

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **86101083.3**

51 Int. Cl.⁴: **C 25 D 3/62**

22 Anmeldetag: **28.01.86**

30 Priorität: **15.03.85 DE 3509367**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.09.86 Patentblatt 86/38

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB IT LI

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

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

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.

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

Die gemeinsame Abscheidung von Zinn und Gold ist aus alkalischen und sauren Elektrolyten möglich. In der US-PS 1 905 105 wird ein alkalischer Elektrolyt, der Kaliumdicyanoaurat(I) und Zinn als Hydroxostannat(IV) enthält, beschrieben. Gold/Zinn-Legierungsüberzüge aus Bädern dieses Typs können jedoch nicht metallisch glänzend abgeschieden werden.

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 zweiwertig vorliegt. Die Elektrolyte
5 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 zweiwertige Zinn relativ leicht zum vierwertigen oxidiert wird,
10 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 Gold elektrolyten 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
20 der zweiwertigen und vierwertigen Oxidationsstufe abgeschieden.

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
25 und zur Stabilisierung des Komplexes Halogenwasserstoffsäuren 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.
30

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Gold/Zinn-Legierungsschichten bei pH-Werten kleiner als 3 zu entwickeln,
35 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-Komplex-
es 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
25 oder Oxalsäure eingestellt.

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/dm², bevorzugt 1 bis 4 A/dm² eingesetzt.

30 Oxalatozinn(IV)-Säure wird z.B. durch Auflösen von Zinn
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
und in komplexer Bindung ist das Bad gegen Oxidation
35 stabil. Es wird auch keine Zinnsäure ausgeschieden.

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

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
weniger als 0.1 % liegt er weit unter dem vergleichbarer
15 Goldlegierungsüberzüge. Die Überzüge sind außerdem trotz
hoher Härte ($HV_{0.015}$ ca. 230) sehr duktil. Die an 10 μm
dicken Schichten auf einer Kupferfolie gemessene Bruch-
dehnung liegt mit ca. 20 % in der Größenordnung der von
Feingoldschichten.

20 Die Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele näher
erläutert werden.

25 1. Ein galvanisches Gold/Zinn-Bad wird durch Auflösen
folgender Bestandteile hergestellt:

30 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
Schwefelsäure auf 0.6 eingestellt und das Badvolumen
auf 1 Liter aufgefüllt.

35 In dem auf 55°C erwärmten Bad wird nun auf einer
Kathode aus poliertem und glanzvernickeltem Kupfer
bei 2 A/dm² in 10 Minuten eine ca. 3.5 μm 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 Oxalatozinn(IV)-Säure
20.7 g/l Kaliumtetracyanoaurat(III)

Der pH-Wert wird mit Schwefelsäure auf 1.0 eingestellt. In dem auf 40°C erwärmten Bad wird auf einer glanzvernickelten Kathode aus poliertem Kupferblech bei einer Stromdichte von 1 A/dm² 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/dm² 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 Alka-
20 li- und/oder Ammoniumtetracyanoaurat(III), 0.1 bis
10 g/l Zinn in Form eines wasserlöslichen Zinnsal-
zes, gegebenenfalls 0.005 bis 1 g/l eines weiteren
Legierungsmetalls in Form eines wasserlöslichen Sal-
zes, einer Säure und einem Puffer- oder Leitsalz,
dadurch gekennzeichnet,
daß es das Zinn in Form eines Zinn(IV)-Oxalato-
25 Komplexes enthält.

2) Bad nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es den Zinn-Komplex in Form von Kaliumoxalato-
30 stannat(IV) enthält.

3) Bad nach Anspruch 1 und 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Leit- und Puffersalz Oxalsäure oder Oxal-
35 säure 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 enthält.

5) Bad nach Anspruch 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet,

10

daß es noch 0.005 bis 1 g/l Kobalt oder Nickel in Form eines wasserlöslichen Salzes enthält.

6) Bad nach Anspruch 1 bis 5,

dadurch gekennzeichnet,

15

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

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