



(11) **EP 1 192 297 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
10.01.2007 Patentblatt 2007/02

(51) Int Cl.:
C25D 3/48 (2006.01) C25D 3/62 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **00929491.9**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2000/003993

(22) Anmeldetag: **04.05.2000**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2000/079031 (28.12.2000 Gazette 2000/52)

(54) **SAURES BAD ZUR GALVANISCHEN ABSCHIEDUNG VON GLÄNZENDEN GOLD- UND GOLDLEGIERUNGSSCHICHTEN UND GLANZZUSATZ HIERFÜR**

ACIDIC BATH FOR GALVANIC DEPOSITION OF LUSTROUS GOLD AND GOLD ALLOY LAYERS AND LUSTERING ADDITIVE THEREFOR

BAIN ACIDE POUR DEPOSER PAR VOIE ELECTROLYTIQUE DES COUCHES D'OR OU D'ALLIAGE D'OR BRILLANTES, ET AGENT DE BRILLANTAGE PREVU A CET EFFET

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB

(30) Priorität: **17.06.1999 DE 19927642**
17.02.2000 DE 10007325

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.04.2002 Patentblatt 2002/14

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

(72) Erfinder:
• **MANZ, Uwe**
D-73431 Aalen (DE)
• **BRONDER, Klaus**
D-73565 Spraitbach (DE)

(74) Vertreter: **Vossius & Partner**
Postfach 86 07 67
81634 München (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 046 912 CH-A- 629 258
DE-A- 4 040 526

EP 1 192 297 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 saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten und einen Glanzzusatz hierfür.

[0002] Galvanische Goldbäder enthalten üblicherweise Gold und gegebenenfalls eines oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form.

[0003] Derartige Elektrolyte basieren überwiegend auf Goldcyanidkomplexen. Es ist erforderlich, diese Elektrolyte mit Hilfe von anorganischen und/oder organischen Säuren und Puffersalzen auf einen schwach bis mäßig sauren pH-Wert einzustellen.

[0004] Damit aus solchen Bädern glänzende Gold- bzw. Goldlegierungsschichten abgeschieden werden, enthalten diese üblicherweise bestimmte anorganische oder organische Verbindungen als sogenannte "Glanzzusätze".

[0005] Ein typischer, sehr häufig eingesetzter Glanzzusatz ist, wie beispielsweise in DE 23 55 581 beschrieben, die Verbindung Pyridin-3-sulfonsäure.

[0006] Derartige Zusätze verschieben bzw. erweitern den Arbeitsbereich, also den Bereich anwendbarer Stromdichte, in dem ein glänzender Goldüberzug abgeschieden wird, in Richtung hoher Stromdichten. Die Anwendung höherer Stromdichten wiederum erlaubt die Abscheidung mit größerer Geschwindigkeit.

[0007] Andererseits ist der Arbeitsbereich derartiger Goldbäder auch vom pH-Wert des Elektrolyten abhängig. Hierbei gilt, daß bei höherem pH-Wert der Arbeitsbereich (anwendbarer Stromdichtebereich) eingeengt, gleichzeitig aber die Stromausbeute und damit die Abscheidegeschwindigkeit gesteigert wird.

[0008] Es war daher Aufgabe der Erfindung, eine Optimierung der Arbeitsbedingungen und der Abscheideleistung derartiger saurer Goldbäder in der Hinsicht vorzunehmen, daß einerseits ein maximaler Stromdichte-Arbeitsbereich bei möglichst geringer negativer Beeinflussung durch pH-Wert-Änderungen und andererseits eine maximale Stromausbeute und Abscheidegeschwindigkeit erzielt wird.

