

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 907 767 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

13.02.2002 Patentblatt 2002/07

(21) Anmeldenummer: **97933686.4**

(22) Anmeldetag: **21.07.1997**

(51) Int Cl.7: **C25D 3/48, C25D 3/62**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP97/03903

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 98/03700 (29.01.1998 Gazette 1998/04)

(54) **CYANIDFREIES GALVANISCHES BAD ZUR ABSCHIEDUNG VON GOLD UND GOLDLEGIERUNGEN**

CYANIDE-FREE ELECTROPLATING BATH FOR DEPOSITION OF GOLD AND GOLD ALLOYS

BAIN GALVANOPLASTIQUE SANS CYANURE POUR DEPOT D'OR ET D'ALLIAGES D'OR

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

(30) Priorität: **23.07.1996 DE 19629658**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.04.1999 Patentblatt 1999/15

(73) Patentinhaber: **Degussa Galvanotechnik GmbH**
73525 Schwäbisch Gmünd (DE)

(72) Erfinder:
• **KUHN, Werner**
D-63517 Rodenbach (DE)
• **ZILSKE, Wolfgang**
D-63457 Hanau (DE)

(74) Vertreter: **Hirsch, Hans-Ludwig, Dr.**
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft Patente und
Marken Wolfgang Postfach 13 45
63403 Hanau (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 693 579

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN** vol. 096, no. 006, 28.Juni 1996 & JP 08 041676 A (EBARA YUJIRAITO KK), 13.Februar 1996,
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 89, no. 14, 2.Oktobre 1978 Columbus, Ohio, US; abstract no. 119754, SHIMADA, SHINICHI: "Gold plating method" XP002045393 & JP 53 037 149 A (TOHO CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., JAPAN)

EP 0 907 767 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form wasserlöslicher Verbindungen von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form von Alkaliboraten, -phosphaten, -citrat, -tartraten und/oder -gluconaten und gegebenenfalls Netzmitteln und Glanzbildnern.

[0002] Zur galvanischen Abscheidung von Gold werden heute überwiegend Elektrolyte auf der Basis von Goldcyanidkomplexen verwendet, die zumindest im alkalischen Bereich auch größere Mengen giftiger Alkalicyanide enthalten. Im sauren und neutralen Bereich entweicht das bei der Elektrolyse freiwerdende Cyanid zumindest teilweise als hochtoxische Blausäure. Neben der starken Toxizität bereiten cyanidische Bäder Probleme bei der Entgiftung des Cyanids, die in der Praxis überwiegend mit Alkalihypochlorit erfolgt. Dabei können sich sogenannte adsorbierbare Halogenverbindungen (AOX) bilden, die Schwierigkeiten in der Abwasseraufbereitung verursachen.

[0003] Die Bemühungen zur Herstellung galvanischer Goldbäder ohne den Einsatz des giftigen Komplexbildner Cyanid reichen deshalb lange zurück. Außer Bädern auf der Basis von Goldsulfidkomplexen konnte jedoch bisher kein technisch verwertbares Bad hergestellt werden.

[0004] Derartige Goldsulfido-Komplexe haben jedoch den Nachteil einer geringen Stabilität und bilden selbst bei hohem Überschuß an freien Sulfitionen bei längerem Stehen der Lösung elementares Gold, womit die Lösung unbrauchbar wird.

[0005] Auch galvanische Bäder, die das Gold in Form eines Thiosulfatkomplexes enthalten (DE-PS 24 45 538), sind nicht wesentlich stabiler. Sie zersetzen sich, wie auch andere bekannte Goldkomplexe mit schwefelhaltigen Verbindungen zum Teil bei längerem Stehen. In der EP-OS 0 611 840 werden die Goldthiosulfatkomplexe daher durch Zusatz von Sulfinaten stabilisiert. Die anwendbare Stromdichte ist bei diesen Bädern begrenzt und bei Stromdichten über 1 A/dm² tritt meist eine Zersetzung ein. Außerdem entstehen bei diesen Bädern normalerweise Geruchsbelästigungen.

