifestyle at moderate cost, and most importantly, free from significant nickel or lead content. Indeed, many such products appear more attractive to the writer’s untutored eye than genuine pieces of very high value; much depends on the designs, of course.

To conclude this brief survey, mention must be made of the diminishing use of pure Pd for electronic contacts. This is partly due to its wear resistance being poorer than hard acid golds; and in part due to any organic vapour present in electronic enclosures being catalysed by Pd, to form “frictional polymer” [7]. The source of the organic vapours is presumably insulating varnishes and adhesives, or resists applied to printed circuit boards, etc. A very thin final gold flash vastly improves performance of Pd on e.g. connectors. The use of Pd in Pd-Ni20% electrodeposits with a very thin over-plate of 0.1 µm gold (hard or soft) on electronics connectors has been

von Pd in Pd-Ni20%-Galvanikschichten mit einer sehr dünnen Überplattierung von 0,1 µm Gold (hart oder weich) an Elektroniksteckverbindungen hat sich mehrmals gezeigt, dass es mindestens konventionellem Nickel plus 0,7–1,0 µm hartem Gold gleicht, und das bei geringeren Kosten.

Es gibt umfangreiche Literatur über die Verwendung von Palladium-Nickel und anderen Legierungsschichten, insbesondere für Elektronik-Steckverbinder, und über deren Leistung im Test und im Einsatz. Interessanter- und praktischerweise verfügen sowohl Pd als auch PdNi-Legierungen über ausgezeichnete Lötbarkeit.

2 Was spricht für stromlose Metallisierungsverfahren?

Einer der Gründe für die Wahl des stromlosen Abscheidungsverfahrens ist die Fähigkeit, mit minimalem Anlagen- und Materialaufwand sehr dünne, einheitliche Beschichtungen herzustellen: nicht selten wichtiger ist die Möglichkeit, eine Beschichtung auf begrenzte, d. h. elektrisch isolierte Bereiche aufzubringen, z. B. auf Leiterplatten und dergleichen, sowie die Möglichkeit der Herstellung von Metallschichten mit einer im Allgemeinen nicht erreichbaren Reinheit. Der Schwerpunkt dieser Betrachtung liegt auf der stromlosen Abscheidung einer erheblichen Dicke an Pd in wässrigem Medium mithilfe eines Reduktionsmittels, im Gegensatz zu den sehr dünnen Abscheidungen dieses Metalls, die verwendet werden, um eine wahre stromlose (d. h. autokatalytische) Abscheidung einzuleiten. Der Verfasser weist hier auf die Unterscheidung mehrerer Verfahren und Anwendungen hin:

2.1 Verdrängungs- (Eintauch-)Beschichten

Dies ist auch als Ersatzbeschichtung (oder Zementation) bekannt; eine entsprechende saure Lösung, die Kationen oder komplexe Kationen eines edleren Metalls enthält, greift die Oberfläche eines weniger edlen Metalls an; die Redoxreaktion (unten) veranschaulicht die Abscheidung von Pd-Metalladatomen. Diese ist natürlich identisch mit der an der Reaktion von Kupfersulphatlösung beteiligten Reaktion, die vor dem „marking out“ einen Kupferfilm auf Werkzeugstahlrohlingen abscheiden – oder Schulkinder durch magisches Verkupfern von Eisennägeln erstaunen.

shown many times to at least match orthodox nickel plus 0.7 to 1.0 µm hard gold, at reduced cost.

There is now a substantial literature on the use of palladium-nickel and other alloy deposits, especially for electronic connectors, and their performance in test and in service. Interestingly and conveniently, both Pd and PdNi alloy have excellent solderability.