[0009] Überraschend wurde nun gefunden, daß dies erreicht werden kann, wenn derartigen sauren Bäder zur Abscheidung von glänzenden Goldschichten als zweiten Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I



zugefügt wird, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

[0010] Gegenstand der Erfindung ist somit ein saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens einen ersten Glanzzusatz, ausgewählt aus Pyridin-3-sulfonsäure, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure, 3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure, 3-Pyridylhydroxymethansulfonsäure, Pyridin, Picolin, Chirtolinsulfonsäure, 3-Aminopyridin, 2,3-Diaminopyridin, 2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin, 2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure, 1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain, 1-(3-Sulfopropyl)-isochinoliniumbetain und ihren Salzen und Derivaten, das Bad als zweiten Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



enthält, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet.

[0011] Die Glanzzusätze gemäß Formel I sind ausgewählte Verbindungen aus den Klassen der Alkylsulfonate und der Alkyl-, Aryl- oder Heteroarylsulfate. In Formel I bedeutet, wenn m für die Zahlen 3 oder 4 steht, R eine gerad- oder

verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen. Wenn m für die Zahl 4 steht, dann kann R auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen sein, wobei diese ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können.

[0012] Die Verbindungen der Formel I sind an sich bekannt und sind entweder kommerziell erhältlich oder ohne weiteres nach Standardverfahren herstellbar.

[0013] Diese Verbindungen sind ausreichend wasserlöslich und mit dem Galvanikbad kompatibel. Die Verbindungen haben Tensideigenschaften, wobei die entsprechende Wirkung bei einer Gesamtzahl an C-Atomen weniger als 4 verringert ist, und bei einer Gesamtzahl an C-Atomen von mehr als 20 im allgemeinen keine ausreichende Löslichkeit mehr gegeben ist.

[0014] Bevorzugte Glanzzusätze sind Verbindungen der Formel I in denen R für gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppen mit 5 bis 12 C-Atomen und insbesondere für verzweigt-kettige Alkylgruppen mit 6 bis 10 C-Atomen steht.

[0015] Typische erfindungsgemäße Glanzzusätze sind

Pentylsulfonat	Pentylsulfat
Hexylsulfonat	Hexylsulfat
Heptylsulfonat	Heptylsulfat
Octylsulfonat	Octylsulfat
Nonylsulfonat	Nonylsulfat
Decylsulfonat	Decylsulfat
Dodecylsulfonat	Dodecylsulfat
Cyclohexylsulfonat	Cyclohexylsulfat
und deren Isomere.	

[0016] Diese Verbindungen können auch in Form ihrer Salze vorliegen.

[0017] Verzweigt-kettige und kurzkettigere Verbindungen eignen sich aufgrund der geringer ausgeprägten Schaumneigung besonders in Verfahren und Anlagen, bei denen eine starke Schaumbildung stört, z.B. in luftbewegten Elektrolyten, bei der Trommelbearbeitung, in Anlagen zur Hochgeschwindigkeitsabscheidung (Spritzanlagen) und in Anlagen zur selektiven Abscheidung, wie z.B. Tauchzellen.

[0018] Die Anwendung des erfindungsgemäßen weiteren Glanzzusatzes in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten erfolgt zweckmäßigerweise in einem Konzentrationsbereich von 0,01 bis 10 g/l. Besonders vorteilhaft sind erfindungsgemäße Bäder, die den Glanzzusatz gemäß Formel I in einer Konzentration von 0,1 bis 5 g/l enthalten.

[0019] Durch den erfindungsgemäßen Einsatz der Verbindungen der Formel I als weiteren Glanzzusatz in galvanischen Goldbädern von ansonsten üblicher Zusammensetzung wird in unerwarteter Weise der anwendbare Stromdichte-Arbeitsbereich erheblich erweitert und gleichzeitig die Stromausbeute und die Abscheideleistung zum Teil drastisch gesteigert.

