

Galvanische Goldabscheidung aus cyanid-freien Goldelektrolyten

Tobias Schürer¹, Lars Lehmann²

1 Hochschule Mittweida
2 TU Chemnitz

Einleitung

Das Vergolden für dekorative Anwendungen ist historisch weit bekannt. Seit dem 19. Jahrhundert gewinnt die funktionelle Vergoldung immer mehr an Bedeutung. Den größten Anteil der funktionellen Vergoldung nimmt die Mikroelektronik ein. Gold zeichnet sich durch seine chemische Stabilität, der hohen elektrischen sowie hohen Wärmeleitfähigkeit und der guten Bond- und Lötbarkeit aus. Goldschichten werden in Hart- und Feingoldschichten unterschieden. Hartgoldschichten sind Legierungen und bestehend einerseits aus Gold und andererseits aus einem Legierungsmetall wie Eisen, Kobalt oder Nickel. Diese Schichten besitzen eine höhere Verschleißbeständigkeit, weshalb sie bei Steckkontakten zum Einsatz kommen. Feingoldschichten wiederum sind reine Goldschichten. Diese finden Anwendung beim Golddrahtbonden als zuverlässige Methode für die Anbindung von Mikrochips an das Gehäuse oder auch direkt auf der Platine. In Abbildung 1 ist eine Übersicht der eingesetzten Goldelektrolyte dargestellt.

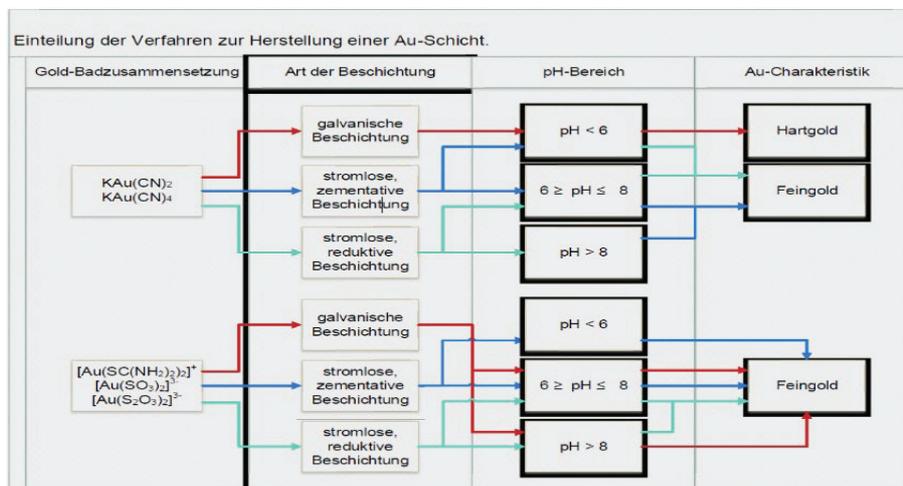


Abbildung 1: Einteilung der Vergoldungsverfahren [7]

Eigenschaften cyanidischer Goldelektrolyte

Überwiegend wird bei den in der Abbildung 1 beschriebenen galvanischen Beschichtungsverfahren Kaliumgold(I)cyanid ($\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$) als Ausgangskomponente eingesetzt. Der Grund ist die gute Stabilität solcher Komplexe, wodurch eine prozesssichere Abscheidung gewährleistet wird.

Tabelle 1 zeigt ausgewählte Au(I)Komplexe mit deren Stabilitätskonstanten ($\lg K_D$) und Standard-elektrodenpotenziale (E^0) gegen die Normalwasserstoffelektrode (NWE). Die Angaben in der Tabelle zeigen deutlich, dass kein anderer Komplexbildner die hohe

Komplexbildung des Goldcyanids und damit verknüpft das stark negative Potential erreicht. Der zweitstabilste Komplex ist der Gold-Cystein-Komplex. Dieser Goldkomplex soll synthetisiert werden und für galvanische Beschichtungsversuche getestet werden.

Tabelle 1: Ausgewählte Au(I)-Komplex-Stabilitätskonstanten und Standardpotenziale; *tu-thioharnstoff [1]

AU(I)-KOMPLEX	LG K _b	E ⁰ (V) VS. NWE
[Au(CN) ₂] ⁻	38,7	-0,595
[Au(Cysteinate) ₂] ⁻	31,1	-0,144
[Au(tu*) ₂] ⁺	22,2	0,380
[Au(SO ₃) ₂] ³⁻	26,8	0,111
AuBr ₂ ⁻	12,4	0,960
Au ⁺	-	1,695

Der Goldsulfid-Komplex besitzt ebenfalls eine hohe Komplexbildung, hat aber einige Nachteile, wie fehlende Langzeitstabilität und ungünstiger pH-Arbeitsbereich, welche im nächsten Kapitel beschrieben werden.