2 Why choose electroless plating methods?

Reasons for choosing electroless deposition include the ability to produce very thin uniform coatings, with minimal plant and materials outlay: often more important is the ability to deposit a coating on discrete, that is electrically isolated areas of e.g. printed circuit boards and the like: and the feasibility of producing metal deposits of a purity not generally attainable. The emphasis in this review is on electroless deposition of significant thickness of Pd in aqueous medium by use of a reducing agent, as distinct from the very thin deposits of this metal employed to initiate true electroless (i.e. autocatalytic) deposition. The writer suggests there are several processes and applications to be differentiated here:

2.1 Displacement (immersion) plating

This is also known as replacement (or cementation) plating; a suitable acidic solution containing cations or complex cations of a more noble metal, attacks the surface of a less noble metal; the redox reaction (below) illustrates the deposition of Pd metal adatoms. This reaction is of course identical to that involved in copper sulphate solution depositing a copper film on tool steel blanks prior to “marking-out” – or surprising schoolchildren by magically coppering iron nails.

Zum Beispiel wird eine saubere, aktive Kupferoberfläche in eine Lösung aus Palladiumchlorid ($PdCl_2$) und Salzsäure (HCl) eingetaucht:

$$Cu^o + PdCl_2 \rightarrow CuCl_2 + Pd^o \text{ (allgemein)}$$
$$Pd^{++} + Cu^o \rightarrow Pd^o + Cu^{++} \text{ (ionisch)}$$

Somit wird Kupfer zu Cu^{+2}-Ionen oxidiert und Pd^{+2}-Ionen auf metallisches Pd reduziert. Die „treibende Kraft“ ist natürlich die Potenzialdifferenz zwischen zwei Metallen, wie die Standard-Elektrodenpotenziale in *Tabelle 1*, unten, zeigen. Diese Werte sind Voltwerte bei 25 ºC für die Einzelionenaktivität, wobei die Wasserstoffelektrode als Null Volt gesetzt ist; Faktoren wie Temperatur, Vorhandensein anderer Ionen, Badbewegung etc. beeinflussen diese Werte erheblich.

For example, a clean, active copper surface is immersed in a solution of palladous chloride ($PdCl_2$) and hydrochloric acid (HCl):

$$Cu^o + PdCl_2 \rightarrow CuCl_2 + Pd^o \text{ (overall)}$$
$$Pd^{++} + Cu^o \rightarrow Pd^o + Cu^{++} \text{ (ionic)}$$

Thus copper is oxidised to Cu^{+2} ions and Pd^{+2} ions reduced to metallic Pd. The “driving force” is of course the potential difference between two metals, as indicated by the standard electrode potentials in *Table 2*. These values are volts, at 25 °C, for unit ion activity, taking the hydrogen electrode as zero volts; factors such as temperature, presence of other ions, agitation etc. will significantly affect these values.

Tab. 2: Standard Electrode Potentials [8]

Mg	–2.34 V
Al	–1.67
Zn	–0.76
Fe (Fe^{+2})	–0.44
Cd	–0.4
Co	–0.28
Ni	–0.25
Sn (Sn^{+2})	v0.14
H	0
Cu (Cu^{+2})	+0.35
Pt (Pt^{+4})	+0.76
Ag	+0.8
Hg (Hg_2^{+2})	+0.8
Pd	+0.82
Au (Au^{+3})	+1.42
Au (Au^{+})	+1.68

Ein Metall mit einem größeren negativen Potenzial neigt eher zur Bildung positiver Ionen; folglich verdrängt ein Metall ein anderes aus einer Lösung, wenn sein Elektrodenpotenzial negativer ist (oder algebraisch kleiner) als das eines zweiten Metalls. Beispiele dafür sind Zn, das Fe, Cd, Cu oder Ag aus der Lösung verdrängt und Cu, das Ag, Hg oder Au aus

A metal with a greater negative potential has a greater tendency to form positive ions; thus a metal displaces another from a solution when its electrode potential is more negative (or algebraically smaller) than that of the second metal. Examples are that Zn displaces Fe, Cd, Cu or Ag, from solution, and that Cu displaces Ag, Hg or Au from solution (the writer

der Lösung verdrängt. (Durch die sichtbare Abscheidung auf sauberem Kupferblech wird der Verfasser an den Nachweis von Hg in der qualitativen Analyse erinnert.)

