

377294

16 AGO



P. - 44.132

7690 P

Memoria descriptiva

SECCIÓN TÉCNICA
CLASIFICACION C
CLASE <u>023</u>
SUBCLASE <u>b</u>

para solicitar **PATENTE DE INVENCION**

por **20 años**

a nombre de **AMP INCORPORATED**

entidad / ~~de nacionalidad~~ **norteamericana**

con domicilio en **Eisenhower Boulevard, Harrisburg,
Pensilvania, Estados Unidos de América**

por: **"UN METODO DE RECUBRIMIENTO ELECTROLITICO CON ORO"**
(Clase Internacional C23b)



Esta invención, de Richard Henry Zimmerman y Richard Lee Brenneman, se refiere a electrolitos, a métodos para su empleo, y a artículos recubiertos electrolíticamente con ellos. Más particularmente, esta invención se refiere a la aplicación de recubrimientos electrolíticos de oro a sustratos metálicos empleando los llamados electrolitos de oro "neutros". Típicamente, estos electrolitos tienen un pH del orden de desde aproximadamente 5,5 a 8, y contienen un cianuro de oro, usualmente cianuro de oro y potasio, y fosfato u otro donador de hidrógeno, para dar al electrolito el correcto valor de pH.

Se ha descubierto que la inclusión de arsénico trivalente y un donador de azufre en un electrolito neutro de oro mejora los recubrimientos electrolíticos de oro formados y, como se explica más adelante, hace que el electrolito sea adecuado para su empleo en el dorado electrolítico de superficies de contactos eléctricos, tales como las de conductores eléctricos soldables o rizables, circuitos integrados y dispositivos de estado sólido.

Un electrolito neutro de oro, según la invención, tiene un pH de desde aproximadamente 5,5 a aproximadamente 8, y contiene un cianuro de oro juntamente con arsénico trivalente y un donador de azufre.

Los donadores de azufre preferidos comprenden los tiocompuestos orgánicos y los tiosulfatos de metales alcalinos. Los donadores específicos comprenden los ditioalquenos, como el 1,2-etanoditio; dimercaptoalcoholeno-éteres, -glicoles, -poliglicoles y -alcoholes, siendo un ejemplo de estos últimos el 2,3-dimercapto-

377294



panol; las ditio-oxamidas tales como el ácido rubeánico; y los tiosulfatos de metales alcalinos. En este contexto, los grupos de alcohol pueden tener hasta siete átomos de carbono. La concentración del donador de azufre está
5 relacionada con la del arsénico trivalente, que es preferiblemente desde 0,02 a 0,04 g/l, y lo más preferible es que esté incluido en el electrolito en forma de arsenito de sodio.

Las investigaciones de la invención sugieren que, en el electrolito, el arsénico trivalente y el
10 donador de azufre reaccionan formando un complejo de tio-arsénico trivalente o un complejo de tris(tio-sulfato)-arsénico trivalente, según la naturaleza del donador de azufre. Se cree que estos complejos aumentan el potencial
15 de reducción del electrolito, mantienen al arsénico en forma trivalente y también inhiben la formación de arsina. Además, aseguran que algo de arsénico se codeposita con el oro en la galvanostegia, mejorando las propiedades del recubrimiento electrolítico.

20 Preferiblemente, la concentración de oro en el electrolito es desde 10,7 a 14 g/l, y lo más ventajoso es de aproximadamente 12,3 g/l.

La acidez del electrolito es, preferiblemente, desde aproximadamente 6,0 a 6,5 y en el caso más
25 ventajoso de aproximadamente 6,2. El electrolito contiene típicamente fosfato y una sal de un ácido orgánico, tal como un citrato, cuyas proporciones relativas se ajustan para que el electrolito tenga un valor deseado de pH.

30 Un método de dorado electrolítico según la

377294



invención comprende aplicar una corriente entre un sustrato metálico catódico, que ha de ser recubierto, y un ánodo inerte, en un electrolito de la invención, a una temperatura de electrodeposición y densidad de corriente
5 tales que se forma un recubrimiento de oro que contiene arsénico sobre el sustrato metálico.

