



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 194 432  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 86101083.3

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: C 25 D 3/62

(22) Anmeldetag: 28.01.86

(30) Priorität: 15.03.85 DE 3509367

(71) Anmelder: Degussa Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9  
D-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
17.09.86 Patentblatt 86/38

(72) Erfinder: Kuhn, Werner  
In der Gartel 35  
D-6458 Rodenbach 1(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI

(72) Erfinder: Zilske, Wolfgang  
Ernst-Reuter-Strasse 26  
D-6450 Hanau 9(DE)

(54) Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsüberzügen.

(57) Zur galvanischen Abscheidung glänzender Gold/Zinn-Legierungsschichten werden Bäder mit pH-Werten kleiner 3 eingesetzt, die 1 bis 20 g/l Gold in Form von Tetracyanoaurat (III), 0,1 bis 10 g/l Zinn, eine Säure und ein Leitsalz enthalten, wobei das Zinn in Form eines Zinn(IV)-Oxalato-Komplexes vorliegt.

EP U 194 432 A1

1

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main

5

Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsüberzügen

10

Die Erfindung betrifft ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsüberzügen bei pH-Werten kleiner als 3, bestehend aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/oder Ammoniumtetracyanoaurat (III), 0.1 bis 10 g/l Zinn in Form eines wasserlöslichen Zinnsalzes, gegebenenfalls 0.005 bis 1 g/l eines weiteren Legierungsmetalls in Form eines wasserlöslichen Salzes, einer Säure und einem Puffer- oder Leitsalz.

15

20

Die galvanische Mitabscheidung von Zinn aus Goldbädern ist für dekorative und technische Anwendungen von Interesse. In der dekorativen Industrie werden Gold/Zinn-Legierungsbäder zur Erzeugung von Farbgoldüberzügen, vor allem Weißgoldschichten, eingesetzt und in der Elektrotechnik bietet die gute Korrosionsbeständigkeit und Lötbarkeit des Zinns in Verbindung mit Gold Vorteile gegenüber anderen Legierungsschichten.

25

30

35

1

Aus schwach sauren Bädern, bei pH-Werten von 3.5 bis 6, kann Zinn in Verbindung mit Gold nur abgeschieden werden, wenn es zweiseitig vorliegt. Die Elektrolyte enthalten das Gold dabei in Form von Kaliumdicyanoaurat(I),  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ . Bekannt sind solche Elektrolyte aus der DE-OS 1 960 047 und der DE-AS 25 23 510. Diese Bäder sind allerdings nicht stabil, da das zweiseitige Zinn relativ leicht zum vierwertigen oxidiert wird, das unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr mitabgeschieden wird. Auch Schutzsubstanzen, wie Komplexbildner, Sulfonsäuren oder lösliche Zinnanoden können die Oxidation nicht ausreichend verhindern.

15

Aus der DE-OS 26 58 003 und der DE-PS 30 12 999 ist die Mitabscheidung von Zinn aus stark sauren Goldelektrolyten bei pH-Werten kleiner als 3 bekannt, die das Gold in Form des Tetracyanoaurat(III)-Komplexes  $\text{Au}(\text{CN})_4^-$  enthalten. In diesen Bädern wird das Zinn aus der zweiseitigen und vierwertigen Oxidationsstufe abgeschieden.

25

In der DE-OS 26 58 003 wird ein galvanisches Bad beschrieben, das 1 bis 30 g/l Gold als Gold(III)-Cyanidkomplex und 1 bis 150 g/l Zinn als Halogenstannat(IV)-Komplex enthält, wobei zur Einstellung des pH-Wertes und zur Stabilisierung des Komplexes Halogenwasserstoffssäuren verwendet werden, die zu erheblichen Korrosionsschäden an den galvanischen Anlagen führen. Außerdem wird während der Elektrolyse an der Anode giftiges Halogen entwickelt, das unter den gegebenen Arbeitsbedingungen gasförmig entweicht.

35

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsschichten bei pH-Werten kleiner als 3 zu entwickeln, bestehend aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/

1 oder Ammoniumtetracyanoaurat(III), 0.1 bis 10 g/l Zinn  
in Form eines wasserlöslichen Zinnsalzes, gegebenenfalls  
0.005 bis 1 g/l eines weiteren Legierungsmetalls in  
5 Form eines wasserlöslichen Salzes, einer Säure und  
einem Puffer- oder Leitsalz, das das Zinn als stabiles  
Komplexsalz der Oxidationszahl IV enthält, halogenid-  
frei ist und glänzende Legierungsschichten liefert.

