(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) **EP 2 604 727 A1**

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
19.06.2013 Patentblatt 2013/25

(51) Int Cl.:
C25D 3/58 *(2006.01)* ***C25D 3/62*** *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **12195269.1**

(22) Anmeldetag: **03.12.2012**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **13.12.2011 DE 102011056318**

(71) Anmelder: **DODUCO GmbH**
75181 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder: **Marka, Erwin**
75203 Königsbach-Stein (DE)

(74) Vertreter: **Twelmeier Mommer & Partner**
Patent- und Rechtsanwälte
Westliche Karl-Friedrich-Strasse 56-68
75172 Pforzheim (DE)

(54) Elektrolytisches Bad zum Abscheiden einer Goldkupferlegierung

(57) Die Erfindung betrifft ein elektrolytisches Bad zum Abscheiden einer Goldkupferlegierung, welches in einem Liter Badflüssigkeit wenigstens 1 Gramm Gold als Cyanidkomplex, wenigstens 4 Gramm Kupfer als Cyanidkomplex und wenigstens 0,001 Gramm Tellur in wässriger Lösung enthält. Erfindungsgemäß ist vorgesehen, dass das Bad Glanzbildner in Form einer löslichen Mono-, Di- und/oder Trinitroverbindung enthält.

EP 2 604 727 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung geht aus von einem elektrolytischen Bad zum Abscheiden einer Goldkupferlegierung mit den im Oberbegriff des Anspruchs 1 angegebenen Merkmalen. Ein solches Bad ist aus der EP 0 384 679 B1 bekannt.

[0002] Um Goldkupferlegierungen mit gutem Glanz und guter Duktilität abzuscheiden, werden üblicherweise galvanische Bäder verwendet, die Kadmium enthalten. Die auf diese Weise erzeugten Schichten enthalten deshalb einige Gewichtsprozent Kadmium. Kadmium ist als giftiges Schwermetall jedoch problematisch. Besser ist in dieser Hinsicht ein tellurhaltiges Bad, das aus der EP 0 384 679 B1 bekannt ist.

[0003] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, einen verbesserten Weg aufzuzeigen, wie Goldkupferlegierungen auch ohne Zusatz von Kadmium abgeschieden werden können.

[0004] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein elektrolytisches Bad mit den im Anspruch 1 angegebenen Merkmalen gelöst. Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind Gegenstand von Unteransprüchen.

[0005] Bereits die Verwendung sehr kleine Mengen Tellur ermöglicht die Abscheidung von duktilen, glänzenden Goldkupferschichten, so dass auf den Einsatz von Kadmium verzichtet werden kann. Die Erfindung ermöglicht also die Abscheidung kadmiumfreier Goldkupferschichten durch Einsatz eines kadmiumfreien galvanischen Bades. Erfindungsgemäß wird Tellur als Zusatz eines alkalischen Cyanidbades zum elektrolytischen Abscheiden von Goldkupferlegierungen verwendet, bevorzugt in einer Konzentration von 0,001 bis 10 g Tellur pro Liter Badflüssigkeit, insbesondere 0,005 bis 2 g Tellur pro Liter Badflüssigkeit. Bevorzugt wird das Tellur in Form eines IV- oder VI-wertigen Tellursalzes, beispielsweise Tellurat oder Tellurit verwendet.

[0006] Ein erfindungsgemäßes Bad enthält in einem Liter Badflüssigkeit wenigstens 1 g Gold als Cyanidkomplex und wenigstens 4 g Kupfer als Cyanidkomplex sowie wenigstens 0,001 g Tellur, vorzugsweise wenigstens 0,005 g Tellur, und Glanzbildner in Form einer löslichen Mono-, Di- und/oder Trinitroverbindung. Zusätzlich kann das Bad weitere Zusätze enthalten, beispielsweise Netzmittel, Leit- und/oder Puffersalze.

