

# I234591

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權

德國	1999 年 6 月 17 日	199 27 642.0	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
德國	2000 年 2 月 17 日	100 07 325.5	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明之範圍

本發明提供一種用於電沉積具光澤之金及金之合金層之方法及用於彼中之光澤添加劑。

電鍍金浴通常包含金及任意一種或多種呈溶解狀態之合金元素。

這些電解液之類型主要以氰化金錯合物為主。必須藉著使用無機及／或有機酸及緩衝鹽來調整這些電解液至弱的至中等酸性之酸鹼度。

因此具有光澤之金與金合金層係由這些電解浴而沉積，這些通常包含特定之所謂“光澤添加劑”之無機或有機化合物。

一種典型的、使用頻率極高之光澤添加劑係，舉例來說如同 D E 2 3 5 5 5 8 1 中所說明的，化合物吡啶 - 3 - 磺酸。

這些類型之添加劑偏移或延伸了工作範圍其可以往更高電流密度方向使用，其係位於具有光澤之金鍍層沉積之電流密度之範圍。

另一方面，這些類型金浴之工作範圍也同樣視電解液之酸鹼度而定。這指的是如果酸鹼度越高則工作範圍（在可以使用範圍內之電流密度）變得越窄，但同時電流效率也一樣，因此沉積之速率，增加了。

因此，發明之目的在於得到這些類型金浴之適合的工作條件以及沉積效率，以此方法當酸鹼度改變時一方面最大電流密度／工作範圍可能以最小負面影響產生而另一方

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

面可達到最大電流效率及沉積效率。

令人驚訝的是，已經有人發現這可以達到如果通式 I 其中之一種化合物係當作當作一種另一種光澤添加劑加至這些類型具有光澤之金屬沉積浴時，



其中

m 係數字 3 或 4 而

R 代表一種具有高達 20 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基並且，在 m = 4 之情況下 ] ] 可以是一種具有高達 10 個碳原子之芳香族烴基或異芳香族烴基，其可以具有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基任意地一次或分數次進行取代。

由此，發明提供了一種用於具有光澤之金及金之合金層沉積之含金酸浴並且任意一種或多種合金元素係溶解狀態並且還以一種以上之有機化合物當作光澤添加劑，其特徵為該沉積浴包含，當作另一種光澤添加劑，一種以上具有此通式之化合物



其中

m 係數字 3 或 4 而

R 代表一種具有高達 20 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基並且，在 m = 4 之情況下 ] ] 可以是一種具有高達 10 個碳原子之芳香族烴基或異芳香族烴基，其可以具有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基任意地一次或分數次進行取代。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

### 五、發明說明 ( 3 )

根據化學式 I 之光澤添加劑係選自磺酸烷酯及硫酸烷酯、芳香族烴酯或異芳香族烴酯。在化學式 I 中，如果 m 係數字 3 或 4 則 R 代表一種具有高達 10 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基，其中這些可以一次或分數次以具有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基取代。

已知化學式 I 之化合物如其本身及任一種市面上可得或可以輕藉由標準方法製得者。

這些化合物足以溶解於水中並且與電解沉積浴相容。該化合物具有界面活性劑之性質，其中當總碳原子數目少於 4 個時相關效應係降低並且當總碳原子數高於 20 個時通常足夠之溶解度不復存在。

較佳之光澤添加劑係化學式 I 之化合物其中 R 代表具有 5 至 12 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基尤其對於具有 6 至 10 個碳原子之分支烷基而言。

根據發明典型的光澤添加劑係

磺酸戊酯	硫酸戊酯
磺酸己酯	硫酸己酯
磺酸庚酯	硫酸庚酯
磺酸辛酯	硫酸辛酯
磺酸壬酯	硫酸壬酯
磺酸癸酯	硫酸癸酯
磺酸十一酯	硫酸十一酯
磺酸環己酯	硫酸環己酯
及彼之異構物。	

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

## 五、發明說明（4）

這些化合物還可以彼之鹽類出現。

分支及短鏈化合物尤其適合因為彼較不傾向於產生泡沫產物，尤其在製程及工廠中嚴重泡沫產物會造成問題時，例如在高速沉積（噴霧工廠）工廠及選擇性沉積例如浸泡電池工廠中，在滾筒中加工時，在空氣攪拌電解液之例子中。

