



PATENT SCHRIFT 150 762

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 762 (44) 16.09.81 Int. Cl.³ 3(51) C 23 C 3/02
(21) WP C 23 C / 220 508 (22) 17.04.80

(71) siehe (72)

(72) Richter, Falk, Dipl.-Chem.; Gesemann, Renate,
Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Gierth, Lothar,
Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr.habil.
Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) Dipl.-Ing. Werner Böhme, Ingenieurhochschule Mittweida,
Forschung, Neuererwesen, Schutzrecht, 9250 Mittweida

(54) Cyanidfreies Bad für die stromlose Goldabscheidung

(57) Die technische Anwendung kann in allen Bereichen erfolgen, wo die Abscheidung von Goldschichten zum Zwecke der Verbesserung des Korrosions- und Oxydationsschutzes und der elektrischen Schichteigenschaften erforderlich erscheint. Der nützliche Effekt der Erfindung liegt darin, die stromlose Goldabscheidung aus einem stabilen cyanidfreien Bad unter Verwendung handelsüblicher Reduktionsmittel durchzuführen, und so die Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung cyanidhaltiger Lösungen ergeben, zu beseitigen. Erfindungsgemäß werden zur Lösung dieses Problems als Goldsalze Alkalisulfitoaurate der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ eingesetzt. Als Reduktionsmittel finden Natriumhypophosphit, Formaldehyd und Hydrazin Verwendung. Zur Stabilisierung der Lösung werden Natriumsulfit, eine Di- bzw. Triaminoalkyl-, Di- bzw. Triaminoaryl- und/oder Di- bzw. Triaminoaralkylverbindung, Kaliumbromid und ein Chelatbildner eingesetzt. Die Abscheidungs-geschwindigkeit beträgt je nach Badzusammensetzung bei 353 bis 371 K in einer Stunde 0,5 bis 1,7 mg cm^{-2} .





PATENTSCHRIFT 150 762

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 150 762 (44) 16.09.81 Int. Cl.³ 3(51) C 23 C 3/02
(21) WP C 23 C / 220 508 (22) 17.04.80

Zur PS Nr. 150.762

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges. z. Pat.Ges.)

-
- (71) siehe (72)
(72) Richter, Falk, Dipl.-Chem.; Gesemann, Renate,
Prof. Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Gierth, Lothar,
Dr.rer.nat. Dipl.-Chem.; Hoyer, Eberhard, Prof. Dr.habil.
Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) Dipl.-Ing. Werner Böhme, Ingenieurhochschule Mittweida,
Forschung, Neuererwesen, Schutzrecht, 9250 Mittweida
-

(54) Cyanidfreies Bad für die stromlose Goldabscheidung

(57) Die technische Anwendung kann in allen Bereichen erfolgen, wo die Abscheidung von Goldschichten zum Zwecke der Verbesserung des Korrosions- und Oxydationsschutzes und der elektrischen Schichteigenschaften erforderlich erscheint. Der nützliche Effekt der Erfindung liegt darin, die stromlose Goldabscheidung aus einem stabilen cyanidfreien Bad unter Verwendung handelsüblicher Reduktionsmittel durchzuführen, und so die Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung cyanidhaltiger Lösungen ergeben, zu beseitigen. Erfindungsgemäß werden zur Lösung dieses Problems als Goldsalze Alkalisulfitoaurate der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ eingesetzt. Als Reduktionsmittel finden Natriumhypophosphit, Formaldehyd und Hydrazin Verwendung. Zur Stabilisierung der Lösung werden Natriumsulfit, eine Di- bzw. Triaminoalkyl-, Di- bzw. Triaminoaryl- und/oder Di- bzw. Triaminoaralkylverbindung, Kaliumbromid und ein Chelatbildner eingesetzt. Die Abscheidungs-geschwindigkeit beträgt je nach Badzusammensetzung bei 353 bis 371 K in einer Stunde 0,5 bis 1,7 mg cm⁻².

220508 -1-

Titel der Erfindung

Cyanidfreies Bad für die stromlose Goldabscheidung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die technische Anwendung kann in allen Bereichen erfolgen, wo die Abscheidung von Goldschichten zum Zwecke der Verbesserung des Korrosions- und Oxydationsschutzes und der elektrischen Schichteigenschaften erforderlich erscheint. Ein besonderes Einsatzgebiet stellt die Elektronik dar, wo die Aufbringung galvanischer Goldschichten oft schwierig oder unmöglich ist, wenn die zu überziehenden Bereiche Einzelbereiche oder isolierte Bereiche darstellen.