[0020] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Goldbäder kann von vielen gängigen und handelsüblichen galvanischen, schwach sauren Goldbädern ausgegangen werden, in dem diesen die entsprechende Menge an Verbindung der Formel I zugegeben wird. Die qualitative und quantitative Zusammensetzung derartiger Goldbäder ist dem Fachmann aus Literatur und Praxis bestens bekannt und bedarf daher keiner eingehenderen Erläuterung. Diese enthalten in jedem Fall Gold in gelöster Form, ausgehend von Goldsalzen oder Gold-Komplexsalzen, wobei überwiegend Goldcyanidkomplexe eingesetzt werden. Weiterhin können die Bäder Legierungselemente in Form gelöster Salze oder Komplexsalze enthalten. Weiterhin enthalten die Bäder anorganische und/oder organische Säuren, entsprechende Salze sowie gegebenenfalls Puffer- und Leitsalze, um den pH-Wert und die Leitfähigkeit einzustellen. Um glänzende, glatte Goldschichten abzuscheiden sind regelmäßig organische Verbindungen enthalten, die meist Tensideigenschaften haben und als Glanzbildner wirken. Ein typischer und bewährter derartiger Glanzbildner ist Pyridin-3-sulfonsäure.

[0021] Weiterhin kommen als konventionelle Glanzzusätze auch

Nicotinsäure,
 Nicotinsäureamid,
 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure
 3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure
 3-Pyridylhydroxymethansulfonsäure
 Pyridin
 Picolin

Chinolinsulfonsäure
 3-Aminopyridin
 2,3-Diaminopyridin
 2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin
 2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure
 1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain -
 1-(3-Sulfopropyl)-isocholininiumbetain

und ihre Salze und Derivate in Betracht. Die erfindungsgemäßen galvanischen Goldbäder enthalten typischerweise etwa

0,1 - 50 g/l	Gold als Goldcyanidkomplex
	Legierungsmetalle wie Eisen, Kobalt, Nickel, Indium, Silber, Kupfer, Cadmium-, Zinn, Zink, Wismut,
0 - 50 g/l	Arsen, Antimon als Salz oder Komplexsalz
10 - 200 g/l	Citronensäure/Citrate als Puffer- und/oder Leitsalze
0,1 - 10 g/l	Pyridin-3-sulfonsäure als Glanzbildner
0,1 - 5 g/l	Verbindung der Formel I als erfindungsgemäßen weiteren Glanzzusatz,

wobei der pH-Wert des Bades auf 3 bis 6 eingestellt wird, vorzugsweise auf 4 bis 5.

[0022] Der Einsatz des erfindungsgemäßen Glanzzusatzes bewirkt eine Reihe praxisrelevanter Vorteile. So kann unter ansonsten unveränderten Bedingungen die Abscheideleistung deutlich gesteigert werden. Aufgrund des breiteren Arbeitsbereiches ist die Feineinstellung der Arbeitsweise weniger kritisch, wobei die Gefahr einer sudigen Abscheidung wesentlich reduziert wird.

[0023] Es kann aber auch mit höheren pH-Werten bei unverändertem Arbeitsbereich gearbeitet werden. Damit ist es ebenfalls möglich, die Abscheideleistung zu steigern.

[0024] Alternativ kann aber auch ein geringer Goldgehalt bei gleichbleibender Abscheideleistung verwendet werden. Die Vorteile liegen dabei in der geringeren Verschleppung durch an der Ware anhaftenden Elektrolyten und in der niedrigeren Kapitalbindung.

Beispiel 1:

[0025] In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

10 g/l	Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g	Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l	Citronensäure
3 g/l	Pyridin-3-sulfonsäure

mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platinisierte Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 3 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 48 %; die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,98 µm/min.

[0026] Durch den Zusatz von 1 g/l Nonylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Dies entspricht einer Verbreiterung des Arbeitsbereichs um über 66 %.

[0027] Bei einem dann auf 4,4 erhöhten pH-Wert wird ein Arbeitsbereich bis 4 A/dm² erzielt; die Abscheideleistung beträgt 1,05 µm/min.

[0028] Bei pH 4,6 reicht der Arbeitsbereich bis 3 A/dm² und es wird eine Abscheidegeschwindigkeit von 1,15 µm/min erzielt.

