

Elektrolyt für die cyanidfreie Abscheidung von Silber

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Elektrolyten und ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen. Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist cyanidfrei, lagerungsstabil und gewährleistet die Abscheidung von hoch glänzenden, brillanten und weißen Silber- und Silberlegierungsschichten für technische und dekorative Anwendungen.

10 Silber wird in der Industrie häufig aus cyanidischen Elektrolyten galvanisch abgeschieden. Aufgrund der Toxizität von Cyanid besteht jedoch Bedarf an cyanidfreien Elektrolyten. In derzeit bekannten cyanidfreien Silberelektrolyten wird Silber in aller Regel in Form eines organischen Komplexes eingesetzt, oder der organische Silberkomplex wird in situ gebildet. Bei vielen dieser cyanidfreien Silberelektrolyte ist die Badstabilität unzureichend. Des
15 Weiteren sind die abgeschiedenen Silberüberzüge häufig nicht weiß genug und/oder der Glanz ist nicht ausreichend. Daher besteht weiterhin Bedarf an der Entwicklung von stabilen, cyanidfreien Silberelektrolyten für technische und dekorative Anwendungen.

Häufig werden Hydantoinderivate als organische Komplexbildner für Silber verwendet. So offenbart die US 2005/0183961 A1 ein galvanisches Bad zur Abscheidung von Silber. Dabei
20 wird Silber in Form eines nicht präzipitierenden, wasserlöslichen Salzes eingesetzt. Als organischer Komplexbildner wird 5,5-Dimethylhydantoin oder ein Derivat davon verwendet, und als Glanzmittel dienen Pyridylderivate. Die Bäder haben einen pH-Wert von 9 bis 13. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Bad sowohl 2,2-Dipyridyl als auch eine substituierte Pyridinverbindung als Glanzmittel sowie zusätzlich ein Netzmittel enthält. Vorteilhafte
25 Netzmittel sind substituierte Glycinderivate, die kommerziell als Hamposyl® bekannt sind, und sulfonierte Naphthalin-Formaldehyd-Kondensate, die als Blancol N oder Rhodacal N kommerziell erhältlich sind. Bei Hamposyl® handelt es sich um N-Acyl-Sarkosinate, d.h. um Kondensationsprodukte von Fettsäureacylresten und N-Methylglycin (Sarkosin). Silberüberzüge, die mit diesen Bädern abgeschieden werden, sind weiß und glänzend bis
30 hochglänzend.

Die US 5,601,696 offenbart ein galvanisches Bad zur Abscheidung von Silber sowie ein Verfahren zur Abscheidung von Silber unter Verwendung dieses Bades. Das Bad umfasst Silbersalze anorganischer Säuren, beispielsweise Silbernitrat und Silberoxid, und ein komplexbildendes Agens, bei dem es sich um ein Hydantoinderivat handelt. Des Weiteren

kann das Bad optional einen Glanzbildner enthalten. Dabei handelt es sich um mindestens eine organische Schwefelverbindung, die eine SH-Gruppe oder eine Carboxylgruppe enthält, eine Schwefel enthaltende Aminosäure oder um Sulfitonen. Beispielhaft sind Thiosalicylsäure, Thiaminhydrochlorid, Thiaminnitrat und Kaliumsulfid als Glanzbildner
5 genannt. Außerdem kann das Bad Leitsalze enthalten. Bevorzugt handelt es sich dabei um anorganische Salze wie Kaliumchlorid, Kaliumformiat und Carboxylate. Der pH-Wert des Bades liegt zwischen 8 und 13, die Badtemperatur bei der Abscheidung beträgt 30°C bis 90°C, und die Stromdichte je nach Anwendung zwischen 1 und 150 A/dm². Die in der US 5,601,696 beschriebenen Bäder ergeben glänzende Silberschichten und sind für bis zu drei Durchsätze
10 verwendbar.

Die WO 2008/043528 A2 offenbart eine cyanidfreie Elektrolytzusammensetzung zur Abscheidung einer Silber- oder Silberlegierungsschicht, die eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure oder ein Derivat einer Sulfonsäure, ein Netzmittel sowie ein Hydantoinderivat aufweist. Die Elektrolytzusammensetzung dient der Abscheidung rissfreier und duktiler Silber-
15 und Silberlegierungsschichten. Als Silberionenquelle wird wenigstens ein Silbersalz einer Sulfonsäure eingesetzt. Optional können weitere Silberionenquellen, ausgewählt aus Silberoxid, Silbernitrat und Silbersulfat, enthalten sein. Sollen Silberlegierungsschichten abgeschieden werden, so werden entsprechende Quellen für Legierungsmetallionen eingesetzt, vorteilhaft Sulfonsäuresalze, Oxide, Nitrate oder Sulfate. Das Hydantoinderivat zur
20 Komplexierung des Silbers weist an der Position 5 des heterocyclischen Rings zwei Substituenten auf, die unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, einer Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen und substituierten und unsubstituierten Arylgruppen. Optional kann die Elektrolytzusammensetzung ein Netzmittel aufweisen, beispielsweise ein Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat und/oder ein
25 sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol. Des Weiteren kann dem Elektrolyten optional ein Alkalibromid, bevorzugt Kaliumbromid, und/oder ein Thiosulfat, bevorzugt ein Alkalithiosulfat wie z.B. Natriumthiosulfat, zugesetzt worden. Sowohl Alkalibromid als auch Thiosulfat dienen als Mattierungsmittel. Das Alkalibromid bewirkt zudem gleichmäßigere Abscheideergebnisse hinsichtlich der Farbe. Die Elektrolytzusammensetzungen weisen einen pH-Wert von 8 bis 14
30 auf. Ohne Zusatz von Alkalibromid oder Thiosulfat scheinen in der Tat glänzende Silberschichten abgeschieden zu werden, wobei keine Aussagen zum Glanzgrad gemacht werden. Elektrolytzusammensetzungen mit Alkalibromid und/oder Thiosulfat ergeben matte Silberüberzüge. Die WO 2008/043528 A2 macht keine Aussagen zur Farbe der Silberschichten.

Die US 2011/0062030 A1 beschreibt eine Elektrolytzusammensetzung für die Abscheidung von Metallen, besonders Silber, auf Solarzellen. Das Silber wird beispielsweise in Form seines Methansulfonats eingesetzt. Als Komplexbildner für die Metallionen dienen Imidosuccinat-Derivate. Optional kann ein Hydantoinderivat als zweiter Komplexbildner verwendet werden.

- 5 Vorteilhaft enthält die Zusammensetzung ein Additiv zur Erhöhung der Leitfähigkeit, bevorzugt ein Citrat, sowie ein Netzmittel, bevorzugt mit einer Polyalkylenoxidskette. Der pH-Wert der Elektrolytzusammensetzung liegt zwischen 8 und 12. Abgesehen von abzuscheidenden Metallen, die in Form ihrer Methansulfonate vorliegen können, enthält die Zusammensetzung bevorzugt weder weitere Sulfonsäurederivate noch Cyanide. Zu Farbe und Glanz der
10 abgeschiedenen Schichten werden keine Aussagen gemacht.

- Die US 2012/0067733 A1 beschreibt eine Methode zur Abscheidung einer Silberschicht auf einer Nickelschicht aus einem cyanidfreien elektrolytischen Bad. Geeignete Silberquellen für das Bad sind Silberoxid, Silbernitrat, Silbernatriumthiosulfat, Silbergluconat, Silber-Aminosäure-Komplexe wie z.B. Silber-Cystein-Komplexe, Silberalkylsulfonate, z.B.
15 Silbermethansulfonat, Silberhydantoinverbindungen und Silber-Succinimid-Komplexe. Das Bad enthält mindestens ein Imid, beispielsweise ein Succinimid, Maleinimid, Phthalimid oder ein Hydantoinderivat. Die Silberquellen liegen dabei in vergleichsweise geringen Konzentrationen von 0,1 bis 5 g/l Silber vor, während das Imid in einer Konzentration von 40 g/l bis 120 g/l eingesetzt wird. Optional enthält das Bad Amidosulfonsäure oder eine
20 Alkylsulfonsäure. Des Weiteren kann das Bad optional oberflächenaktive Substanzen enthalten, wobei diese anionisch, kationisch oder amphoter sein können. Das elektrolytische Bad hat einen pH-Wert von 8 bis 12 und ergibt spiegelglänzende Silberschichten auf Nickel.

- In der US 2012/0067735 A1 wird eine cyanidfreier Elektrolyt zur Abscheidung von Silber beschrieben, bei dem Silber mit mindestens einem Komplexbildner, ausgewählt aus
25 Hydantoin, Hydantoinderivaten, Succinimid und Succinimiderivaten komplexiert ist. Geeignete Silberquellen sind beispielsweise Silberoxid, Silbernitrat, Silbernatriumthiosulfat, Silbergluconat, Silber-Aminosäure-Komplexe wie z.B. Silber-Cystein-Komplexe, Silberalkylsulfonate, z.B. Silbermethansulfonat, Silberhydantoinverbindungen und Silber-Succinimid-Komplexe. Des Weiteren enthält das Bad mindestens eine Pyridylacrylsäure und
30 mindestens ein organisches Sulfid, ausgewählt aus Dialkylsulfiden und Dialkyldisulfiden. Die Kombination aus Pyridylacrylsäuren und organischen Sulfiden ergibt spiegelglänzende Silberabscheidungen, und die Abscheidung kann auch bei hohen Stromstärken und hohen Badtemperaturen stattfinden. Der Elektrolyt kann zusätzlich noch Leitsalze und Puffersubstanzen enthalten. Sein pH-Wert liegt zwischen 8 und 14. Mit dem Elektrolyten
35 gemäß US 2012/0067735 A1 können spiegelglänzende Silberschichten galvanisch

abgeschieden werden. Diese Offenbarung macht jedoch keine Aussage zur Farbe der abgeschiedenen Schichten.

Die WO 2015/018654 A1 offenbart einen cyanidfreien, sauren und wässrigen Elektrolyten zur Abscheidung von überwiegend Silber enthaltenden Silber-Palladium-Legierungen sowie ein
5 Verfahren zur Abscheidung dieser Schichten. Neben Silber- und Palladiumverbindungen enthält der Elektrolyt eine Tellur- oder Selenverbindung, Harnstoff oder eine Aminosäure sowie eine Sulfonsäure. Die Menge an Tellur oder Selen beeinflusst dabei die Silberkonzentration in der abgeschiedenen Legierung. Der Harnstoff oder die Aminosäure komplexieren das Palladium und erhöhen die Stabilität des Elektrolyten. Der Elektrolyt
10 gewährleistet eine einheitliche Abscheidung einer entsprechenden Silber-Palladium-Legierung über einen weiten Stromdichtebereich hinweg, was besonders für die industrielle Fertigung von Kontaktwerkstoffen vorteilhaft ist. Das Verfahren zur Abscheidung der Silber-Palladium-Legierungen wird vorteilhaft im stark sauren pH-Bereich durchgeführt.

Die US 2016/0122890 A1 offenbart einen cyanidfreien Elektrolyten zur Abscheidung von
15 Silber oder Silberlegierungen sowie ein Verfahren zur Abscheidung solcher Schichten. Der erfindungsgemäße Elektrolyt umfasst mindestens eine Silberionenquelle, eine Sulfonsäure und/oder ein Sulfonsäurederivat, ein Netzmittel und ein Hydantoin. Die Silber- oder Silberlegierungsüberzüge, die aus diesem Elektrolyten abgeschieden werden können, sind matt und duktil.

Die WO 2017/067985 A1 beschreibt einen Elektrolyten, der geeignete Reduktionsmittel zur Einstellung der Zusammensetzung von Silber-Palladium-Schichten enthält. Die Reduktionsmittel tragen außerdem zur Verbesserung der Schichtoptik und Erhöhung der Helligkeit (L-Wert, CIE-Lab) der abgeschiedenen Schichten bei. Außerdem offenbart die WO
20 2017/067985 A1 ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von silberreichen Silber-Palladium-Legierungen. Der Elektrolyt enthält neben Silber- und Palladiumverbindungen eine Tellur- und/oder Selenverbindung, Harnstoff oder eine Aminosäure sowie eine Sulfonsäure und des Weiteren ein Reduktionsmittel. Die Menge an Tellur und/oder Selen beeinflusst hierbei die Silberkonzentration in der abgeschiedenen Legierung. Der Harnstoff oder die Aminosäure komplexieren das Palladium. Mit steigendem Reduktionsmittelgehalt steigt der
25 Palladiumgehalt in der abgeschiedenen Schicht, so dass das Reduktionsmittel zur Einstellung der Schichtzusammensetzung dient. Das ebenfalls offenbarte Verfahren zur Abscheidung von Silber-Palladium-Legierungen wird vorteilhaft im stark sauren pH-Bereich durchgeführt. Durch das Palladium sind die abgeschiedenen Silber-Palladium-Legierungen dunkler als reine Silberschichten.

