



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

① Numéro de publication :

0 149 830
B1

⑫

FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :
05.04.89

⑤① Int. Cl.4 : **C 25 D 3/48**

②① Numéro de dépôt : **84115879.3**

②② Date de dépôt : **20.12.84**

⑤④ **Bain électrolytique pour le dépôt de couches minces d'or pur.**

③⑦ Priorité : **29.12.83 CH 6961/83**

④③ Date de publication de la demande :
31.07.85 Bulletin 85/31

④⑤ Mention de la délivrance du brevet :
05.04.89 Bulletin 89/14

⑧④ Etats contractants désignés :
CH DE FR GB IT LI

⑤⑥ Documents cités :
EP-A- 0 037 535
AT-A- 353 071
FR-A- 2 254 658
GB-A- 2 038 361
GB-A- 2 077 763
US-A- 4 168 214

⑦③ Titulaire : **H. E. Finishing SA**
Rue du Progrès 65 A
CH-2300 La Chaux-de-Fonds Canton de Neuchâtel
(CH)

⑦② Inventeur : **Emmenegger, Heinz**
Rue du Chapeau-Râblé 22
CH-2300 La Chaux-de-Fonds (CH)

⑦④ Mandataire : **Micheli, Michel-Pierre et al**
MICHELI & CIE 118, Rue du Rhône Case Postale 47
CH-1211 Genève 6 (CH)

EP 0 149 830 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention concerne un bain électrolytique pour le dépôt de couches minces (de l'ordre de 0,5 µ au moins) d'or pur sur des surfaces passives (par exemple acier inoxydable, Ti, Mo, alliages à base de Cr et de Ni).

Les bains utilisés pour la déposition galvanique de l'or sont en général préparés à partir de solutions d'auricyanure de potassium $\text{KAu}(\text{CN})_2$, auxquelles on ajoute différents sels, acides ou produits alcalins, selon les procédés, pour améliorer la conductibilité électrique du bain et les conditions de cristallisation du métal. L'auricyanure n'est toutefois stable que jusqu'à un pH d'environ 3 et, au-dessous de cette valeur, il se décompose en cyanure d'or AuCN jaune insoluble et un acide cyanhydrique HCN . Dans la pratique, il est parfois souhaitable de pouvoir déposer de l'or ou un alliage d'or en milieu très acide, donc en utilisant des solutions dont le pH est inférieur à 3. Pour y parvenir, il est nécessaire d'utiliser un sel d'or stable à un pH bas, ce qui est le cas pour l'auricyanure de potassium $\text{KAu}(\text{CN})_4$, dans lequel l'or est trivalent.

Ce complexe cyanuré d'or trivalent est déjà mentionné notamment dans le brevet US 4 168 214, qui décrit un bain contenant un cyanure de métal alcalin, un sel tel qu'un nitrate, et dont le pH est ajusté avec de l'acide chlorhydrique à 0,1-1,5.

L'emploi de bains à pH très bas est surtout indispensable pour effectuer la déposition d'une couche mince d'or pur adhérente sur des objets dont la surface est fortement passive, c'est-à-dire par exemple en acier inoxydable, en alliages contenant une forte proportion de chrome et de nickel, en titane, en molybdène, ou sur des surfaces ayant subi préalablement un chromage galvanique, un nickelage chimique ou un revêtement d'alliage molybdène-manganèse.

Toutefois, les compositions telles que celles divulguées dans les exemples du brevet US 4 168 214 sont en pratique inutilisables pour obtenir des bains électrolytiques ayant un pH inférieur à environ 0,4. De plus ces bains présentent l'inconvénient, notamment à l'égard de la protection de l'environnement, de contenir des cyanures alcalins.

Le but de cette invention consiste donc à fournir un bain électrolytique sur le dépôt de couches minces (de l'ordre de $< 0,5 \mu$) d'or pur (24cts) sur des surfaces passives, qui adhèrent parfaitement auxdites surfaces passives et pouvant servir de couche d'accrochage pour le dépôt subséquent de couches plus épaisses d'un alliage d'or, ce bain ayant un pH d'au plus 0,4.