Beispiel 2:

[0029] In einem Gold-Nickel-Elektrolyten mit

10 g/l	Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,7 g	Nickel in Form von Nickelsulfat
100 g/l	Citronensäure
3 g/l	Pyridin-3-sulfonsäure

EP 1 192 297 B1

mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt wird auf vorvernickelten Blechen der Größe 25 x 40 mm (Versuchsaufbau: 1 Liter Becherglas, platinierter Titananode, Badbewegung 200 U/min durch Magnetrührstab 60 mm, Warenbewegung 5 cm/s) eine maximale Stromdichte von 3 A/dm² erreicht. Die kathodische Stromausbeute bei 3 A/dm² beträgt 52 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

[0030] Durch den Zusatz von 0,5 g/l Decylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 26 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 18 %.

Beispiel 3:

[0031] In einem Gold-Eisen-Elektrolyten mit

10 g/l	Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,05 g	Eisen als Eisen(III)citrat
100 g/l	Citronensäure
3 g/l	Pyridin-3-sulfonsäure

mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt wird auf Blechen der Größe 25 x 40 mm (Bedingungen siehe Beispiel 2) eine maximale Stromdichte von 5 A/dm² erreicht. Die kathodische Stromausbeute beträgt dabei 31 % und die Abscheidegeschwindigkeit 1,0 µm/min.

[0032] Durch den Zusatz von 4 g/l Hexylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 6 A/dm² gesteigert. Bei 6 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 30 %; die Abscheideleistung steigt auf 1,16 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 16 %.

Beispiel 4:

[0033] In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten mit

10 g/l	Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
0,5 g	Kobalt als Kobaltsulfat
100 g/l	Citronensäure
1 g/l	3-(3-Pyridyl)-acrylsäure

mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt wird in einer Hullzelle (Versuchsbedingungen: platinierter Titananode, Temperatur 50°C, Dauer 2 min, Bewegung 500 U/min durch Magnetrührstab 25 mm) bei einem Zellenstrom von 2 A ein Arbeitsbereich bis 5 A/dm² erzielt. Die Stromausbeute bei 5 A/dm² beträgt 26 %; die Abscheidegeschwindigkeit beträgt 0,83 µm/min.

[0034] Durch den Zusatz von 1,5 g/l Octylsulfat wird die maximal anwendbare Stromdichte auf über 8 A/dm² gesteigert. Bei 8 A/dm² beträgt die Stromausbeute noch 19 %; die Abscheideleistung steigt auf 1,0 µm/min.

Beispiel 5:

[0035] Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Hexylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 5 A/dm² gesteigert. Bei 5 A/dm² beträgt die Stromausbeute 35,1 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,13 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 15 %.

Beispiel 6:

[0036] Im Gold-Kobalt-Elektrolyten aus Beispiel 1 wird durch den Zusatz von 1 g/l Octylsulfonat die maximal anwendbare Stromdichte auf über 7 A/dm² gesteigert. Bei 7 A/dm² beträgt die Stromausbeute 26,2 %, die Abscheideleistung steigt auf 1,18 µm/min. Dies entspricht einem Geschwindigkeitszuwachs um 20 %.

Beispiel 7:

[0037] In einem Gold-Kobalt-Elektrolyten (siehe Beispiel 1) aus

10 g/l Gold in Form von Kaliumgold(I)-cyanid
 0,5 g Kobalt als Kobaltsulfat
 100 g/l Citronensäure

5

mit Kaliumhydroxid auf pH 4,2 eingestellt wird unter den Versuchsbedingungen von Beispiel 1 der Einfluß auf Arbeitsbereich und Abscheidegeschwindigkeit durch Zugabe von Octylsulfat alleine, Pyridin-3-sulfonsäure alleine und beide Substanzen gemeinsam als Glanzzusätze ermittelt. Tabelle 1 zeigt das Ergebnis.

10 **[0038]** Die Kombination aus beiden Substanzen erweitert den-Arbeitsbereich drastisch und bewirkt eine erhebliche Steigerung der Abscheidegeschwindigkeit.