根據本發明另一種光澤添加劑之使用於電沉積具有光澤之金與金合金層之酸浴中宜以 0.01 至 10 克／升之濃度範圍加入。根據本發明之沉積浴其包含濃度 0.1 至 5 克／升根據化學式 I 之光澤添加劑尤其有益。

因為根據發明化學式 I 化合物（原文）之化合物用作具有其他傳統組成之電沉積金浴之另一種光澤劑，有人認為該電流密度／工作範圍能夠使用於未預期的方面同時電流效率及沉積效率有時候會驟然劇增。

為製造根據發明之金浴，許多普遍使用的及市面上可購得之弱酸性金浴可以用作起始組成，相對應量之化學式 I 化合物係加至其中。這些類型金浴之定性及定量組成從文獻及實際經驗中對於熟於此藝之士而言極為熟悉因此無需詳加解釋。在每一例子中，這些包含溶解狀態之金，得自金之鹽類或金之錯合鹽類，其中使用主要以氰化金錯合物為主。再者，該沉積浴可能包含溶解鹽類或錯合鹽類之合金元素。再者，該沉積浴包含無機及／或有機酸類，相關鹽類及任意緩衝劑及輔助電解液以調整酸鹼度及導電度。為了沉積具有光澤的、平滑的金層，有機化合物通常包

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

結

## 五、發明說明 ( 5 )

含於彼之中，這些大部份都具有界面活性劑性質並且當作一種光澤產生物。一種典型並且經過證明之此類型光澤產生物係吡啶 - 3 - 磺酸。

再者，以下之化合物及彼之鹽類及衍生物也適合用作傳統的光澤添加劑：

菸鹼酸

菸鹼醯胺

3 - ( 3 - 吡啶基 ) - 丙烯酸

3 - ( 4 - 咪唑基 ) - 丙烯酸

3 - 吡啶基羥基甲烷磺酸

吡啶

甲基吡啶

喹啉磺酸

3 - 氨基吡啶

2, 3 - 二氨基吡啶

2, 3 - 二 ( 2 - 吡啶基 ) - 吡嗪

2 - ( 吡啶基 ) - 4 - 乙烷磺酸

1 - ( 3 - 硫丙基 ) - 吡啶甜菜鹼

1 - ( 3 - 硫丙基 ) - 異喹啉甜菜鹼

根據發明之電沉積金浴通常包含有

0.1 - 50 克 / 升之金以氰化金錯合物形式存在

0 - 50 克 / 升之合金元素例如鐵、鈷、鎳、銻、銀、銅、鎘、錫、鋅、鈹、砷、銻以一種鹽或錯合物鹽形式存在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

10-200克/升之檸檬酸/檸檬酸鹽當作緩衝液及/或輔助電解液

0.1-10克/升之吡啶-3-磺酸當作光澤產生物

0.1-5克/升之化學式 I 之化合物當作一種根據本發明之另一種光澤添加劑，

其中沉積浴之酸鹼度係調整到3至6，以4至5為宜。

根據本發明該光澤添加劑之使用產生了許多實際上的優點。由此，在此不變條件之外，沉積效率可能會明顯地提高。由於該寬廣的工作範圍，作業模式之細部調整則較不重要，其中缺陷沉積之風險大大地降低了。

無論如何，較高之酸鹼度也可以伴隨不同之工作範圍同時使用。以此方法沉積效率也可能會增加。

相對地，無論如何，保留相同沉積效率時可以使用較小的金濃度。該優點關聯到此改變的係較小的損失因為電解液係藉由黏附至物品上而得以繼續存在並且需要較小額之資本。

### 實施例 1

一個高達3安培/平方公寸係利用塗附電池之2安培電池電流來生產，其包含一種金/鈷電解液，其內含

10克/升以氰化鉀金(I)形態存在之金

0.5克之鈷以硫酸鈷之形態存在

100克/升之檸檬酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 7 )

3 克 / 升之吡啶 - 3 - 磺酸，

利用氫氧化鉀調整酸鹼度至 4 . 2，

( 試驗條件：鍍以鉑之鈦陽極，溫度 5 0，時間 2 分鐘，以一個 2 5 毫之磁攪拌棒於 5 0 0 r p m 攪動 )。電流效率在 3 安培 / 平方公寸時係 4 8；積速率係 0 . 9 8 微米 / 分。