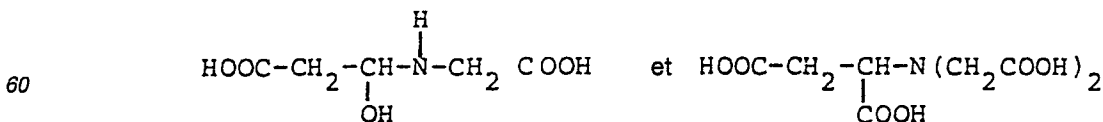
Le bain électrolytique selon l'invention, visant à atteindre le but précité, contient de 0,5 à 20 g/l d'or sous forme d'auricyanure d'un métal alcalin, dans lequel l'or est trivalent, et au moins un acide présent en concentration suffisante pour que le pH de ce bain soit au plus de 0,4, et est caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide sulfamique, l'acide pyrophosphorique, les acides monochloracétique, dichloroacétique et trichloroacétique, l'acide malique, et les acides 1-hydroxy-1,1-éthylidène-diphosphonique, hydroxy-méthyl-phosphonique et amino-tris(méthylène-phosphonique), et les mélanges de ceux-ci.

Plus précisément, ce bain peut contenir l'auricyanure sous forme d'auricyanure de potassium $\text{KAu}(\text{CN})_4$ ou d'auricyanure de sodium $\text{NaAu}(\text{CN})_4$, et son pH est de préférence compris entre 0,1 et 0,3. En outre, la concentration en acide étant relativement élevée, il ne s'avère pas nécessaire de procéder à l'adjonction de sels conducteurs, la solution étant suffisamment conductrice de l'électricité.

Ces acides peuvent être utilisés soit seuls, soit mélangés les uns avec les autres, en concentrations de 40 à 500 g/l, sauf pour l'acide sulfamique dont la solubilité dans l'eau est restreinte et qui peut être présent de 100 g/l à la saturation, qui est atteinte pour une concentration d'environ 150 g/l à la température ambiante.

Lors du traitement de pièces dans le bain décrit précédemment, certains métaux peuvent passer en solution et, comme impuretés, perturber le dépôt d'or pur. On peut y remédier en ajoutant dans le bain d'or très acide des complexants organiques, par exemple des sels de sodium, de potassium, d'ammonium ou d'amines des acides diéthylène-triamine-penta(méthylène-phosphonique), éthylène-diamine-tétra(méthylène-phosphonique) et éthylène-diamine-tétra-acétique (EDTA), qui sont de préférence utilisés en concentrations de 1 à 20 g/l.

Les exemples de complexants ci-dessus, de même que d'autres complexants tels que des acides amino-carboniques (voir par exemple DE 3 012 999), ne peuvent pas être utilisés en quantités importantes car ils risquent de précipiter. On a par contre trouvé que d'autres composés mentionnés ci-après peuvent être introduits dans le bain électrolytique selon l'invention, ayant donc un pH inférieur à 0,4, en tant qu'agents complexants et sans précipiter, en quantités au moins supérieures à 20 g/l. Ces composés sont les acides N-carboxyméthyl-aspartique et N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique ayant les formules suivantes :



EP 0 149 830 B1

ou les sels de ceux-ci, ainsi que le composé représenté par la formule suivante,



10 où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou les sels de celui-ci.

Les bains sont utilisés généralement à la température ambiante, avec des anodes en titane platiné ou en graphite. Pour certaines applications, en particulier pour le revêtement de surfaces particulièrement passives, il est possible d'élever la température de travail de ces bains jusqu'à 80 °C. Les produits chimiques qui entrent dans leur composition n'étant pas volatils, et présentant une parfaite stabilité à

15 cette température, il ne s'ensuit aucune perte ni aucun changement dans le comportement du bain lors de l'électrolyse.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention en donnant notamment plusieurs possibilités de compositions de bains utilisables pratiquement. Dans chacun de ceux-ci, la surface des objets traités dans le bain d'or a été préalablement décapé selon les procédés préparatoires habituels.

20

Exemple 1

	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	1 g/l
25	Acide sulfamique	125 g/l
	pH	0,4

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans le bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 3 A/dm² pendant 5 minutes. Le dépôt d'or pur obtenu est à la fois parfaitement

30 adhérent au substrat et brillant.

