



(12)

NOUVEAU FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication du nouveau fascicule du brevet : **13.05.92 Bulletin 92/20**

(51) Int. Cl.⁵ : **C25D 3/48**

(21) Numéro de dépôt : **84115879.3**

(22) Date de dépôt : **20.12.84**

(54) **Bain électrolytique pour le dépôt de couches minces d'or pur.**

(30) Priorité : **29.12.83 CH 6961/83**

(56) Documents cités :
FR-A- 2 254 658
GB-A- 2 038 361
GB-A- 2 077 763
US-A- 3 598 706
US-A- 4 168 214

(43) Date de publication de la demande :
31.07.85 Bulletin 85/31

(73) Titulaire : **H. E. Finishing SA**
Rue du Progrès 65 A
CH-2300 La Chaux-de-Fonds Canton de
Neuchâtel (CH)

(45) Mention de la délivrance du brevet :
05.04.89 Bulletin 89/14

(72) Inventeur : **Emmenegger, Heinz**
Rue du Chapeau-Râblé 22
CH-2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

(45) Mention de la décision concernant
l'opposition :
13.05.92 Bulletin 92/20

(74) Mandataire : **Micheli, Michel-Pierre et al**
MICHELI & CIE, Rue de Genève 122, Case
Postale 61
CH-1226 Genève-Thonex (CH)

(84) Etats contractants désignés :
CH DE FR GB IT LI

(56) Documents cités :
EP-A- 0 037 535
AT-A- 353 071

Description

La présente invention concerne un bain électrolytique pour le dépôt de couches minces (de l'ordre de 0,5 μ au moins) d'or pur sur des surfaces passives (par exemple acier inoxydable, Ti, Mo, alliages à base de Cr et de Ni).

5 Les bains utilisés pour la déposition galvanique de l'or sont en général préparés à partir de solutions d'auricyanure de potassium $KAu(CN)_2$, auxquelles on ajoute différents sels, acides ou produits alcalins, selon les procédés, pour améliorer la conductibilité électrique du bain et les conditions de cristallisation du métal. L'auricyanure n'est toutefois stable que jusqu'à un pH d'environ 3 et, au-dessous de cette valeur, il se décompose en cyanure d'or $AuCN$ jaune insoluble et un acide cyanhydrique HCN . Dans la pratique, il est parfois souhaitable de pouvoir déposer de l'or ou un alliage d'or en milieu très acide, donc en utilisant des solutions dont le pH est inférieur à 3. Pour y parvenir, il est nécessaire d'utiliser un sel d'or stable à un pH bas, ce qui est le cas pour l'auricyanure de potassium $KAu(CN)_4$, dans lequel l'or est trivalent.

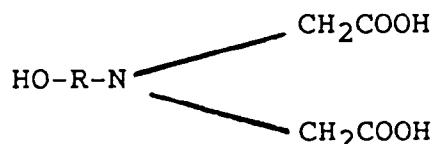
10 15 Ce complexe cyanuré d'or trivalent est déjà mentionné notamment dans le brevet US 4 168 214, qui décrit un bain contenant un cyanure de métal alcalin, un sel tel qu'un nitrate, et dont le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique à 0,1-1,5.

15 20 L'emploi de bains à pH très bas est surtout indispensable pour effectuer la déposition d'une couche mince d'or pur adhérente sur des objets dont la surface est fortement passive, c'est-à-dire par exemple en acier inoxydable, en alliages contenant une forte proportion de chrome et de nickel, en titane, en molybdène, ou sur des surfaces ayant subi préalablement un chromage galvanique, un nickelage chimique ou un revêtement d'alliage molybdène-manganèse.

25 Toutefois, les compositions telles que divulguées dans les exemples du brevet US 4 168 214 sont en pratique inutilisables pour obtenir des bains électrolytiques ayant un pH inférieur à environ 0,4. De plus ces bains présentent l'inconvénient, notamment à l'égard de la protection de l'environnement, de contenir des cyanures alcalins.

30 Le but de cette invention consiste donc à fournir un bain électrolytique sur le dépôt de couches minces (de l'ordre de < 5,5, μ) d'or pur (24cts) sur des surfaces passives, qui adhèrent parfaitement auxdites surfaces passives et pouvant servir de couche d'accrochage pour le dépôt subséquent de couches plus épaisses d'un alliage d'or, ce bain ayant un pH d'au plus 0,4.