Freie Säure ist wesentlich für die Auflösung des Substrats zur Beschleunigung der Reaktion und erweist sich als kritisch, obgleich die Metallkonzentration sehr viel weniger kritisch ist, als angenommen wird – zumindest bei der Verdrängungsbeschichtung von Pd. Johnson [9] fand heraus, dass die optimale Säurekonzentration für eine HCl-$PdCl_2$-Lösung für Verdrängungsbeschichtung von Pd auf Kupfer 250 ml/l konzentrierte (32 % w/v) HCl war, aber beim Versuch, eine maximale Schichtdicke zu erzielen, nur ±5 % Abweichung im Säuregehalt ein Abblättern des Pd verursachen. Unter optimalen Bedingungen waren in 12 Minuten bei 25 °C bis zu 1,75 µm Pd ohne Abblättern erzielbar, eine Veränderung des Metallgehalts von 1 auf 10 g/l Pd hatte jedoch keine Auswirkung.

is reminded of the detection of Hg in qualitative analysis by its visible deposition on a clean copper foil).

Free acid is essential for dissolution of substrate to drive the reaction, and appears to be critical, although metal concentration is far less critical than might be supposed – for palladium displacement plating at least. Johnson [9] found that the optimum acid concentration for an HCl-$PdCl_2$ solution for displacement plating of Pd on copper was 250 ml/l of concentrated (32 % w/v) HCl , but as little as ± 5 % variation in acid content caused exfoliation of the Pd when seeking to obtain maximum deposit thickness. At optimum conditions, up to 1.75 µm Pd was obtainable in 12 minutes at 25 °C without exfoliation, but varying the metal content from 1 up to 10 g/l Pd had no effect.

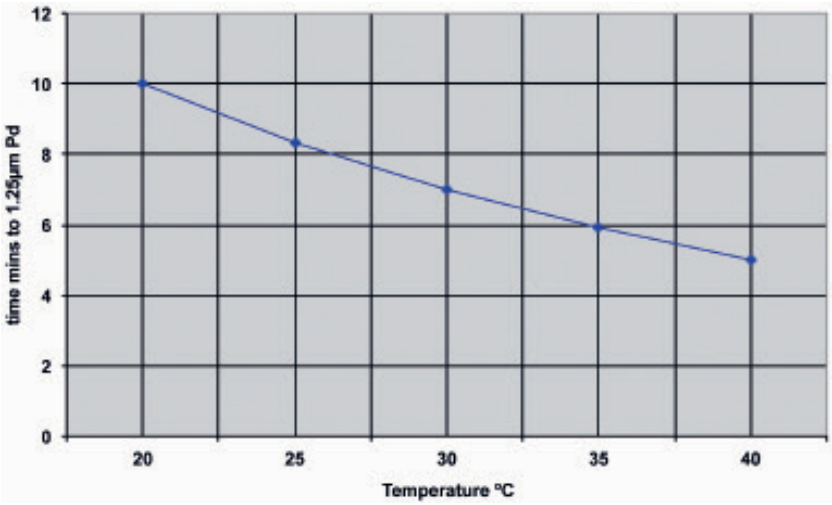

Abb. 1: Temperatur-Zeitverhältnis um 1,25 µm Palladium auf Kupfer abzuscheiden (Pd 5 g/l, HCl 250 mls/l). Nach Johnson [1]

Fig 1: Temperature vs. Time to form 1.25 µm of Displacement Pd on Cu (Pd 5 g/l, HCl 250 mls/l) after Johnson [1]

Im Gegensatz dazu scheidet eine von Johnson zitierte Platinchlorid-Entsprechung Pt nur ab, wenn es heiß ist, z. B. 65 °C; Johnson erlangte unter Verwendung von 5 g/l Pt in 8 Minuten bei dieser Temperatur ohne weiteres ein Maximum von 1,5 µm Pt auf Kupfer.