Die Anwendung der stromlosen Goldabscheidung zeichnet sich gegenüber vergleichbarer schichterzeugender Verfahren wie Bedampfen, Sputtern oder ähnliches durch geringeren Materialeinsatz und höhere Haftfestigkeit der Goldschicht aus.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Die Verwendung stromloser Metallisierungsbäder für die Abscheidung von Gold auf verschiedenen Substraten ist allgemein bekannt.

Die Abscheidung erfolgt üblicherweise aus einer Lösung, die ein Goldsalz, ein Reduktionsmittel und verschiedene Zusätze wie Komplexbildner, Puffersubstanzen und Stabilisatoren enthält. Die bekannten technischen Lösungen lassen sich in

17 APR 1980 * 854410

cyanidhaltige und cyanidfreie Metallisierungslösungen unterteilen.

Die Stabilität der cyanidhaltigen Bäder wird gewährleistet, indem man als Goldsalz ein Alkaligoldcyanid in ein- oder dreiwertiger Form einsetzt (z.B. DOS 1 771 258; DOS 414 471; SU 549 501) und/oder Alkalicyanid als Komplexbildner verwendet (z.B. DDR 30 201; DAS 2 057 757; DOS 2 213 039).

In der DOS 2 211 439 kommt mit Natriumcyanborhydrid ein cyanidhaltiges Reduktionsmittel zum Einsatz.

Derartige cyanidhaltige Bäder arbeiten stabil und haben einen breiten Anwendungsbereich gefunden.

Mit der Verwendung cyanidhaltiger Metallisierungslösungen ergeben sich jedoch Schwierigkeiten, die aus der Toxizität des Komplexbildners resultieren. Neben den besonderen Vorsichtsmaßnahmen beim Umgang mit cyanidhaltigen Lösungen sind vor allem die Aufwendungen für die Entgiftung der verwendeten Geräte und der Abwässer beträchtlich.

Chemische Metallisierungslösungen, die keine cyanidhaltigen Zusätze besitzen, weisen diese Nachteile nicht auf.

In verschiedenen Patenten (z.B. US 3,515,571; US 4,091,128; US 4,091,172) werden cyanidfreie Metallisierungslösungen beschrieben, bei denen auf Grund ihrer Instabilität die goldsalzhaltige Lösung und die Lösung, die das Reduktionsmittel enthält, getrennt aufbewahrt werden. Während der Metallisierung erfolgt das gleichzeitige Aufsprühen der Lösungen auf den zu metallisierenden Gegenstand. Für dieses Sprühverfahren ist jedoch eine besondere Vorrichtung erforderlich.

Das DDR-Patent 82 616 beschreibt ein Verfahren zur Abscheidung metallischer Überzüge auf Silizium, unter anderem unter Verwendung eines cyanidfreien stromlosen Goldbades. Dieses Bad zeigt ebenfalls eine auffallende Instabilität, die nur eine kurze Vergoldungsdauer (ca. 5 Minuten) und damit eine sehr geringe Schichtdicke zuläßt.

Ein weiteres Beispiel für ein cyanidfreies Bad zur stromlosen Goldabscheidung ist in der DOS 2 750 932 angeführt. Nach Angabe der Erfinder arbeitet das Bad stabil mit guter Abscheidungsgeschwindigkeit. Bei dem eingesetzten Reduktionsmittel handelt es sich um ein wasserlösliches tertiäres Amin-Boran der Formel $RO(C_aH_{2a}O)_x C_bH_{2b}NR'R'' BH_3$.

Die Herstellung dieses, für die stromlose Metallisierung bisher unbekannten Reduktionsmittels ist in der Patentanmeldung 2 750 922.4-42 beschrieben und erweist sich als aufwendig und unökonomisch im Vergleich zu den handelsüblichen Reduktionsmitteln.

Weiterhin sind SU-Patente bekannt, die eine Vergoldung nur im Autoklaven bei 393 - 443 K erlauben (SU 397 562) oder das verwendete Reduktionsmittel nicht erkennen lassen, so daß es sich dabei wahrscheinlich nur um eine Tauchabscheidung handelt, die nur eine geringe Schichtdicke zuläßt (SU 396 436).