Exemple 2

	Bain utilisé:	
35	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide amino-tris (méthylène-phosphonique) (sol. à 50 %)	500 ml/l
	pH	0,2

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans ce bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 4 A/dm² pendant 4 minutes. Le dépôt obtenu est à la fois parfaitement adhérent et

40 brillant.

Exemple 3

45	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	40 ml/l
	pH	0,2

Une plaquette de laiton, recouverte d'une couche de nickel chimique (dépôt nickel-phosphore), a été traitée dans ce bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 3 A/dm² pendant 4 minutes. Le dépôt obtenu est à la fois parfaitement adhérent et brillant.

Exemple 4

55	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	1 g/l
	Acide sulfurique concentré	30 ml/l
	Acide hydroxy-1,1-éthylidène-diphosphonique (sol. à 60 %)	20 ml/l
60	pH	0,25

Une plaquette en acier inoxydable a été traitée dans ce bain, à température ambiante, avec une densité de courant de 4 A/dm² pendant 3 minutes. Le dépôt obtenu est à la fois parfaitement adhérent et

65 brillant.

EP 0 149 830 B1

Exemple 5

	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
5	Acide sulfurique concentré	30 ml/l

10 Ce bain a été intentionnellement pollué par 50 mg/l de fer. Le dépôt obtenu sur une plaquette d'acier inoxydable avec une densité de courant de 3 A/dm², durant 2 minutes, est alors sombre, brunâtre et terne. L'adjonction de 4 g/l d'EDTA permet d'obtenir, dans les mêmes conditions d'électrolyse, un dépôt d'or pur jaune et brillant.

Exemple 6

	Bain utilisé:	
15	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	70 ml/l
	Hydroxyéthyl-iminodiacétate de sodium	30 g/l
	pH	0,2

20 La plaquette en acier inoxydable traitée dans ce bain, à une densité de courant de 5 A/dm² pendant 5 minutes, présentait une couche d'or adhérente et brillante de 0,2 à 0,3 μ.

25 Aucun précipité n'a été constaté, alors qu'un bain identique, mais contenant la même quantité d'EDTA, au lieu du complexant mentionné ci-dessus, devient rapidement trouble par suite de la formation d'un précipité.

Exemple 7

	Bain utilisé:	
	Or, sous forme d'auricyanure de potassium	2 g/l
	Acide sulfurique concentré	65 ml/l
30	Sel disodique de l'acide N-carboxyméthyl-aspartique	30 g/l
	pH	0,3

35 L'utilisation de ce bain a conduit à des résultats similaires à ceux obtenus avec le bain de l'exemple 6.

Revendications

40 1. Bain électrolytique pour le dépôt de couches minces d'or pur sur des surfaces passives, contenant de 0,5 à 20 g/l d'or sous forme d'auricyanure d'un métal alcalin, dans lequel l'or est trivalent, et au moins un acide présent en concentration suffisante pour que le pH de ce bain soit au plus de 0,4, caractérisé en ce que l'acide est choisi parmi le groupe comprenant l'acide sulfurique, l'acide sulfamique, l'acide pyrophosphorique, les acides monochloracétique, dichloroacétique et trichloroacétique, l'acide malique, et les acides 1-hydroxy-1,1-éthylidène-diphosphonique, hydroxy-méthyl-phosphonique et amino-

45 2. Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce que son pH est compris entre 0,1 et 0,3.

3. Bain selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que l'acide est présent en une quantité comprise entre 40 et 500 g/l.

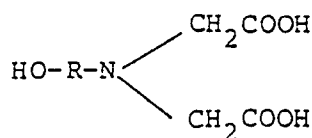
4. Bain selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il contient en outre au moins un agent complexant organique.

50 5. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est choisi parmi les sels alcalins des acides diéthylène-triamine-penta-(méthylène-phosphonique), éthylène-diamine-tétra-(méthylène-phosphonique), hexaméthylène-diamine-tétra-(méthylène-phosphonique) et éthylène-diamine-tétraacétique, et les mélanges de ceux-ci.

55 6. Bain selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est présent en une quantité comprise entre 1 et 20 g/l.

7. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est l'acide N-carboxyméthyl-aspartique ou l'acide N,N-bis(carboxyméthyl) aspartique, ou un sel de ceux-ci.