藉著添加 1 克 / 升之硫酸壬酯，可以使用之最大電流密度其係提高至 5 安培 / 平方公寸以上。這對應到延伸了多於 6 6 % 之工作範圍。

如果酸鹼度接著提高至 4 . 4，高達 4 安培 / 平方公寸之工作範圍將產生；沉積效率係 1 . 0 5 微米 / 分。

在酸鹼度 4 . 6 時工作範圍延伸至高達 3 安培 / 平方公寸並且將產生 1 . 1 5 微米 / 分沉積速率。

### 實施例 2

在金 / 鎳電解液中尺寸 2 5 × 4 0 毫米之預塗附鎳薄片上將達到 3 安培 / 平方公寸之最大電流密度，其包含

1 0 克 / 升以氰化鉀金 ( I ) 形態存在之金

0 . 7 克之鎳以硫酸鎳之形態存在

1 0 0 克 / 升之檸檬酸

3 克 / 升之吡啶 - 3 - 磺酸，

利用氫氧化鉀調整酸鹼度至 4 . 2，

( 試驗條件：1 升玻璃燒杯，鍍鉑之鈦陽極，沉積浴於 2 0 0 r p m 時使用 6 0 毫米之磁攪拌棒攪動，物體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



### 五、發明說明( 8 )

移動速率 5 公分 / 秒 ) 。陰極電流效率在 3 安培 / 平方公分時係 52 % 而沉積速率係 1 . 0 微米 / 分。

藉著添加 0 . 5 克 / 升之硫酸癸酯，可以使用之最大電流密度將增加至高於 7 安培 / 平方公分。在 7 安培 / 平方公分時電流效率仍然保持於 26 % ” I 積效率增加至 1 . 18 微米 / 分。這相對應至速率增加了 18 % 。

#### 實施例 3

在金 / 鐵電解液中尺寸 25 × 40 毫米之預塗附鍍薄片上將達到 5 安培 / 平方公分之最大電流密度，其內含

10 克 / 升以氰化鉀金 ( I ) 形態存在之金

0 . 05 克之鐵以檸檬酸鐵 ( I I I ) 之形態存在

100 克 / 升之檸檬酸

3 克 / 升之吡啶 - 3 - 磺酸，

利用氫氧化鉀調整酸鹼度至 4 . 2 ，

( 條件，見實施例 2 ) 。陰極電流效率係 31 % 而沉積速率係 1 . 0 微米 / 分。

藉著添加 4 克 / 升之硫酸癸酯，可以使用之最大電流密度將增加至高於 6 安培 / 平方公分。在 6 安培 / 平方公分時電流效率仍然保持於 30 % ” ，沉積效率增加至

1 . 16 微米 / 分。這相對應至速率增加了 16 % 。

#### 實施例 4

在 2 安培電池電流之金 / 鈷電解液中塗附電池內將產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

結

## 五、發明說明(9)

生高達 5 安培 / 平方公寸之工作範圍，其內含

10 克 / 升以氰化鉀金 (I) 形態存在之金

0.5 克之鈷以硫酸鈷之形態存在

100 克 / 升之檸檬酸

1 克 / 升之 3 - (3 - 吡啶基) - 丙烯酸，

利用氫氧化鉀調整酸鹼度至 4.2，

(試驗條件：鍍以鉑之鈦陽極，溫度 50，時間 2 分鐘，以一個 25 毫之磁攪拌棒於 500 rpm 攪動)。在 5 安培 / 平方公寸時電流效率係 26%；沉積速率係 0.83 微米 / 分。

藉著添加 1.5 克 / 升之硫酸辛酯，可以使用之最大電流密度將增加至高於 8 安培 / 平方公寸。在 8 安培 / 平方公寸時電流效率仍然保持於 19%，沉積效率增加至 1.16 微米 / 分，沉積效率增加至 1.0 微米 / 分。

### 實施例 5

在實施例 1 之金 / 鈷電解液中，藉著添加 1 克 / 升之磺酸己酯可以使用之最大電流密度將增加至高於 5 安培 / 平方公寸。在 5 安培 / 平方公寸時電流效率係 35.1%，沉積效率增加至 1.13 微米 / 分。這相對應至速率增加了 15%。