Ziel der Erfindung

Der nützliche Effekt der Erfindung liegt darin, die stromlose Abscheidung von Goldschichten aus stabilen, cyanidfreien Elektrolyten unter Verwendung handelsüblicher Reduktionsmittel zu ermöglichen und damit die Schwierigkeiten, die sich aus der Verwendung cyanidhaltiger Lösungen ergeben, unter Gewährleistung der Stabilität zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die aufwendigen Arbeitsschritte zur Entgiftung der verwendeten Geräte und der Abwässer bei cyanidhaltigen Lösungen zur stromlosen Goldabscheidung ergeben sich aus der Toxizität der Cyanide und ihrer Verbindungen.

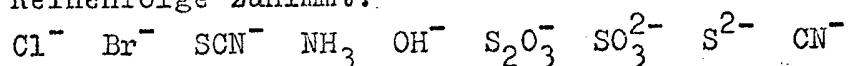
Im Falle der Verwendung cyanidfreier Metallisierungslösungen sind durch die Instabilität der Lösungen entweder besondere Vorrichtungen zum Aufsprühen der getrennten Komponenten erforderlich oder es lassen sich nur sehr kurze Metallisierungszeiten und damit nur dünne Schichten erreichen.

Für das stabil arbeitende cyanidfreie Goldbad, das in der DOS 2 750 932 beschrieben wird, ist die aufwendige Herstellung eines besonderen Reduktionsmittels erforderlich.

In der vorliegenden Erfindung soll deshalb eine Lösung beschrieben werden, die die hauptsächlichen Nachteile der bisher bekannten Lösungen nicht aufweist.

Die Stabilität der cyanidhaltigen Lösungen zur stromlosen Abscheidung von Gold liegt in der starken Komplexbildung der Cyanide und damit in der sehr geringen Konzentration an freien Goldionen begründet.

Untersuchungen von B.I. Pescevicikij (Serija Chimiceskich Nauk, 1976, 2(4), 24-45) über Goldverbindungen in wäßrigen Lösungen zeigen, daß die Stabilität von Goldkomplexen in folgender Reihenfolge zunimmt:



Neben den Goldcyanidverbindungen sind vor allem die Goldsulfidkomplexe recht gut zu handhaben, ohne deren Toxizität aufzuweisen.

Aus diesem Grunde wurde für die stromlose Abscheidung von Gold die Eignung von Alkalisulfidauraten erprobt. Es ist dabei erforderlich, der Lösung einen Überschuß des entsprechenden Alkalisulfids zuzusetzen.

Zur Stabilisierung der Vergoldungslösung wurde eine Di- bzw. Triaminoalkyl-, Di- bzw. Triaminoaryl- und/oder Di- bzw. Triaminoaralkylverbindung eingesetzt. Diese Stabilisatoren gestatten die Anwendung der Metallisierungslösungen in einem sehr großen pH-Bereich; bei großen Konzentrationen lassen sich auch saure stromlose Goldbäder realisieren.

Weiterhin kommen Äthylendiamin-tetra-essigsäure-tetra-Na-salz als Chelatbildner und Kaliumbromid als Beschleuniger zum Einsatz.

Die Arbeitstemperatur der stromlosen Metallisierungslösung soll vorzugsweise bei 353 - 371 K liegen.

Als Reduktionsmittel können Natriumhypophosphit, Formaldehyd und Hydrazin zum Einsatz gelangen. Im Falle der Verwendung von Hydrazin als Reduktionsmittel ist der Einsatz eines zusätzlichen Stabilisators wie Thioharnstoff erforderlich.

Die Wahl des Reduktionsmittels sowie das Konzentrationsverhältnis Gold - Reduktionsmittel bestimmen in erster Linie die Abscheidungsgeschwindigkeit und das Aussehen der Goldüberzüge. Während bei Verwendung von Hydrazin und Natriumhypophosphit vorzugsweise matte Goldschichten abgeschieden werden, ergibt der Einsatz von Formaldehyd glänzende, hellgelbe Goldablagerungen. Die verwendeten Lösungen arbeiten bis zum Siedepunkt stabil und ohne Fremdabscheidung.

Mit den beschriebenen Lösungen wurden auf nichtaktivierten stromlosen Nickelschichten je nach Badzusammensetzung Abscheidungsgeschwindigkeiten von $0,5 - 1,7 \text{ mg cm}^{-2}$ in einer Stunde erreicht.

