

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 555 788 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93101874.1**

(51) Int. Cl.⁵: **C25D 3/48**

(22) Anmeldetag: **06.02.93**

(30) Priorität: **12.02.92 DE 4204087**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.93 Patentblatt 93/33

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Anmelder: **Blasberg-Oberflächentechnik
GmbH**
Postfach 13 02 51 Merscheider Strasse 165
D-42699 Solingen(DE)

(72) Erfinder: **Berger, Uwe**
Beethovenstrasse 205
W-5650 Solingen(DE)
Erfinder: **Schirpenbach, Sigrid**
Unter F.Clements 2-4
W-5650 Solingen(DE)

(74) Vertreter: **Meyers, Hans-Wilhelm, Dr. et al**
Patentanwälte, von Kreisler-Selting-Werner,
Postfach 10 22 41, Bahnhofsvorplatz 1
D-50462 Köln (DE)

(54) **Verfahren zur Abscheidung reiner Goldschichten.**

(57) Das Verfahren zur Abscheidung reiner Goldschichten mittels eines Elektrolyten enthaltend Cyanoaurat-I, Leit- und Puffersalze und Phosphonsäure enthält zusätzlich im Elektrolyten 0,1 mg/l bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 200 mg/l, eines Indiumsalkalimetals.

EP 0 555 788 A1

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Abscheidung reiner Goldschichten mittels eines Elektrolyten enthaltend Cyanoaurat-I, Leit- und Puffersalze und Phosphonsäure, d.h. Schichten, deren Goldgehalt mindestens 99,9 % beträgt.

Ein gattungsgemäßes Verfahren ist bekannt aus der DE-A-39 05 705, bei dem als weiterer Zusatz 0,1 mg bis 5 g/l Wismut vorhanden ist, welches vorzugsweise in Form von Ammoniumwismutcitrat vorliegt. Dieses Verfahren hat gegenüber dem dort ausführlich abgehandelten sonstigen Stand der Technik deutliche Verbesserungen gebracht. Dennoch weist auch dieses Verfahren noch Nachteile auf. So ist vor allem die Lebensdauer des Elektrolyten begrenzt. Der Elektrolyt ist nämlich oxidationsempfindlich und nach der Benutzung nur mit erheblichem Aufwand regenerierbar. Weiterhin ist die laufende analytische Kontrolle des Wismutgehaltes sehr schwierig, da nur das Wismut-III wirksam ist, sich jedoch im Elektrolyten in zunehmendem Maße Wismut-V anreichert. Die übliche Absorptionsspektroskopie zeigt nur die Summe von Wismut-III und Wismut-V an. Die Temperatur des bekannten Bades wird stets auf 70 °C eingestellt, während man in der Praxis lieber bei niedrigeren Temperaturen arbeitet, insbesondere beim Arbeiten in Kunststofftrommeln.

Die Aufgabe, das Verfahren gemäß DE-A-39 05 705 weiter zu verbessern, wird dadurch gelöst, daß der Elektrolyt kein Wismut enthält, sondern statt dessen 0,1 mg/l bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 200 mg/l, eines Indiumsalzes. Vorzugsweise werden dreiwertige Indiumsalze eingesetzt. Als Leit- oder Puffersalze werden vorzugsweise Phosphate verwendet und als Phosphonsäure wird vorzugsweise Aminotrimethylenphosphonsäure eingesetzt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in dem optimalen pH-Bereich von 6 bis 7 durchgeführt werden und arbeitet bereits im Temperaturbereich von 50 bis 60 °C mit hervorragenden Ergebnissen. Der Elektrolyt hat einen Wirkungsgrad von praktisch 100 %. Die Reinheit der Schichten liegt bei mindestens 99,99 %. Der Indiumgehalt der Goldschichten liegt unter 0,005 %. Dieses Ergebnis war nicht vorhersehbar, da es bekannt war, daß bei niedrigen pH-Werten, beispielsweise unter pH 5, der Indiumgehalt der abgeschiedenen Legierung stark ansteigt. Man erhält dann keine reinen Goldschichten mehr, sondern glänzende Legierungen. Erfindungsgemäß erhält man jedoch reine, seidenmatten Goldschichten mit einem Goldgehalt von mindestens 99,99 %.

Als Indiumsalz werden vor allem wasserlösliche Salze des Indiums eingesetzt, wie das Sulfat oder das Salz der Phosphonsäure. Dieses erhält man durch Umsetzung von Indiumoxid mit überschüssiger Phosphonsäure. Die Konzentration der

Phosphonsäure kann zwischen 1 g/l und der Sättigungsgrenze liegen. Bei Verwendung von Aminotrimethylenphosphonsäure liegt der optimale Bereich zwischen 10 und 20 g/l. Höhere Konzentrationen haben keinen Einfluß auf die Arbeitsweise. Bei niedrigeren Konzentrationen sinkt jedoch der Wirkungsgrad des Elektrolyten.

Der Gehalt an Goldsalzen kann in weiten Grenzen schwanken. Vorzugsweise werden Konzentrationen zwischen 8 bis 20 g/l eingesetzt.

Die Temperatur des Bades kann in dem Bereich zwischen 20 und 90 °C gewählt werden, jedoch werden optimale Ergebnisse zwischen 40 und 70 °C erzielt. Vorzugsweise werden somit Temperaturen von 50 bis 60 °C zum Einsatz kommen.

In dem nachfolgenden Beispiel ist das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

Der Elektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

75 g/l Kaliumdihydrogenphosphat

75 g/l Kaliumhydrogenphosphat

10 g/l Aminotrimethylenphosphonsäure
(als 50 %-ige Lösung)

10 g/l Gold

(als Kaliumcyanoaurat-I)

80 mg/l Indium in Form von Indiumsulfat

Das Gesamtvolumen betrug 250 ml. Bewegt wurde mit einem Magnetrührer. Als Anoden verwendet wurden platinisiertes Titan und als Kathode ein Messingblech 30x30 mm vernickelt und mit einer dünnen Vorgoldschicht beschichtet.

Die Arbeitstemperatur betrug 55 °C und die Stromdichte 1 A/dm². Nach einer Expositionszeit von 10 Minuten wurde ein seidenmatter und feinkristalliner Niederschlag erhalten, dessen Indiumgehalt unter 0,005 % lag.

Zum Vergleich wurde derselbe Elektrolyt, jedoch ohne Zusatz von Indium benutzt. Hierbei erhielt man einen braunen stumpfen Niederschlag, der für die Weiterverarbeitung ungeeignet war.

Sowohl der Gehalt an Gold wie an Indium können leicht und zuverlässig mittels Absorptionsspektroskopie analytisch bestimmt werden. Die Lebensdauer der Elektrolyten ist sehr hoch und beträgt mindestens einige Monate.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Abscheidung reiner Goldschichten mittels eines Elektrolyten enthaltend Cyanoaurat-I, Leit- und Puffersalze und Phosphonsäure, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt zusätzlich 0,1 mg/l bis 5 g/l, vorzugsweise 1 bis 200 mg/l, eines Indiumsalzes enthält.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Indiumsalz dreiwertig ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Leit- oder Puffersalze Phosphate verwendet werden.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Phosphonsäure Aminotrismethylenphosphonsäure verwendet wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1874

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	US-A-4 253 920 (FLETCHER) * Spalte 3, Zeile 48 * * Spalte 12; Ansprüche 1,3 * -----	1,2,3	C25D3/48
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C25D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 29 APRIL 1993	Prüfer NGUYEN THE NGHIEP N.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze 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			