Die JP 2018-009227 A offenbart ein Verfahren zur Abscheidung von Palladium-Silber-Legierungsschichten, wobei das Gewichtsverhältnis von Pd zu Ag in den Schichten von 1:9 bis 9:1 reichen kann. Die abgeschiedenen Schichten sind gut lötbar und eignen sich als elektrische Kontaktmaterialien. Die Elektrolyte zur Abscheidung der Pd-Ag-Legierungsschichten enthalten neben Palladium- und Silbersalzen mindestens noch eine Diaminverbindung und eine heterocyclische Verbindung. Bei den Diaminverbindungen handelt es sich vorteilhaft um alkylierte Diamine, bevorzugt um Ethylendiamin und 1,3-Propandiamin. Bei der heterocyclischen Verbindung handelt es sich um Hydantoin oder ein Derivat davon. Besonders vorteilhaft sind 1-(Hydroxymethyl)-5,5-dimethylhydantoin und 5,5-Dimethylhydantoin. Der pH-Wert des Elektrolyten liegt zwischen 7.0 und 14.0, am meisten bevorzugt zwischen 10.0 und 11.0. Optional kann der Elektrolyt Leitsalze, Puffer, Glanzmittel und Netzmittel enthalten. Es gibt keine Aussagen zu Farbe und Glanz der abgeschiedenen Schichten. Wegen des Palladiumgehalts von mindestens 10 Gewichtsprozent ist jedoch davon auszugehen, dass die abgeschiedenen Schichten dunkler sind als reine Silberschichten.

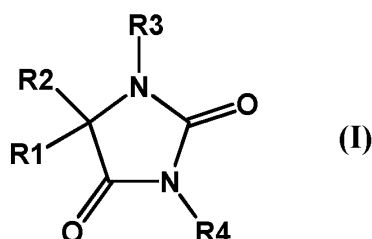
Trotz der zahlreichen, schon bekannten Elektrolyte für die elektrolytische Abscheidung von Silber und Silberlegierungen besteht weiterhin ein Bedürfnis, Elektrolyte anzubieten, die im Hinblick auf Weißgrad und Glanz der Abscheidungen, Badstabilität und Durchsatzverhalten (Metal Turn Over) den Elektrolyten des Standes der Technik überlegen sind. Für die industrielle Anwendung sollten derartige Elektrolyte eine ausreichend große Stabilität aufweisen und es erlauben, stabile Legierungszusammensetzungen über einen möglichst großen Stromdichtebereich hinweg abscheiden zu können. Die Elektrolyte sollten auch nach hoher Stromdichtebelastung voll funktionsfähig bleiben, und die mit diesen Elektrolyten hergestellten Abscheidungen sollten homogen und im Hinblick auf den Einsatz in technischen und dekorativen Anwendungen vorteilhaft sein.

Die oben genannten Aufgaben werden mittels eines Elektrolyten mit den Merkmalen des gegenständlichen Anspruchs 1 gelöst. Von Anspruch 1 abhängige Unteransprüche sind auf bevorzugte Ausführungsformen eines erfindungsgemäßen Elektrolyten gerichtet. Ansprüche 9 – 13 richten sich auf ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung, bei dem ein erfindungsgemäßer Elektrolyt verwendet wird.

Dadurch, dass man einen wässrigen, cyanidfreien Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung von Silber und Silberlegierungsüberzügen angibt, der in gelöster Form folgende Bestandteile aufweist:

- a) mindestens eine Silberverbindung in einer Konzentration von 0,1 bis 150 g/l Silber,

- b) mindestens eine Verbindung eines Legierungsmetalls in einer Konzentration von 0 bis 100 g/l Legierungsmetall,
- c) mindestens eine Verbindung der Formel (I)



5 worin

R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander stehen für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe,

10 und

wobei die mindestens eine Verbindung der Formel (I) in einer Konzentration von 1 bis 350 g/l vorliegt,

- d) mindestens einen Glanzträger, ausgewählt aus

15 i. mindestens einer Aminosäure in einer Konzentration von 0,0001-5 mol/l, insbesondere 0,01-5 mol/l,

und/oder

ii. mindestens einer Pyridincarbonsäure in einer Konzentration von 0,01-5 mol/l

20 e) mindestens einen Glanzbildner, ausgewählt aus Sulfonamid, 2,2'-Sulfandiyl-diethanol, Cystein, Methionin, aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen mit 5 bis 7 Ringatomen, wobei der Ring der aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen mindestens ein Heteroatom, ausgewählt aus Stickstoff und Schwefel enthält, und wobei die aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen optional ein oder

mehrere weitere Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten, sowie Gemischen dieser Glanzbildner, wobei die Konzentration des Glanzbildners oder des Gemisches der Glanzbildner 0,005-25 g/l beträgt,

5 wobei für den Fall, dass der mindestens eine Glanzbildner ausgewählt ist aus Cystein und/oder Methionin und mindestens eine Aminosäure gemäß d) i. als Glanzträger gewählt wird, es sich bei der glanztragenden Aminosäure weder um Cystein noch um Methionin handelt,

f) ein Alkalimetallhydroxid, ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemischen davon in einer Konzentration von 1-200 g/l,

10 g) wobei der Elektrolyt einen pH-Wert größer oder gleich 7 aufweist,

gelangt man zur Lösung der gestellten Aufgaben.

Überraschend wurde gefunden, dass sich mit dem hier beschriebenen Elektrolyten über einen weiten Stromdichtebereich brillante, glänzende und weiße Silber- und Silberlegierungsüberzüge auf elektrisch leitfähigen Substraten abscheiden lassen. Des
15 Weiteren weist der erfindungsgemäße Elektrolyt eine hohe Badstabilität sowie hohe Abscheidungsraten und Abscheidungsgeschwindigkeiten auf, was ihn in der industriellen Anwendung besonders vorteilhaft erscheinen lässt. Mit dem vorliegenden Elektrolyten können in vorteilhafter Weise auch in Gestell- und Hochgeschwindigkeits-Beschichtungsanlagen qualitativ hochwertige elektrische Kontaktwerkstoffe hergestellt werden. Bevorzugt enthält der
20 Elektrolyt nur die oben angegebenen Bestandteile.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt kann in einem Stromdichtebereich von 0,1 bis 100 A/dm² eingesetzt werden. Bevorzugt ist ein Stromdichtebereich von 0,5 bis 20 A/dm².

Dem Fachmann ist bekannt, dass Farbe und Helligkeit von metallischen Überzügen mit Hilfe der sog. L*a*b*-Messung nach CIEL*a*b (www.cielab.de) bestimmt werden können, wobei
25 der L*-Wert die Helligkeit angibt. Die Helligkeitswerte (L*-Werte) der erfindungsgemäßen Silberschichten liegen zwischen 95 und 99 L*a*b* (Messgerät Konica Minolta CM-700, Lichtart D65/10). Die a*-Werte liegen zwischen -0,5 und + 0,5, die b*-Werte liegen zwischen 1,5 und 5,0.

Zur Beurteilung des Glanzes kann eine Messung der Reflektion herangezogen werden. Bei
30 den erfindungsgemäßen Silberschichten finden sich Werte im Bereich von 91 bis 93,5. Die Messung der Reflektion wurde mit dem BYK Gardner – mirror TRI-gloss Messgerät durchgeführt. Die Messung erfolgte unter 20° Einfallswinkel und 20° Ausfallswinkel des Lichtstrahls

gemäß EN ISO 7668 (neueste Fassung am Anmeldetag). Die Glanzmessung von Oberflächen ist dem Fachmann bekannt und kann z.B. in „Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung. Prüfung von funktionellen metallischen Schichten, Kap. 4.3: Glanz- und Reflexionsmessung an Oberflächen“, Eugen G. Leuze-Verlag, Saulgau, 1, Auflage 1997, S. 117-125“ nachgeschlagen werden.

Galvanische Bäder sind Lösungen, die Metallsalze enthalten, aus denen elektrochemisch metallische Niederschläge (Überzüge) auf Substrate (Gegenstände) abgeschieden werden können. Häufig werden solche galvanischen Bäder auch als „Elektrolyte“ bezeichnet. Demgemäß werden die erfindungsgemäßen cyanidfreien und wässrigen galvanischen Bäder nachfolgend als „Elektrolyte“ bezeichnet.

Der erfindungsgemäße Elektrolyt zur elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen sowie das Verfahren zur Abscheidung solcher Silber- und Silberlegierungsüberzüge sind nachfolgend erläutert, wobei die Erfindung alle nachfolgend aufgeführten Ausführungsformen einzeln und in Kombination miteinander umfasst.

Bei dem vorliegenden Elektrolyten handelt es sich um einen cyanidfreien, wässrigen Elektrolyten. Hier ist es sinnvoll, wenn alle im Elektrolyten vorhandenen Stoffe möglichst vollständig gelöst vorliegen, um eine Kontamination während der Abscheidung der Schicht mit nicht gelöstem Material zu vermeiden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung gilt eine Substanz als wasserlöslich, sofern sich bei 25°C mindestens 0,1 g dieser Substanz in einem Liter Wasser lösen. Solche Substanzen werden nachfolgend auch als „lösliche Verbindungen“ oder „lösliche Substanzen“ bezeichnet.

Die im erfindungsgemäßen Elektrolyten enthaltene Silberverbindung ist vorteilhaft ein Silbersalz, das in diesem Elektrolyten löslich ist. Die Silbersalze werden dabei bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silbermethansulfonat, Silbercarbonat, Silberphosphat, Silberpyrophosphat, Silbernitrat, Silberoxid, Silberlactat, Silberfluorid, Silberbromid, Silberchlorid, Silberiodid und Silbersulfat. Besonders bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Elektrolyten Silbernitrat, Silbercarbonat, Silbermethansulfonat, Silberchlorid und Silberoxid verwendet. Hier sollte der Fachmann sich an dem Satz orientieren, dass möglichst wenig zusätzliche Stoffe in den Elektrolyten zugegeben werden sollen. Daher wird der Fachmann äußerst bevorzugt als zuzugebendes Silbersalz das Silbermethansulfonat, das Silbercarbonat oder das Silberoxid wählen. Es können auch Verbindungen aus Silber und den weiteren Elektrolytbestandteile (z. B. Silberhydantoinat) eingesetzt werden. Bei der Konzentration der eingesetzten Silberverbindung wird sich der Fachmann an dem oben angegebenen Grenzwerten zu orientieren haben. Bevorzugt wird die

Silberverbindung in einer Konzentration von 0,1 – 150 g/l Silber, weiter bevorzugt 2 – 100 g/l Silber und ganz besonders bevorzugt zwischen 4 – 40 g/l Silber im Elektrolyten vorliegen.

- Bei den Legierungsmetallen handelt es sich um Zinn, Palladium, Antimon, Cobalt, Indium, Eisen, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Platin, Kupfer, Zink, Selen, Tellur, Bismut, Iridium, Germanium, Gallium, Gold, Rhenium, Wolfram, Molybdän, Dysprosium und Cer. Sie werden dem erfindungsgemäßen Bad in Form von löslichen Verbindungen von Sn^{2+} , Sn^{4+} , Pd^{2+} , Sb^{3+} , Co^{2+} , In^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{4+} , Rh^{3+} , Pt^{2+} , Pt^{4+} , Cu^{2+} , Cu^{+} , Zn^{2+} , Se^{2+} und Se^{4+} , Te^{2+} , Bi^{3+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} , Ge^{2+} , Ge^{4+} , Ga^{3+} , Au^{3+} , Re^{3+} , Re^{4+} , W^{6+} , Dy^{3+} und Ce^{3+} zugesetzt.

- Geeignete lösliche Verbindungen der genannten Legierungsmetalle sind dem Fachmann bekannt und können verwendet werden, ohne den Schutzbereich der Patentansprüche zu verlassen. Nachfolgend sind vorteilhaft einzusetzende lösliche Verbindungen der Legierungsmetalle genannt, wobei die Erfindung auch nicht explizit aufgeführte lösliche Verbindungen dieser Metalle umfasst.