60 8. Bain selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est un composé ayant la formule suivante :



65

où R est un groupe alkyle ou alkylène ayant de 1 à 5 atomes de C, ou un sel de celui-ci.

9. Bain selon la revendication 7 ou la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent complexant organique est présent en une quantité supérieure à 20 g/l.

5

Claims

1. Electrolytic bath for the deposit of thin layers of pure gold on passive surfaces, containing from 0.5 to 20 g/l of gold under the form of a gold cyanide of alkali metal, in which gold is trivalent, and at least an acid which is present in a sufficient concentration so as the pH of this bath is at most of 0.4, characterized in that the acid is selected from the group comprising the sulfuric acid, the sulfamic acid, the pyrophosphoric acid, the mono-, di- and tri-chloroacetic acids, the malic acid, and the 1-hydroxy-1,1-ethylidene-diphosphonic, hydroxy-methylphosphonic and amino-tris(methylene-phosphonic) acids, and the mixtures thereof.

2. Bath according to claim 1, characterized in that its pH is comprised between 0.1 and 0.3.

3. Bath according to claim 1 or to claim 2, characterized in that the acid is present in an amount comprised between 40 and 500 g/l.

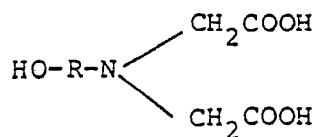
4. Bath according to one of claims 1 to 3, characterized in that it further contains at least an organic complexing agent.

5. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is selected from the alkali salts of the diethylene-triamine-penta(methylene-phosphonic), ethylene-diaminetetra(methylene-phosphonic), hexamethylene-diamine-tetra(methylene-phosphonic) and ethylene-diamine-tetra-acetic acids, and the mixtures thereof.

6. Bath according to claim 5, characterized in that the organic complexing agent is present in an amount comprised between 1 and 20 g/l.

7. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is the N-carboxymethyl-aspartic acid or the N,N-bis(carboxymethyl) aspartic acid, or a salt thereof.

8. Bath according to claim 4, characterized in that the organic complexing agent is a compound having the following formula :



35

where R is an alkyl or alkylene group having from 1 to 5 carbon atoms, or a salt thereof.

9. Bath according to claim 7 or to claim 8, characterized in that the organic complexing agent is present in an amount higher than 20 g/l.

40

Patentansprüche

1. Elektrolytbad zur Aufbringung von dünnen Schichten von reinem Gold auf passive Oberflächen, das es von 0,5 bis 20 g/l Gold in Form eines Alkalimetallcyanoaurats, in dem das Gold dreiwertig ist, und mindestens eine Säure in einer ausreichenden Menge zur Einstellung des pH-Wertes des Bads auf höchstens 0,4, enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure unter Schwefelsäure, Sulfamidsäure, Pyrophosphorsäure, Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure, Apfelsäure, 1-Hydroxy-1, 1-ethylidendiphosphonsäure, Hydroxy-methylphosphonsäure und Aminotris(methylenphosphonsäure) sowie ihren Gemischen ausgewählt wird.

2. Bad nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen pH-Wert von 0,1 bis 0,3.

3. Bad nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure in einer Menge von 40 bis 500 g/l vorhanden ist.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich mindestens einen organischen Komplexbildner enthält.

5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner unter den Alkalimetallsalzen von Diethylentriamin-penta(methylenphosphonsäure), Ethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure), Hexamethylen-diamin-tetra(methylenphosphonsäure) und Ethylen-diamin-tetra(essigsäure) sowie ihren Gemischen ausgewählt wird.

6. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner in einer Menge von 1 bis 20 g/l vorhanden ist.

7. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner N-Carboxymethyl-asparaginsäure oder N,N-Bis(carboxymethyl) asparaginsäure oder eines ihrer Salze ist.

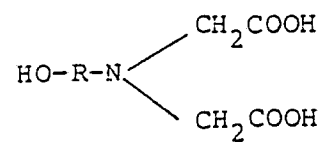
8. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner eine

65

EP 0 149 830 B1

Verbindung der folgenden Formel :

5



10

in der R Alkyl oder Alkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, oder eines ihrer Salze, ist.
9. Bad nach Anspruch 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass der organische Komplexbildner in einer Menge über 20 g/l vorhanden ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65