35 40 45 Le bain électrolytique selon l'invention, visant à atteindre le but précité, contient de 0,5 à 20 g/l d'or sous forme d'auricyanure d'un métal alcalin, dans lequel l'or est trivalent, et au moins un acide présent en concentration suffisante pour que le pH de ce bain soit au plus de 0,4 et est caractérisé en ce que l'acide est au moins un acide organique choisi parmi le groupe comprenant l'acide sulfamique, les acides monochloracétique, dichloracétique et trichloracétique, l'acide malique, et les acides 1-hydroxy-1,1-éthylidène-diphosphorique, hydroxy-méthyl-phosphorique et amino-tris(méthylène-phosphonique), et les mélanges de ceux-ci, ou bien l'acide sulfurique en combinaison avec au moins un agent complexant organique choisi parmi les sels alcalins des acides diéthylène-triamine-penta-(méthylène-phosphonique), éthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique), hexaméthylène-diamine-tétra-(méthylène-phosphonique) et éthylène-diamine-tétraacétique, et les mélanges de ceux-ci, l'acide N-carboxyméthyl-aspartique et l'acide N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique, ou un sel de ceux-ci, et un composé ayant la formule suivante :



où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou un sel de celui-ci.

Plus précisément, ce bain peut contenir l'auricyanure sous forme d'auricyanure de potassium $KAu(CN)_4$ ou d'auricyanure de sodium $NaAu(CN)_4$, et son pH est de préférence compris entre 0,1 et 0,3. En outre, la concentration en acide étant relativement élevée, il ne s'avère pas nécessaire de procéder à l'adjonction de sels conducteurs, la solution étant suffisamment conductrice de l'électricité.

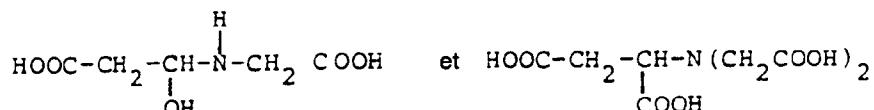
55 Ces acides peuvent être utilisés soit seuls, soit mélangés les uns avec les autres, en concentrations de 40 à 500 g/l, sauf pour l'acide sulfamique dont la solubilité dans l'eau est restreinte et qui peut être présent de 100 g/l à la saturation, qui est atteinte pour une concentration d'environ 150 g/l à la température ambiante.

Lors du traitement de pièces dans le bain précédemment, certains métaux peuvent passer en solution et, comme impuretés, perturber le dépôt d'or pur. On peut y remédier en ajoutant dans le bain d'or très acide des complexants organiques, par exemple des sels de sodium, de potassium, d'ammonium ou d'amines des acides

diéthylène-triamine-penta(méthylène-phosphorique), éthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphorique) et éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), qui sont de préférence utilisés en concentrations de 1 à 20 g/l.

Les exemples de complexants ci-dessus, de même que d'autres complexants tels que des acides amino-carboniques (voir par exemple DE 3 012 999), ne peuvent pas être utilisés en quantités importantes car ils risquent de précipiter. On a par contre trouvé que d'autres composés mentionnés ci-après peuvent être introduits dans le bain électrolytique selon l'invention, ayant donc un pH inférieur à 0,4, en tant qu'agents complexants et sans précipiter, en quantités au moins supérieures à 20 g/l. Ces composés sont les acides N-carboxyméthyl-aspartique et N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique ayant les formules suivantes :

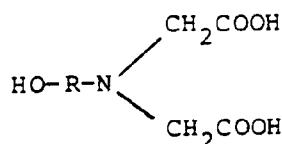
10



15

ou les sels de ceux-ci, ainsi que le composé représenté par la formule suivante,

20



où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou les sels de celui-ci.

25

Les bains sont utilisés généralement à la température ambiante, avec des anodes en titane platiné ou en graphite. Pour certaines applications, en particulier pour le revêtement de surfaces particulièrement passives, il est possible d'élèver la température de travail de ces bains jusqu'à 80 °C. Les produits chimiques qui entrent dans leur composition n'étant pas volatils, et présentant une parfaite stabilité à cette température, il ne s'ensuit aucune perte ni aucun changement dans le comportement du bain lors de l'électrolyse.

30

Les exemples qui suivent illustrent l'invention en donnant notamment plusieurs possibilités de compositions de bains utilisables pratiquement. Dans chacun de ceux-ci, la surface des objets traités dans le bain d'or a été préalablement décapé selon les procédés préparatoires habituels.

Exemple 1

35

Bain utilisé:

Or, sous forme d'auricyanure de potassium

1 g/l

Acide sulfamique

125 g/l

pH

0,4

40

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans le bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 3 A/dm² pendant 5 minutes. Le dépôt d'or pur obtenu est à la fois parfaitement adhérent au substrat et brillant.

45

Exemple 2

Bain utilisé:

Or, sous forme d'auricyanure de potassium

2 g/l

Acide amino-tris (méthylène-phosphonique) (sol. à 50 %)

500 ml/l

50

pH

0,2

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans ce bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 4 A/dm² pendant 4 minutes. Le dépôt obtenu est à la fois parfaitement adhérent et brillant.