[0006] Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen zu entwickeln, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form einer wasserlöslichen Verbindung von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form von Alkaliboraten, -phosphaten, -ci-

traten, -tartraten und/oder -gluconaten und gegebenenfalls Netzmitteln und Glanzbildnern, das auch über längere Zeit stabil sein, mit Stromdichten über 1 A/dm² betrieben werden und weitestgehend geruchsneutral sein sollte.

[0007] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Bad als schwefelhaltige Verbindung des Goldkomplexes eine Mercaptosulfonsäure, eine Disulfidsulfonsäure, oder Gemische dieser Verbindungen enthält.

[0008] Geeignet sind auch die Salze, vorzugsweise die Alkalisalze, dieser Verbindungen.

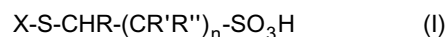
[0009] Vorzugsweise enthalten die Bäder 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung oder deren Alkalisalze im Überschuß gegenüber der stöchiometrischen Zusammensetzung des entsprechenden Goldkomplexes.

[0010] Weiterhin ist es von Vorteil, wenn die Bäder 0,01 bis 10 g/l Netzmittel in Form von Tensiden und 0,1 bis 1000 mg/l Glanzbildner in Form von Selen- und/oder Tellurverbindungen enthalten.

[0011] Vorteilhafterweise wird das Bad bei einem pH-Wert von 7 bis 12 betrieben.

[0012] Die schwefelhaltigen Verbindungen, die für die erfindungsgemäßen Bäder geeignet sind, zeigen eine gute Wasserlöslichkeit und eine große Stabilität, verbunden mit einem geringen Dampfdruck, so daß kein übler Geruch wahrnehmbar ist.

[0013] Die erfindungsgemäß einzusetzenden schwefelhaltigen Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel I



worin bedeutet

X H oder der Rest -S-CHR-(CR'R'')_n-SO₃H

R H, Alkyl oder Aryl mit bis zu 12 C-Atomen, SO₃H, R', R'' R, OH, SH, NH₂

n die Zahlen 0 bis 6

charakterisieren.

[0014] Typische Verbindungen der Formel I sind:

2-Mercaptoethansulfonsäure,
3-Mercaptopropansulfonsäure,
2,3-Dimercaptopropansulfonsäure

und Homologe
sowie

Bis-(2-Sulfoethyl)-disulfid
Bis-(3-Sulfopropyl)-disulfid und Homologe.

[0015] Die Verbindungen werden bevorzugt in Form ihrer Alkalisalze eingesetzt.

[0016] Die entsprechenden Goldkomplexe werden durch einfache Umsetzung von löslichen Goldverbindungen, wie z.B. Tetrachlorogoldsäure, Natriumauratlösungen oder ähnlichen, mit der stöchiometrischen Menge oder einem Überschuß an diesen schwefelhaltigen Verbindungen in wässriger Lösung erhalten. Zu beachten ist die für die Reduktion zu Gold-(I) erforderliche stöchiometrische Menge an schwefelhaltigen Verbindungen. Soll das galvanische Bad frei von Chloridionen sein, so ist Gold zunächst mit Ammoniaklösung als Knallgold zu fällen, gründlich zu waschen und in einer wässrigen Lösung der schwefelhaltigen Verbindung aufzulösen.

[0017] Die Lösung des Goldkomplexes kann direkt zur Bereitung des galvanischen Bades verwendet werden. Das Bad enthält vorzugsweise einen Überschuß an schwefelhaltigen Verbindungen von 1-200 g/l.