- Die zweiwertige Zinnverbindung ist ausgewählt aus Zinn(II)-fluorid, Zinn(II)-chlorid, Zinn(II)-bromid, Zinn(II)-iodid, Zinn(II)-hydroxid, Zinn(II)-oxid, Zinn(II)-pyrophosphat, Zinn(II)-sulfat, Zinn(II)-methansulfonat. Vorteilhaft ist die zweiwertige Zinnverbindung ausgewählt aus Zinn(II)-pyrophosphat, Zinn(II)-sulfat und Zinn(II)-methansulfonat.

Die vierwertige Zinnverbindung ist ausgewählt aus Natrium-Hexahydroxostannat(IV), Kalium-Hexahydroxostannat(IV) und Gemischen davon.

- Die zweiwertige Palladiumverbindung ist ausgewählt aus Tetraaminpalladium(II)-chlorid, Tetraaminpalladium(II)-bromid, Palladiumhydroxid, Palladiumchlorid, Palladiumsulfat, Palladiumpyrophosphat, Palladiummethansulfonat, Palladiumnitrat, Palladiumphosphat, Palladiumbromid, Diammindinitritopalladium(II)-chlorid, Diammindinitritopalladium(II)-bromid, Diammindinitritopalladium(II)-sulfat, Palladiumglycinat, Kalium-di-oxalatopalladat, Palladiumjodid, Palladium(II)-cyanid, Palladium(II)Pentacyanonitrosyl-ferrat(III), Tetraaminpalladium(II)-sulfat, Bis(ethylendiamino)palladium(II)-carbonat, Bis(ethylendiamino)palladium(II)-sulfat, Bis(ethylendiamino)palladium(II)-bromid, Bis(acetylacetonato)-Palladium(II), Diamindichloro-palladium(II), Palladiumoxidhydrat, Tetraaminpalladium(II)-hydrogencarbonat, Bis(ethylendiamino)-palladium(II)-chlorid, Palladiumacetat, Di-Kaliumtetracyanopalladat.

Die dreiwertige Antimonverbindung ist ausgewählt aus Antimon(III)-oxid, Antimon(III)-fluorid, Antimon(III)-chlorid, Antimon(III)-bromid, Kaliumantimonoxidtartrat. Vorteilhaft ist die

dreiwertige Antimonverbindung ausgewählt aus Antimon(III)-oxid und Kaliumantimonoxidentartrat.

Die zweiwertige Cobaltverbindung ist ausgewählt aus Cobalt(II)-chlorid, Cobalt(II)-oxid, Cobalt(II)-nitrat, Cobalt(II)sulfat, Cobalt(II)-thiocyanat, Cobalt(II)acetat.

- 5 Die dreiwertige Indiumverbindung ist ausgewählt aus Indium(III)-chlorid, Indium(III)-gluconat, Indium(III)-sulfat, und Indium(III)-oxid. Vorteilhaft ist die dreiwertige Indiumverbindung ausgewählt aus Indium(III)-sulfat, Indium(III)-chlorid und Indium(III)-gluconat.

- Die zweiwertige Eisenverbindung ist ausgewählt aus Eisen(II)-sulfat-Hydrat, Eisen(II)-chlorid, Eisen(II)-citrat, Eisen(II)-methansulfonat, Ammoniumeisen(II)citrat, Eisen(II)chlorid-hexahydrat, Eisen(II)-pyrophosphat, Ammonium-Eisen(II)-oxalat, Eisen(II)-phosphonsäure-Komplexe, Eisen(II)-fluorid, Eisen(II)-bromid, Eisen(II)-nitrat, Eisen(II)-thiocyanat, Eisen(II)-hydroxid.
- 10

- Die dreiwertige Eisenverbindung ist ausgewählt aus Eisen(III)-sulfat-Hydrat $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, FeCl_3 , Fe(III)-citrat , $\text{Fe(III)-methansulfonat}$, $\text{Ammoniumeisen(III)citrat}$, $\text{Fe(III)chlorid-hexahydrat}$, $\text{Fe(III)-pyrophosphat}$, $\text{Ammonium-Eisen(III)-oxalat}$, $\text{Fe(III)-phosphonsäure-Komplexe}$, Fe(III)-fluorid , Fe(III)-bromid , Fe(III)-nitrat , $\text{Fe(III)-thiocyanat}$, Fe(III)-hydroxid .
- 15

Die Nickelverbindungen sind ausgewählt aus Nickel(II)sulfat-Heptahydrat, Nickel(II)chlorid-Hexahydrat, Nickel(II)sulfamat, Nickel(II)nitrat-Hexahydrat und Nickel(II)ethylendiamin-Komplex.

- 20 Die Rutheniumverbindungen sind ausgewählt aus Ruthenium(III)fluorid, Ruthenium(III)chlorid, Ruthenium(III)bromid, Ruthenium(III)iodid, Ruthenium(III)nitrosylnitrat, Ruthenium(III)acetat, Ruthenium-Isonitril-Komplexe, Ru-Nitrido-Halogeno-Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{X}_8]^{3-}$, worin X ein Halogenidion, ausgewählt aus Fluorid, Bromid, Chlorid und Iodid ist, beispielsweise $[\text{Ru}_2\text{N}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_8]^{3-}$, Ruthenium-Nitrido-Hydroxo-
- 25 Komplexe und Ru-Nitrido-Oxalato-Komplexe.

Die dreiwertigen Rhodiumverbindungen sind ausgewählt aus Rhodium(III)fluorid, Rhodium(III)chlorid, Rhodium(III)bromid, Rhodium(III)iodid, Rhodium(III)oxidhydrat, Rhodium(III)methansulfonat und Rhodium(III)sulfat.

- Die zweiwertige Platinverbindung ist ausgewählt aus Platin(II)chlorid, Tetrachloroplatin(II)säure $\text{H}_2(\text{PtCl}_4)$, Platin(II)bromid, Dinitrosulfatoplatin(II)säure und deren Salze, Diamminodinitritoplatin(II), Tetraamminplatin(II)salze, Platin(II)-nitrat und Platin(II)iodid.
- 30

Die vierwertige Platinverbindung ist ausgewählt aus Hexachloroplatin(IV)säure $H_2(PtCl_6)$, Platin(IV)fluorid, Hexahydroxoplatin(IV)säure und deren Salze und Platin(IV)bromid.

- Die zweiwertige Kupferverbindung ist ausgewählt aus Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-fluorid, Kupfer(II)-chlorid, Kupfer(II)-bromid, Kupfer(II)-iodid, Kupfer(II)-hydroxid, Kupfer(II)-oxid, Kupfer(II)-oxalat, Kupfer(II)-carbonat, Kupfer(II)-nitrat, Kupfer(II)-phosphat, Kupfer(II)-pyrophosphat, Kupfer(II)-methansulfonat, Kupfer(II)-citrat, Kupfer(II)-acetat. Vorteilhaft ist die zweiwertige Kupferverbindung ausgewählt aus Kupfer(II)-sulfat, Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-pyrophosphat.

- Die zweiwertige Zinkverbindung ist ausgewählt aus Zinkfluorid, Zinkchlorid, Zinkbromid, Zinkiodid, Zinksulfat, Zinkoxid, Zinkhydroxid, Zinkpyrophosphat, Zinkcitrat, Zinkmethansulfonat. Vorteilhaft ist die zweiwertige Zinkverbindung ausgewählt aus Zinkpyrophosphat, Zinksulfat und Zinkmethansulfonat.

- Geeignete Selen- und Tellurverbindungen sind solche, bei denen Selen bzw. Tellur in den Oxidationsstufen +4 oder +6 vorliegen. Vorteilhaft werden Selen- und Tellurverbindungen im Elektrolyten eingesetzt, bei denen Selen bzw. Tellur in der Oxidationsstufe +4 vorliegen. Besonders bevorzugt werden die Selen- und Tellurverbindungen ausgewählt aus Telluriten, Seleniten, telluriger Säure, seleniger Säure, Tellursäure, Selensäure, Selenocyanate, Tellurocyanate und Selenat sowie Tellurat. Dabei ist die Verwendung von Tellurverbindung gegenüber Selenverbindungen generell bevorzugt. Ganz besonders bevorzugt ist die Zugabe des Tellurs zum Elektrolyten in Form eines Salzes der tellurigen Säure, z.B. in Form von Kaliumtellurit.

- Die dreiwertige Bismutverbindung ist ausgewählt aus Bismut(III)-oxid, Bismut(III)-hydroxid, Bismut(III)-fluorid, Bismut(III)-chlorid, Bismut(III)-citrat, Bismut(III)-bromid, Bismut(III)-iodid, Bismut(III)-methansulfonat. Vorteilhaft ist die dreiwertige Bismutverbindung ausgewählt aus Bismut(III)-citrat und Bismut(III)-methansulfonat.

- Die dreiwertigen Iridiumverbindungen sind ausgewählt aus Iridium(III)sulfat, Iridium(III)chlorid, Iridium(III/IV)chlorid, Iridium(IV)chlorid, Kaliumhexabromoiridat (IV), Kaliumhexachloroiridat(IV), Natriumhexabromoiridat (IV), Natriumhexachloroiridat(IV), Hexachloroiridium(IV)säure, Ammoniumhexachloroiridat(IV), Ammoniumhexabromoiridat(IV).

- Die Germaniumverbindungen sind ausgewählt aus den Germanium(II)- bzw. Germanium(IV)-halogeniden, Germanium(II)selenid, Germanium(II)tellurid und Germanium(IV)oxid.

Die Galliumverbindungen sind ausgewählt aus Gallium(III)fluorid, Gallium(III)-chlorid, Gallium(III)bromid, Gallium(III)iodid und Gallium(III)oxid.

Die Goldverbindungen sind ausgewählt aus Alkaligold(I)sulfit, Ammoniumgold(I)sulfit, Tetrachlorogold(III)säure, Gold als Gold(I)hydantoinkomplex oder Gold(III)hydantoinkomplex, Kaliumdicyanoaurat(I), Kaliumtetracyanoaurat(III), Gold(I)cystein-Komplex und Gold(III)sulfat.

Die Rheniumverbindungen sind ausgewählt aus Rhenium(III)chlorid und Rhenium(IV)oxid.

- 5 Die Wolframverbindungen sind ausgewählt aus Alkaliwolframat, Ammoniumwolframat und Wolframoxid, bevorzugt sind die Wolfram(VI)-Verbindungen.

Die Molybdänverbindungen sind ausgewählt aus Alkalimolybdat, Ammoniummolybdat und Molybdänoxid, bevorzugt sind die Molybdän(VI)-Verbindungen.

- 10 Die Dysprosiumverbindungen sind ausgewählt aus Dysprosium(III)chlorid und Dysprosium(III)nitrit.

Die Cerverbindungen sind ausgewählt aus Cer(III)chlorid und Cer(III)sulfat Hydrat.

- Die mindestens eine Verbindung eines Legierungsmetalls liegt im Elektrolyten in einer Konzentration von 0 bis 100 g/l vor. In einer bevorzugten Ausführungsform beträgt die Konzentration des mindestens einen Legierungsmetalls im Elektrolyten 0 g/l. In diesem Fall
- 15 ist außer Silber kein abzuscheidendes Metall vorhanden, und der Elektrolyt dient der Abscheidung von Überzügen aus reinem Silber. In einer weiteren mehr bevorzugten Ausführungsform liegt die mindestens eine Verbindung des Legierungsmetalls im Elektrolyten in einer Konzentration von größer als 0 bis maximal 100 g/l vor. In diesem Fall liegt neben Silber noch mindestens ein weiteres abzuscheidendes Metall vor, und der Elektrolyt dient der
- 20 Abscheidung von Überzügen aus Silberlegierungen. Vorteilhaft beträgt die Konzentration des mindestens einen Legierungsmetalls im Elektrolyten 0,05-100 g/l, bevorzugt 0,5 -20 g/l, besonders bevorzugt 1-10 g/l.

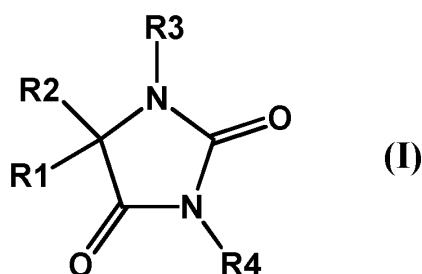
„Mindestens eine Verbindung eines Legierungsmetalls“ umfasst im Sinne der vorliegenden Erfindung folgende Varianten:

- 25 a) Es wird eine einzige Verbindung eines einzigen Legierungsmetalls verwendet.
- b) Es werden mehrere Verbindungen eines einzigen Legierungsmetalls verwendet, d.h. die Kationen dieser Verbindungen stammen in allen Fällen vom selben Legierungsmetall, während die Anionen sich unterscheiden. Dabei können die Kationen in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen.
- 30 c) Es werden Verbindungen mehrerer Legierungsmetalle verwendet, wobei alle Verbindungen dasselbe Anion aufweisen, aber die Kationen sich unterscheiden.