55

Exemple 3

	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	1 g/l
5	Acide sulfurique concentré	30 ml/l
	Acide hydroxy-1,1-éthylidène-diphosphonique (sol. à 60 %)	20 ml/l
	pH	0.25

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans ce bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 4 A/dm² pendant 3 minutes. Le dépôt obtenu est à la fois parfaitement adhérent et brillant.

Exemple 4

15	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	30 ml/l

Ce bain a été intentionnellement pollué par 50 mg/l de fer. Le dépôt obtenu sur une plaquette d'acier inoxydable avec une densité de courant de 3 A/dm², durant 2 minutes, est alors sombre, brunâtre et terne. L'adjonction de 4 g/l d'EDTA permet d'obtenir, dans les mêmes conditions d'électrolyse, un dépôt d'or pur jaune et brillant.

Exemple 5

25	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	70 ml/l
30	Hydroxyéthyl-iminodiacétate de sodium	30 g/l
	pH	0,2

La plaquette en acier inoxydable traitée dans ce bain, à une densité de courant de 5 A/dm² pendant 5 minutes, présentait une couche d'or adhérente et brillante de 0,2 à 0,3 µ

35 Aucun précipité n'a été constaté, alors qu'un bain identique, mais contenant la même quantité d'EDTA, au lieu du complexant mentionné ci-dessus, devient rapidement trouble par suite de la formation d'un précipité

Exemple 6

40	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	65 ml/l
	Sel disodique de l'acide N-carboxyméthyl-aspartique	30 g/l
	pH	0,3

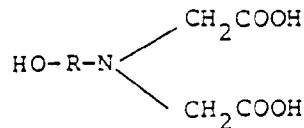
45 L'utilisation de ce bain a conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec le bain de l'exemple 5 .

Revendications

50 1. Bain électrolytique pour le dépôt de couches minces d'or pur sur des surfaces passives, contenant de 0,5 à 20 g/l d'or sous forme d'auricyanure d'un métal alcalin, dans lequel l'or est trivalent, et au moins un acide présent en concentration suffisante pour que le pH de ce bain soit au plus de 0,4, caractérisé en ce l'acide est au moins un acide organique choisi parmi le groupe comprenant l'acide sulfamique, les acides monochloracétique, dichloroacétique et trichloroacétique, l'acide malique, et les acides 1-hydroxy-1, 1-éthylidène-diphosphonique, hydroxy-méthylphosphonique et amino-tris(méthylène-phosphorique), et les mélanges de ceux-ci, ou bien l'acide sulfurique en combinaison avec au moins un agent complexant organique choisi parmi les sels alcalins des acides diéthylène-triamine-penta-(méthylène-phosphonique), éthylène-diamine-tétraméthylène-

phosphonique), hexaméthylène-diamine-tétra-(méthylène-phosphonique) et éthylène-diamine-tétraacétique, et les mélanges de ceux-ci, l'acide N-carboxyméthyl-aspartique et l'acide N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique, ou un sel de ceux-ci, et un composé ayant la formule suivante :

5



10

où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou un sel de celui-ci.

2. Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que son pH est compris entre 0,1 et 0,3.

3. Bain selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide est présent en une quantité comprise entre 40 et 500 g/l.

15

4. Bain selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans le cas de l'utilisation d'un acide organique, il contient en outre au moins un agent complexant organique.

5. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est choisi parmi les sels alcalins des acides diéthylène-triamine-penta-(méthylène-phosphonique), éthylène-diaminetétra(méthylène-phosphonique), hexaméthylène-diamine-tétra-(méthylène-phosphonique) et éthylènediamine-tétraacétique, et les mélanges de ceux-ci.

20

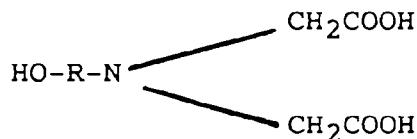
6. Bain selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est présent en une quantité comprise entre 1 et 20 g/l.

7. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est l'acide N-carboxyméthyl-aspartique ou l'acide N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique, ou un sel de ceux-ci.

25

8. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est un composé ayant la formule suivante:

30



où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou un sel de celui-ci.

35

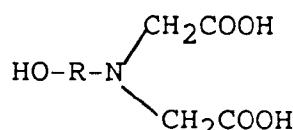
9. Bain selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est présent en une quantité supérieure à 20 g/l.