In contrast, a platinum chloride analogue cited by Johnson will deposit Pt only when hot, e.g. 65 °C; Johnson readily obtained up to a maximum of 1.5 µm Pt on copper in 8 minutes at this temperature using 5 g/l Pt.

Rhoda erörtert [10] Verdrängungsprozesse für Edelmetalle, zitiert aber Johnsons Daten für die Platinmetalle. Der Verfasser hegt ernsthafte Zweifel an der Zweckmäßigkeit dickerer Immersionsschichten, so wie an den von Johnson erzielten, die mehr als 1 µm betragen. Tatsächlich behauptet ein generisches Patent, zum Beispiel für eine Vielzahl von Eintauchbeschichtungsverfahren [11], einschließlich Platin, nur 0,035 µm Pt auf Kupfer nach 15 Minuten bei 100 °C.

Die Berücksichtigung des Mechanismus zur Herstellung von Überzügen durch Verdrängungsreaktion legt nahe, dass die Überzüge generell eher dünn sind, weil diese Reaktion über Hohlräume ablaufen muss, sobald der Gesamtüberzug ausgebildet ist. Diese Reaktion wird offensichtlich von der Auflösung des Substrats beschleunigt; Abscheidung ist eigentlich ein angenehmes Nebenprodukt eines Korrosionselements.

Mit zunehmender Dicke der Schicht können einige Hohlräume überbrückt werden, aber die für die Aufrechterhaltung der Abscheidung auf einem Beschichtungsmetall notwendige Auflösung des Substrats erfordert die Erhaltung der Hohlräume. Mit der Verlängerung der Verfahrenszeit zur Erlangung einer dickeren Schicht, wird eine Unterätzung der Eintauchschicht infolge der weiteren Auflösung des Substrats riskiert; dies wird von Jones [12] diskutiert und dargestellt (im Zusammenhang mit der Abscheidung von Platin) und enthält weitere Anmerkungen zur chemischen Verdrängungsbeschichtung, die von Interesse sein können.

Alternativ werden alle Hohlräume schnell versiegelt und eine weitere Reaktion unterdrückt. Rhoda (op. cit. [7]) beobachtete, dass *sich manchmal eine polymolekulare Schicht des Edelmetalls auf dem Substrat bildet und dieses versiegelt, so dass keine weitere Reaktion mehr auftreten kann. Solche Beschichtungen sind normalerweise ziemlich dünn, vielleicht zwischen 0,05–0,25 µm.* Er wies auch darauf hin, dass dicke, poröse Überzüge bis zu 2,5 µm berichtet wurden, bei denen weitere Reaktionen zum Abblättern führten; bis zu diesem kritischen Punkt, so behauptet Rhoda, ist die Haftfestigkeit normalerweise gut.

2.2 Aktivierung diskreter Oberflächen vor dem stromlosen Beschichten.

Stromlose Beschichtungsverfahren werden auch als "autokatalytische stromlose Beschichtung" beschrie-

Rhoda discusses [10] displacement processes for precious metals, but cites Johnson's data for the platinum metals. The writer has serious doubts as to the usefulness of thicker immersion deposits, such as those obtained by Johnson in excess of 1 µm. Indeed, one generic patent for a variety of immersion plating processes [11] including platinum, claims only 0.035 µm Pt on copper for example, after 15 minutes at 100 °C.

Consideration of the mechanism for producing coatings by a displacement reaction suggests they will in general tend to be rather thin, because this reaction must occur via porosities once overall coverage is formed. This reaction is obviously driven by dissolution of the substrate; deposition is in fact a convenient by-product of a corrosion cell.