- d) Es werden mehrere Verbindungen mehrerer Legierungsmetalle verwendet, d.h. es liegen sowohl mehrere verschiedene Anionen als auch mehrere verschiedenen Kationen vor.

In den Fällen a) und b) ergibt sich ein Elektrolyt für die Abscheidung von binären Silberlegierungen, in den Fällen c) und d) ein Elektrolyt für die Abscheidung mindestens ternärer Silberlegierungen.

Im vorliegenden Elektrolyten wird Silber mit mindestens einer Verbindung der Formel (I) komplexiert:



- 10 Dabei stehen R1, R2, R3 und R4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Arylgruppe,

- 15 Die lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist dabei ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

- 20 Die Alkoxygruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist dabei ausgewählt aus Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, 2-Methylpropoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxy, 2-Pentoxy, 3-Pentoxy, 2-Methylbutoxy, 3-Methylbutoxy, 3-Methylbut-2-oxy, 2-Methylbut-2-oxy, 2,2-Dimethylpropoxy.

Die Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen ist dabei abgeleitet aus den genannten Alkylgruppen, wobei ein Wasserstoffatom der jeweiligen Alkylgruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt ist.

- 25 Die Arylgruppe ist ausgewählt aus Phenol, Naphthol, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol.

Bei den Verbindungen der Formel (I) handelt es sich um Hydantoin und seine Derivate.

Vorteilhaft ist die mindestens eine Verbindung der Formel (I) ausgewählt aus 1-Methylhydantoin, 1,3-Dimethylhydantoin, 5,5-Dimethylhydantoin, 1-Hydroxymethyl-5,5-dimethylhydantoin, 5,5'-Diethylhydantoin und 5,5-Diphenylhydantoin und Gemischen davon. Besonders bevorzugt handelt es sich bei der mindestens einen Verbindung der Formel (I) um

5 5,5-Dimethylhydantoin.

Der Komplex aus Silber und der mindestens einen Verbindung gemäß Formel (I) wird in situ aus der verwendeten Silberverbindung und der mindestens einen Verbindung gemäß Formel (I) gebildet. Die mindestens eine Verbindung gemäß Formel (I) wird in einer Konzentration von 1-350 g/l eingesetzt, bevorzugt 5-200 g/l, besonders bevorzugt 10 – 100 g/l. In einer

10 bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird Silber als Komplex der Formel (I) eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Elektrolyten beträgt das molare Verhältnis des Silbers zur Verbindung gemäß Formel (I) 1:2 bis 1:6. Dies gilt unabhängig davon, ob als Silberverbindung ein Komplex von Silber und einer Verbindung der Formel (I) eingesetzt wird, oder ob eine andere

15 Silberverbindung eingesetzt wird, bei der es sich nicht um einen Komplex von Silber mit einer Verbindung der Formel (I) handelt. Insgesamt ist die Stoffmenge der Verbindung gemäß Formel (I) im erfindungsgemäßen Elektrolyten doppelt bis fünfmal so hoch wie die Stoffmenge des Silbers, unabhängig davon, welcher Anteil der Verbindung gemäß Formel (I) als Silberkomplex vorliegt.

20 Des Weiteren enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt mindestens einen Glanzträger, ausgewählt aus mindestens einer Aminosäure in einer Konzentration von 0,0001-5 mol/l, vorzugsweise 0,001-1 mol/l und besonders bevorzugt 0,01-0,5 mol/l und/oder mindestens einer Pyridincarbonsäure in einer Konzentration von 0,01-5 mol/l, vorzugsweise 0,01-1 mol/l und ganz bevorzugt 0,1-0,5- mol/l.

25 Dem Fachmann ist bekannt, dass Aminosäuren Verbindungen mit einer Carboxyl- und einer Aminogruppe sind. Dabei kann es sich um essentielle oder nicht essentielle Aminosäuren handeln. Des Weiteren kann es sich um alpha-, beta- oder gamma-Aminosäuren handeln, wobei dem Fachmann bekannt ist, dass alpha-Aminosäuren mindestens zwei, beta-Aminosäuren mindestens drei und gamma-Aminosäuren mindestens vier Kohlenstoffatome

30 aufweisen. Die mindestens eine Aminosäure kann in der D-Form, der L-Form oder als Racemat vorliegen. Bei Verwendung mehr als einer Aminosäure kann jede einzelne Aminosäure unabhängig von den anderen Aminosäuren in der D-Form, der L-Form oder als Racemat vorliegen. Vorteilhaft ist die mindestens eine Aminosäure ausgewählt aus Alanin, Arginin, Asparagin, Asparaginsäure, Cystin, Cystein, Glutamin, Glutaminsäure, Glycin,

Histidin, Isoleucin, Leucin, Lysin, Methionin, Phenylalanin, Prolin, Serin, Threonin, Tryptophan, Tyrosin, Valin, Sarcosin und Gemischen davon. In Bezug auf schwefelhaltige Aminosäuren, wie z.B. Cystein oder das Dimere Cystin, kann es von Vorteil sein, dass man diese nur in Konzentrationen von 0,0001-1 mol/l, vorzugsweise 0,0005-0,5 mol/l und
5 besonders bevorzugt 0,001-0,01 mol/l im Elektrolyten einsetzt.

In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform ist die mindestens eine Aminosäure ausgewählt aus Glycin, Alanin, Prolin, Cystein und Sarcosin sowie Gemischen davon. Ganz besonders bevorzugt ist die Aminosäure ausgewählt aus Glycin und Sarcosin.

In einer vorteilhaften Ausführungsform ist die mindestens eine Pyridincarbonsäure ausgewählt aus Picolinsäure, Picolinsäureamid, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Isonicotinsäure, Isonicotinsäureamid und Gemischen davon. Bevorzugt ist die mindestens eine Pyridincarbonsäure ausgewählt aus Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, Picolinsäure und Picolinsäureamid. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden sowohl die genannten freien Pyridincarbonsäuren als auch deren Amide als „Pyridincarbonsäuren“ bezeichnet. In
10 einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt keine Pyridincarbonsäure, dafür aber mindestens eine wie oben genannte Aminocarbonsäure als Glanzträger.

Der mindestens eine Glanzbildner ist vorteilhafter Weise ausgewählt aus der Gruppe der Sulfonamide. Sulfonamide sind eine dem Fachmann bekannte Gruppe von chemischen
20 Substanzen, von denen einige antibiotisch wirken (Beyer-Walter, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag Stuttgart, 22. Auflage, 1991, S. 496, 497, 575 – 577, 784, 785). In einer bevorzugten Ausführungsform weist das Sulfonamid ein Strukturelement $R_1-SO_2-NR_2R_3$ auf, worin R_1 , R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_{10}) -Alkyl, (C_3-C_{10}) -Cycloalkyl, (C_6-C_{10}) -Aryl, (C_5-C_{10}) -Heteroaryl, (C_5-C_{10}) -Heterocycloalkyl ist. R_2 und R_3 können
25 auch einen gesättigten oder ein oder mehrfach ungesättigten Ring bilden, welcher 4 oder 5 weitere Atome, insbesondere C-Atome oder 1 oder 2 Stickstoff- bzw. Sauerstoffatome aufweisen kann. Dieser Ring kann weiterhin substituiert sein.

(C_1-C_{10}) -Alkyl sind in diesem Zusammenhang gesättigte oder ein- oder mehrfach ungesättigte Alkylreste, welche linear oder beliebig verzweigt sein können. Vorzugsweise sind diese
30 ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl. Die hier betrachteten Reste können mit Heteroatomen substituiert sein, wobei die Heteroatome vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Die Heteroatome können ebenfalls

wiederum mit weiteren organischen Resten substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dies Reste ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

- 5 (C₃-C₁₀)-Cycloalkyl sind in diesem Zusammenhang cyclische Alkylreste, wie z.B. bevorzugt Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Diese Reste können Doppelbindungen aufweisen. Die hier betrachteten Reste können mit Heteroatomen substituiert sein, wobei die Heteroatome vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Die Heteroatome können ebenfalls wiederum mit weiteren organischen Resten substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dies Reste ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

- 15 (C₆-C₁₀)-Aryl sind aromatische cyclische Verbindungen, welche ggf. mit weiteren Resten ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl substituiert sein können. Ganz bevorzugt sind diese ausgewählt aus der Gruppe aus Phenol, Naphthol, Benzol, Toluol, Xylol, Cumol. Die hier betrachteten Reste können mit Heteroatomen substituiert sein, wobei die Heteroatome vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Die Heteroatome können ebenfalls wiederum mit weiteren organischen Resten substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dies Reste ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

- 25 (C₅-C₁₀)-Heteroaryl bzw. (C₅-C₁₀)-Heterocycloalkyl leiten sich von den oben angegebenen Cycloalkyl- und Aryl-Resten ab, wobei mindestens ein C-Atom im Ring ausgetauscht ist durch ein Heteroatom. Vorzugsweise handelt es sich also um aliphatische bzw. aromatische heterocyclische Verbindungen mit 5 bis 10 Ringatomen, wobei der Ring der aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen mindestens ein Heteroatom, ausgewählt aus Stickstoff und Schwefel enthält, und wobei die aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen optional ein oder mehrere weitere Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Diese Ringsysteme können ebenfalls wiederum mit weiteren organischen Resten substituiert sein. Besonders bevorzugt sind dies Reste ausgewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl. Die (C₅-C₁₀)-Heteroaryl bzw. (C₅-C₁₀)-Heterocycloalkyl Reste können mit Heteroatomen substituiert sein, wobei die Heteroatome vorzugsweise ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel. Die Heteroatome können ebenfalls wiederum mit weiteren organischen Resten substituiert sein.

- 5 Besonders bevorzugt sind dies Reste ausgewählt aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, 2-Methylpropyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 3-Methylbut-2-yl, 2-Methylbut-2-yl, 2,2-Dimethylpropyl.

- In einer weiterhin vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich bei dem mindestens einen Glanzbildner um Sulfonamide, welche als Reste R₁, R₂ und R₃ aromatische ggf. heterocyclische Verbindung, die 5 bis 10 Ringatome aufweist, wobei der Ring zumindest ein Stickstoff- und/oder ein Schwefelatom aufweist. Sulfonamide, welche als Reste R₁, R₂ und R₃ aromatische, ggf. heterocyclische Verbindungen aufweisen und die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Glanzbildner verwendet werden können, weisen vorzugsweise 5 bis 7 Ringatome auf. Mindestens ein Ringatom ist dabei ein Stickstoff- oder Schwefelatom.
- 10 Optional können noch ein oder mehrere weitere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, vorliegen. Diese weiteren Heteroatome können ebenfalls Bestandteile des aromatischen Rings sein, sie können aber auch in Seitenketten und an den Ring gebundenen Gruppen vorliegen. Geeignete aliphatische und aromatische heterocyclische Verbindungen sind Derivate von Tetrahydrothiophen, Thiophen, Tetrahydrofuran, Furan, Pyrrolidin, Pyrrol, Imidazolidine, Pyrazolidine, Imidazole, Pyrazole, Oxazolidine, Isoxazolidine, Oxazole, Isoxazole, Thiazolidine, Isothiazolidine, Thiazole, Isothiazole, Dioxolane, Dithiolane, Triazole, Furazane, Oxadiazole, Thiadiazole, Dithiazole, Tetrazole, Piperidine, Pyridine, Tetrahydropyran, Pyrane, Thiane, Thiopyrane, Piperazine, Pyrimidine, Diazine, Morpholine, Oxazine, Thiomorpholine, Thiazine, Dioxane, Dioxine,
- 20 Dithiane, Dithiine, Hexahydro-1,3,5-triazine, Triazine, Trioxane, Trithiane, Tetrazine, Pentazine, Azepane, Azepine, Oxepane, Oxepine, Thiepane, Thiepine, Diazepane, Diazepine, Thiazepine. Ganz bevorzugt sind Anilin bzw. Pyrimidin, Pyridin und Pyrazin in diesem Zusammenhang zu nennen. Dem Fachmann ist bekannt, dass organische Verbindungen solche sind, die auf Kohlenstoff basieren. Organische Heteroverbindungen im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen, die neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch mindestens ein weiteres Atom enthalten. Dieses weitere Atom ist das sog. Heteroatom. Vorteilhaft handelt es sich dabei um Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel. Die genannten aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen können funktionelle Gruppen tragen. Vorteilhaft handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Thio-, Thiol-, Carbonyl-, Carboxyl-, Alkyl-, Hydroxy-, Sulfonyl- und Sulfonylalkylgruppen.
- 30
35

