



10	ES	11	NUMERO	454476	10	A 1
		22	FECHA DE PRESENTACION	22 DIC. 1976		

PATENTE DE INVENCION

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	644.236		24 de diciembre de 1975		EE.UU. de A.

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C25D		

64	TITULO DE LA INVENCION
	PROCEDIMIENTO PARA LA ELECTRODEPOSICION DE UN DEPOSITO DE ESTAÑO-ORO SOBRE UN SUSTRATO CONDUCTOR.

71	SOLICITANTE (S)
	OXY METAL INDUSTRIES CORPORATON

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	P.O. Box 20201; Detroit, Michigan 48220, EE.UU. de A.

72	INVENTOR (ES)
	Peter Stevens, John M. Deuber, Kathleen R. Rosikiewicz.

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	GOMEZ ACEBO.

Esta invención se relaciona con la electrodeposición de un depósito de aleación de estaño-oro. Mas particularmente, la invención se relaciona con la obtención de un depósito empleando un baño acuoso de electrodeposición de estabilidad mejorada, que produce un depósito de alta calidad.

Ya se han propuesto baños de electrodeposición adecuados para depositar una aleación de estaño-oro, por ejemplo, en la patente US No. 3.764.489. Esta patente estaba relacionada principalmente con la evitación de la oxidación de los iones estannosos, en el baño de deposición, a iones estánnicos. Según dicha patente, cuando ocurre esta oxidación, los iones estánnicos resultantes no se codepositarán de la solución de deposición. De este modo, dicha patente propone el empleo en el baño de electrodeposición de un compuesto estannoso estable, un agente complejante que sirve para complejarse con los iones estannosos, oro monovalente en forma de un aurocianuro. En adición, y según dicha patente, son indispensables los ánodos de estaño solubles. El pH preferido es de 3,5 a 5,5 aproximadamente.

La deposición de aleaciones de estaño-oro se ha propuesto también en la patente US No. 1.905.105, mediante el uso de una solución acuosa de electrodeposición empleando un aurocianuro de oro y estannatos o estannitos de metal alcalino.

El empleo de compuestos aurocianuro en un baño de electrodeposición a un pH de 1 a 3, se ha descrito ya en la patente US No. 3.598.706.

Se ha descubierto ahora que si un baño acuoso que contiene oro trivalente en forma del complejo auricianuro y estaño como un complejo de haluro estannico, se ajusta a un pH no superior a 3, producirá depósitos de alta calidad de una aleación de estaño-oro, al mismo tiempo que exhiben una estabilidad realizada

en comparación con los baños de electrodeposición desarrollados hasta el presente. Cuando se desee lograr brillantes, el baño contiene preferiblemente un abrillantador.

5 El problema principal que se ha encontrado en los intentos anteriores para depositar aleaciones de estaño y oro, ha sido la inestabilidad del baño acuoso de electrodeposición. En su mayor parte, las publicaciones han sugerido el uso de iones estannosos como fuente de estaño. El mayor problema con tales sistemas reside en evitar la oxidación del ion estannoso a ion estánnico por el oxígeno atmosférico o bien por oxidación anódica. Una vez presente el ion estánnico, se hidroliza fácilmente para formar sales básicas de estaño insolubles. Estas sales insolubles sedimentan luego sobre la pieza de trabajo a electrodepositar o interfieren con el baño de electrodeposición de otros 10 modos, de manera que el baño ha de ser reemplazado por un baño nuevo. Naturalmente, un segundo problema ha consistido en mantener el potencial del oro y estaño empleados en un valor suficientemente próximo de modo que el depósito obtenido contenga las proporciones deseadas de estaño y oro en vez de solo uno de 15 ellos.

20 Según la presente invención, un baño acuoso de electrodeposición que contiene oro trivalente como el complejo auricianuro y estaño como un complejo de haluro estánnico, cuando se ajusta a un pH no superior a 3, rendirá depositos de aleación de estaño-oro de buena calidad. Esta baño tiene también la importante 25 ventaja de ser muy estable a pesar de la normal facilidad con la cual los iones estaño experimentan la hidrólisis y/o reacciones redox.