As the deposit becomes thicker, some pores may become bridged over, but the dissolution of substrate necessary to maintain the deposition of a coating metal requires that some porosity must remain. Extending the process time to obtain a thicker deposit risks under-cutting the immersion deposit as a result of continued dissolution of the substrate; this is discussed and illustrated by Jones [12] (in the context of platinum deposition), and includes further comments on displacement electroless plating which may be of interest.

Alternatively, all pores are rapidly sealed and further reaction stifled. Rhoda (op. cit. [7]) observed that *sometimes a polymolecular layer of the precious metal forms on the substrate, sealing it off so no further reaction can occur. Such deposits are usually quite thin, perhaps from 0.05 to 0.25 µm thick.* He also noted that thick porous coatings up to 2.5 µm have been reported, with further reaction resulting in exfoliation; up to this critical point adhesion is usually good, Rhoda claims.

2.2 Activation of discrete surfaces prior to electroless plating

Electroless plating processes are also described as "autocatalytic electroless plating", because the

ben, weil das abgeschiedene Metall in der Lage ist, weitere Abscheidungen durch chemische Reduktion des Metallions (oder –komplexes) zu katalysieren, solange das Reduktionsmittel zur Verfügung steht. Das erste und bekannteste war „Chemisch Nickel“, bei dem Hypophosphit als Reduktionsmittel eingesetzt wird. 1946 berichteten zuerst Brenner & Riddell [13] davon, und noch heute besteht dafür ein wachsendes Anwendungsfeld. Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich ist die Reduktionsverkupferung auf Leiterplatten (PCB oder PWB) mit besonderem Schwerpunkt auf der Abscheidung von Kupfer in Durchgangsbohrungen; ein an sich weites Feld.

Über stromloses Beschichten ist umfangreiche Literatur vorhanden; siehe zum Beispiel Brenner [14] oder Mallory & Hajdu [15].

Tatsächlich erfolgt die Initiierung der chemischen Kupfer- oder Nickelabscheidung auf Schaltungen aus Kupfer an PCBs einfach durch kurzes Anlegen von kathodischem Strom oder eines Kontakts mit einem aktiven Fe- oder Ni-Draht, damit ein kleiner Bereich einer aktiven Cu- oder Ni-Fläche entsteht – vorausgesetzt, alle diese Schaltungen haben eine gemeinsame „Erdverbindung“. Selbst bei einer bescheidenen Anzahl völlig getrennter Schaltungen auf einer PCB war das Berühren eines solchen Bereichs auf nur einer PCB mit einem Stück feinem Nickeldraht ein Alptraum, ganz zu schweigen von Produktionsmengen. Außerdem bestand eine wachsende Nachfrage nach der Beschichtung von Seitenwänden von Durchgangsbohrungen in den Platten, deren Oberfläche aus einem Mix von Epoxidharz und Glasfasern besteht.

Wie leitet man die erwünschte katalytische Reduktion ein? Seit vielen Jahren gibt es Techniken zur Einleitung der Abscheidung von haftendem Cu oder Ni auf Polythen oder ABS-Kunststoffen, speziell für die „Kunststoffgalvanisierung“. Kurz gesagt, dies diente zur Aufrauhung dielektrischer Oberflächen, und der Sicherstellung, dass andere Oberflächen, wie verlangt, sauber und frei von Oxid waren. Danach folgte entweder die Zweistufen-Sequenz (I) oder die Mischreagenz-Sequenz (II)

(I) „Sensibilisierung“ in $SnCl_2$ /HCl gefolgt von der „Aktivierung“ in $PdCl_2$/HCl

(II) „Katalysieren“ in einer gemischten $SnCl_2$/$PdCl_2$/HCl-Reagenz, gefolgt von einem „Beschleuniger”, normalerweise HCl oder NaOH

deposited metal is capable of catalysing further deposition via chemical reduction of the metal ion (or complex) so long as reducing agent continues to be available. The first and most widely known was “electroless nickel” employing hypophosphite as the reducing agent, first reported by Brenner & Riddell [13] in 1946 and having a still-growing field of applications. Another major application is that of electroless copper deposition on printed circuit boards (PCB or PWB), with particular emphasis on deposition of copper within through-holes; a very substantial field in itself.

