



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT  
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>: C 25 D 3/56

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

629 259

⑳ Gesuchsnummer: 4588/77

㉔ Anmeldungsdatum: 13.04.1977

㉓ Priorität(en): 13.04.1976 US 676439

㉒ Patent erteilt: 15.04.1982

㉑ Patentschrift  
veröffentlicht: 15.04.1982

㉑ Inhaber:  
Oxy Metal Industries Corporation, Warren/MI  
(US)

㉑ Erfinder:  
John Martin Deuber, Nutley/NJ (US)  
Peter Stevens, Parsippany/NJ (US)

㉑ Vertreter:  
Bovard & Cie., Bern

㉑ Wässriges Elektroplattierungsbad für die Ablagerung von Silber/Gold-Legierungen.

㉑ Wässriges Elektroplattierungsbad und Verfahren zur  
Erzielung glänzenderer Ablagerungen von Silber/Gold-  
Legierungen. Das Bad enthält als zusätzliche Komponen-  
ten ein Polyalkylenimin und ein Alkylen-polyamin.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Wässriges, Gold und Silber in elektroplattierbarer Form enthaltendes Elektroplattierungsbad für die Ablagerung von Gold/Silber-Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass es als zusätzliche Komponenten ein Polyalkylenimin und ein Alkylen-polyamin, beide in mindestens einer zur Erzielung einer glänzenden Ablagerung der Legierung genügenden Konzentration enthält.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylen-polyamin aus der Gruppe von Äthylendiamin, Diäthylen-triamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylpentamin, Pentaäthylhexamin, den Propylen-Homologen davon und den Hydroxyderivaten von allen den vorstehend genannten Verbindungen ausgewählt ist.

3. Bad nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass es das Alkylen-polyamin in einer Konzentration von mindestens 0,001 g/l enthält.

4. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyalkylenimin Polyäthylimin ist.

5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es das Polyäthylimin in einer Konzentration von mindestens 0,001 g/l enthält.

6. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Molekulargewicht des Polyalkylenimins 600–100 000 beträgt, und das Molekulargewicht des Alkylen-polyamins 500 nicht übersteigt.

7. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es mindestens ein weiteres metallisches Legierungselement in elektroplattierbarer Form enthält.

8. Bad nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zusätzliche Legierungselement ein Metall der Gruppe VIIb des Periodensystems der chemischen Elemente ist.

9. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein elektrisch leitendes Salz enthält.

10. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich einen Chelatbildner enthält.

11. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich ein Netzmittel enthält.

12. Verwendung des Bades nach Anspruch 1 in einem Elektroplattierungsverfahren durch Elektrolyse des Bades unter Einsatz einer elektrisch leitfähigen Oberfläche als Kathode.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Ablagerung von Silber/Gold-Legierungen mit verbessertem Glanz aus stabilen Elektroplattierungsbädern.

Als Zusatz zu Elektroplattierungsbädern für die Ablagerung von Gold und Goldlegierungen wurden bisher Aminverbindungen verwendet. In der US-PS 2 660 554 wird der Zusatz von substituierten Ammoniakverbindungen, wie Äthylendiamin, Diäthylen-triamin und Tetraäthylpentamin zu Elektroplattierungsbädern mit alkalischem pH-Wert für die Ablagerung von Gold und Goldlegierungen vorgeschlagen, und in der US-PS 2 697 135 erfolgt der gleiche Vorschlag für die Verwendung in Bädern mit saurem pH-Wert. Als nötige Anwendungskonzentration derartiger Amine zur Erzielung der erwünschten Glanzwirkung werden 5 g/l und mehr angeführt.

Der Ersatz der vorstehend genannten Alkylen-polyamine durch Polyalkylenimine wird in der US-PS 3 864 222 vorgeschlagen, wobei angeführt wird, dass durch den Zusatz von Polyalkylenimin eine verbesserte Qualität der Ablagerung erzielbar ist, ohne den normalerweise in Elektroplattierungsbädern, die Alkylen-polyamine bzw. substituierte Ammoniakverbindungen enthalten, auftretenden Stabilitätsverlust.

Es wurde nun gefunden, dass stabile wässrige Elektroplattierungsbäder für die Ablagerung von Silber/Gold-Legierungen erhältlich sind durch Zusatz sowohl eines Polyalkylenimins wie auch eines Alkylen-polyamins zum Bad. Bei Vorhandensein von diesen beiden Komponenten ist das Bad stabil, und es werden selbst bei niedriger Konzentration dieser beiden Komponenten glänzende Ablagerungen erhalten. Niedrige Anwendungskonzentrationen sind daher erwünscht, da dadurch Ausschleppungsverluste auf ein Minimum herabgesetzt werden und das Verfahren dadurch wirtschaftlicher wird. Auch erhöhen höhere Anwendungskonzentrationen dieser Komponenten die Spannungen in der Ablagerung und führen zu einem Aufbau von unerwünschten organischen Nebenprodukten im Bad, was wiederum zu organischen Einschlüssen in der Ablagerung und dadurch zur Verschlechterung von deren Eigenschaften führt.

Die Gold- und die Silberkomponente können im erfindungsgemässen Bad in jeder beliebigen elektroplattierbaren Form vorliegen, das Gold vorzugsweise als Goldcyanidkomplex und das Silber ebenfalls als Cyanidkomplex, obwohl sie auch in Form von anderen Salzen eingesetzt und durch separaten Zusatz einer löslichen Cyanidverbindung in das Cyanid umgesetzt werden können. Vorzugsweise enthält das Bad das Gold in einer Konzentration von 1–30 g/l und das Silber in einer Konzentration von 0,1–20 g/l, berechnet als Metall.