In einer ebenfalls besonders vorteilhaften Ausführungsform ist der mindestens eine Glanzbildner ausgewählt aus mit einem (C₆-C₁₀)-Arylrest substituierten Sulfonamiden, welche eine Aminogruppe vorzugsweise in para-Stellung am Arylrest trägt, z.B. Sulfanilamiden (<https://de.wikipedia.org/wiki/Sulfanilamid>) ausgewählt aus der Gruppe, 4-Aminobenzol-

- 5 sulfonamid, 4-Amino-*N*-pyridin-2-yl-benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(2-pyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(6-chloropyrazin-2yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(6-chloro-3-pyridazinyl)benzolsulfonamid 4-Amino-*N*-(5-methoxy-2-pyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(1,3-thiazol-2yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(5-methyl-1,3,4-thiadiazol-2yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(4-methyl-1,3-Thiazol-2yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(5-methyl-3-isoxazolyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(4-methyl-2-pyridinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(5-methylpyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(6-methoxypyridazin-3yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(3-methoxy-2-pyrazinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(4,5-dimethyl-1,3-oxazol-2yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(3,4-dimethyl-5-isoaxazolyl)benzolsulfonamid, *N*-(3,3-dimethylacryl)sulfanilamid, 4-Amino-*N*-(4,6-dimethyl-2-pyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(2,6-dimethyl-2-pyrimidin-4yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(6-methoxy-2-methylpyrimidin-4yl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(2,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(5,6-dimethoxy-4-pyrimidinyl)benzolsulfonamid, 4-Amino-*N*-(2-phenylpyrazol-3yl)benzolsulfonamid, 2-Hydroxy-5-((2-((pyridinyl)sulfonyl)phenyl)azo)benzoesäure, 4-Aminophenyl-sulfonylthioharnstoff, 1-(4-Aminobenzensulfonyl)harnstoff, 4-(Aminomethyl)benzolsulfonamid, *N*-(p-aminophenyl-sulfonyl)acetamid, 4-Amino-*N*-(diaminomethylen)benzolsulfonamid.

- Der mindestens eine Glanzbildner kann ebenfalls ausgewählt sein aus den Verbindungen 2,2'-Sulfandiydiethanol, Cystein, Methionin, aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen mit 5 bis 7 Ringatomen, wobei der Ring der aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen mindestens ein Heteroatom, ausgewählt aus Stickstoff und Schwefel enthält, und wobei die aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen optional ein oder mehrere weitere Heteroatome, ausgewählt aus Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten, sowie Gemischen dieser Glanzbildner,

- Aliphatische und aromatische heterocyclische Verbindungen, die diesbezüglich als Glanzbildner verwendet werden können, weisen 5 bis 7 Ringatome auf. Mindestens ein Ringatom ist dabei ein Stickstoff- oder Schwefelatom. Optional können noch ein oder mehrere weitere Heteroatome, ausgewählt aus Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel, vorliegen. Diese weiteren Heteroatome können ebenfalls Bestandteile des aromatischen oder aliphatischen

Rings sein, sie können aber auch in Seitenketten und an den Ring gebundenen funktionellen Gruppen vorliegen.

Geeignete aliphatische heterocyclische Verbindungen in diesem Zusammenhang sind Derivate von Tetrahydrothiophen, Thiophen, Tetrahydrofuran, Furan, Pyrrolidin, Pyrrol, 5 Imidazolidine, Pyrazolidine, Imidazole, Pyrazole, Oxazolidine, Isoxazolidine, Oxazole, Isoxazole, Thiazolidine, Isothiazolidine, Thiazole, Isothiazole, Dioxolane, Dithiolane, Triazole, Furazane, Oxadiazole, Thiadiazole, Dithiazole, Tetrazole, Piperidine, Pyridine, Tetrahydropyran, Pyrane, Thiane, Thiopyran, Piperazine, Diazine, Morpholine, Oxazine, Thiomorpholine, Thiazine, Dioxane, Dioxine, Dithiane, Dithiine, Hexahydro-1,3,5-triazine, 10 Triazine, Trioxane, Trithiane, Tetrazine, Pentazine, Azepane, Azepine, Oxepane, Oxepine, Thiopane, Thiepine, Diazepane, Diazepine, Thiazepine.

Die genannten aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen können funktionelle Gruppen tragen. Vorteilhaft handelt es sich bei diesen funktionellen Gruppen um Thio-, Thiol-, Carbonyl-, Carboxyl-, Alkyl-, Hydroxy-, Sulfonyl- und Sulfonylalkylgruppen.

15 In einer besonders vorteilhaften Ausführungsform diesbezüglich handelt es sich bei dem mindestens einen Glanzbildner um eine aliphatische oder aromatische heterocyclische Verbindung, die 5 bis 7 Ringatome aufweist, wobei der Ring ein Stickstoff- und ein Schwefelatom aufweist.

In einer äußerst vorteilhaften Ausführungsform diesbezüglich ist der mindestens eine 20 Glanzbildner ausgewählt aus Cystein, 2,2'-Sulfandiyldiethanol, 2-Mercaptonicotinsäure, Pyridin-3-sulfonsäure, Thiomorpholin, 1,2,3-Thiadiazol, 1,2,4-Thiadiazol, 1,2,5-Thiadiazol und 1,3,4-Thiadiazol und deren Derivaten. Besonders bevorzugt ist Thiomorpholin, gemäß IUPAC-Nomenklatur auch Tetrahydro-2H-1,4-thiazin genannt.

Ist der mindestens eine Glanzbildner ausgewählt aus Cystein und/oder Methionin und wird 25 mindestens eine Aminosäure als Glanzträger gewählt, so handelt es sich bei der glanztragenden Aminosäure weder um Cystein noch um Methionin.

Die Verwendung von Cystein und/oder Methionin im erfindungsgemäßen Elektrolyten als Glanzträger oder Glanzbildner gemäß obiger Definition wird nachfolgend an einigen Beispielen erläutert:

30 a) Der mindestens eine Glanzbildner ist ausgewählt aus Cystein und/oder Methionin

Dann gilt:

- 5
- Falls mindestens eine Aminosäure als Glanzträger ausgewählt wird, so handelt sich bei dieser glanztragenden Aminosäure nicht um Cystein oder Methionin.
 - Optional kann der erfindungsgemäße Elektrolyt mindestens eine Pyridincarbonsäure enthalten.

b) Der mindestens eine Glanzbildner ist ausgewählt aus 2,2'-Sulfandiyldiethanol oder aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen gemäß obiger Definition.

Dann gilt:

- 10
- Falls mindestens eine Aminosäure als Glanzträger ausgewählt wird, so kann es sich um essentielle oder nicht essentielle Aminosäuren gemäß obiger Definition handeln, inklusive Cystein und/oder Methionin.
 - Optional kann der erfindungsgemäße Elektrolyt mindestens eine Pyridincarbonsäure enthalten.

15

Ist der mindestens eine Glanzbildner ausgewählt aus Cystein und/oder Methionin, so kann jede dieser beiden Aminosäuren unabhängig von der anderen in der D-Form, der L-Form oder als Racemat vorliegen.

20 Des Weiteren ist bei der Kombination von Glanzträgern und Glanzbildnern auch die folgende Kombination möglich:

- 25
- c) Bei dem mindestens einen Glanzträger handelt es sich um mindestens eine Pyridincarbonsäure gemäß obiger Definition. Es wird keine Aminosäure als Glanzträger verwendet. Der Glanzbildner wird ausgewählt aus 2,2'-Sulfandiyldiethanol, Cystein, Methionin und aliphatischen und aromatischen heterocyclischen Verbindungen gemäß obiger Definition.

30 Die Begriffe „Glanzträger“ und „Glanzbildner“ sind dem Fachmann bekannt. Glanzträger werden auch als „primäre Glanzmittel“ bezeichnet. Sie bewirken bei der galvanischen Abscheidung von Schichten aus einem Elektrolyten einen gewissen Glanz, aber keinen Hochglanz, und dies häufig nur in einem beschränkten Stromdichtebereich. Glanzträger wirken oftmals kornverfeinernd. Glanzbildner werden auch als „sekundäre Glanzmittel“

bezeichnet. Sie bewirken einen Hochglanz der abgeschiedenen Schichten, sind aber ebenfalls oft nur in einem beschränkten Stromdichtebereich wirksam. Hochglanz über einen weiten Stromdichtebereich ist manchmal durch die Kombination von geeigneten Glanzträgern und Glanzbildnern möglich.

- 5 Die Glanzbildner oder das Gemisch aus Glanzbildnern liegen in einer Konzentration im Elektrolyten von 0,005-25 g/l, vorzugsweise 0,01-5 g/l und besonders bevorzugt 0,05-1 g/l vor.

- Der erfindungsgemäße Elektrolyt enthält des Weiteren ein Alkalimetallhydroxid, ausgewählt aus Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid und Gemischen davon in einer Konzentration von 1-200 g/l, bevorzugt 5-150 g/l, besonders bevorzugt 10-100 g/l. In einer vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich bei dem Alkalimetallhydroxid um 10 Kaliumhydroxid. Der pH-Wert des erfindungsgemäßen Elektrolyten ist größer oder gleich 8; vorteilhaft liegt er zwischen 9 und 11.

Optional enthält der erfindungsgemäße cyanidfreie, wässrige Elektrolyt ein oder mehrere Netzmittel.

- 15 In einer bevorzugten Ausführungsform ist das mindestens eine Netzmittel ausgewählt aus
- nichtionischen Netzmitteln wie beispielsweise beta-Naphthoethoxylat-Kaliumsalz, Fettalkoholpolyglycoethern, Polyethylenimin, Polyethylenglykolen und Gemischen davon. Netzmittel mit einem Molekulargewicht unter 2.000 g/mol sind besonders vorteilhaft.
- 20
- anionischen Netzmitteln wie beispielsweise N-Dodecanoyl-N-methylglycin, (N-Lauroylsarcosin)-Na-Salz, Alkylkollagenhydrolysat, 2-Ethylhexylsulfat-Na-Salz, Laurylethersulfat-Na-Salz und Gemischen davon,
 - kationischen Netzmitteln wie beispielsweise 1H-Imidazolium-1-ethenyl (oder 3-methyl)-, methylsulfat-homopolymere
- 25 Im erfindungsgemäßen Elektrolyten können als Netzmittel typischerweise anionische- und nichtionische Tenside eingesetzt werden, wie z.B. Polyethylenglykol-Addukte, Fettalkoholsulfate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Arylsulfonate, Alkylarylsulfonate, Heteroarylsulfate, Betaine, Fluortenside und deren Salze und Derivate eingesetzt werden (siehe auch: Kanani, N: Galvanotechnik; Hanser Verlag, München Wien, 2000; Seite 84 ff).
- 30 In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Elektrolyt mindestens ein weiteres Salz. Die Anionen dieser Salze werden ausgewählt aus der Gruppe

der Sulfate, Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide, Carbonate, Formiate, Acetate, Propionate, Butyrate, Valerate, Nitrate, Nitrite, Sulfonate, Alkylsulfonate, insbesondere Methansulfonate, Amidosulfonate, Sulfamate, Anionen von Aminocarbonsäuren und N-heterocyclischen Carbonsäuren. Die Kationen dieser Salze sind ausgewählt aus Ammonium-, Lithium-,
5 Natrium- und Kaliumionen. Im Falle mehrprotoniger Säuren können eines oder alle Wasserstoffatome durch die genannten Kationen ersetzt sein. Falls mehr als ein Wasserstoffatom durch eines der genannten Kationen ersetzt ist, so können diese Kationen identisch oder verschieden sein. Das mindestens eine weitere Salz wird nachfolgend auch als „Leitsalz“ bezeichnet. Das mindestens eine Leitsalz ist ausgewählt aus den Natrium-, Kalium-
10 und Ammoniumsalzen von Schwefelsäure, Salzsäure, Methansulfonsäure, Kohlensäure, Salpetersäure und Phosphorsäure. In einer vorteilhaften Ausführungsform handelt es sich bei dem mindestens einen Leitsalz um ein Kaliumsalz, besonders bevorzugt um Kaliummethansulfonat und/oder Kaliumnitrat. In einer vorteilhaften Ausführungsform wird das mindestens eine Leitsalz in einer Konzentration von 1 bis 200 g/l eingesetzt, bevorzugt 10-
15 100 g/l.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich ebenfalls auf ein Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen aus einem erfindungsgemäßen Elektrolyten wobei man ein elektrisch leitfähiges Substrat in den Elektrolyten taucht und zwischen einer mit dem Elektrolyten in Kontakt stehenden Anode und dem Substrat als
20 Kathode einen Stromfluss etabliert. Es sei erwähnt, dass die für den Elektrolyten als bevorzugt titulierten Ausführungsformen mutatis mutandis auch für das hier angesprochene Verfahren gelten.