[0018] Die Mitabscheidung weiterer Metalle neben Gold aus diesem System zur Beeinflussung der Schichteigenschaften ist möglich. Interessant ist die Mitabscheidung von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zinn, Zink, Wismut sowie der Halbmetalle Arsen und Antimon. Sie werden entweder in Form der entsprechenden Schwefelverbindungen eingesetzt, wie bevorzugt bei Silber und Kupfer, oder in Form anderer Komplexe mit Hydroxylionen, mit Nitrilotriessigsäure, oder Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), als Komplexe mit Hydroxycarbonsäuren, wie Gluconsäure, Citronensäure und Weinsäure, als Komplexe mit Dicarbonsäuren, wie Oxalsäure, mit Aminen, wie Ethylendiamin, mit Phosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethandiphosphonsäure, Aminotrimethylenphosphonsäure oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure.

[0019] So wird Wismut bevorzugt als Citrat oder EDTA-Komplex, Zinn bevorzugt als Oxalatostannat (IV) oder Zinn(II)-Gluconat-Komplex und Indium als Gluconat- bzw. EDTA-Komplex eingesetzt. Arsen und Antimon dient vorwiegend zur Härtesteigerung und Glanzbildung. Arsen wird bevorzugt in Form von Alkaliarsenitverbindungen, Antimon bevorzugt in Form von Alkaliantimonyltartrat eingesetzt. Die Konzentration der Legierungsmetalle kann in weiten Grenzen zwischen 10 mg/l und 50 g/l variieren. Die Konzentration der freien Komplexbildner im Bad kann zwischen 0,1 und 200 g/l liegen.

[0020] Durch Zugabe weiterer Glanzbildner, wie Verbindungen von Selen und Tellur, beispielsweise als Alkaliselenocyanat, -selenit oder -tellurit in Konzentrationen von 0,1 mg/l-1 g/l können glänzende Legierungsschichten erhalten werden.

[0021] Der Zusatz von Leit- und Puffersubstanzen, wie Borate, Tetraborate, Phosphate, Citrate, Tartrate oder Gluconate der Alkalimetalle in Konzentrationen von 1-200 g/l erhöhen die Leitfähigkeit und Streufähigkeit des Bades.

[0022] Der Zusatz von 0,01-10 g/l Netzmittel reduziert

nicht nur die Oberflächenspannung, sondern kann auch die Glanzbildung positiv beeinflussen. Verwendung finden z.B. ionische und nichtionische Tenside vom Ethylenoxidaddukttyp, wie Alkyl(Fettsäure-) oder Nonylphenolpolyglycolether mit Endgruppen als Alkohol, Sulfat, Sulfonat oder Phosphat sowie perfluorierte Verbindungen, wie Perfluoralkancarboxylate oder -sulfonate sowie kationische Tenside, z.B. Tetraalkylammoniumperfluoroalkansulfonate.

[0023] Erfindungsgemäß enthalten die Bäder somit:

0,5-30 g/l	Gold als Komplex mit schwefelhaltigen Verbindungen aus der Gruppe der Mercaptosulfonsäuren bzw. ihrer Alkalisalze.
1-200 g/l	freie schwefelhaltige Verbindungen bzw. der Alkalisalze.
0-200 g/l	Leit- und Puffersubstanzen aus der Gruppe der Alkaliborate, -phosphate, -citrate, -tartrate, -gluconate.
0-50 g/l	Legierungsmetall aus der Gruppe Silber, Kupfer, Cadmium, Indium, Zinn, Zink, Wismut, Arsen und Antimon in Form der genannten Komplexe und Verbindungen.
0-1000 mg/l	Glanzbildner aus der Gruppe Selen und Tellur in Form von Selenit, Selenocyanat oder Tellurit der Alkalimetalle.
0-10 g/l	Netzmittel z.B. ionische und nichtionische Tenside vom Ethylenoxidaddukttyp wie Alkyl(Fettsäure-) oder Nonylphenolpolyglycolether mit Endgruppen als Alkohol, Sulfat, Sulfonat oder Phosphat sowie perfluorierte Verbindungen wie Perfluoralkancarboxylate oder Sulfonate sowie kationische Tenside, z.B. Tetraalkylammoniumperfluoroalkansulfonate. Folgende Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

1. 5 g Gold als Gold-2-Mercaptoethansulfonat-Komplex, 20 g 2-Mercaptoethansulfonsäure und 50 g Dikaliumphosphat werden zu einem Liter gelöst. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf pH 10 eingestellt. Bei der anschließenden Elektrolyse bei 50°C und 1,5 A/dm² wird auf einer Kupferkathode ein glatter, gleichmäßig haftender Goldüberzug von 5 µm Dicke erhalten. Das Bad ist nahezu geruchsfrei und zeigt auch bei längerer Elektrolyse keine Zersetzungerscheinungen.