La temperatura de recubrimiento electrolítico es, preferiblemente, desde aproximadamente 55°C, y la más ventajosa es de aproximadamente 60°C. La temperatura afecta a las propiedades del recubrimiento formado:
10 por debajo de aproximadamente 55°C disminuye el brillo, y por debajo de aproximadamente 35°C el recubrimiento es menos duro.

La densidad de corriente de la electrodeposición depende del método de recubrimiento. Pueden emplearse métodos de deposición electrolítica en parilla, tambor, cesta, cinta o fleje, o métodos selectivos. Para el recubrimiento en parrilla se prefiere una densidad de corriente de aproximadamente 1,08 amp/dm², porque a aproximadamente 0,54 amp/dm² los recubrimientos son de aspecto mate y, por encima de 1,62 amp/dm² tienden a quemarse.
20 Para el recubrimiento en tambor, o rotogalvanostegia, se prefiere una densidad de corriente de 0,324 amp/dm². El recubrimiento electrolítico en parrilla da capas brillantes de aproximadamente 0,040 mm espesor, y el recubrimien
25 to en tambor da capas brillantes de aproximadamente 0,051 mm de espesor. El empleo de densidades de corriente de orden muy superior, por ejemplo, 10,8 a 15,2 amp/dm², se prefiere para el recubrimiento electrolítico a alta velocidad. Se recomienda la aplicación de una capa fijadora.
30

377294



El electrodo inerte puede ser carbono o platino, como el titanio platinado; puede emplearse también acero inoxidable.

5 El sustrato metálico que ha de ser recubierto electrolíticamente consta por completo o parcialmente de cobre, hierro, níquel o aluminio. Se prefieren el cobre, latón y níquel, ya que estos se emplean frecuentemente para formar contactos eléctricos.

10 El cobre, hierro y níquel pueden contaminar el electrolito. A densidades de corriente de más de 1,08 amp/dm², la presencia de 100 mg/l de cobre puede dar un recubrimiento electrolítico de oro cristalino laminar. A más de 10 mg/l. de hierro, el recubrimiento de oro puede constar de cristales finos. La presencia de 100 mg/l
15 de níquel puede dar un recubrimiento cristalino columnar. Los recubrimientos electrolíticos formados pueden ser, sin duda, aceptables, pero es evidente que debe ser reducida la concentración de contaminantes.

20 La eficiencia y el tiempo de electrodeposición dependen del método de aplicación electrolítica. El recubrimiento en parrilla a 1,08 amp/dm² da una eficiencia de 93% a 100% (115-123 mg/amp.min) y el recubrimiento en tambor, o rotogalvanostegia, a 0,324 amp/dm² una eficiencia de 80% a 84,5% (99-103 mg/amp.min). El
25 recubrimiento en parrilla de un sustrato de conector eléctrico a 1,08 amp/dm² y hasta un espesor de 0,0025 mm tardó de 3,6 a 4 minutos, mientras que conseguir el mismo resultado por electrodeposición en tambor, a 0,324 amp/dm², necesitó 14,5 a 15 minutos. En los dos casos el
30 electrolito fué agitado mecánicamente.

377294



La invención comprende sustratos metálicos con recubrimientos electrolíticos de oro que contienen arsénico aplicados por un método de la invención.

Los recubrimientos formados empleando el
5 electrolito de esta invención tienen buenas propiedades de brillo, dureza, resistencia a la abrasión, resistencia de la capa depositada y ductilidad. Las investigaciones de la invención han demostrado que los depósitos,
10 aún de más de 0,025 mm de espesor, contienen al menos 0,1% en peso de arsénico trivalente, y constan de cristales de grano fino, orientados al azar, que se encuentran típicamente en depósitos de oro puro. Cuando el contenido de arsénico excede de aproximadamente 0,9% en peso, la estructura cristalina tiende a ser del tipo columnar que se encuentra en depósitos de oro menos puros. Un
15 depósito de chapado de oro según la invención, desprendido o arrancado del sustrato, resistió el doblado y desdoblado en 180° en un alambre de 8,13 mm de diámetro y tenía una dureza Knoop de 190-250, bajo una carga de
20 25 gramos, medida según la norma ASTM B488-68. La pendiente Tafel de un depósito electrolítico de oro es casi equivalente a la del oro puro cuando se mide frente a electrodos de oro puro en una disolución de 0,1 M de ClNH_4 . La superficie del depósito es lisa cuando incluso
25 es vista con un aumento de hasta 80.000 veces. El electrolito tenía un poder cubriente o de deposición de aproximadamente 37% en una cuba Haring.