Tabelle 1:

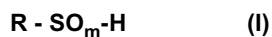
15

Octylsulfat	Pyridin-3-sulfonsäure	Arbeitsbereich (glänzend) bis	Abscheidegeschwindigkeit
-	-	2 A/dm ²	0,63 µm/min
2 g/l	-	2 A/dm ²	0,65 µm/min
-	3 g/l	3 A/dm ²	0,98 µm/min
2 g/l	3 g/l	5 A/dm ²	1,12 µm/min

20

Patentansprüche

- 25 **1.** Saures Bad zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens einen ersten Glanzzusatz, ausgewählt aus Pyridin-3-sulfonsäure, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure, 3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure, 3-Pyridylhydroxymethansulfonsäure, Pyridin, Picolin, Chirtolinsulfonsäure, 3-Aminopyridin, 2,3-Diaminopyridin, 2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin, 2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure, 1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain, 1-(3-Sulfopropyl)-isochinoliniumbetain und ihren Salzen und Derivaten,
- 30 wobei das Bad als zweiten Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel



35 enthält, worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclische Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle $m = 4$ auch eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

40

bedeutet.

- 2.** Galvanisches Bad nach Anspruch 1, wobei
- 45 es als zweiten Glanzzusatz mindestens eine Verbindung der Formel I enthält, worin **R** eine gerad- oder verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 5 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise eine verzweigt-kettige Alkylgruppe mit 6 bis 10 C-Atomen ist.
- 3.** Galvanisches Bad nach Anspruch 1 oder 2, wobei
- es als zweiten Glanzzusatz mindestens eine Verbindung ausgewählt aus Pentylsulfonat, Hexylsulfonat, Heptylsulfonat, Octylsulfonat, Nonylsulfonat, Decylsulfonat, Dodecylsulfonat, Cyclohexylsulfonat, Pentylsulfat, Hexylsulfat, Heptylsulfat, Octylsulfat, Nonylsulfat, Decylsulfat, Dodecylsulfat, Cyclohexylsulfat oder deren Isomere enthält.
- 50
- 4.** Galvanisches Bad nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei
- es 0,01 bis 10 g/l, vorzugsweise 0,1 bis 5 g/l, an Verbindung der Formel I enthält.
- 55
- 5.** Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel



worin

m die Zahlen 3 oder 4 und

R eine gerad- oder verzweigt-kettige oder cyclischen Alkylgruppe mit bis zu 20 C-Atomen und im Falle m = 4 auch oder eine Aryl- oder Heteroarylgruppe mit bis zu 10 C-Atomen, die gegebenenfalls ein- oder mehrfach mit gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylgruppen mit 1 bis 14 C-Atomen substituiert sein können,

bedeutet,

als zweiten Glanzzusatz in sauren Bädern zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, enthaltend Gold und gegebenenfalls ein oder mehrere Legierungselemente in gelöster Form sowie mindestens einen ersten Glanzzusatz ausgewählt aus Pyridin-3-sulfonsäure, Nicotinsäure, Nicotinsäureamid, 3-(3-Pyridyl)-acrylsäure, 3-(4-Imidazolyl)-acrylsäure, 3-Pyridylhydroxymethansulfonsäure, Pyridin, Picolin, Chirtolinsulfonsäure, 3-Aminopyridin, 2,3-Diaminopyridin, 2,3-Di-(2-pyridyl)-pyrazin, 2-(Pyridyl)-4-ethansulfonsäure, 1-(3-Sulfopropyl)-pyridiniumbetain, 1-(3-Sulfopropyl)-isochinoliniumbetain und ihren Salzen und Derivaten.

6. Verfahren zur galvanischen Abscheidung von glänzenden Gold- und Goldlegierungsschichten, wobei die Abscheidung aus einem Bad gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 bei einem pH-Wert-Bereich von 3 bis 6, vorzugsweise 4 bis 5, erfolgt.