2. Setzt man dem Bad aus Beispiel 1 2 g eines Kupfer-2-Mercaptopropansulfonsäure-Komplexes zu, so erhält man bei der Elektrolyse rötliche Gold-Kupferschichten.

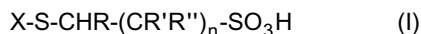
3. Setzt man dem Bad aus Beispiel 2 weitere 0,3 g Kaliumoxalatostannat(IV) und 400 µg Kaliumselenocyanat als Glanzbildner zu und elektrolysiert bei 50°C und 2 A/dm², so erhält man glän-
zende, rosefarbene Überzüge einer Gold-Kupfer-Zinn-Legierung.

4. 4 g Gold und 2 g Silber als Bis(3-Sulfopropyl)-disulfid-Komplexe, 30 g (3-Sulfopropyl)-disulfid, 50 g Natriumgluconat und 20 mg Kaliumtellurit werden zu einem Liter gelöst. Der pH-Wert wird mit Natronlauge auf 12 eingestellt. Bei der Elektrolyse bei 55°C und 1,5 A/dm² erhält man auf einer Kupferkathode eine glänzende, grünlich-gelbe duktile Schicht einer Gold-Silber-Legierung.

Patentansprüche

1. Cyanidfreies galvanisches Bad zur Abscheidung von Gold- und Goldlegierungsüberzügen, mit 0,5 bis 30 g/l Gold in Form eines Komplexes einer schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 50 g/l eines Legierungsmetalls in Form wasserlöslicher Verbindungen von Silber, Kupfer, Indium, Cadmium, Zink, Zinn, Wismut, Arsen und/oder Antimon, 1 bis 200 g/l der freien schwefelhaltigen Verbindung, 0 bis 200 g/l Leit- und Puffersalzen in Form von Alkaliboraten, -phosphaten, -citrat, -tartraten und/oder -gluconaten,
dadurch gekennzeichnet,
daß es als schwefelhaltige Verbindung des Goldkomplexes eine Mercaptosulfonsäure, eine Disulfidsulfonsäure, deren Salze oder Gemische dieser Verbindungen enthält.

2. Cyanidfreies galvanisches Bad nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß es eine Verbindung der allgemeinen Formel I



worin bedeutet

X H oder der Rest $-S-CHR-(CR'R'')_n-SO_3H$

R H, Alkyl oder Aryl mit bis zu 12 C-Atomen, SO_3H , R' , R'' , OH, SH, NH_2

n die Zahlen 0 bis 6

enthält.

3. Cyanidfreies galvanisches Bad nach Ansprüchen 1

oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

daß es 2-Mercaptoethansulfonsäure, 3-Mercaptopropansulfonsäure, 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure, Bis-(2-Sulfopropyl)-disulfid, Bis-(3-Sulfopropyl)-disulfid oder deren Alkalisalze enthält.

4. Cyanidfreies galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

daß es 0,01 bis 10 g/l Netzmittel in Form eines Tensids und 0,1 bis 1000 mg/l Glanzmittel in Form von Selen- und/oder Tellurverbindungen enthält.

5. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von Gold und Goldlegierungen aus einem cyanidfreien galvanischen Bad,

dadurch gekennzeichnet,

daß die Abscheidung aus einem Bad nach den Ansprüchen 1 bis 4 erfolgt.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

daß das Bad bei einem pH-Wert von 7 bis 12 betrieben wird.

