



(12) Wirtschaftspatent

Teilweise bestätigt gemäß § 18 Absatz 1
Patentgesetz

(19) **DD** (11) **240 915 B1**

4(51) **C 23 C 18/44**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 23 C / 258 455 3

(22) 22.12.83

(45) 25.05.88

(44) 19.11.86

(71) siehe (72)

(72) Richter, Falk, Dr. rer. nat., Dreiwerdener Weg 6, Mittweida, 9250; Gesemann, Renate, Prof. Dr. sc. techn.;
Gierth, Lothar, Doz. Dr. rer. nat.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr. habil., DD

(54) **Cyanidfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Hartgoldschichten**

Patentanspruch:

1. Cyanidfreies Bad zur stromlosen Abscheidung von Hartgoldschichten, in dem das Goldsalz als Alkalisulfitoaurat vorliegt, als Reduktionsmittel Formaldehyd, Hydrazinderivate, als Stabilisatoren Natriumsulfit, Ethylendiamin, Ethanolamin, N-Methyl-Benzthiazoliumjodid sowie Ethylendiamintetraessigsäure (Na-Salz) verwendet werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß als härtesteigender Zusatz eine Thalliumverbindung in einer Konzentration von 1 bis 500 mg pro Liter verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die technische Anwendung der Erfindung kann in allen Bereichen erfolgen, in denen die Vorteile der stromlosen Abscheidung genutzt werden sollen und gleichzeitig eine größere Härte und Verschleißfestigkeit der Goldschichten gefordert wird. Besondere Eignung ergibt sich für die Herstellung von Funktionsschichten in der Elektrotechnik/Elektronik, die auf Abrieb und Verschleiß beansprucht werden, z. B. Steckkontakte, Kommutatoroberflächen. Besonders geeignet ist das vorliegende Bad für Innenmetallisierungen, wo galvanische Hartgoldbäder versagen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die bekannten Lösungen zum Abscheiden von härteren Goldschichten aus stromlosen Metallisierungsbädern beschränken sich ausschließlich auf cyanidhaltige Elektrolyte. Die Härtesteigerung wird durch den Miteinbau von Nickel bzw. Kobalt oder entsprechende Verbindungen, die dem Bad zugesetzt werden oder während der Abscheidung intermediär entstehen, realisiert. Dadurch werden die elektrischen Eigenschaften der Goldschicht negativ beeinflusst.

Ein weiterer Nachteil dieser Zusätze besteht darin, daß die schon geringe Stabilität stromloser Goldbäder durch Zusatz unedler Metallverbindungen noch weiter verringert wird. Nach Untersuchungen von Y. OKINAKA u. M. (J. Electrochem. Soc. 1974, 121 (1), 56–62) führen bereits Konzentrationen von 10^{-3} Mol/l Ni^{2+} -Ionen und Co^{2+} -Ionen zur Unbrauchbarkeit der Lösung.

Stromlose Goldlösungen auf der Basis cyanidischer Goldsalze, in denen als Reduktionsmittel Natriumhypophosphit oder Formaldehyd verwendet werden, arbeiten nicht chemisch-reduktiv und können nur auf unedlen Substratunterlagen mit begrenzter Schichtdicke abgeschieden werden (DAS 1 268 417; Jap. Pat. 43–25 881; DDR 30 201; DAS 2 213 039).

Verschiedene stromlose Goldelektrolyte, die Nickel- bzw. Kobaltsalze enthalten, lassen bereits aus ihrer Zusammensetzung erkennen, daß sie kein Reduktionsmittel enthalten und deshalb nur auf Zementationsbasis arbeiten (DOS 2 239 676; Jap. 77, 53, 732; USA 3 506 462). Außerdem konnte Y. OKINAKA (Gold Plating Technology, Electrochemical Publikations) für das Patent USA 3 506 462 nachweisen, daß trotz einer großen Konzentration von Kobaltchlorid in der Lösung sich kein Kobalt in der abgeschiedenen Schicht befindet. Die Nachteile, die sich aus der Toxizität der cyanidischen Bäder ergeben, werden in cyanidfreien Elektrolyten ausgeschlossen (DDR 150 762; DOS 2 750 932; USA 4 091 128; SU 397 562). Es ist allerdings bekannt, daß sich aus diesen Bädern nur Reingoldschichten abscheiden lassen. Die Zugabe von Nickel- und Kobaltverbindungen führt in diesen Fällen zu keiner Härtesteigerung, da für ihren Einbaumechanismus cyanidische Zwischenprodukte vorausgesetzt werden.

P. Prost-Tournier (DOS 294 615) untersuchte Zusätze von Metallverbindungen der Gruppe III, IV und V des PSE in stark alkalischen cyanidischen Goldlösungen mit dem Ziel, die Abscheidungsrate zu steigern und die Badausarbeitung zu verbessern.

Ziel der Erfindung

Der nützliche Effekt der Erfindung liegt darin, die Abscheidung härterer verschleißfester Goldschichten aus stabilen cyanidfreien Elektrolyten zu ermöglichen und damit die Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung cyanidhaltiger Lösungen ergeben, zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

In der vorliegenden Erfindung soll ein Metallisierungsbad beschrieben werden, das die hauptsächlichen Nachteile der bisher bekannten Lösungen nicht aufweist.

Von den bekannten cyanidfreien stromlosen Goldlösungen lassen sich besonders die sulfidischen Lösungen gut handhaben (DDR 150 762). Bei der Untersuchung des Einflusses von Metallkationen auf die Abscheidungsbedingungen und Schichteigenschaften stromloser sulfidischer Goldschichten zeigte sich, daß besonders Thalliumverbindungen eine bedeutende Zunahme der Härte und Verschleißfestigkeit ergeben, wobei sich die elektrischen Eigenschaften nicht signifikant ändern und die Stabilität des Vergoldungsbades nicht negativ beeinträchtigt wird.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung wird anhand von drei Ausführungsbeispielen weiter erläutert:

1. Beispiel	Au (als $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$)	5 g/l
	HCHO	0,5 g/l
	Ethylendiamin	1,3 g/l
	EDTA-di-Na-Salz	0,7 g/l
	Natriumcitrat	23 g/l
	Ammoniumchlorid	47 g/l
	TI (als TI NO_3)	1 mg/l
	Temperatur	70 °C
	Härte: $\text{HV}_{0,001}$	215
	Bürstenübergangsspannung	4,3 mV
2. Beispiel	Au (als $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$)	2,0 g/l
	HCHO	0,3 g/l
	Na_2SO_3	22,0 g/l
	Ethylendiansin	4,3 g/l
	EDTA-di-Na-Salz	0,9 g/l
	TI (als TINO_3)	25 mg/l
	$\text{pH}(\text{NaOH})$	9,0
	Temperatur	92 °C
	Härte: $\text{HV}_{0,001}$	200
	Bürstenübergangsspannung	4,3 mV
3. Beispiel	Au (als $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$)	2,5 g/l
	Na_2SO_3	50,0 g/l
	Triäthanolamin	15,0 g/l
	TI (als TINO_3)	0,5 g/l
	HCHO	10,5 g/l
	Hydrazinsulfat	0,7 g/l
	N-Methyl-Benzthiazoliumjodid	0,5 g/l
	$\text{pH}(\text{NaOH})$	9,0
	Temperatur	92 °C
	Härte: $\text{HV}_{0,001}$	225
	Bürstenübergangsspannung	4,3 mV