Die Nutzung von cyanidhaltigen Elektrolyten ist mit einem erhöhten behördlichen Mehraufwand verbunden, da Cyanid ein sehr hohes Gefährdungspotenzial darstellt. Außerdem ist eine gesonderte Abwasserbehandlung durchzuführen. Dadurch fallen für die Unternehmen insgesamt Mehrkosten, bei der Verwendung von cyanidhaltigen Elektrolyte, an. Während des Beschichtungsprozesses wird Cyanid freigesetzt und kann in der Leiterplattenfertigung zum Underplating führen, da freiwerdendes Cyanid den Photoresist angreift und diesen unterwandert, wodurch Bereiche beschichtet werden, die nicht beschichtet werden sollten (Underplating) [2] [3]. Die Synthesen von neuen Goldkomplexen, die in cyanidfreien Elektrolyten verwendet werden können, stellen somit ein großes Forschungsfeld dar. [4]

Alternative Gold(I)-Elektrolyte

Kommerzielle Sulfidbäder als Alternative zu cyanidhaltigen Goldelektrolyten sind verfügbar und werden von Fachfirmen angeboten (Micorchemicals GmbH; Metakem). Sulfidische Goldelektrolyte arbeiten im pH-Bereich von ≥ 8 , da sie bei niedrigeren pH-Werten instabil sind. Generell zeichnen sich diese Goldelektrolyte durch eine mangelnde Langzeitstabilität aus, da es zur Disproportionierung der Gold(I)-Ionen kommen kann.



Verwendung finden sulfidische Goldbäder bei Nischenanwendungen, wie z. B. zur Herstellung von Absorberstrukturen für die Röntgentiefenlithografie. Ausgehend von dem Syntheseweg des Dithioharnstoff-Gold(I)-Methansulfonats-Komplexes konnten neue Gold(I)-Komplexe synthetisiert werden, in dem die Methansulfonsäure (MSA) durch andere Säuren substituiert wurde. So konnte zum Beispiel mithilfe von Amidosulfonsäure ein Salz hergestellt und weiter untersucht werden. Bei diesen Versuchen wurde weiterhin Thioharnstoff als Komplexbildner verwendet. Die Substitution des Thioharnstoffs mit

alternativen Komplexbildnern (Selenharnstoff, Kalium-Xanthogenat, Natrium-diethyl-dithiocarbamat) konnten bisher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Neben der elektrochemischen Synthese bieten sich auch nasschemische Synthesewege zur Darstellung von Goldkomplexen an.

Alternative Gold(III)-Elektrolyte

Eine aus der Golderzlaugung bekannte Möglichkeit ist der Einsatz von N-bromosuccinimide (NBS) und Pyridin. [5] Durch die Oxidation und Komplexierung des Gold(III)-Ions kann das Gold in Lösung gebracht werden. [6] Dieses Verfahren stellte sich als ungeeignet heraus, da die Lösungsgeschwindigkeit sehr gering war und eine galvanische Abscheidung mit diesem Gold-Pyridin-Bromid-Komplex nicht realisiert werden konnte. Ein weiterer nasschemischer Syntheseweg ist die Auflösung des Goldes in Königswasser mit einer folgenden Umkomplexierung. Hierbei ist es wichtig, dass der Ligandenaustausch möglichst komplett abläuft, da Chloride in der Galvanik unerwünschte Reaktionen auslösen können. Versuche mit Cystein und 5,5-Dimethylhydantoin (DMH) zeigen großes Potenzial für eine weitere Elektrolytentwicklung. Dabei konnte gezeigt werden, dass eine mit DMH additivierte Gold(III)-Lösung für die Goldabscheidung, bei einem pH-Wert 6, auf Platin geeignet ist. Der Gold-DMH-Komplex sowie der Gold-Cystein-Komplex sollen isoliert und anschließend weiter charakterisiert werden. Außerdem werden die weiteren Parametereinflüsse auf die galvanische Goldabscheidung untersucht.

Prinzipiell können weitere Komplexbildner z. B. Mercaptoverbindungen zur Umkomplexierung mit Tetrachlorogoldsäure genutzt werden. Aber auch Vertreter aus der Arzneimittelbranche, wie Natriumgold(I)thiomalat (Tauredon) oder Goldthioglucose (Solganol) sind Komplexe, die als Ausgangskomponente für die Elektrolytentwicklung durchaus ein Nutzungspotenzial darstellen.

Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, in Organometallchemie, Springer-Verlag, 2009, pp. 246-250.
- [2] T. A. Green, „Gold electrodeposition for microelectronic, optoelectronic and microsystem applications,“ Gold Bulletin, pp. 105-114, June 2007.
- [3] S. Dimitrijević, M. Rajčić-Vujanović und V. Trujic, „Non-Cyanide Electrolytes for Gold Plating – A Review,“ International Journal of ELECTROCHEMICAL SCIENCE, pp. 6620-6646, 2013.
- [4] P. Kichigin, „Non-cyanide electrolytes for gold plating-a review,“ Journal Electrochemistry, pp. 6620-6646, 2013.
- [5] H. S. W.-J. L. B. G. X. D. X. Z. a. P. Y. Chunlin Yue, „Environmentally Benign, Rapid, and Selective Extraction of Gold from Ores and Waste Electronic Materials,“ Angewandte Chemie, pp. 9459-9463, 2017.
- [6] P. Yang und X. Zhang, „Nucleic acid-mediated gold oxidation: novel biolithography for surface microfabrication and new insight into gold-based biomaterials,“ The Royal Society of Chemistry, pp. 8787-8789, 2012.

[7] D. R. Ehnert, Synthese von Gold(I)-Dithioharnstoff-Methansulfonat und dessen Anwendungsmöglichkeiten, Chemnitz: Technische Universität Chemnitz, 2020.