10 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß  
das Bad das Zinn in Form eines Zinn(IV)-Oxalato-Komple-  
xes enthält.

Vorzugsweise enthält es den Komplex in Form von Kalium-  
oxalatostannat(IV). Daneben kann beispielsweise auch  
15 Oxalatozinn(IV)-säure eingesetzt werden. Weiterhin hat  
es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn als Puffer- bzw.  
Leitsalze Oxalsäure oder Oxalsäure und Ammoniumsulfat  
verwendet werden. Vorzugsweise werden 10 bis 50 g/l  
Oxalsäure oder Gemische aus 10 bis 50 g/l Oxalsäure und  
20 10 bis 100 g/l Ammoniumsulfat eingesetzt.

Das Bad kann zusätzlich 0.005 bis 1 g/l eines weiteren  
Legierungsmetalls in Form eines wasserlöslichen Nickel-  
oder Kobaltsalzes enthalten. Vorteilhafterweise wird  
der pH-Wert des Bades auf 0.5 bis 2.5 mit Schwefelsäure  
oder Oxalsäure eingestellt.

25 Das Bad wird normalerweise bei Temperaturen zwischen  
20 und 60°C, bevorzugt bei 40 bis 55°C, und Stromdichten  
von 0.2 bis 5 A/dm<sup>2</sup>, bevorzugt 1 bis 4 A/dm<sup>2</sup> eingesetzt.  
Oxalatozinn(IV)-Säure wird z.B. durch Auflösen von Zinn  
30 in Oxalsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxid,  
Kaliumoxalatostannat(IV) durch Umsetzung von Zinn(IV)-  
Chlorid mit Kaliumoxalat hergestellt.

Durch die Verwendung des Zinns in der Wertigkeitsstufe 4  
35 und in komplexer Bindung ist das Bad gegen Oxidation  
stabil. Es wird auch keine Zinnsäure ausgeschieden.

1      Überraschenderweise liefern diese Gold/Zinn-Legierungs-  
bäder mit Oxalatkomplexen ohne besondere Glanzzusätze,  
wie Salze von Halbmetallen z.B. Selen oder Tellur oder  
organische Verbindungen, über einen breiten Stromdichte-  
bereich mit hohen Stromausbeuten von ca. 90 % glänzende  
Überzüge.

5      Durch die zusätzliche Mitabscheidung von Kobalt oder  
Nickel können die Farbe und die technologischen Eigen-  
schaften, wie Härte und mechanische Abriebbeständigkeit,  
10     der Überzüge beeinflußt werden. Die Stromausbeute sinkt  
dann allerdings auf Werte von 40 bis 50 % ab. Über-  
raschend ist auch der sehr niedrige Gehalt an nicht-  
metallischen Verunreinigungen in den Überzügen. Mit  
15     weniger als 0.1 % liegt er weit unter dem vergleichbarer  
Goldlegierungsüberzüge. Die Überzüge sind außerdem trotz  
hoher Härte ( $HV_{0.015}$  ca. 230) sehr duktil. Die an 10  $\mu m$   
dicken Schichten auf einer Kupferfolie gemessene Bruch-  
dehnung liegt mit ca. 20 % in der Größenordnung der von  
Feingoldschichten.  
20

Die Erfahrung soll anhand der folgenden Beispiele näher  
erläutert werden.

25     1. Ein galvanisches Gold/Zinn-Bad wird durch Auflösen  
folgender Bestandteile hergestellt:  
30 g Oxalsäure und 50 g Ammoniumsulfat werden in ca.  
900 ml Wasser aufgelöst. Anschließend werden 1.5 g  
Kaliumoxolatostannat(IV) und 13.8 g Kaliumtetracyano-  
aurat(III) hinzugefügt. Danach wird der pH-Wert mit  
30     Schwefelsäure auf 0.6 eingestellt und das Badvolumen  
auf 1 Liter aufgefüllt.