[0007] Der Gold-, Kupfer- und Tellurgehalt eines erfindungsgemäßen Bades kann in weiten Grenzen variiert werden, beispielsweise kann das Bad in einem Liter Badflüssigkeit 1 g bis 20 g Gold. Bevorzugt enthalt das Bad wenigstens 3 g Gold pro Liter Badflüssigkeit, um größere Abscheideraten zu ermöglichen. Bevorzugt enthält das Bad nicht mehr als 8 g Gold pro Liter Badflüssigkeit, da höhere Goldkonzentrationen nicht wirtschaftlich sind. Die Kupferkonzentration des Bades kann beispielsweise zwischen 4 g und 100 g pro Liter betragen, bevorzugt sind wenigstens 10 g Kupfer pro Liter, insbesondere wenigstens 20 g Kupfer pro Liter. Besonders vorteilhaft ist es, wenn das Bad nicht mehr als 70 g Kupfer pro Liter, insbesondere nicht mehr als 50 g Kupfer pro Liter enthält, beispielsweise 30 g bis 35 g Kupfer pro Liter Badflüssigkeit. Der Tellurgehalt sollte 10 g pro Liter Badflüssigkeit nicht übersteigen. Bevorzugt enthält das Bad weniger als 2 g Tellur, insbesondere weniger als 1 g Tellur pro Liter Badflüssigkeit. Sehr gute Ergebnisse werden beispielsweise mit einem Tellurgehalt von 0,005 g bis 0,2 g Tellur pro Liter Badflüssigkeit erzielt.

[0008] Sowohl Gold als auch Kupfer liegen in einem erfindungsgemäßen Bad als Cyanidkomplexe vor. Das Gold kann in dem Bad beispielsweise als Kalium-Gold-Cyanidkomplex, Natrium-Gold-Cyanidkomplex und/oder Ammonium-Gold-Cyanidkomplex enthalten sein. Ebenso kann beispielsweise das Kupfer als KaliumKupfer-Cyanidkomplex, Natrium-Kupfer-Cyanidkomplex und/oder Ammonium-Gold-Cyanidkomplex enthalten sein.

[0009] Das erfindungsgemäße Bad ist bevorzugt ein alkalisches Bad, insbesondere ein alkalisch-cyanidisches Bad. Der pH-Wert des Bades beträgt bevorzugt von 9,0 bis 12,0, besonderes bevorzugt von 10, bis 11,0.

[0010] Das erfindungsgemäße Bad kann zusätzlich freies Cyanid enthalten, beispielsweise Kaliumcyanid, Natriumcyanid und/oder Ammoniumcyanid. Bevorzugt enthält das Bad wenigstens 8 g freies Cyanid pro Liter Badflüssigkeit, besonders bevorzugt wenigstens 15 pro Liter Badflüssigkeit. Bevorzugt enthält das Bad aber nicht mehr als 50 g freies Cyanid pro Liter Badflüssigkeit, besonders nicht mehr als 25 g pro Liter Badflüssigkeit.

[0011] Das Tellur hat in einem erfindungsgemäßen Bad bevorzugt die Oxidationszahl IV oder IV. Das Tellur kann dem Bad als ein lösliches IV- oder VI-wertiges Tellursalz zugegeben werden, beispielsweise in Form von Tellurat oder Tellurit, bevorzugt ein Alkalitellurat oder Alkalitellurit. Geeignet sind insbesondere wasser- oder alkalilösliche Tellurite wie Natriumtellurit oder Kaliumtellurit.

[0012] Eine vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, dass in dem Bad Sulfit gelöst ist, beispielsweise Kaliumsulfit, Natriumsulfit und/oder Ammoniumsulfit. Durch die Zugabe von Sulfit lässt sich die Duktilität der abgeschiedenen Goldkupferschichten verbessern. Bevorzugt enthält das Bad wenigstens 0,1 g, besonders bevorzugt wenigstens 5 g Sulfit pro Liter Badflüssigkeit. Ein Gehalt von mehr als 50 g pro Liter Badflüssigkeit kann zu unerwünschten Ausscheidungen führen. Bevorzugt enthält das Bad deshalb höchstens 50 g Sulfit pro Liter Badflüssigkeit, besonders bevorzugt nicht mehr als 15 g pro Liter.

[0013] Dem Bad können in der Galvanotechnik übliche Leitsalze und/oder Puffersalze zugegeben sein. Besonders geeignet sind Ammonium-, Natrium-, und Kaliumsalze, beispielsweise der Phosphorsäuren, Oxicarbonsäuren, Schwefelsäure, Salzsäure, Kohlensäure, Sulfaminsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Borsäure oder Trinitrinessigsäure und deren Derivate. Der Gehalt an Leit- und Puffersalzen kann in weiten Grenzen variiert werden. Besonders wirtschaftlich sind im Allgemeinen

Mengen von 5 g bis 300 g pro Liter Badflüssigkeit.