En un ensayo de evaluación, unos conectores eléctricos que tenían un dorado electrolítico de
30 la invención y unos que tenían un dorado electrolítico

37720A



5 formado empleando un electrolito que contenía oro, cobalto e indio, fueron comparados en cuanto a su resistencia al desgaste, y se hicieron trabajar alternativamente de 250 a 500 veces a 1 y 2,5 miliamperios en corriente continua y 5 amp de corriente alterna. Los conectadores que tenían el dorado electrolítico de la invención dieron mejores resultados. También se obtuvieron mejores resultados en soldabilidad, duración, resistencia a la corrosión y resistencia a la temperatura.

10 A continuación se dan ejemplos de electrolitos, métodos y recubrimientos de oro obtenidos.

<u>Ingrediente/característica</u>	<u>Electrolito I</u>	<u>Electrolito II</u> (trabajo a alta velocidad)
Au en forma de $(CN)_2KAu$	10,7 a 14 g/l	31,1 g/l
PO_4H_2K	60 g/l	90 g/l
$C_6H_5O_7K_3H_2O$	60 g/l	90 g/l
As en forma de AsO_2Na	0,02-0,04 g/l	0,10 g/l
$S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$	5 g/l	10 g/l
pH	6,2	6,2
densidad	al menos $10^{\circ}Bé$	$19^{\circ}Bé$
<u>Método</u>		
Temperatura de deposición	$60^{\circ}C$	$60^{\circ}C$
Densidad de corriente	1,08 amp/dm ²	10,8-15,2 amp/dm ²
<u>Depósito electrolítico formado</u>		
Densidad	19 g/cc	18,5 g/cc
Dureza Knoop (carga de 25 g)	190-250	176
Aspecto		brillante
Peso de As en el depósito		0,13%

377204



16 AG

5

El electrolito I contenía 0,25 g/l de etilen
diamintetraacetato disódico dihidrato como agente in-
hibidor. Fue rellenado, además del oro, empleando una
disolución de reposición de 17,4 g/l de ASO_2Na en 100
g/l de $S_2O_3Na_2 \cdot 5H_2O$, y los demás ingredientes hasta
el valor especificado de Ph.

10

Esta solicitud que corresponde a la presen-
tada en Estados Unidos de América, el 13 de Marzo de
1.969, con el número 807.105, se acoge a los benefi-
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Pro-
piedad Industrial

15

REIVINDICACIONES

20

Los puntos de invención propia y nueva que
se presentan para que sean objeto de esta solicitud
de Patente de Invención en España, por VEINTE años,
son los siguientes:

25

1.- Un método de recubrimiento electrolíti-
co con oro, que comprende aplicar una corriente entre
un sustrato metálico catódico que ha de ser recubier-
to y un ánodo inerte en un electrolito neutro de oro,
caracterizado porque el electrolito tiene ajustado su
pH a un valor de aproximadamente 5,5 a aproximadamente

30

[Handwritten signature and scribbles]

12-8-72

377204

16 AGO



8 y contiene un cianuro de oro junto con 0,02 a 0,04 g/l de arsénico trivalente y un donador de azufre constituido por un tiosulfato de metal alcalino, fijándose la acidez del electrolito entre aproximadamente 6,0 y 6,5, porque la temperatura de deposición se elige entre aproximadamente 55° C y aproximadamente 72° C, y porque la densidad de corriente de electrodeposición se sitúa en el intervalo de 0,324 a 15,2 amp/dm², dependiendo del método de deposición.

2.- Un método según la reivindicación 1, caracterizado porque el sustrato metálico que ha de ser recubierto consta total o principalmente de cobre, hierro, níquel o aluminio.

3.- Un método de recubrimiento electrofítico con oro.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 16 AGO. 1972

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

12-8-72

LFG.

377208