### 實施例 6

在實施例 1 之金 / 鈷電解液中，藉著添加 1 克 / 升之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

總

## 五、發明說明 ( 10 )

磺酸辛酯可以使用之最大電流密度將增加至高於 7 安培 / 平方公寸。在 7 安培 / 平方公寸時電流效率係 26.2 %，沉積效率增加至 1.18 微米 / 分。這相對應至速率增加了 20 %。

### 比較實施例 7

在一個金 / 鈷電解液中 ( 見實施例 1 )，其構成內容為

10 克 / 升以氰化鉀金 ( I ) 形態存在之金

0.5 克之鈷以硫酸鈷之形態存在

100 克 / 升之檸檬酸

利用氫氧化鉀調整酸鹼度至 4.2，

並且使用實施例 1 中之試驗條件，添加當中唯有硫酸辛酯，唯有吡啶 - 3 - 磺酸並且兩種物質一起用作光澤添加劑時對範圍及沉積才會產生效應。

該兩種物質之組合大大地延伸了工作範圍並且造成沉積速率之大量增加。

表 1

硫酸辛酯	吡啶 - 3 - 磺酸	工作範圍 (光澤) 高達	沉積速率
-	-	2 安培 / 平方公寸	0.63 微米 / 分
2 克 / 升	-	2 安培 / 平方公寸	0.65 微米 / 分
-	3 克 / 升	3 安培 / 平方公寸	0.98 微米 / 分
2 克 / 升	3 克 / 升	5 安培 / 平方公寸	1.12 微米 / 分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 供用於電沉積具有光澤之金與金合 )  
金層之酸浴以及用於彼中之光澤添  
加劑

本發明提供一種用於電沉積具光澤之金及金之合金層  
之酸浴及用於彼中之光澤添加劑。

藉著使用化學式 I 之化合物



其中

m 係數字 3 或 4 而

R 代表一種具有高達 20 個碳原子之直鏈或分支或  
環狀烷基並且，在 m = 4 之情況下 ) ) 可以是一種具有高  
達 10 個碳原子之芳香族烴基或異芳香族烴基，其可以具  
有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基任意地一次或分數  
次進行取代。

當作另一種光澤添加劑，當酸鹼度改變時電流密度 /  
工作範圍係伴隨著負面影響而延伸而電流效率及沉積效率  
則增強了。

英文發明摘要(發明之名稱： )

**An acid bath for the electrodeposition of glossy gold and  
gold alloy layers and a gloss additive for same**

The invention provides an acid bath for the  
electrodeposition of glossy gold and gold alloy layers and  
a gloss additive for same.

By using compounds of the formula I



in which

m is the number 3 or 4 and

R represents a straight-chain or branched or  
cyclic alkyl group with up to 20 carbon  
atoms and, in the event that m = 4, also an  
aryl or heteroaryl group with up to 10  
carbon atoms, which may be optionally  
substituted once or several times with  
straight-chain or branched alkyl groups with  
1 to 14 carbon atoms,

as a further gloss additive, the current density/working  
range is extended with a small negative effect when the pH  
is changed and the current efficiency and deposition  
performance is increased.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

申請日期	89 年 6 月 12 日
案 號	89111445
類 別	C25D <sup>3</sup> /48

頁 P1-4-11 A4 C4

**公告本**

(以上各欄由本局填註)

**發 明 專 利 說 明 書**  
**發 新 型**

一、發明 名稱	中 文	供用於電沉積具有光澤之金與金合金層之酸浴以及用於彼中之光澤添加劑
	英 文	An acid bath for the electrodeposition of glossy gold and gold alloy layers and a gloss additive for same
二、發明 創作人	姓 名	(1) 優偉·馬茲 Manz, Uwe (2) 克勞斯·伯朗德 Bronder, Klaus
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國
	住、居所	(1) 德國艾蘭市伊格蘭街十七號 Egerlandstrasse 17, DE-73431 Aalen, Germany (2) 德國休瓦比克格蒙德佛格蘭二十八號 Im Fuggerle 28, DE-73525 Schwabisch Gmund, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
	代 表 人 姓 名	(1) 馬特斯·史契夫 Schafer, Matthias 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