Claims

1. An acidic bath for the electrodeposition of lustrous gold and gold alloy layers, containing gold and optionally one or more alloy elements in dissolved form as well as at least one first lustring additive selected from pyridine-3-sulfonic acid, nicotinic acid, nicotinic acid amide, 3-(3-pyridyl)-acrylic acid, 3-(4-imidazolyl)-acrylic acid, 3-pyridylhydroxymethanesulfonic acid, pyridine, picoline, quinolinesulfonic acid, 3-aminopyridine, 2,3-diaminopyridine, 2,3-di-(2-pyridyl)-pyrazine, 2-(pyridyl)-4-ethanesulfonic acid, 1-(3-sulfopropyl)-pyridinium betaine, 1-(3-sulfopropyl)-isoquinolinium betaine and salts and derivatives thereof, wherein the bath contains as a second lustring additive at least one compound of the general formula



wherein m represents a number of 3 or 4, and

R represents a straight-chain or branched or cyclic alkyl group having up to 20 C-atoms and, in the event m = 4, also an aryl or heteroaryl group having up to 10 C-atoms, which may be optionally substituted once or several times with straight-chain or branched alkyl groups having 1 to 14 carbon atoms.

2. The electrodeposition bath according to claim 1, wherein the electrodeposition bath contains as the second lustring agent at least one compound of the formula I, wherein R is a straight-chain or branched alkyl group having 5 to 12 C-atoms, preferably a branched alkyl group having 6 to 10 C-atoms.
3. The electrodeposition bath of claim 1 or 2, wherein the electrodeposition bath contains as the second lustring agent at least one compound selected from pentyl sulfonate, hexyl sulfonate, heptyl sulfonate, octyl sulfonate, nonyl sulfonate, decyl sulfonate, dodecyl sulfonate, cyclohexyl sulfonate, pentyl sulfate, hexyl sulfate, heptyl sulfate, octyl sulfate, nonyl sulfate, decyl sulfate, dodecyl sulfate, cyclohexyl sulfate or isomers thereof.
4. The electrodeposition bath according to any of claims 1 to 3, wherein the electrodeposition bath contains 0.01 to 10 g/l, preferably 0.1 to 5 g/l, of the compound of formula I.

5. Use of compounds of the general formula



wherein m represents a number of 3 or 4, and

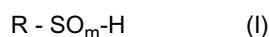
R represents a straight-chain or branched or cyclic alkyl group having up to 20 C-atoms and, in the event m = 4, also an aryl or heteroaryl group having up to 10 C-atoms, which may be optionally substituted once or several times with straight-chain or branched alkyl groups having 1 to 14 C-atoms,

as a second lustring agent in acidic baths for the electrodeposition of lustrous gold and gold alloy layers, containing gold and optionally one or more alloy elements in dissolved form as well as at least one first lustring additive selected from pyridine-3-sulfonic acid, nicotinic acid, nicotinic acid amide, 3-(3-pyridyl)-acrylic acid, 3-(4-imidazolyl)-acrylic acid, 3-pyridylhydroxymethanesulfonic acid, pyridine, picoline, quinolinesulfonic acid, 3-aminopyridine, 2,3-diaminopyridine, 2,3-di-(2-pyridyl)-pyrazine, 2-(pyridyl)-4-ethanesulfonic acid, 1-(3-sulfopropyl)-pyridinium betaine, 1-(3-sulfopropyl)-isoquinolinium betaine and salts and derivatives thereof.

6. A method for the electrodeposition of lustrous gold and gold alloy layers, wherein the deposition occurs from a bath according to claims 1 to 4 at a pH in the range of 3 to 6, preferably 4 to 5.

