



19 ES	11 NUMERO	10 A1
21	22 FECHA DE PRESENTACION	
	26-10-76	

452704

P.- 64.195
File No.
8711/RSP

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
625.975	28-10-75	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN METODO PARA ELECTRODEPOSITAR PLATA"		
71 SOLICITANTE (S)		
AMP INCORPORATED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Eisenhower Boulevard, Harrisburg, Pensilvania, Estados Unidos de América.		
72 INVENTOR (ES)		
Lewis Brian LERNER		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

lfg

1 Esta invención se refiere a métodos en los que se deposita electrolíticamente plata sobre piezas de trabajo y a baños para la deposición electrolítica de plata.

5 De acuerdo con esta invención, se deposita electrolíticamente plata sobre una pieza de trabajo utilizando la pieza de trabajo como cátodo en un baño de chapado electrolítico acuoso que contiene XH_2PO_4 , Y_2HPO_4 y $ZAg(CN)_2$, donde X, Y y Z son sodio, potasio o amonio y el pH del baño está comprendido entre 6,8 y 7,2. Un baño de acuerdo con una característica adicional de esta invención comprende una solución acuosa a un pH comprendido entre 6,8 y 7,2 que contiene XH_2PO_4 , Y_2HPO_4 y $ZAg(CN)_2$ donde X, Y y Z son sodio, potasio o amonio.

10 Los métodos y baños de chapado electrolítico pueden clasificarse convenientemente como un método y baño para depositar electrolíticamente una denominada capa "de choque", un método y baño de chapado de baja velocidad y un método y baño de chapado de alta velocidad. De los tres tipos, cada uno de ellos se utiliza en circunstancias diferentes.

15 Esta invención proporciona métodos y baños de los tres tipos y es ventajoso que la única variación entre los tipos reside en la concentración de los ingredientes en los baños de chapado. Adicionalmente, como los ingredientes son los mismos en todos los casos, no hay ningún problema en el transporte de los ingredientes de un baño a otro cuando se desplaza una

20 pieza de trabajo desde un baño de choque a un baño de alta velocidad; a menudo es necesario proporcionar una capa de choque sobre una pieza de trabajo antes que pueda formarse el depósito electrolítico principal, y es inconveniente tener que enjuagar la pieza de trabajo cuidadosamente antes de

25

30

1 transferirla al baño de alta velocidad, lo cual puede ser necesario si los ingredientes de los dos baños son incompatibles. Los baños de esta invención no contienen ningún cianuro libre.

5 Los depósitos de plata obtenidos de acuerdo con la invención poseen propiedades satisfactorias y son adecuados para uso en aplicaciones de circuitos integrados y microelectrónicas. Los depósitos son de baja porosidad y son dúctiles y blandos, teniendo valores Knoop (bajo una carga de 25 gramos) comprendidos entre 80 y 100 en la mayoría de los casos. Los depósitos tienen una adhesión satisfactoria a la pieza de trabajo, medida por el ensayo de la cinta adhesiva, y no se produce sustancialmente exfoliación alguna para una flexión de 180°.

15 Los tres tipos de baño y método pueden caracterizarse por la concentración de PO_4 y de plata en el baño. Un baño de choque tiene una concentración de PO_4 de hasta 30 gramos/litro y una concentración de plata de 1,9 a 3,8 g/l. Para un baño de baja velocidad, las concentraciones son 30 a 20 60 g/l y 7,5 a 15 g/l respectivamente, y para un baño de alta velocidad son de 60 a 90 g/l y de 15 a 38 g/l. Puede obtenerse una capa de choque de plata por deposición durante entre 5 y 20 segundos con el baño a la temperatura ambiente. Un baño de baja velocidad debe operarse a entre 50 y 85°C, 25 con una densidad de corriente en la pieza de trabajo comprendida entre 0,5 y 3,0 Adc (amperios por decímetro cuadrado). Un baño de alta velocidad debe operarse a entre 60 y 90°C, estando comprendida en este caso la densidad de corriente entre 5,5 y 44 Adc.