## 六、申請專利範圍

## 公告本

附件 2A:

第 89111445 號專利申請案

中文申請專利範圍替換本

年	月	日	修正
民國 94	年	3 月 9 日	修正

1. 一種用於電沉積具光澤之金及金之合金層之酸浴，其包含金及可存在或不存在之一種或多種呈溶解狀態之合金元素，以及一種以上當作光澤添加劑之有機化合物，其係選自吡啶-3-磺酸、菸鹼酸、菸鹼醯胺、3-(3-吡啶基)-丙烯酸、3-(4-咪唑基)-丙烯酸、3-吡啶基羥基甲烷磺酸、吡啶、甲基吡啶、喹啉磺酸、3-胺基吡啶、2,3-二胺基吡啶、2,3-二-(2-吡啶基)-吡嗪、2-(吡啶基)-4-乙烷磺酸、1-(3-硫丙基)-吡啶甜菜鹼、1-(3-硫丙基)-異喹啉甜菜鹼及其鹽或衍生物中，其特徵為，該酸浴包含，當作另一種光澤添加劑用之一種以上具有如下示通式之化合物



其中

m 係數字 3 或 4 而

R 代表一種具有高達 20 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基，且在  $m = 4$  之情況下，可以是一種具有高達 10 個碳原子之芳香族烴基或異芳香族烴基，其可經具有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基取代一次或數次。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第 1 項之酸浴，其特徵為，其包含，當作另一種光澤添加劑用之一種以上化學式 I 表示之化合物，其中 R 係一種具有 5 至 12 個碳原子之直鏈或分支的烷基。

3. 如申請專利範圍第 2 項之酸浴，其特徵為化學式 I 表示之化合物中 R 係一種具有 6 至 10 個碳原子之直鏈或分支的烷基。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之酸浴，其特徵為，其包含，當作另一種光澤添加劑用之化合物為磺酸戊酯、磺酸己酯、磺酸庚酯、磺酸辛酯、磺酸壬酯、磺酸癸酯、磺酸十一酯、磺酸環己酯、磺酸戊酯、磺酸己酯、磺酸庚酯、磺酸辛酯、磺酸壬酯、磺酸癸酯、磺酸十一酯、磺酸環己酯或彼之異構物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之酸浴，其特徵為，其包含 0.01 至 10 克/升之化學式 I 所表示之化合物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之酸浴，其特徵為其包含 0.1 至 5 克/升之化學式 I 所表示之化合物。

7. 一種用以電沉積具光澤之金及金之合金層之方法，其包含使用一種酸浴來電沉積具光澤之金及金之合金層，該酸浴包含金及可存在或不存在之一種或多種呈溶解狀態之合金元素，以及一種以上當作光澤添加劑之有機化合物，其係選自吡啶-3-磺酸、菸鹼酸、菸鹼醯胺、3-(3-吡啶基)-丙烯酸、3-(4-咪唑基)-丙烯酸、3-吡啶基羥基甲烷磺酸、吡啶、甲基吡啶、喹啉磺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

## 六、申請專利範圍

、 3 - 胺基吡啶、 2, 3 - 二胺基吡啶、 2, 3 - 二 - ( 2 - 吡啶基 ) - 吡嗪、 2 - ( 吡啶基 ) - 4 - 乙烷磺酸、 1 - ( 3 - 硫丙基 ) - 吡啶甜菜鹼、 1 - ( 3 - 硫丙基 ) - 異喹啉甜菜鹼及其鹽或衍生物中，且該酸浴包含一種以上當作另一種光澤添加劑之具有如下示通式之化合物



其中

m 係數字 3 或 4 而

R 代表一種具有高達 20 個碳原子之直鏈或分支或環狀烷基，且在  $m = 4$  之情況下，可以是一種具有高達 10 個碳原子之芳香族烴基或異芳香族烴基，其可以經具有 1 至 14 個碳原子之直鏈或分支烷基取代一次或數次。

8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵為，該酸浴具有一個酸鹼度於 3 至 6 之範圍內。

9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其特徵為該酸浴具有一個酸鹼於 4 至 5 之範圍內。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原