Claims

1. Cyanide-free electroplating bath for the deposition of gold and gold alloy coatings, containing 0.5 to 30 g/l of gold in the form of a complex of a sulfurous compound, 0 to 50 g/l of an alloy metal in the form of water-soluble compounds of silver, copper, indium, cadmium, zinc, tin, bismuth, arsenic and/or antimony, 1 to 200 g/l of the free sulfurous compound, 0 to 200 g/l of conductive and buffer salts in the form of alkali metal borates, phosphates, citrates, tartrates and/or gluconates
characterised in that
it contains as the sulfurous compound one or more of the gold complex of a mercaptosulfonic acid, a disulfidesulfonic acid, an aromatic or a heterocyclic mercapto compound.

2. Cyanide-free electroplating bath according to claim 1,

characterised in that

it contains, apart from the gold complex, 1 to 200 g/l of free mercaptosulfonic acid, disulfidesulfonic acid, aromatic or heterocyclic mercapto compound.

3. Cyanide-free electroplating bath according to claim 1 or 2,

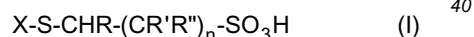
characterised in that

it contains 0.01 to 10 g/l of wetting agent in the form of a surfactant and 0.1 to 1000 mg/l of brightener in the form of selenium and/or tellurium compounds.

4. Cyanide-free electroplating bath according to one of claims 1 to 3,
characterised in that
the bath is operated at a pH value of 7 to 12.
5. Process for galvanic deposition of gold and gold alloys from a cyanide-free electroplating bath **characterised in that** the deposition take place from a both according to claims 1 to 4.
6. Procees according to claim 5, **characterised in that** the bath is run by a pH from 7 to 12.

Revendications

1. Bain galvanoplastique sans cyanure pour le dépôt de revêtements d'or ou d'alliages d'or avec de 0,5 à 30 g/l d'or sous la forme d'un complexe d'un composé contenant du soufre, de 0 à 50 g/l d'un métal d'alliage sous la forme de composés solubles dans l'eau, de l'argent, du cuivre, de l'indium, du cadmium, du zinc, de l'étain, du bismuth, de l'arsenic et/ou de l'antimoine, de 1 à 200 g/l d'un composé contenant du soufre libre, de 0 à 200 g/l de sels conducteurs et tampon sous forme de borates, de phosphates, de citrates, de tartrates et/ou de gluconates de métal alcalin,
caractérisé en ce qu'
il contient en tant que composé contenant du soufre, du complexe d'or, un acide mercaptosulfonique, un acide disulfuresulfonique, leurs sels ou des mélanges de ces composés.
2. Bain galvanoplastique sans cyanure, selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'
il contient un composé de formule générale (I)



dans laquelle

X, représente H, ou le reste
-S-CHR-(CR'R'')_n-SO₃H
R, représente H, un alkyle ou un aryle ayant jusqu'à 12 atomes de carbone et SO₃H et
R', R'', R ou OH ou SH ou NH₂
n : nombres de 0 à 6.

3. Bain galvanoplastique sans cyanure, selon les revendications 1 ou 2,
caractérisé en ce qu'
il contient de l'acide 2-mercaptoéthanesulfonique, de l'acide 3-mercaptopropanesulfonique, de l'acide 2,3-dimercaptopropane-sulfonique, du disulfure de

bis-(2-sulfopropyle) ou leurs sels de métal alcalin.

4. Bain galvanoplastique sans cyanure selon les revendications 1 à 3,
caractérisé en ce qu'
il contient de 0,01 à 10 g/l d'agent mouillant sous la forme d'un agent tensioactif et de 0,1 à 1000 mg/l d'un agent de brillance sous la forme de composés du sélénium et/ou du tellure.
5. Procédé de formation de dépôts gavanoplastiques d'or et d'alliages d'or à partir d'un bain galvanoplastique sans cyanure,
caractérisé en ce que
le dépôt s'effectue à partir d'un bain selon les revendications 1 à 4.
6. Procédé selon la revendication 5,
caractérisé en ce que
le bain est utilisé à une valeur de pH de 7 à 12.