30 Los baños de esta invención se pueden preparar y

1 rellenar de diversas maneras. El baño tiene que contener fos-
fatos monobásicos y dibásicos, y estos dos fosfatos se pue-
den introducir en el baño como tal (y el fosfato dibásico
5 puede encontrarse en forma anhidra o en forma trihidratada)
ó bien puede formarse la mezcla in situ por introducción de
uno cualquiera de los fosfatos como tal y ajuste del pH de
la solución al intervalo requerido de 6,8 a 7,2 con hidróxi-
do de sodio, potasio o amonio o con ácido fosfórico. La pro-
10 porción de la sal monobásica a la sal dibásica en el caso de
que se añadan las dos como tales sin ajuste subsiguiente del
pH debe ser 1:2 en el caso de sales potásicas anhidras, y
1:2,6 en el caso de que la sal monobásica sea fosfato potá-
sico anhidro y la sal dibásica sea fosfato potásico trihidra-
15 tado. Se prefieren siempre las sales potásicas. El hecho de
que los baños se pueden preparar o rellenar al pH correcto,
sin ajuste, por adición de una mezcla de sales secas, cons-
tituye una gran ventaja y representa una característica im-
portante de esta invención.

20 El efluente procedente de los baños puede manipu-
larse fácilmente. El efluente se reduce en pH a 3,5-4,0 con
 HPO_3 para precipitar el monocianuro de plata (AgCN).

El precipitado puede tratarse después y volver a
ser utilizado para constituir un baño nuevo simplemente por
adición de cianuro de potasio (KCN) en solución.

25 Ejemplos de los baños preferidos de acuerdo con es-
ta invención se dan en las Tablas que siguen, junto con cier-
tas condiciones de operación:

TABLA I

BAÑO DE CHOQUE

30 Se prepara el baño por disolución de los ingredien-

1 tes siguientes en agua:

a) 12,5 a 25 g/l de fosfato de potasio monobásico anhidro (KH_2PO_4), y o bien

5 b) 25 a 50 g/l de fosfato de potasio dibásico anhidro

(K_2HPO_4), o bien

c) 32,5 a 65 g/l de fosfato de potasio dibásico trihidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)

(siendo la proporción de a:b como 1:2, o siendo la proporción de a:c como 1:2,6),

10 y d) $\text{KAg}(\text{CN})_2$ en cantidad suficiente para proporcionar 1,9 a 3,8 g/l de plata. Se lleva a cabo la deposición electrolítica a la temperatura ambiente durante entre 5 y 20 segundos. El voltaje aplicado podría estar comprendido entre 6 y 8 voltios, y no es necesario agitar el baño. Los depósitos obtenidos son de aspecto gris mate.

TABLA II

BAÑO DE BAJA VELOCIDAD

Se prepara el baño disolviendo los ingredientes siguientes en agua:

20 a) 25 a 50 g/l de fosfato de potasio monobásico anhidro (KH_2PO_4), y o bien

b) 50 a 100 g/l de fosfato de potasio dibásico anhidro (KH_2PO_4), o bien

25 c) 65 a 130 g/l de fosfato de potasio dibásico trihidratado ($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (siendo la proporción de a:b como 1:2, o siendo la proporción de a:c como 1:2,6), y

30 d) $\text{KAg}(\text{CN})_2$ en cantidad suficiente para proporcionar 7,5 a 15 g/l de plata. El baño debe hacerse funcionar a una temperatura comprendida entre 50 y 85°C y con una densidad de corriente en la pieza de trabajo comprendida entre 0,5 y 3,0

1 A/dm². Preferiblemente se agita el baño enérgicamente, la proporción de áreas ánodo:cátodo es como mínimo 1:1 y el ánodo debe ser de platino.

TABLA III

5 BAÑO DE ALTA VELOCIDAD

Se prepara el baño disolviendo los ingredientes siguientes en agua:

- a) 35 a 75 g/l de fosfato de potasio monobásico anhidro (KH₂PO₄), y o bien
- 10 b) 70 a 150 g/l de fosfato de potasio dibásico anhidro (K₂HPO₄), o bien
- c) 90 a 195 g/l de fosfato de potasio dibásico trihidratado (K₂HPO₄·3H₂O) (siendo la proporción de a:b como 1:2, o siendo la proporción de a:c como 1:2,6), y
- 15 d) KAg(CN)₂ en cantidad suficiente para proporcionar 15 a 38 g/l de plata.

El baño debe hacerse funcionar a una temperatura comprendida entre 60 y 90°C y con una densidad de corriente en la pieza de trabajo comprendida entre 5,5 y 44 A/dm². Preferiblemente se agita el baño enérgicamente; esto es particularmente importante a densidades de corriente altas. También preferiblemente, el ánodo es de platino, y la relación de áreas ánodo:cátodo es como mínimo 1:1.

20

Puede utilizarse ácido etilendiamintetraacético (EDTA) como afinador del grano con los baños de las Tablas II y III, aunque aquéllos pueden funcionar casi tan satisfactoriamente sin este aditivo. Se sugieren cantidades de EDTA comprendidas entre 5 y 12 g/l.