[0014] Glanzbildner sind in galvanischen Bädern zwar nicht unbedingt erforderlich, werden aber in der Regel zugegeben, um den Glanz der abgeschiedenen Schichten zu verbessern. Für ein erfindungsgemäßes Bad sind als Glanzbildner insbesondere lösliche Nitroverbindungen geeignet, beispielsweise Mono-, Di-, und Trinitroverbindungen des Phenols oder der Benzolsulfonsäure. Bevorzugt enthält das Bad wenigstens 0,01 g Glanzbildner pro Liter, besonders bevorzugt wenigstens 0,1 g Glanzbildner pro Liter Badflüssigkeit. Mehr als 10 g Glanzbildner pro Liter Badflüssigkeit sind in der Regel nicht wirtschaftlich. Bevorzugt enthält das Bad deshalb nicht mehr als 1 g Glanzbildner pro Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 0,5 g pro Liter Badflüssigkeit.

[0015] Dem Bad können Netzmittel zugesetzt sein. Als Netzmittel, also Zusätze, welche die Benetzung fördern, eignen sich beispielsweise komplexe organische Phosphat-, oder Sulfatester, Polyethylenfettalkoholester sowie Natriumlaurylsulfat. Bevorzugt enthält das Bad wenigstens 0,05 g Netzmittel pro Liter Badflüssigkeit, besonders bevorzugt wenigstens 0,5 g pro Liter Badflüssigkeit. Netzmittelkonzentrationen von mehr als 5 g pro Liter sind im Allgemeinen nicht wirtschaftlich. Bevorzugt enthält das Bad deshalb nicht mehr als 5 g Netzmittel pro Liter, besonders bevorzugt nicht mehr als 1 g Netzmittel pro Liter Badflüssigkeit.

[0016] Das Bad kann schon bei niedrigen Temperaturen von nur 35°C betrieben werden. Deshalb können niedrig schmelzende Wachsmodelle nach vorheriger Metallisierung, welche beispielsweise mittels eines Leitwachses erfolgen kann, direkt beschichtet werden. Die Badtemperatur kann aber auch wesentlich höher sein und beispielsweise bis zu 80°C betragen. Besonders hohe Abscheideraten sind mit Badtemperaturen von 65°C bis 75°C möglich.

[0017] Das Bad wird bevorzugt mit Stromdichten von 0,2 A/dm^2 bis 2,0 A/dm^2 betrieben, besonders bevorzugt mit Stromdichten von 0,7 A/dm^2 bis 1,3 A/dm^2.

[0018] Eine durch Verwendung eines erfindungsgemäßen Bades galvanisch abgeschiedene Goldkupferschicht kann beispielsweise 0,1 Gew.-% Tellur oder mehr enthalten. Bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Goldkupferschicht nicht mehr als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.-% Tellur. Das Verhältnis zwischen Gold und Kupfer kann in einer erfindungsgemäßen Goldkupferschicht durch Variation des Gold- und des Kupfergehalts eingestellt werden. Bevorzugt enthält eine erfindungsgemäße Goldkupferschicht mehr als 50 Gew.-% Gold, besonders bevorzugt mehr als 70 Gew.-% Für Goldkupferlegierungen gebräuchliche Legierungsbestandteile können in einer erfindungsgemäßen Schicht enthalten sein. Bevorzugt enthält die Schicht aber außer Gold, Kupfer und Tellur keine weiteren Legierungsbestandteile.

[0019] Nachstehend ist ein Beispiel für eine gut geeignete Badzusammensetzung angegeben:

Ein Liter Badflüssigkeit enthält in wässriger Lösung 3 g bis 8 g Gold als Kaliumgold-I-Cyanid, 30 g bis 35 g Kupfer als Kaliumkupfer-I-Cyanid, 16 g bis 24 g freies Kaliumcyanid, 10 g bis 30 g Kaliumsulfit, 20 g bis 50 g Kaliumcarbonat, 20 g bis 50 g Dikaliumphosphat, 0,2 g bis 0,4 g 3,5-Dinitrobenzoesäure, 35 mg bis 100 mg Tellur als Kaliumtellurit, 0,5 g bis 1 g Natrium-Lauryl-Metaphosphat, 10 mg bis 5 g Nitrophenol.

[0020] Mit diesem Bad können bei 70 °C Badtemperatur, einem pH-Wert von 10,5 und einer Stromdichte von 1,2 A/dm^2 duktile, glänzende Schichten mit einer Schichtdicke von bis zu einigen hundert Mikrometer abgeschieden werden. Die auf diese Weise erzeugte Schicht enthält 75 Gew.-% Gold, 24,5 Gew.-% Kupfer und 0,5 Gew.-% Tellur.