In dem auf 55°C erwärmten Bad wird nun auf einer  
Kathode aus poliertem und glanzvernickeltem Kupfer  
35     bei 2 A/dm<sup>2</sup> in 10 Minuten eine ca. 3.5 um dicke  
glänzende Goldlegierungsschicht abgeschieden. Der

Überzug hat etwa den Farbton 2N nach DIN 8238. Die Analyse auf Zinn ergibt einen Gehalt von 0.74 %. Nach dem Auflösen der Kupferunterlage in Salpetersäure 1 : 3 bleibt eine knickfeste Goldfolie zurück.

2. Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen angesetzt:

50 g/l Oxalsäure  
2 g/l Zinn als Oxalato zinn(IV)-Säure  
20.7 g/l Kaliumtetracyanoaurat(III)

Der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 1.0 eingestellt. In dem auf 40°C erwärmt Bad wird auf einer glanzvernickelten Kathode aus poliertem Kupferblech bei einer Stromdichte von 1 A/dm<sup>2</sup> in 10 Minuten eine 1.5 µm dicke, glänzende Goldschicht abgeschieden, die 0.4 % Zinn enthält.

3. Entsprechend Beispiel 1 wird ein Bad aus folgenden Bestandteilen angesetzt:

50 g/l Oxalsäure  
50 g/l Ammoniumsulfat  
1 g/l Zinn als Kaliumoxalatostannat(IV)  
13.8 g/l Kaliumtetracyanoaurat(III)

Zusätzlich werden 0.1 g/l Kobalt in Form von Kobaltsulfat im Bad gelöst. Der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 0.8 eingestellt.

Bei einer Badtemperatur von 55°C und einer Stromdichte von 3 A/dm<sup>2</sup> wird auf einer glanzvernickelten Kathode aus poliertem Messingblech in 10 Minuten eine ca. 3 µm dicke glänzende Goldschicht mit einem Farbton zwischen 2 und 3N abgeschieden. Sie enthält 0.98 % Zinn und 0.3 % Kobalt.

Die Bäder sind in allen Fällen über längere Zeit stabil.

1

D e g u s s a Aktiengesellschaft  
Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt am Main

5

10

Patentansprüche:

- 15 1) Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsüberzügen bei pH-Werten kleiner als 3, bestehend aus 1 bis 20 g/l Gold in Form von Alkali- und/oder Ammoniumtetracyanoaurat(III), 0.1 bis 10 g/l Zinn in Form eines wasserlöslichen Zinnsalzes, gegebenenfalls 0.005 bis 1 g/l eines weiteren Legierungsmetalls in Form eines wasserlöslichen Salzes, einer Säure und einem Puffer- oder Leitsalz,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es das Zinn in Form eines Zinn(IV)-Oxalato-Komplexes enthält.
- 20 2) Bad nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es den Zinn-Komplex in Form von Kaliumoxalato-stannat(IV) enthält.
- 25 3) Bad nach Anspruch 1 und 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß als Leit- und Puffersalz Oxalsäure oder Oxalsäure und Ammoniumsulfat verwendet werden.

1

- 4) Bad nach Anspruch 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es 10 bis 50 g/l Oxalsäure oder 10 bis 50 g/l  
5 Oxalsäure und 10 bis 100 g/l Ammoniumsulfat ent-  
hält.

- 10 5) Bad nach Anspruch 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es noch 0.005 bis 1 g/l Kobalt oder Nickel in  
Form eines wasserlöslichen Salzes enthält.

- 15 6) Bad nach Anspruch 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es einen pH-Wert von 0.5 bis 2.5 aufweist und  
die Einstellung des pH-Wertes mit Schwefelsäure  
oder Oxalsäure erfolgt.

20

25

30

35



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0194432

Nummer der Anmeldung

EP 86 10 1083

| <b>EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE</b>  |   |                            |  |
|--|---|----------------------------|--|
| Kategorie  | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch          | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| A,D  | US-A-4 013 523 (OXY)<br><br>---   |                            | C 25 D 3/62                              |
| A  | FR-A-2 558 853 (OMI)<br><br>---   |                            |  |
| A  | FR-A-2 538 816 (OMI)<br><br>-----   |                            |  |
|  |   |                            | RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.4)    |
|  |   |                            | C 25 D 3/62<br>C 25 D 3/48               |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt  |   |                            |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG  | Abschlußdatum der Recherche<br>23-06-1986   | Prüfer<br>VAN LEEUWEN R.H. |  |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze |   |                            |  |
| E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument  |   |                            |  |