30 El oro en el presente baño acuoso de electrodeposición deberá estar presente como el complejo auricianuro. El oro se

puede añadir al baño de electrodeposición en cualquier forma que produzca tal complejo, por ejemplo, como el ácido o en forma de una sal de metal alcalino o de amonio. A la vista del alto costo del oro, la concentración de oro en el baño de deposición se mantendrá normalmente a un nivel relativamente bajo al objeto de evitar el exceso de costo debido al arrastre. Normalmente es suficiente de 1 a 30 gramos/litro de oro, con preferencia de 1 a 16 gramos/litro.

El componente de estaño del baño de deposición deberá estar presente como un complejo de haluro estannico. Se puede suministrar directamente como un complejo de haluro estannico o el complejo se puede formar in situ por la adición separada de un compuesto estannico o estannato soluble y un compuesto haluro soluble. De los haluros, se prefieren el fluoruro, cloruro y bromuro, siendo el cloruro el mas preferido por su facil manejo, bajo precio y baja toxicidad. Cuando se añaden por separado, los compuestos de haluro adecuados incluyen, por ejemplo, los ácidos de haluros y sus sales de metal alcalino y de amonio. Cuando se añaden por separado, los compuestos de estaño pueden suministrarse, por ejemplo, como un estannato de metal alcalino o de amonio, óxido estannico, haluro estannico o un haluro de metal alcalino- ó amonio-estannico. Independientemente de que los componentes de estaño y haluro se añadan por separado o, preferiblemente como el complejo de haluro estannico mismo, las concentraciones empleadas deben ser suficientes para proporcionar 1 a 150 g/l del complejo haluro (expresado como equivalente de estaño) y con preferencia 10 - 40 g/l.

Constituye un factor crítico para la estabilidad del baño de deposición, que el pH se mantenga en un valor no superior a 3. Se ha encontrado que a pH superior a 3, el compuesto de estaño

ño, independientemente de si está presente como complejo estannoso, ó estánnico, se hidrolizará para formar sales básicas de estaño insolubles.

5 Si el oro está presente como el aurocianuro a un pH inferior a 3, se presentará la precipitación de AuCN. A un pH inferior a 3, la combinación del auricianuro y una sal estannosa se traducirá en una reacción redox y en los correspondientes precipitados. Si se prepara un baño que contiene al auricianuro y una sal estánnica en forma sin complejar, el baño
10 no será estable incluso a un pH inferior a 3. En consecuencia, es crítico para esta invención que tanto el estaño como el oro estén presentes en sus estados de oxidación mas altos, que el estaño esté presente como un complejo de haluro estánnico y que el pH del baño se ajuste a un valor no superior a 3. Con preferencia, el baño se ajustará a un pH no superior a 1.

15 El ajuste del pH puede realizarse con cualquier ácido o base no reactiva adecuada (por ejemplo, ácidos y bases minerales comunes). Mas convenientemente, se emplea el ácido hidrohalegenado correspondiente al haluro del complejo estánnico para disminuir el pH si fuera ello necesario. Por tanto, este componente funciona no solo para rebajar el pH sino también para proporcionar ion haluro en exceso para mantener al estaño presente en forma del complejo de haluro estánnico en la mayor cantidad posible. Si es necesario, pueden usarse adecuadamente hidróxidos
20 de amonio o de metal alcalino para elevar el pH.

25 Pueden incluirse uno o mas componentes adicionales en el baño acuoso de electrodeposición en función de las cualidades deseadas en el depósito de estaño-oro resultante. Se puede añadir ion haluro en exceso en cualquier forma soluble, tal
30 como sales simples o complejas de amonio o de metal alcalino.