Die Temperatur, die während der Abscheidung der Silber- und Silberlegierungsüberzüge vorherrscht, kann vom Fachmann nach Belieben gewählt werden. Er wird sich dabei an einer
25 ausreichenden Abscheidungsrate und dem anwendbaren Stromdichtebereich einerseits und auf der anderen Seite an ökonomischen Gesichtspunkten bzw. der Stabilität des Elektrolyten orientieren. Vorteilhaft ist das Einstellen einer Temperatur von 20°C bis 90°C, bevorzugt 40°C bis 80°C und besonders bevorzugt 50°C bis 70°C.

Die Stromdichte, die während des Abscheidungsverfahrens im erfindungsgemäßen Elektrolyten zwischen der Kathode und der Anode etabliert wird, kann vom Fachmann nach
30 Maßgabe der Effizienz und Güte der Abscheidung gewählt werden. Vorteilhafterweise wird im Elektrolyten die Stromdichte je nach Anwendung und Beschichtungsanlagentyp auf 0,1 bis 100 A/dm² eingestellt. Gegebenenfalls können die Stromdichten durch Anpassung der Anlagenparameter wie Aufbau der Beschichtungszelle, Strömungsgeschwindigkeiten,
35 Anoden-, Kathodenverhältnisse, usw. erhöht bzw. verringert werden. Vorteilhaft ist eine

Stromdichte von 0,1 – 100 A/dm², bevorzugt 0,2 – 50,0 A/dm² und ganz besonders bevorzugt 0,5 – 30 A/dm².

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden niedriger, mittlerer und hoher Stromdichtebereich wie folgt definiert:

- 5 - Niedriger Stromdichtebereich: 0,1 bis 0,75 A/dm²,
- Mittlerer Stromdichtebereich: größer als 0,75 A/dm² bis 5 A/dm²,
- Hoher Stromdichtebereich: größer als 5 A/dm².

Der erfindungsgemäße Elektrolyt sowie das erfindungsgemäße Verfahren können zur elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen für technische
10 Anwendungen, beispielsweise elektrische Steckverbindungen und Leiterplatten, und für dekorative Anwendungen wie Schmuck und Uhren verwendet werden. In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen ein niedriger Stromdichtebereich verwendet, und der mindestens eine Glanzträger enthält 0,2-3 mol/l der mindestens einen Aminosäure sowie
15 0,01-0,5 mol/l der mindestens einen Pyridincarbonsäure.

In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen ein mittlerer Stromdichtebereich verwendet, und der mindestens eine Glanzträger enthält 0,1-1,5 mol/l der mindestens einen Aminosäure sowie 0,1-1 mol/l der mindestens einen Pyridincarbonsäure.

20 In einer vorteilhaften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird bei der elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen ein hoher Stromdichtebereich verwendet, und der mindestens eine Glanzträger enthält 0,01 – 0,1 mol/l der mindestens einen Aminosäure sowie 0,25-2,5 mol/l der mindestens einen Pyridincarbonsäure.

25 Wie oben schon angedeutet, handelt es sich bei dem erfindungsgemäßen Elektrolyten um einen alkalischen Typ. Der pH-Wert sollte größer oder gleich 7 betragen und besonders bevorzugt zwischen 8 und 11, besser 9 und 10,5 liegen. Es kann sein, dass bzgl. des pH-Wertes des Elektrolyten während der Elektrolyse Schwankungen auftreten. In einer bevorzugten Ausführungsform des gegenständlichen Verfahrens geht der Fachmann daher
30 so vor, dass er den pH-Wert während der Elektrolyse kontrolliert und ggf. auf den Sollwert einstellt. Zum Einstellen des pH-Wertes werden vorteilhaft Kaliumhydroxid bzw.

Methansulfonsäure verwendet. Alternativ können statt Kaliumhydroxid auch Lithium- oder Natriumhydroxid oder Gemische dieser Alkalimetallhydroxide verwendet werden.

Bei der Verwendung des Elektrolyten können verschiedene Anoden eingesetzt werden. Es sind lösliche oder unlösliche Anoden ebenso geeignet, wie die Kombination von löslichen und unlöslichen Anoden. Wird eine lösliche Anode eingesetzt, so ist es besonders bevorzugt, wenn eine Silberanode zum Einsatz kommt.

Als unlösliche Anoden werden bevorzugt solche aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus platinierter Titan, Graphit, Mischmetalloxiden, Glaskohlenstoffanoden und speziellem Kohlenstoffmaterial („Diamond Like Carbon“ DLC) oder Kombinationen dieser Anoden eingesetzt. Vorteilhaft sind unlösliche Anoden aus platinierter Titan oder mit Mischmetalloxiden beschichtetem Titan, wobei die Mischmetalloxide bevorzugt ausgewählt sind aus Iridiumoxid, Rutheniumoxid, Tantaloxid und Gemischen davon. Vorteilhaft werden auch Iridium-Übergangsmetalloxid-Mischoxidanoden, besonders bevorzugt Mischoxid-Anoden aus Iridium-Ruthenium-Mischoxid, Iridium-Ruthenium-Titan-Mischoxid oder Iridium-Tantal-Mischoxid zur Ausführung der Erfindung herangezogen. Weitere können bei Cobley, A.J. et al. (The use of insoluble Anodes in Acid Sulphate Copper Electrodeposition Solutions, Trans IMF, 2001,79(3), S. 113 und 114) gefunden werden.

Die abgeschiedenen Silber- und Silberlegierungsüberzüge können je nach Ausführungsform eine Dicke bis zu mehreren Millimetern, bevorzugt 0,005 – 500 µm, besonders bevorzugt 0,01 – 25 µm und ganz besonders bevorzugt 0,5 – 10 µm aufweisen.

Typischerweise werden dünne Schichtdicken im Bereich von 0,1 bis 0,3 µm Silber z.B. für die Beschichtung von Plastikkappen im Gestellbetrieb verwendet. Hierbei kommen niedere Stromdichten im Bereich von 0,25 bis 0,75 A/dm² zum Einsatz. Eine weitere Anwendung von niederen Stromdichten kommt bei der Trommel- oder Vibrationstechnik, beispielsweise beim Beschichten von Kontaktstiften, zum Einsatz. Hier werden ca. 0,5 bis 3 µm Silber im Stromdichtebereich von 0,25 bis 0,75 A/dm² aufgebracht. Schichtdicken im Bereich von 1 bis 10 µm werden typischerweise im Gestellbetrieb vorwiegend für dekorative Anwendungen mit Stromdichten im Bereich von 1 bis 5 A/dm² abgeschieden. Für technische Anwendungen werden teilweise auch bis zu 25 µm Schichtdicke abgeschieden. In Durchlaufanlagen werden Schichtdicken über einen relativ großen Bereich von ca. 0,5 bis ca. 5 µm mit möglichst hohen Abscheidegeschwindigkeiten und damit möglichst hohen Stromdichten zwischen 5 und 30 A/dm² abgeschieden. Daneben gibt es auch Spezialanwendungen bei denen relativ hohe

Schichtdicken von einigen 10 µm bis zu einigen Millimetern z.B. im Falle von Galvanoforming abgeschiedenen werden.

Statt Gleichstrom kann auch gepulster Gleichstrom angewendet werden. Dabei wird der Stromfluss für eine gewisse Zeitdauer unterbrochen (Pulseplating). Bei Reverse Pulseplating wird die Polarität der Elektroden gewechselt, so dass eine teilweise anodische Ablösung der Beschichtung erfolgt. Im ständigen Wechsel mit kathodischen Pulsen wird auf diese Weise der Schichtaufbau gesteuert. Die Anwendung einfacher Pulsbedingungen wie z.B. 1 s Stromfluss (t_{on}) und 0,5 s Pulspause (t_{off}) bei mittleren Stromdichten führte zu homogenen, glänzenden und weissen Überzügen.

Geeignete Substratmaterialien, die hier typischerweise zum Einsatz kommen sind Kupferbasismaterialien wie reines Kupfer, Messing oder Bronze, Eisenbasis Materialien wie z.B. Eisen oder Edelstahl, Nickel, Gold und Silber. Bei den Substratmaterialien kann es sich auch Mehrfachschichtsysteme handeln, die galvanisch oder mit anderer Beschichtungstechnik beschichtet wurden. Dies betrifft beispielsweise Leiterplatten-Basismaterial oder Eisenwerkstoffe, die vernickelt oder verkupfert und anschließend optional vergoldet oder mit Vorsilber beschichtet wurden. Ein weiteres Substratmaterial ist ein Wackskern, der mit Silberleitlack vorbeschichtet wurde (Galvanoforming).

Ein Spezialfall eines Silberelektrolyten im Sinne dieser Erfindung ist ein Vorsilber- oder Silber Strike-Elektrolyt. Damit ist ein Elektrolyt gemeint, der typischerweise wenig Silber und viel Komplexbildner enthält. Dadurch kann kein Silber durch Ladungsaustausch abgeschieden werden, sondern erst durch Anlegen einer Spannung. Durch Ladungsaustausch abgeschiedene Schichten haften schlecht, deswegen wird häufig eine dünne Schicht Vorsilber abgeschieden, bevor mit einem anderen Elektrolyten eine dickere Silberschicht aufgebracht wird (siehe Beispiel 4).

Der erfindungsgemäße Elektrolyt ist langzeitstabil und weist eine hohe Anodenlöslichkeit auf. Das erfindungsgemäße Verfahren zur elektrolytischen Abscheidung von Silber- und Silberlegierungsüberzügen aus diesem Elektrolyten erzeugt sehr weiße Überzüge, deren Farbe nahe am Weißpunkt des $L^*a^*b^*$ -Farbraums liegt. Am Weißpunkt ist $L^* = 100$, und a^* und b^* gleich Null. Die Überzüge sind auch bei hohen Schichtdicken über 5 µm hochglänzend, brillant und sehr anlaufbeständig, d.h. es tritt keine nachträgliche gelbliche Verfärbung ein. Solche Überzüge waren bisher nur aus cyanidischen Elektrolyten abscheidbar. Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Elektrolyten lassen sich Silber- und Silberlegierungsüberzüge über einen sehr großen Stromdichtebereich abscheiden.

Ausführungsbeispiele:

- 1 Liter des unten genannten Elektrolyten werden mit Hilfe eines Magnetrührers unter Rühren mit einen 60 mm langen zylindrischen Magnetührstäbchen bei mindestens 200 rpm auf die im Ausführungsbeispiel genannte Temperatur erwärmt. Diese Rührung und Temperatur wird
- 5 auch während der Beschichtung beibehalten.

Nach dem Erreichen der gewünschten Temperatur wird der pH Wert des Elektrolyten mit Hilfe einer KOH Lösung ($c=0,5 \text{ g/ml}$) und Methansulfonsäure ($c=70\%$) auf den im Ausführungsbeispiel genannten Wert eingestellt.

- Als Anoden dienen zwei Platten aus Feinsilber mit mindestens 99,9% Reinheit. Diese Anoden
- 10 können auch mit Säcken aus Textilien, Filterpapier oder einer semipermeablen Membran wie Nafion ummantelt sein.

- Als Kathode dient ein mechanisch poliertes Messingblech mit mindestens $0,2 \text{ dm}^2$ Fläche, das zuvor mit mindestens $5 \text{ }\mu\text{m}$ Nickel aus einem Elektrolyten beschichtet wurde welcher hochglänzende Schichten erzeugt. Auf der Nickelschicht kann auch eine circa $0,1 \text{ }\mu\text{m}$ dicke
- 15 Goldschicht abgeschieden sein.

Diese Kathoden werden vor dem Einführen in den Elektrolyten mit Hilfe einer elektrolytischen Entfettung (5-7 V) und einer schwefelsäurehaltigen Dekapierung ($c= 5\%$ Schwefelsäure) gereinigt. Zwischen jeden Reinigungsschritt und vor dem Einführen in den Elektrolyten wird die Kathode mit deionisierten Wasser gespült.

- 20 Die Kathode wird im Elektrolyten zwischen den Anoden positioniert und parallel zu diesen mit mindestens 5 cm/Sekunde bewegt, dabei darf sich der Abstand zwischen Anode und Kathode nicht ändern.