25

Si se forma en el baño un material insoluble, éste puede ser monocianuro de plata (AgCN) que se redissuelve inme

30

1 diatamente por adición de pequeñas cantidades de cianuro de potasio (KCN), p.ej., 0,25 a 1,0 g/l.

5 Todos estos baños son también fáciles de comprobar en cuanto al metal precioso o al electrolito; p.ej., la determinación de PO_4 requiere sólo un procedimiento simple, y la concentración de plata se obtiene simplemente rebajando el pH de una muestra alícuota a 3,5-4,0 con HPO_3 , pesando el precipitado resultante, que es de $AgCN$ y calculando como metal.

10 A continuación se darán algunos ejemplos de la invención:

Ejemplo 1

Se utilizó el baño de choque siguiente, sobre aleaciones de base cobre:

- | | | |
|----|---|---------|
| 15 | a) Fosfato de potasio monobásico (base anhidra) (KH_2PO_4) | 15 g/l |
| | b) Fosfato de potasio dibásico (base anhidra) K_2HPO_4 o bien | 35 g/l |
| | c) Fosfato de potasio dibásico (hidratado) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ (sobre base trihidratada) | 45 g/l |
| 20 | d) Plata como $KAg(CN)_2$ | 2,5 g/l |

Para las condiciones de funcionamiento, véase la Tabla I.

Ejemplo 2

25 Se utilizó el siguiente baño de baja velocidad sobre aleaciones de base cobre:

- | | | |
|----|---|--------|
| | a) Fosfato de potasio monobásico (anhidro) KH_2PO_4 | 35 g/l |
| 30 | b) Fosfato de potasio dibásico (anhidro) K_2HPO_4 | 70 g/l |

1

o bien

c) Fosfato de potasio dibásico (hidrata-

do) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$

85 g/l

d) Plata como $KAg(CN)_2$

11,25 g/l

5

Condiciones de funcionamiento

Temperatura

60°C

pH

7,0

Anodos

Platino

Agitación

Enérgica

10

Proporción de áreas ánodo:cátodo

1:1

Densidad de corriente

0,5 a 3,0 Adc

Ejemplo 3

Se utilizó el siguiente baño de alta velocidad sobre aleaciones de base cobre:

15

a) Fosfato de potasio monobásico (anhidro)

 KH_2PO_4

50 g/l

b) Fosfato de potasio dibásico (anhidro)

 K_2HPO_4

100 g/l

o bien

20

c) Fosfato de potasio dibásico (hidratado)

 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$

130 g/l

d) Plata como $KAg(CN)_2$

25 g/l

Condiciones de funcionamiento

25

Temperatura

71°C

Densidad relativa (25°C)

Mínimo 17,0° Baumé

pH

7,0

Anodos

Platino

Agitación

Enérgica

30

Densidad de corriente

Hasta 21,5 Adc

1.

REIVINDICACIONES

5

10

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un método para electrodepositar plata en el que se deposita electrolíticamente plata sobre una pieza de trabajo, que comprende utilizar la pieza de trabajo como cátodo en un baño de chapado electrolítico acuoso, caracterizado por el hecho de que el baño contiene XH_2PO_4 , Y_2HPO_4 y $ZAg(CN)_2$, donde X, Y y Z son sodio, potasio o amonio y el pH del baño está comprendido entre 6,8 y 7,2.

20

2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la concentración total de PO_4 es de hasta 90 g/l y la concentración de plata está comprendida entre 1,9 y 38 g/l.

25

3ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado por el hecho de que el baño se prepara disolviendo en agua, a) 12,5 a 75 g/l de fosfato de potasio monobásico anhidro (KH_2PO_4), y o bien b) 25 a 150 g/l de fosfato de potasio dibásico anhidro (K_2HPO_4), o c) 32,5 a 195 g/l de fosfato de potasio dibásico trihidratado ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) (siendo la proporción de a:b como 1:2, o siendo la proporción de a:c como 1:2,6), y d) $KAg(CN)_2$, en cantidad suficiente para proporcionar de 1,9 a 38 g/l de plata.

30

12097

1

4ª.- Un método para electrodepositar plata.

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

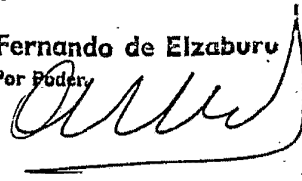
5

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

Madrid, 14. SEI. 1977

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder



10

15

20

25

30

12097

VAL