Claims

40

1. Electrolytic bath for the deposit of thin layers of pure gold on passive surfaces, containing from 0.5 to 20 g/l of gold under the form of a gold cyanide of alkali metal, in which gold is trivalent, and at least an acid which is present in a sufficient concentration so as the pH of this bath is at most of 0.4, characterized in that the acid is at least an organic acid selected from the group comprising the sulfamic acid the mono-, di- and tri-chloroacetic acids, the malic acid, and the 1-hydroxy-1, 1-ethylidene-diphosphonic, hydroxy-methylphosphonic and amino-tris(methylene-phosphonic) acids, and the mixtures thereof, or the sulfuric acid in combination with at least an organic complexing agent selected from the alkali salts of the diethylene-triamine-penta(methylene-phosphonic), ethylene-diaminetetra(methylene-phosphonic), hexaméthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique) and éthylène-diamine-tétra-acetic acids, and the mixtures thereof, or the N-carboxymethyl-aspartic acid or the N,N-bis(carboxymethyl) aspartic acid, or a salt thereof, or a compound having the following formula :

55



where R is an alkyl or alkylene group having from 1 to 5 carbon atoms, or a salt thereof.

2. Bath according to claim 1, characterized in that its pH is comprised between 0.1 and 0.3.

3. Bath according to claim 1 or claim 2, characterized in that the acid is present in an amount comprised between 40 and 500 g/l.

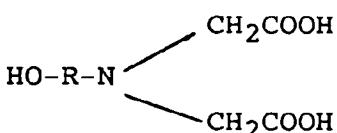
5 4. Bath according to one of claims 1 to 3, characterized in that, in the case of the use of an organic acid, it further contains at least an organic complexing agent.

5. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is selected from the alkali salts of the diethylene-triamine-penta(methylene-phosphonic), ethylene-diaminetetra(methylene-phosphonic), hexamethylene-diamine-tetra(methylene-phosphonic) and ethylene-diamine-tetra-acetic acids, and the mixtures thereof.

10 6. Bath according to claim 5, characterized in that the organic complexing agent is present in an amount comprised between 1 and 20 g/l.

7. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is the N-carboxymethyl-aspartic acid or the N,N-bis(carboxymethyl) aspartic acid, or a salt thereof.

15 8. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is a compound having the following formula :



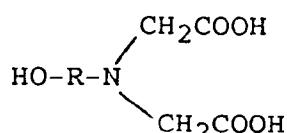
where R is an alkyl or alkylene group having from 1 to 5 carbon atoms, or a salt thereof.

25 9. Bath according to claim 7 or to claim 8, characterized in that the organic complexing agent is present in an amount higher than 20 g/l.

Patentansprüche

30

1. Elektrolytbad zur Aufbringung von dünnen Schichten von reinem Gold auf passive Oberflächen, das es von 0.5 bis 20g/l Gold in Form eines Alkalimetallcyanoaurats, in dem das Gold dreiwertig ist, und mindestens eine Säure in einer aureichenden Menge zur Einstellung des pH-Wertes des Bads auf höchstens 0.4 enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure mindestens eine organische Säure, die unter Sulfamidsäure, Mono-chlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure, Apfelsäure, 1-Hydroxy-1, 1-ethylidendiphosphonsäure, Hydroxy-methylphosphonsäure und Amino-tris(methylenphosphonsäure) sowie ihren Gemischen ausgewählt wird, oder die Schwefelsäure zusammen mit mindestens einem organischen Komplexbildner, der unter den Alkalimetall-salzen von Diethylentriaminpenta(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamin-tetra (essigsäure) sowie ihren Gemischen ausgewählt wird, oder N-Carboxy-methyl-asparaginsäure oder N,N-Bis(carboxymethyl) asparaginsäure oder eines ihrer Salze, oder eine Verbindung der folgenden Formel :



in der R Alkyl oder Alkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder eines ihrer Salze, ist.

2. Bad nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 0,1 bis 0,3.

50 3. Bad nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure in einer Menge von 40 bis 500 g/l vorhanden ist.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es, im Falle der Benutzung einer organischen Säure, zusätzlich mindestens einen organischen Komplexbildner enthält.

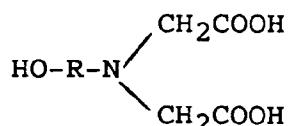
55 5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner unter den Alkalimetall-salzen von Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Ethylen-diamin-tetra (essigsäure) sowie ihren Gemischen ausgewählt wird.

6. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner in einer Menge

von 1 bis 20 g/l vorhanden ist.

7. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner N-Carboxy-methyl-asparaginsäure oder N,N-Bis(carboxymethyl) asparaginsäure oder eines ihrer Salze ist.

8. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner eine Verbindung
5 der folgenden Formel :



in der R Alkyl oder Alkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder eines ihrer Salze, ist.

9. Bad nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner in einer
15 Menge über 20 g/l vorhanden ist.

20

25

30

35

40

45

50

55