Si se desea, pueden incluirse componentes de aleación normalmente utilizados en la deposición de oro, tales como indio, plata y metales de transición del grupo VIII. Si se desea pueden incluirse agentes complejantes tales como productos fosfónicos y análogos EDTA (por ejemplo Quadrol). La brillantez del depósito se puede realzar incluyendo al menos 0,01 gramos/litro de un surfactante. Se prefieren los surfactantes no iónicos pero se ha encontrado que también son eficaces los surfactantes iónicos y anfóteros. Ejemplos de surfactantes adecuados se resumen en la siguiente tabla I.

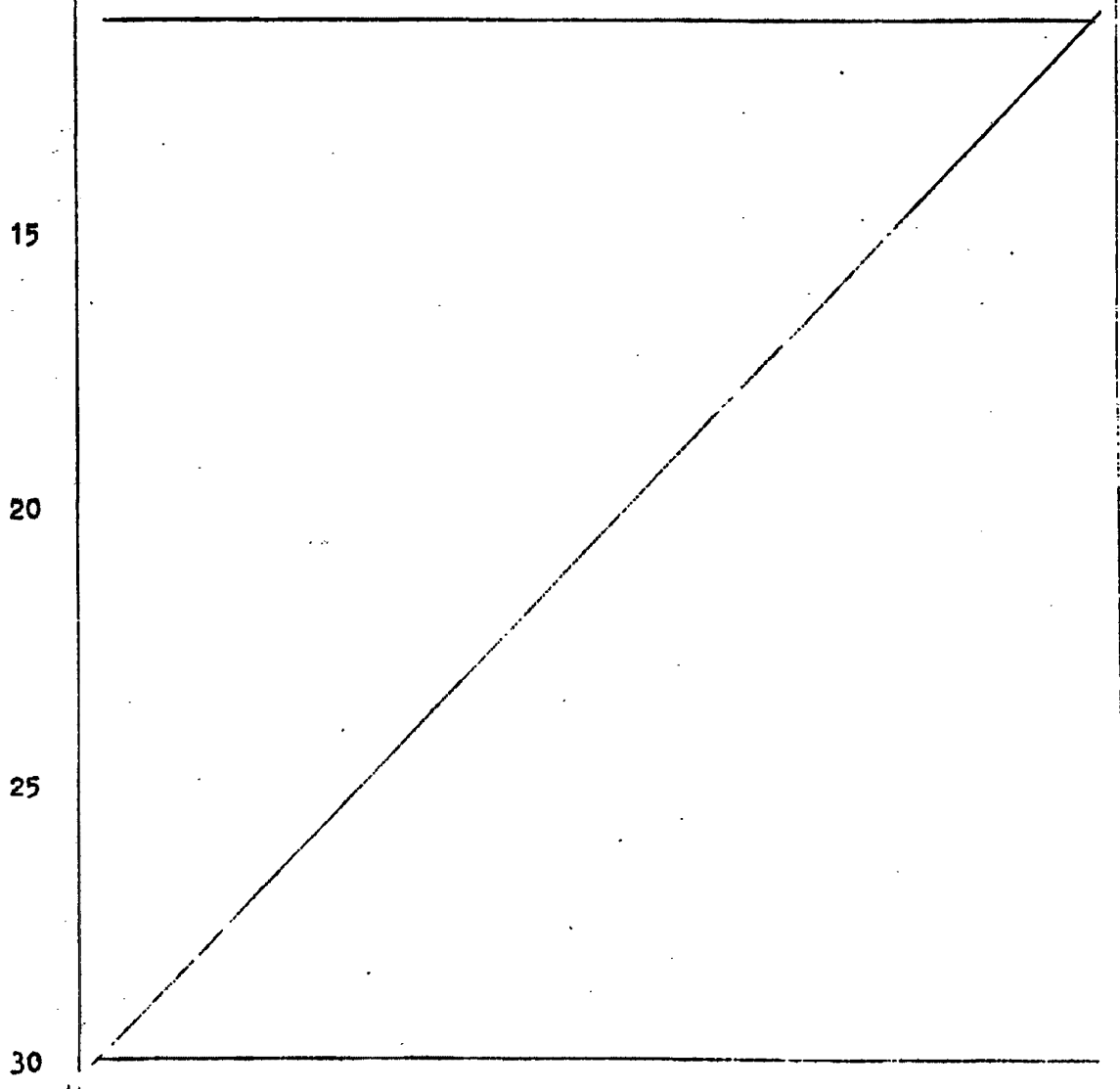


TABLA I
SURFACTANTES

	<u>Compuesto</u>	<u>Suministrador</u>
	Aquet	Monostat
5	alquilarilpolietilenglicol	
	Carbowax 300	Union Carbide
	óxido de polietileno	
	Emulphogene BC 720	GAF
	trideciloxi poli(etilenoxi)etanol	
10	Ethylan CD 916	Robinson, Wagner
	lanolato de isopropilo	
	Neutronyx 656	Onyx Chemical
	alquilfenol poliglicoleter	
	Trycol LAL 8	Emery Ind.
15	éster de alcohol graso etoxilado	
	Trycol LAL 23	Emery Ind.
	éster de alcohol graso etoxilado	
	Triton X100	Rohm & Haas
	octilfenoxi polietóxi-etanol	
20	Triton X102	Rohm & Haas
	octilfenoxi polietoxietanol	
	Zonyl A	Du Pont
	condensado de éster de óxido de etileno	
	Zonyl FSN	Du Pont
25	surfactante fluorquímico	
	Triton QS-15	Rohm & Haas
	surfactante de tipo taurina anfótero	
	Calfoam ES-30	Pilot Chemical
	sal sódica de lauriletersulfato	
30		