Das Polyalkylenimin ist erhältlich durch Polymerisation eines Alkylenimins, wie in der US-PS 3 864 222 und in Veröffentlichungen der Dow Chemical Company beschrieben. Derartige Verbindungen sind im Handel erhältlich, beispielsweise als Polyäthylimine, die von der Dow Chemical Company unter der Handelsmarke «PEI» bekannt sind. Die Molekulargewichte derartiger Verbindungen variieren von 300 bis zu 100 000 und darüber. Vorzugsweise beträgt das Molekulargewicht der im erfindungsgemässen Bad verwendeten Polyalkylenimine weniger als 10 000, insbesondere weniger als 1000. Die Anwendungskonzentration des Polyalkylenimins kann im erfindungsgemässen Bad sehr niedrig sein, und ein Bereich von 1–10 mg/l hat sich als nützlich erwiesen, obwohl auch höhere Anwendungskonzentrationen zum Einsatz gelangen können. Durch eine Anwendungskonzentration von weniger als 1 g/l werden nachteilige Einflüsse auf die Stabilität des Bades und organische Einschlüsse auf ein Minimum herabgesetzt.

Als Alkylen-polyamin kann jede beliebige Verbindung der Formel  $\text{NH}_2(\text{RHN})_n\text{H}$ , worin R Äthylen, Propylen oder ein Hydroxyderivat davon und n eine ganze Zahl von 1–6 bedeuten, verwendet werden. Geeignete derartige Verbindungen sind beispielsweise Äthylendiamin, Diäthylentetramin, Triäthylentetramin und Tetraäthylpentamin. Die Anwendungskonzentration kann weit unter der bisher üblichen liegen, wobei Konzentrationen von weniger als 5 g/l, beispielsweise von 50 mg/l, bevorzugt werden, obwohl auch höhere Anwendungskonzentrationen zum Einsatz gelangen können. Bevorzugt wird die niedrigste zur Erzielung des angestrebten Glanzes wirksame Anwendungskonzentration, da höhere Konzentrationen zu den vorstehend erläuterten Schwierigkeiten beitragen.

Das erfindungsgemässe Bad kann weitere zusätzliche Komponenten enthalten, beispielsweise zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit, zur Einstellung des pH-Wertes, zur Verbesserung der Netzfähigkeit und/oder zur Komplexierung von Badkomponenten oder Verunreinigungen. Derartige fakultative Zusatzmittel sind beispielsweise die nicht reagierenden, anorganischen, elektrischen leitenden Salze, wie Kalium-pyrophosphat; den pH-Wert regulierende, nicht störende organische oder anorganische Säuren oder Basen, wie Alkalimetallhydroxide und Phosphorsäure; Netzmittel, wie partiell veresterte Formen von

Phosphorsäure; Komplexierungsmittel, wie Alkalimetallcyanide; Chelatbildner auf Basis von Phosphon- und Carbonsäuren. Die Eigenschaften der Ablagerung können weiterhin durch Zusatz von tertiären Legierungskomponenten modifiziert werden, wobei Metalle der Gruppe VIIIb des Periodensystems der chemischen Elemente und insbesondere Nickel und Cobalt besonders nützliche tertiäre Komponenten sind, obwohl auch Indium und Kupfer Vorteile bringen können.

Der pH-Wert des erfindungsgemässen Elektroplattierungsbad wird in Abhängigkeit der im Bad vorhandenen Form des Silbers und Goldes eingestellt. Bei Verwendung der bevorzugten Cyanidkomponenten wird das Bad auf einen alkalischen pH-Wert, vorzugsweise im Bereich von 9–11, eingestellt. Eine zweckmässige Anwendungstemperatur des Bades liegt im Bereich von 13–43°C, vorzugsweise 18–24°C. Die Stromdichte für die Elektroplattierung mit dem erfindungsgemässen Bad kann im Bereich von 0,1–2,7 A/dm<sup>2</sup>, vorzugsweise 0,3–0,8 A/dm<sup>2</sup>, liegen.

#### Vergleichsversuch a

Ein wässriges Bad wurde hergestellt, das die nachstehend angeführten Komponenten in den angegebenen Konzentrationen enthielt:

Komponente	Konzentration, g/l
Kalium-goldcyanid	8, berechnet als Gold
Kalium-silbercyanid	2, berechnet als Silber
Kalium-pyrophosphat	46

Komponente	Konzentration, g/l
Kalium-cobaltcyanid	0,6, berechnet als Cobalt
Diäthylentriamin	0,5

Mit diesem Bad, dessen pH-Wert 9,5 betrug, wurden Prüfbleche aus Messing bei 21°C mit einer Stromdichte von 0,5 A/dm<sup>2</sup> elektroplattiert. Die erhaltene Ablagerung war weiss und wolkig.

#### Vergleichsversuch b

Vergleichsversuch a wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass das Elektroplattierungsbad anstelle des Diäthylentriamins 5 mg/l eines Polyäthylenamins mit einem Molekulargewicht von ungefähr 600 der Handelsmarke «PEI 6» der Dow Chemical Company enthielt. Die erhaltene Ablagerung war wiederum wolkig mit Ausnahme der Stellen sehr hoher Stromdichte an den Kanten der Prüfbleche.

#### Beispiel

Der Vergleichsversuch a wurde mit der Ausnahme wiederholt, dass dem Bad als zusätzliche Komponente 5 mg/l «PEI 6» gemäss Vergleichsversuch b zugesetzt wurden. Das beide Komponenten, nämlich das Polyäthylenimin und das Alkylen-polyamin enthaltende Bad ergab voll glänzende Ablagerungen.

Ähnliche Resultate wurden erzielt, wenn als elektroplattierbare Badkomponenten anstelle von Cobalt Nickel oder nur Gold und Silber eingesetzt wurde bzw. wurden