Revendications

1. Bain acide pour déposer par voie électrolytique des couches d'or ou d'alliage d'or brillantes, contenant de l'or et le cas échéant un ou plusieurs éléments d'alliage sous forme dissoute, ainsi qu'au moins un premier agent de brillantage, sélectionné parmi les substances suivantes : acide pyridine-3-sulfonique, acide nicotinique, amide d'acide nicotinique, acide 3-(3-pyridyl)-acrylique, acide 3-(4-imidazolyl)-acrylique, acide 3-pyridylhydroxyméthanesulfonique, pyridine, picoline, acide quinoléine-sulfonique, 3-aminopyridine, 2,3-diaminopyridine, 2,3-di-(2-pyridyl)pyrazine, acide 2-(pyridyl)-4-éthanesulfonique. 1-(3-sulfopropyl)-pyridiniumbétaine, 1-(3-sulfopropyl)-isoquinoléiniumbétaine et leurs sels et dérivés, et contenant comme second agent de brillantage au moins un composé selon la formule générale

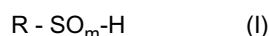


dans laquelle

m désigne le nombre 3 ou 4 ;

R désigne un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée, ou encore cyclique, comportant jusqu'à 20 atomes C, et dans le cas m = 4 également un groupe aryle ou hétéroaryle comportant jusqu'à 10 atomes C qui peuvent être substitués le cas échéant de façon simple ou multiple à l'aide de groupes alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 14 atomes C.

2. Bain électrolytique selon la revendication 1, contenant, comme second agent de brillantage, au moins un composé selon la formule I dans laquelle R est un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 5 à 12 atomes C, de préférence un groupe alkyle à chaîne ramifiée comportant de 6 à 10 atomes C.
3. Bain électrolytique selon la revendication 1 ou 2, contenant, comme second agent de brillantage au moins un composé sélectionné parmi les substances suivantes : sulfonate de pentyle, sulfonate d'hexyle, sulfonate d'heptyle, sulfonate d'octyle, sulfonate de nonyle, sulfonate de décyle, sulfonate de dodécyle, sulfonate de cyclohexyle, sulfate de pentyle, sulfate d'hexyle, sulfate d'heptyle, sulfate d'octyle, sulfate de nonyle, sulfate de décyle, sulfate de dodécyle, sulfate de cyclohexyle ou leurs isomères.
4. Bain électrolytique selon les revendications 1 à 3, contenant de 0,01 à 10 g/litre, de préférence de 0,1 à 5 g/litre, de composé selon la formule I.
5. Utilisation de composés selon la formule générale



dans laquelle

m désigne le nombre 3 ou 4 ; et

R désigne un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée, ou encore cyclique, comportant jusqu'à 20 atomes C, et dans le cas m = 4 également un groupe aryle ou hétéroaryle comportant jusqu'à 10 atomes C qui peuvent être substitués le cas échéant de façon simple ou multiple à l'aide de groupes alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée comportant de 1 à 14 atomes C,

comme second agent de brillantage dans des bains acides pour déposer par voie électrolytique des couches d'or ou d'alliage d'or brillantes, bains contenant de l'or et le cas échéant un ou plusieurs éléments d'alliage sous forme dissoute, ainsi qu'au moins un premier agent de brillantage, sélectionné parmi les substances suivantes : acide pyridine-3-sulfonique, acide nicotinique, amide d'acide nicotinique, acide 3-(3-pyridyl)-acrylique, acide 3-(4-imidazolyl)-acrylique, acide 3-pyridylhydroxyméthanesulfonique, pyridine, picoline, acide quinoléine-sulfonique, 3-aminopyridine, 2,3-diaminopyridine, 2,3-di-(2-pyridyl)pyrazine, acide 2-(pyridyl)-4-éthanesulfonique, 1-(3-sulfopropyl)-pyridiniumbétaine, 1-(3-sulfopropyl)-isoquinoléiniumbétaine et leurs sels et dérivés.

6. Procédé pour déposer par voie électrolytique des couches d'or ou d'alliage d'or brillantes, le dépôt s'effectuant à partir d'un bain selon les revendications 1 à 4 pour un pH situé dans la gamme de 3 à 6, de préférence de 4 à 5.