There is a substantial literature on electroless plating; see for example Brenner [14] or Mallory & Hajdu [15].

In fact, initiation of copper or nickel electroless deposition on to copper circuits on PCBs is easily done by a brief application of cathodic current or contact with an active Fe or Ni wire, so as to produce a small area of active Cu or Ni surface – provided all those circuits have a common “ground” connection. With even a modest number of wholly isolated circuits on a PCB, contacting every such area on just one PCB, let alone production quantities, with a piece of fine nickel wire was the stuff of nightmares. Additionally there was a growing requirement for plating the side-walls of through-holes in the boards, the surface being a mix of epoxy resin and glass fibres.

How to initiate the desired catalytic reduction? Techniques have existed for many years to initiate deposition of adherent Cu or Ni, on to polythene or ABS plastics especially for “Plating on Plastics”. Briefly this was to roughen dielectric surfaces, ensure other surfaces were clean and oxide-free as needed, followed by either the two-stage sequence (I) or the mixed-reagent sequence (II):

(I) “sensitising” in $SnCl_2$ /HCl followed by “activating” in $PdCl_2$/HCl,

(II) “catalysing” in a mixed $SnCl_2$/$PdCl_2$/HCl reagent, followed by an “accelerator”, usually HCl or NaOH.

In beiden Fällen ist es das Ziel, sicherzustellen, dass es zur entsprechenden Einleitung der stromlosen, chemischen Reduktion eines Metalls, z. B. Cu oder Ni auf Kunststoff allgemein, genügend aktive Palladium-Zentren auf einer Kunststoffoberfläche gibt. Und es funktioniert auch sehr gut auf Kupferleiterbahnen von PCBs, ohne dass ein einzelner elektrischer Kontakt erforderlich wäre. Dies wird durch eine Austauschreaktion zwischen Pd^{++}-Ionen und metallischem Cu im sauren Medium erreicht. Wie bei jedem Beschichtungsverfahren gilt, dass eine schlecht gereinigte Oberfläche die Haftfestigkeit, Bedeckung und Einheitlichkeit der Schicht negativ beeinflusst. Offensichtlich ist es beim Galvanisieren diskreter Cu- oder Ni-Bereiche (getrennt durch nichtleitende Schutzbeize) wichtig, dass die Pd-Aktivierung nicht auch die Schutzbeizfläche aktiviert.

Es ist inzwischen bestens bekannt, dass der Sensibilisator in Sequenz (I) Sn^{++}-Ionen auf den zu beschichtenden Oberflächen abscheidet und die Pd^{++}-Ionen sich im folgenden Aktivator an das Substrat anhängen, indem sie die Sn^{++}-Ionen, die dann bei der schwach sauren Lösung zum größten Teil entfernt sind, verdrängen.

Ein Beispiel der Sequenz des Typs I, entnommen aus Keuler et al [16], ist:

Sensibilisierung:	$SnCl_2.2H_2O$; 1 g/l plus HCl(32 %w/v) 1 ml/l
Aktivierung:	$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 1,5 mls von 10 % Lösung/l plus HCl (32 % w/v) 1 ml/l

Keuler et al beschäftigten sich mit der stromlosen Pd-Abscheidung auf Aluminiummembranen und ließen sich davon überzeugen, dass bei Metallen, außer bei Edelstahl und Ti, keine Aktivierung erforderlich ist. Das ist nicht unbedingt so; der Verfasser hat umfangreiche Erfahrungen mit Kupfer- oder Messinggegenständen, die in stromlosen Bädern überhaupt nicht anlaufen außer sie kommen in Kontakt mit einem anderen Metall (Potenzialdifferenz) zu liefern.