- Im Elektrolyten wird die Kathode durch Anlegen eines elektrischen Gleichstroms zwischen Anode und Kathode beschichtet. Die Stromstärke wird dabei so gewählt, dass auf der Fläche
- 25 mindestens $0,5 \text{ A/dm}^2$ erreicht werden. Höhere Stromdichten können gewählt werden, falls der im Anwendungsbeispiel genannte Elektrolyt in der Lage ist mit diesen technisch-dekorativ verwendbare Schichten zu erzeugen.

- Die Dauer des Stromflusses wird so gewählt, dass mindestens eine Schichtdicke von $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ im Durchschnitt über die Fläche erreicht wird. Höhere Schichtdicken können erzeugt werden,
- 30 falls der im Anwendungsbeispiel genannte Elektrolyt in der Lage ist, diese mit technisch-dekorativ verwendbare Qualität zu erzeugen.

Nach der Beschichtung wird die Kathode aus dem Elektrolyten entfernt und mit deionisierten Wasser gespült. Nach der Beschichtung kann eine übliche Behandlung in heißem Wasser, Komplexbildnerlösung, Dekapierung oder eine Behandlung mit Anlaufschutz, z.B. auf Basis von Octadecanthiolen, erfolgen.

- 5 Die Trocknung der Kathoden kann durch Druckluft, Warmluft oder Zentrifugieren erfolgen.

Die Fläche der Kathode, Höhe und Dauer des angelegten Stroms und Gewicht der Kathode vor und nach Beschichtung werden dokumentiert und dazu verwendet, die durchschnittliche Schichtdicke sowie den Wirkungsgrad der Abscheidung zu bestimmen.

- Die Farbe der abgeschiedenen Schichten wird durch eine $L^*a^*b^*$ -Messung nach CIEL $^*a^*b$
10 bestimmt und dokumentiert.

Erfindungsgemäße Versuche und Vergleichsversuche sind nachfolgend tabellarisch dargestellt.

- In den Tabellen sind Kaliumhydroxid und Methansulfonsäure, die zum Einstellen und Justieren des pH-Wertes verwendet werden, nicht explizit aufgeführt. Der Fachmann weiß,
15 wie er einen pH-Wert einstellen oder justieren kann. Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Elektrolyte ist es möglich, zunächst eine wässrige Lösung aller in der Tabelle genannten Komponenten herzustellen und den pH-Wert anschließend mit Kaliumhydroxid bzw. Methansulfonsäure auf den gewünschten Wert einzustellen. Alternativ ist es auch möglich, zunächst eine Kaliumhydroxidlösung vorzulegen, dann das
20 Hydantoinderivat zuzufügen, schließlich alle anderen Inhaltsstoffe zuzugeben und den pH-Wert zuletzt mit Kaliumhydroxid bzw. Methansulfonsäure auf den gewünschten Wert einzustellen. Während der Abscheidung der Silber- oder Silberlegierungsschichten kann der pH-Wert ebenso mit Kaliumhydroxid bzw. Methansulfonsäure justiert werden.

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele

Beispiel Nr.		1	2	3	4	5	6
Komponente	Konzentration						
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	20	20	40	0	10	0
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	45	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	0	0	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	0	10
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	30	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylendiamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	5
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	0	8	8
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0	0	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	150	150	120	160	50	0
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	0	50
Glycin	g/l	40	0	0,5	35	0	0
2,2'Sulfandiyl-diethanol	g/l	0	0	0	0	0	0
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0,2	0	0,2	0,4	0	0
Cystein	g/l	0	0,2	0	0	0	0
beta-Alanin	g/l	0	50	0	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	0	0	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	0	0
Sarcosin	g/l	0	0	0	0	0	0
L-Glutaminsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
2-Mercaptonicotinsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
Picolylamin	ml/l	0	0	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	100	0	0	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	100	0	0
Parameter / Bemerkungen							
pH		9,6	9,6	10	9	12,1	9,5
Temperatur [°C]		65	55	65	65	40	40
Stromdichte [A/dm ²]		0,5-3	0,5-1,5	5-20	0,1-5	1	2
Bewegung (Bemerkung 1)		a	a	c	d	a	a
Anode (Bemerkung 2)		a	a	b	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a	a	b	a	b. grau	a, grau
Schichtdicke [µm]		1,5	1,6	2		2,07	1,77
Farbe [L*a*b*]					n.b.		
L*		98,7	92,2	98,5		54,32	74,68
a*		-0,09	-0,3	-0,10		+2,81	-0,84
b*		+1,88	+4,32	1,78		+15,07	-1,37
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100	100	96,3	92,1
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a	a

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		7	8	9	10	11	12
Komponente	Konzentration						
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	10	10	5	10	10	10
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	0	0	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	0	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethyldiamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	6	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	8	0	0	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	30	0	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	50	75	150	60	60	75
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
Glycin	g/l	0	40	100	30	30	20
2,2'Sulfandiyl-diethanol	g/l	0	0	0	0	0	0
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0	0	0	0	0,2
Cystein	g/l	0	0,5	0	0,2	0,2	0
beta-Alanin	g/l	0	0	0	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	0	0	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	0	0
Sarcosin	g/l	0	0	0	0	0	0
L-Glutaminsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
Toluosulfonamid	g/l	0	0	0	0	0	0
Mercaptonicotinsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
Picolylamin	ml/l	0	0,05	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	0	30	0	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	0	40	20
Parameter / Bemerkungen							
pH		12,8	9,5	8,8	9,5	9,5	9,5
Temperatur [°C]		40	55	55	55	55	65
Stromdichte [A/dm²]		1	0,5	0,5	0,5-1,0	0,25-1,0	0,5-2,0
Bewegung (Bemerkung 1)		a	b	a	a	a	a
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a, b	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a	a	a	a	a	a
Schichtdicke [µm]		2,39	2	0,1	2	2	2
Farbe [L*a*b*]				n.b.			
L*		80,91	97,8		98	98,0	99,4
a*		-1,76	-0,44		-0,4	-0,5	-0,09
b*		+4,36	+4,06		+3,7	+4,0	+1,4
Silberanteil [Gew.-%]		93,9	100	100	100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a	a

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		13	14	15	16	17	18
Komponente	Konzentration						
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	10	10	10	30	30
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	10	0	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	0	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylenediamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	10	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0	0	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	60	150	75	75	225	150
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
Glycin	g/l	40	50	20	20	0	40
2,2'Sulfandioldiethanol	g/l	0	0	1	0	0	0
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0	0	0,2	0,2	0
Cystein	g/l	0	0	0	0	0,2	0
beta-Alanin	g/l	0	0	0	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	0	0	0,2	1
Prolin	g/l	0	0	0	0	0	0
Sarcosin	g/l	0	0	0	0	0	0
L-Glutaminsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
Toluolsulfonamid	g/l	1,0	2,0	0	0		
Mercaptocotinsäure	g/l	0,1	0,2	0	0	0	0
Picolylamin	ml/l	0	0	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	0	20	0	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	20	0	0	0
Parameter / Bemerkungen							
pH		9,5	9,7	9,5	9,5	9,6	9,6
Temperatur [°C]		50	60	60	60	60	60
Stromdichte [A/dm ²]		0,5-1,0	0,5-1,5	0,5-2,0	0,25-1,5	0,1-0,7	0,1-1
Bewegung (Bemerkung 1)		a	a	a	a	d	d
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a	a	a	a	a	a
Schichtdicke [µm]		2	2	2	2	1,5	1,5
Farbe [L*a*b*]						n.b.	n.b.
L*		98,1	97,4	98,4	98,9		
a*		-0,5	-0,3	-0,19	-0,11		
b*		+3,8	+4,6	+2,5	+1,5		
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100	100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a	a

Tabelle 1: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		19	20	21	22	23	24
Komponente	Konzentration						
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	20	20	20	20	20
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	10	0	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	0	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylenediamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0	0	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	60	150	150	150	150	150
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	0	0
Glycin	g/l	40	0	20	0	0	0
2,2'Sulfandiyl-diethanol	g/l	0	0	0	0	0	0
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Cystein	g/l	0	0	0	0	0	0
beta-Alanin	g/l	0	0	0	0	0	0
Methionin	g/l	0,25	0	0	0	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	0	150
Sarcosin	g/l	0	0	0	115	115	0
L-Glutaminsäure	g/l	0	0	195	0	0	0
Toluolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0	0
Mercaptonicotinsäure	g/l	0	0	0	0	0	0
Picolylamin	ml/l	0	0	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	0	0	20	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	0	0	0
Parameter / Bemerkungen							
pH		9,6	9,6	9,6	9,6	9,6	9,6
Temperatur [°C]		60	65	65	65	65	65
Stromdichte [A/dm²]		0,1-0,7	0,1-0,4	0,1-1	0,1-3	0,1-3	0,1-1
Bewegung (Bemerkung 1)		d	d	d	d	d	d
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a	a	a	a	a	a
Schichtdicke [µm]		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Farbe [L*a*b*]		n.b.	n.b.	n.b.		n.b.	n.b.
L*					98,7		
a*					-0,2		
b*					1,7		
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100	100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a	a

Bemerkung 1:

- a Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Kathodenbewegung
- b Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Trommel
- c Jet Plating (400 l/h)
- d Hullzelle (Rührstab 40 mm; 600 U/min)

Bemerkung 2

- a Silberanode
- b Platiniertes Titan
- c Mischmetalloxid

Bemerkung 3

- a homogen, weiss, glänzend
- b homogen, weiss, matt
- c gelblich

Bemerkung 4

- a keine Ausfällungen, stabil über Monate, konstante Qualität der Überzüge
- b keine Ausfällungen, aber keine konstante Qualität der Überzüge möglich
- c Ausfällungen nach kurzer Zeit
- n.b. nicht bestimmt

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele

Beispiel Nr.		25	26	27	28	29
Komponente	Konzentration					
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	0	40	0	20
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	30	0	5	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	20	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	0
Nickel (als Nickel(II)sulfat Heptahydrat)	g/l	0	0	0	0	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylendiamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0	0	0
Hydantoin	g/l	7	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	125	150	120	40	125
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	0
Glycin	g/l	40	60		10	40
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0	0	0	0
Cystein	g/l	0,5	0,25	0,2	0,25	0,3
4-Amino-N-(2-pyrimidiny)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0
4-Amino-N-(1,3-thiazol-2yl)benzolsulfonamid	g/l	0,1	0	0	0	0
4-Aminobenzol-sulfonamid	g/l	0	1,0	0	0,5	0
4-Amino-N-(diaminomethylen)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0,1
Polyethylenimin (Lupasol FG)	ml/l	0	0	0,1	0	0
Trans-3-(3-pyridyl)acrylsäure	g/l	0	0	1	0	0
beta-Alanin	g/l	0	0	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	0	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	0
Sarcosin	g/l	0	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	100	0	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	0	0

Parameter / Bemerkungen						
pH		9,2	9,5	9,8	8,8	9,6
Temperatur [°C]		50	60	60	45	50
Stromdichte [A/dm ²]		0,25- 2,0	0,5- 5,0	0,5- 10,0	0,1- 1,0	0,25- 2,0
Bewegung (Bemerkung 1)		a	d	c	b	b
Anode (Bemerkung 2)		a	a	b	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		c	a,b	a	a	a
Schichtdicke [µm]		2	2	2	0,2	10
Farbe [L*a*b*]			n.b.			
L*		96,6		98,4	98,1	98
a*		-1,6		-0,3	-0,4	-0,4
b*		10,3		5,8	3,3	3,5
Silberanteil [Gew.-%]						
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele (Forstsetzung)

Beispiel Nr.		30	31	32	33	34
Komponente	Konzentration					
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	0	30	0	0
Silber (als Silbernitrat)	g/l	40	0	0	40	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	0	20	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0	40
Nickel (als Nickel(II)sulfat Heptahydrat)	g/l	0	0	0	0	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	0	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylendiamin)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	10	0	0
Hydantoin	g/l					
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	120	125	125	120	0
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	0	0	0	120
Glycin	g/l	0	0	40	0	0

Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0,2	0	0	0
Cystein	g/l	0,25	0	0,3	0,25	0,25
4-Amino-N-(2-pyrimidinyl)benzolsulfonamid	g/l	0,5	0	0,5	0	0
4-Amino-N-(1,3-thiazol-2yl)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0
4-Aminobenzol-sulfonamid	g/l	0	0,25	0	0	2
4-Amino-N-(diaminomethylen)benzolsulfonamid	g/l	0	0,1	0	0,2	0
Polyethylenimin (Lupasol FG)	ml/l	0,05	0	0	0	0
Trans-3-(3-pyridyl)acrylsäure	g/l	0	0	0	0	0
beta-Alanin	g/l	0	40	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	1	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	0
Sarcosin	g/l	0	0	10	0	0
Nicotinsäure	g/l	100	0	0	0	50
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	100	50
Parameter / Bemerkungen						
pH		9,5	9	9,6	9,5	9,5
Temperatur [°C]		60	50	60	60	60
Stromdichte [A/dm ²]		1-10	0,25-3,0	1-5	0,5-5	0,5-3
Bewegung (Bemerkung 1)		c	a	d	d	d
Anode (Bemerkung 2)		b	a	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a	a	a	a	a
Schichtdicke [µm]		2	10	2	2	2
Farbe [L*a*b*]				n.b.	n.b.	n.b.
L*		98,2	98			
a*		-0,4	-0,2			
b*		4,2	2,6			
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Ausführungsbeispiele (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		35	36	37	38	39
Komponente	Konzentration					
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	10	0	10	20	0
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	0	20
Silber (als Silberoxid)	g/l	0	0	0	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	10	0	0	0
Nickel (als Nickel(II)sulfat Heptahydrat)	g/l	0	0	0	1	0
Zinn (als Kaliumhexahydroxostannat(IV))	g/l	30	0	0	0	0
Palladium (als Palladium(II)bis(ethylendiamin)sulfat)	g/l	0	5	0	0	0
Rhodium (als Rhodium(III)sulfat)	g/l	0	0	6	0	0
Kaliumnitrat	g/l	0	0	0	0	10
Kaliumchlorid	g/l	8	8	8	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	50	0	50	0	150
5,5'-Diethylhydantoin	g/l	0	50	0	50	0
Glycin	g/l	0	0	0	20	0
Tetrahydro-2H-1,4-thiazin	ml/l	0	0	0	0	0,2
Cystein	g/l	0	0	0	0,5	0
4-Amino-N-(2-pyrimidinyl)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0
4-Amino-N-(1,3-thiazol-2yl)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0
4-Aminobenzol-sulfonamid	g/l	0	0	0	1	0
4-Amino-N-(diaminomethylen)benzolsulfonamid	g/l	0	0	0	0	0
Polyethylenimin (Lupasol FG)	ml/l	0	0	0	0	0
Trans-3-(3-pyridyl)acrylsäure	g/l	0	0	0	0	0
beta-Alanin	g/l	0	0	0	0	0
Methionin	g/l	0	0	0	0	0
Prolin	g/l	0	0	0	0	150
Sarcosin	g/l	0	0	0	0	0
Nicotinsäure	g/l	0	0	0	0	0
Nicotinsäureamid	g/l	0	0	0	0	0

Parameter / Bemerkungen						
pH		12,1	9,5	12,8	9,5	10
Temperatur [°C]		40	40	40	50	65
Stromdichte [A/dm ²]		1	2	1	1	0,1-1
Bewegung (Bemerkung 1)		a	a	a	a	d
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		b,c grau	a, grau	a	a	a
Schichtdicke [µm]		2,1	1,8	2,4	2	1,5
Farbe [L*a*b*]						n.b.
L*		54,3	74,7	80,9	95,8	
a*		+2,8	-0,8	-1,7	-0,6	
b*		+15,1	-1,4	+4,3	7,3	
Silberanteil [Gew.-%]		96,3	92,1	93,9	98,3	
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	a	a	a

Bemerkung 1:

a Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Kathodenbewegung

b Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Trommel

c Jet Plating (400 l/h)

d Hullzelle (Rührstab 40 mm; 600 U/min)

Bemerkung 2

a Silberanode

b Platinisiertes Titan

c Mischmetalloxid

Bemerkung 3

a homogen, weiss, glänzend

b homogen, weiss, matt

c gelblich

Bemerkung 4

a keine Ausfällungen, stabil über Monate, konstante Qualität der Überzüge

b keine Ausfällungen, aber keine konstante Qualität der Überzüge möglich

c Ausfällungen nach kurzer Zeit

n.b. nicht bestimmt

Tabelle 3: Vergleichsbeispiele

Beispiel Nr.		1	2	3	4
Komponente	Konzentration				
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	0	30	0
Silber (als Silbernitrat)	g/l	0	0	0	16
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	40	40	0	0
Kaliumchlorid	g/l	0	0	0	8
Amidosulfonsäure	g/l	35	35	0	0
Hydantoin	g/l	0	0	0	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	117,5	117,5	80	50
Thiosalicylsäure	g/l	0	0	0	1
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	150	0
Imidosuccinat, Natriumsalz	g/l	0	0	0	0
2,2'Sulfandiyldiethanol	g/l	2	2	0	0
3-Trans-(3-Pyridyl)acrylsäure	g/l	4	4	0	0
Trikaliumcitrat Monohydrat	g/l	0	0	0	0
Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat	g/l	0	0	15	0
Sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol, Kaliumsalz	g/l	0	0	2,5	0
Polyethylenglycol-octyl(3-sulfopropyl)diether, Kaliumsalz	g/l	0	0	0	0
Kaliumnitrat	g/l	15	15	0	0
Parameter / Bemerkungen					
pH		9,5	9,6	9,8	9,5
Temperatur [°C]		60	60	55	50
Stromdichte [A/dm ²]		5	1	1	1,5
Bewegung (Bemerkung 1)		c	c	a	a
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		a,b	c	b,c	c
Schichtdicke [µm]		1,5	1,5	1	2
Farbe [L*a*b*]					
L*		97,1	96,4	68,7	87,5
a*		-0,5	-0,6	-0,7	-2,7
b*		+5,6	+6,4	+7,1	+14,2
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		a	a	c	c

Tabelle 3: Vergleichsbeispiele (Fortsetzung)

Beispiel Nr.		5	6	7
Komponente	Konzentration			
Silber (als Silbermethansulfonat)	g/l	0	0	30
Silber (als Silbernitrat)	g/l	16	0	0
Silber (als Silberhydantoinkomplex)	g/l	0	0	0
Silber (als Silberoxid)	g/l	0	11	0
Kaliumchlorid	g/l	8	8	0
Amidosulfonsäure	g/l	0	0	0
Hydantoin	g/l	40	40	0
5,5'-Dimethylhydantoin	g/l	0	0	130
Thiosalicylsäure	g/l	0	0	0
Kaliummethansulfonat	g/l	0	0	0
Imidosuccinat, Natriumsalz	g/l	0	0	10
2,2'Sulfandiyl-diethanol	g/l	0	0	0
3-Trans-(3-Pyridyl)acrylsäure	g/l	0	0	0
Trikaliumcitrat Monohydrat	g/l	0	0	40
Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat	g/l	0	0	0
Sulfopropyliertes polyalkoxyliertes Naphthol, Kaliumsalz	g/l	0	0	0
Polyethylenglycol-octyl(3-sulfopropyl)diether, Kaliumsalz	g/l	0	0	0
Parameter / Bemerkungen				
pH		9,5	9	10,3
Temperatur [°C]		40	45	40
Stromdichte [A/dm ²]		1	1	2
Bewegung (Bemerkung 1)		a	a	c
Anode (Bemerkung 2)		a	a	a
Aussehen (Bemerkung 3)		c, matt	c, matt	b
Schichtdicke [µm]		1	1	2
Farbe [L*a*b*]		n.b.	n.b.	n.b.
L*				
a*				
b*				
Silberanteil [Gew.-%]		100	100	100
Elektrolytstabilität (Bemerkung 4)		b	b	c

Bemerkung 1:

- a Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Kathodenbewegung
- b Becherglas (Rührstab 60 mm; 200 U/min), Trommel
- c Becherglas (Rührstab 60 mm; 400 U/min), Kathodenbewegung
- d Jet Plating (400 l/h)

Bemerkung 2

- a Silberanode
- b Platinisiertes Titan
- c Mischmetalloxid

Bemerkung 3

- a homogen, weiß, glänzend
- b homogen, weiß, matt
- c gelblich

Bemerkung 4

- a keine Ausfällungen, stabil über Monate, konstante Qualität der Überzüge
- b keine Ausfällungen, aber keine konstante Qualität der Überzüge möglich
- c Ausfällungen nach kurzer Zeit

n.b. = nicht bestimmt

Vergleichsbeispiel 1	US 2012/0067733 A1	Example 4
Vergleichsbeispiel 2	US 2012/0067733 A1	Example 4
Vergleichsbeispiel 3	US 2016/0122890 A1	Example 1
Vergleichsbeispiel 4	US 5,601,696	Example 5
Vergleichsbeispiel 5	US 5,601,696	Example 1
Vergleichsbeispiel 6	US 5,601,696	Example 2
Vergleichsbeispiel 7	US 2011/0062030	Example 1

Bestimmung von Farbwerten

Es wurden Farbwerte gemäß dem L*a*b-Farbraum für eine aus einem erfindungsgemäßen Elektrolyten abgeschiedene Silberschicht sowie für drei Vergleichsbeispiele gemessen.

Versuchsbedingungen:

- 5 Volumen: 1 Liter

Magnetrührer: IKA RET CV

Rührung: 200 und 400 rpm; die höhere Rührgeschwindigkeit wurde bei Stromdichten über 3 A/dm² verwendet.

Rührstab: 60 mm

- 10 Kathode: bewegt parallel zu den Anoden, 5cm/s

Kathodenfläche: 0,2 dm², Messing

Kathodische Stromdichte: 0,5 bis 3 A/dm²

Schichtdicken: 1,5 µm.

Anoden: Silber 99,9 %

- 15 Temperatur: 40°C – 65°C, abhängig von der Stabilität der Lösung. Vergleichsbeispiel 4 wurde bei 40°C getestet, weil bei 50°C (Originalparameter Example 5 in der US 5,601,696) mehr Silber abgeschieden wurde als elektrochemisch theoretisch möglich ist. Dies ist ein Zeichen, dass zusätzlich zur galvanischen Abscheidung auch noch eine chemische Abscheidung erfolgt, wobei letztere unerwünscht ist.

- 20 pH-Wert: 9,5 bis 10, je nach Beispiel.

Messgerät: Konica Minolta Spectrophotometer CM-700, SCI 10°/D65

Bestimmung der L*-Werte

Die L*-Achse beschreibt im L*a*b*-Farbraum die Helligkeit der Farbe mit Werten von 0 (Schwarz) bis 100 (Weiß).

- Es wurden jeweils Schichten von 1,5 µm Dicke bei Stromdichten von 0,5 bis 3,0 A/dm₂ abgeschieden.

	L*-Wert			
Stromdichte [A/dm ²]	Ausführungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
0,5	98,3	97,2	75,4	87,4
1,0	98,7	96,4	68,7	88,6
1,5	98,7	96,7		87,5
2,0	98,7	96,9		78,8
2,5	98,7	96,4		78,8
3,0	98,8	97,2		88,6

Die Ergebnisse der Bestimmung der L*-Werte sind in Fig. 1 gezeigt.

Bestimmung der a*-Werte

- Die a*-Achse beschreibt im L*a*b*-Farbraum den Grün- oder Rotanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Grün und positive Werte für Rot stehen.

Es wurden jeweils Schichten von 1,5 µm Dicke bei Stromdichten von 0,5 bis 3,0 A/dm₂ abgeschieden.

	a*-Wert			
Stromdichte [A/dm ²]	Ausführungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
0,5	-0,13	-0,45	-2,15	-3,06
1,0	-0,13	-0,59	-0,72	-3,12
1,5	-0,09	-0,65		-2,65
2,0	-0,08	-0,39		-0,31
2,5	-0,10	-0,65		-3,12
3,0	-0,07	-0,39		-0,31

Die Ergebnisse der Bestimmung der a*-Werte sind in Fig. 2 gezeigt.

Bestimmung der b*-Werte

Die b*-Achse beschreibt im L*a*b*-Farbraum den Blau- oder Gelbanteil einer Farbe, wobei negative Werte für Blau und positive Werte für Gelb stehen.

Es wurden jeweils Schichten von 1,5 µm Dicke bei Stromdichten von 0,5 bis 3,0 A/dm₂ abgeschieden.

	b*-Wert			
Stromdichte [A/dm ²]	Ausführungsbeispiel 1	Vergleichsbeispiel 2	Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4
0,5	+2,60	+5,41	+6,63	+3,97
1,0	+1,97	+6,37	+7,13	+3,43
1,5	+1,88	+6,99		+14,21
2,0	+1,74	+5,11		+8,33
2,5	+1,81	+5,11		+3,43
3,0	+1,54	+6,99		+14,21

Die Ergebnisse der Bestimmung der b*-Werte sind in Fig. 3 gezeigt.