Igualmente, se ha encontrado que la brillantez del depósito se puede mejorar adicionalmente por adición de abrillantadores conocidos, tales como aquellos que tienen utilidad como abrillantadores de níquel. Los abrillantadores de níquel se describen, por ejemplo, en Metal Finishing Guidebook (1975), Metals & Plastics Publication Ins., Pags. 266 a 268 and Plating, V46, Pags. 610 a 612, Junio 1959. Estos abrillantadores incluyen generalmente varios compuestos orgánicos insaturados conteniendo azufre, por ejemplo alil o aril sulfonatos y sulfonamidas así como compuestos aldeídicos, olefínicos y acetilénicos. Ejemplos de abrillantadores adecuados son sacarina, butinodiol, hidrato de cloral, cloroanilina, o-etiltoluidina, aldol y ácido ascórbico.

Las condiciones operativas adecuadas se pueden elegir del siguiente modo:

<u>Densidad</u> <u>de corriente</u>	<u>Temperatura del</u> <u>baño</u>	<u>Valor pH</u>	<u>Anodos</u>
1 - 100 amps/dm ²	Temp. ambiente a 65,6°C	3 ó menos	Insoluble

Los siguientes ejemplos intentan ilustrar y no limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se prepara un baño acuoso de electro-deposición conteniendo lo siguiente:

<u>COMPONENTE</u>	<u>CONCENTRACION</u>
(NH ₄) ₂ SnCl ₆	20 g/l, equivalente de estaño.
KAu (CN) ₄	4 g/l, equivalente de oro.
Triton QS-15	0,5 ml/l
Sacarina	0,5 g/l

El baño se ajusta a un pH de 0,7 con ácido clorhídrico.

Se sumerge un cátodo de latón en el baño a 32°C y una densidad de corriente de 2 amperios/dm². Se obtiene un depósito adherente, blanco, casi totalmente brillante, que contiene, tras el análisis, 80% de oro y 20% de estaño. La eficacia de deposición es de 25 a 30 mg/amperio. minuto.