Die Goldüberzüge weisen eine sehr gute Haftfestigkeit auf.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird anhand von drei Ausführungsbeispielen weiter erläutert.

Beispiel 1:

Die eingesetzte Lösung setzt sich wie folgt zusammen:

Au als Natriumsulfitoaurat $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	3	g/l
Natriumsulfit Na_2SO_3	15	g/l
1,2-Diaminoäthan $\text{H}_2\text{N CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}_2$	1	g/l
Kaliumbromid KBr	1	g/l
Äthylendiamin-tetra-essigsäure-tetra-Na-salz	1	g/l
Natriumhypophosphit $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4	g/l

Mit Natriumhydroxid wird der pH-Wert von 9 eingestellt.

Die Arbeitstemperatur der Lösung beträgt $369 - 371 \text{ K}$.

Auf nichtaktivierter stromlos vernickelter Keramikfolie wird ein matter Goldüberzug erhalten. Die Abscheidungsgeschwindigkeit beträgt in einer Stunde $0,95 \text{ mg cm}^{-2}$.

Beispiel 2:

Au als Natriumsulfitoaurat $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	3	g/l
Natriumsulfit Na_2SO_3	15	g/l
1,2-Diaminoäthan $\text{H}_2\text{N CH}_2 \text{ CH}_2 \text{ NH}_2$	1	g/l
Kaliumbromid KBr	1	g/l
Äthylendiamin-tetra-essigsäure-tetra-Na-salz	1	g/l
Hydrazin $\text{H}_2\text{N NH}_2$ als 50 %ige Lösung	2	g/l
Thioharnstoff $(\text{NH}_2)_2 \text{ C S}$	0,2	mg/l

Der pH-Wert von 11 wird durch Natriumhydroxid eingestellt.

Die Arbeitstemperatur der Metallisierungslösung liegt bei 353 K .

Das Ergebnis einer einstündigen Metallisierung einer stromlos vernickelten Keramikfolie, die nicht aktiviert wurde, war eine matte Goldschicht mit einem Goldbelag von $1,5 \text{ mg cm}^{-2}$.

Beispiel 3:

Au als Natriumsulfitoaurat $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$	3	g/l
Natriumsulfit Na_2SO_3	15	g/l
1,2-Diaminoäthan $\text{H}_2\text{N CH}_2 \text{CH}_2 \text{NH}_2$	1	g/l
Kaliumbromid KBr	1	g/l
Äthylendiamin-tetra-essigsäure-tetra-Na-salz	1	g/l
Formaldehyd als 37 %ige Lösung	2	g/l

Der pH-Wert wird durch Zugabe von Natriumhydroxid auf 9 eingestellt. Die Arbeitstemperatur der Lösung beträgt 371 K.

Mit dieser Metallisierungslösung wird auf nichtaktivierter stromlos vernickelter Keramikfolie in einer Stunde

$0,78 \text{ mg cm}^{-2}$ Gold als glänzender Überzug abgeschieden.

Erfindungsanspruch

1. Cyanidfreies Bad für die stromlose Goldabscheidung, gekennzeichnet dadurch, daß als Goldsalz ein Alkalisulfitaurat der allgemeinen Formel $\text{Me}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ eingesetzt wird, Me bedeutet Kalium oder Natrium.
2. Bad nach Punkt 1., gekennzeichnet dadurch, daß der Goldgehalt in einem Liter Lösung 0,1 - 10 g beträgt.
3. Bad nach Punkt 1. und 2., gekennzeichnet dadurch, daß als Reduktionsmittel Natriumhypophosphit, Formaldehyd und Hydrazin in einer Konzentration von 0,5 - 500 mmol l^{-1} verwendet werden.
4. Bad nach Punkt 1. bis 3., gekennzeichnet dadurch, daß zur Stabilisierung 0,1 - 10 g l^{-1} einer Di- bzw. Triaminoalkyl-, Di- bzw. Triaminoaryl- und/oder Di- bzw. Triaminoaralkylverbindung zur Anwendung kommen.
5. Bad nach Punkt 1. bis 4., gekennzeichnet dadurch, daß im Bad weiterhin 1 - 100 g l^{-1} Natriumsulfit, 0 - 10 g l^{-1} Kaliumbromid und 0 - 50 g l^{-1} eines Chelatbildners enthalten sind.
6. Bad nach Punkt 1. bis 5., gekennzeichnet dadurch, daß der pH-Wert der Lösung im Bereich von 3 - 14 liegt.