Beispiele für die Sequenz des Typs II. Feldstein et al [17] untersuchten mithilfe der Elektronenmikroskopie die gemischte Reagenzroute zum Aktivieren (oder Katalysieren) von Dielektrika. Sie kamen zum Schluss, dass Pd_3Sn in den besten von ihnen untersuchten Prozessen des Typs II vorhanden war. Diese sind in *Tabelle 3*, unten, beschrieben.

In both cases the aim is to ensure there are sufficient active palladium foci on a plastics surface for adequate initiation of electroless chemical reduction of a metal, e.g. Cu or Ni onto plastics generally. And it also works very well on the copper circuits of PCBs without needing any individual electrical contact. This is achieved by exchange reaction between Pd^{++} ions and metallic Cu in acid media. As for any plating process, a poorly cleaned surface will adversely affect adhesion, coverage and uniformity of the deposit. Obviously, when plating discrete areas of Cu or Ni (separated by non-conductive resist), it is essential that this Pd activation does not also activate the resist surface.

It is now well established that in sequence (I), the sensitiser deposits Sn^{++} ions on the surfaces to be plated, and in the following activator, Pd^{++} ions become attached to the substrate by displacing the Sn^{++} ions which are then largely removed by the weakly acidic solution.

An example of type I sequence, taken from Keuler et al [16] is:

Sensitising:	$SnCl_2.2H_2O$; 1 g/l plus HCl (32 % w/v) 1 ml/l
Activation:	$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 1.5 mls of 10 % sol'n/l plus HCl (32 % w/v) 1 ml/l

Keuler et al were concerned with electroless Pd deposition on alumina membranes and were persuaded that activation is not required for metals, other than stainless steels and Ti. It's not necessarily so the writer has considerable experience of copper or brass items not initiating at all in electroless baths – unless briefly in contact with a different metal to provide a triggering potential difference.

Examples of Type II sequence: Feldstein et al [17] examined, via electron microscopy, the mixed reagent route for activating (or catalysing) dielectrics rather than metals, concluding that Pd_3Sn was present in the best type II processes which they investigated. These are described in *Table 3*.

Tab. 3: Übernommen von Feldstein et al [17])

	A	*B*
Katalysatorkomponenten	Stammlösung 1: $SnCl_2$ 0,81 M HCl 11,2 M Stammlösung 2: $PdCl_2$ 0,113 M HCl 3,36 M	Stammlösung: $SnCl_2$ 0,65 M HCl 10,4 M $PdCl_2$ 0,045 M 3 Wochen gealtert
Arbeitskatalysatorlösungen	90 mls DI Wasser 40 mls Stammlösung 1 20 mls Stammlösung 2	2 Volumen DI Wasser 1 Volumen Stammlösung
Beschleuniger (zum Entfernen von Sn, Freisetzung von Pd)	NaOH 1,2 M oder $NH_4F.HF$ 2 M	NaOH 1,2 M
Anmerkung	Liefert gute Ergebnisse, wenn korrekt gealtert, ermöglicht Pd_3Sn-Bildung	Liefert gute Ergebnisse, wenn korrekt gealtert, ermöglicht Pd_3Sn-Bildung

Tab. 3: Routes for activating dielectrics (adapted from Feldstein et al [17])

	A	*B*
Catalyser components	Stock solution 1: $SnCl_2$ 0.81 M HCl 11.2 M Stock solution 2: $PdCl_2$ 0.113 M HCl 3.36 M	Stock solution: $SnCl_2$ 0.65 M HCl 10.4 M $PdCl_2$ 0.045 M Aged for 3 weeks
Working catalyser solution	90 mls DI water 40 mls Stock solution 1 20 mls Stock solution 2	2 volumes DI water 1 volume Stock solution
Accelerator (to remove Sn, so exposing Pd)	NaOH 1.2 M or $NH_4F.HF$ 2 M	NaOH 1.2 M
Comment	Gives good results when correctly aged, allowing Pd_3Sn formation	Gives good results when correctly aged, allowing Pd_3Sn formation