Ejemplo 2

Se prepara un baño disolviendo en agua:

<u>COMPONENTE</u>	<u>CONCENTRACION</u>
(NH ₄) ₂ SnCl ₆	20 g/l, equivalente de estaño
KAu (CN) ₄	4 g/l, equivalente de oro
Tricol LAL-8 (5%)	10 ml/l
Quadrol (10%)	10 ml/l
Acido ascórbico (10%)	2 ml/l
2-butino-1,4-diol (5%)	1 ml/l

A un pH de 0,6, se obtienen depósitos blancos y brillantes de aleación estaño-oro. El baño se opera durante una semana con reposición periódica (25 veces) siendo todavía estable. El mismo baño, pero en ausencia del componente estánnico, como el complejohaluro, se descompone en el espacio de unas horas.

Se obtienen depósitos semibrillantes a brillantes cuando la concentración del complejo de estaño se varía de 10 a 60 grs./litro (equivalente de estaño) y cuando el oro se varía de 2 a 8 gramos/litro (equivalente de oro). Los depósitos son blancos para las mayores relaciones de estaño a oro y amarillentos para relaciones menores.

Ejemplo 3

Se prepara un baño disolviendo en agua:

<u>COMPONENTE</u>	<u>CONCENTRACION</u>
SnCl ₄	20 g/l, equivalente de oro
NH ₄ HF ₂	220 g/l

KAu (CN) ₄	2 g/l, equivalente de oro
Trycol LAL-8 (5%)	10 ml/l
Acido ascórbico (10%)	2 ml/l
2-butino-1, 4-diol (5%)	1 ml/l

5 A un pH de 2, se obtienen depósitos semibrillantes, ligeramente amarillentos, siendo el baño estable.

Ejemplo 4

10 Al baño del ejemplo 2 se añaden 100 mg/l de indio en forma de sulfato. Bajo las condiciones del ejemplo 2, se obtiene un depósito de aleación que contiene:

Oro	94%
Estaño	5,9%
Indio	0,12%

Ejemplo 5

15 Al baño del ejemplo 2 se añaden 6 mg/l de plata en forma de cloruro. Bajo las condiciones del ejemplo 2, se obtiene un depósito de aleación que contiene:

Oro	93%
Estaño	6,7%
20 Plata	0,22%

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalles, en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5
10
1. Procedimiento para la electrodeposición de un depósito de estaño-oro sobre un sustrato conductor, caracterizado porque comprende electrolizar un baño acuoso que comprende de 1 a 30 gramos/litro de oro en forma del auriciamuro (equivalente de oro) y de 1 a 150 gramos/litro de estaño en forma de un complejo de haluro estánnico (equivalente de estaño), en donde el haluro se elige del grupo consistente en fluoruro, cloruro y bromuro, teniendo el baño un pH no superior a 3, y utilizando el sustrato como cátodo,

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de oro es de 1 a 16 gramos/litro y la de estaño es de 10-40 gramos/litro.

15
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño contiene una cantidad suficiente del ácido hidrohalegenado correspondiente al haluro del complejo estánnico, para obtener el valor pH deseado.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el pH no es superior a 1.

20
5. Procedimientos según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño comprende adicionalmente por lo menos 0,01 gramos/litro de un surfactante.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho surfactante es no iónico.

25
7. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque dicho surfactante es un alcohol graso polietoxilado que contiene de 6 a 23 grupos etoxi.

30
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño contiene adicionalmente por lo menos 0,01 gramos/litro de un abrillantador.

9. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el baño contiene adicionalmente al menos 0,01 gramos/litro de otro elemento aleatorio.

5 10. Procedimiento para la electroposición de un depósito de estaño-oro sobre un sustrato conductor, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de once hojas, escritas a máquina por una sólo cara.

Madrid, 22 DIC. 1976

10 OXY METAL INDUSTRIES CORPORATION.

L. GÓMEZ ACEBU Y NOBEA
Firmados L. Gómez Acebu y Nohea