Patentansprüche

1. Elektrolytisches Bad zum Abscheiden einer Goldkupferlegierung, welches in einem Liter Badflüssigkeit wenigstens 1 Gramm Gold als Cyanidkomplex, wenigstens 4 Gramm Kupfer als Cyanidkomplex und wenigstens 0,001 Gramm Tellur in wässriger Lösung enthält, **dadurch gekennzeichnet, dass** es Glanzbildner in Form einer löslichen Mono-, Di- und/oder Trinitroverbindung enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Tellur die Oxidationszahl IV- oder VI hat.

3. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** einen pH-Wert von 9,0 bis 12,0, vorzugsweise 10,0 bis 11,0.

4. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gold als Kalium-, Natrium- und/oder Ammoniumgoldcyanidkomplex in dem Bad enthalten ist.

5. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es freies Kalium-, Natrium- und/oder Ammoniumcyanid in einer Menge von 8 Gramm bis 50 Gramm pro Liter, vorzugsweise 15 bis 25 Gramm pro Liter, enthält.

6. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es 0,1 bis 50 Gramm Sulfit.

7. Bad nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass**, es das Sulfit als Kaliumsulfit, Natriumsulfit und/oder Ammoniumsulfit enthält.

8. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens 0,005

Gramm Tellur enthält.

9. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die lösliche Mono-, Di- oder Trinitroverbindung eine Verbindung von Phenol oder Benzolsulfonsäure ist.

10. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens 0,01 g Glanzbildner pro Liter Badflüssigkeit enthält.

11. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es, wenigstens 0,1 g Glanzbildner pro Liter Badflüssigkeit enthält.

12. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** ein Netzmittel.

13. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **gekennzeichnet durch** ein Netzmittel in Form von Phosphat- oder Sulfatestern, Polyäthylenfettalkoholestern oder Natriumlaurylsulfat.

14. Bad nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** es wenigstens 0,05 g Netzmittel pro Liter Badflüssigkeit, besonders bevorzugt wenigstens 0,5 g pro Liter Badflüssigkeit enthält.

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 12 19 5269

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
Y	EP 0 384 679 A1 (ENGELHARD CORP [US]) 29. August 1990 (1990-08-29) * Ansprüche 1-11 *	1-14	INV. C25D3/58 C25D3/62
Y	DE 27 23 910 A1 (SYSTEME DE TRAITEMENTS DE SURF) 15. Dezember 1977 (1977-12-15) * Gemisch I; Seite 9 - Seite 12; Ansprüche 1,3,11; Beispiele 3,4 * * Seite 3, Absatz 3 *	1-14	
A	GB 2 053 276 A (ALIPRANDINI P) 4. Februar 1981 (1981-02-04) * Beispiel 2 *	6,7	
Y	US 6 126 807 A (ABYS JOSEPH ANTHONY [US] ET AL) 3. Oktober 2000 (2000-10-03) * Spalte 1, Zeile 20 - Spalte 1, Zeile 22 *	6,7	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

C25D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag	18. März 2013	Telias, Gabriela

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 : nichtschriftliche 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 anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 12 19 5269

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

18-03-2013

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0384679 A1	29-08-1990	AT 110124 T	15-09-1994
		DE 69011549 D1	22-09-1994
		EP 0384679 A1	29-08-1990
DE 2723910 A1	15-12-1977	CH 615464 A5	31-01-1980
		DE 2723910 A1	15-12-1977
		FR 2353656 A1	30-12-1977
GB 2053276 A	04-02-1981	CA 1159006 A1	20-12-1983
		CH 632533 A5	15-10-1982
		DE 3022370 A1	22-01-1981
		FR 2459299 A1	09-01-1981
		GB 2053276 A	04-02-1981
		IT 1129220 B	04-06-1986
		US 4309256 A	05-01-1982
US 6126807 A	03-10-2000	CA 2306319 A1	30-10-2000
		DE 60003363 D1	24-07-2003
		DE 60003363 T2	29-04-2004
		EP 1048618 A1	02-11-2000
		JP 2000319016 A	21-11-2000
		US 6126807 A	03-10-2000
		US 6423202 B1	23-07-2002

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- EP 0384679 B1 **[0001] [0002]**