



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 06.07.73 (P. 163887)

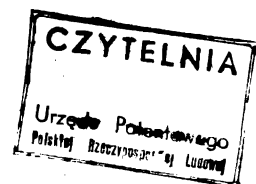
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.75

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1977

MKP C23b 5/28

Int. Cl.² C23B 3/48



Twórcy wynalazku: Kazimierz Malikowski, Krystyna Komoszka

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Elektroniki Próżniowej, Warszawa (Polska)

**Sposób galwanicznego wytwarzania powłok ze stopu złoto-rod,
zwłaszcza na styki kontaktronów miniaturowych**

1

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok ze stopu złoto — rod, zwłaszcza na styki kontaktronów miniaturowych.

Stan techniki. Do pokrywania styków elektrycznych, a w szczególności stosowanych w elektronice styków miniaturowych wymagających dużej niezawodności i trwałości działania, stosuje się najczęściej powłoki rodowe nakładane sposobem galwanicznym. Galwaniczne kąpiele rodowe, z których otrzymuje się wspomniane powłoki rodowe, jak to wynika z opisu patentowego USA nr 2895890, posiadają szczególnie przy masowej produkcji szereg niedogodności. W czasie procesu nanoszenia powłok do rodowych kąpeli przedostają się zanieczyszczenia jonów chlorkowych w ilości około 0,1 g/l, co powoduje otrzymywanie szarych powłok. Przy większych stężeniach zanieczyszczeń rzędu 0,3 g/l otrzymuje się powłoki chropowate, nie nadające się do celów technicznych. Zabezpieczenie przed tego rodzaju zanieczyszczeniami jest bardzo trudne, zwłaszcza jeżeli części pokrywane rodem, poddawane są wstępnej obróbce galwanicznej w kąpielach zawierających jony chlorkowe.

Kąpiele rodowe zawierają bardzo duże ilości kwasu siarkowego i, na przykład przy stężeniu 10 g rodu w 1 litrze w postaci siarczanu, ilość stężonego kwasu siarkowego wynosi około 50 cm³, czyli 92 g kwasu. Tak duża zawartość kwasu siarkowego w kąpielach rodowych powoduje łatwe rozpuszczanie się metali przy zetknięciu z kąpielą

2

lub przy spadnięciu pokrywanej części na dno wanny.

Powłoki rodowe, z powodu dużych naprężeń wewnętrznych, dużej twardości i zawartości pochłoniętego wodoru łatwo pękają i odpryskują od podłoża. Podczas eksploatacji kąpeli rodowych, wskutek wydzielania rodu, wzrasta stale stężenie kwasu siarkowego. Uzupełnianie ubytków solami rodu i zobojętnianie wytworzonego kwasu siarkowego, na przykład amoniakiem, zmienia skład chemiczny kąpeli. W następstwie tego ulegają ciągłej zmianie warunki prowadzenia procesu galwanicznego nanoszenia powłok, co jest istotnym utrudnieniem przy masowej produkcji, zwłaszcza styków kontaktronów.

Znane są inne sposoby nanoszenia powłok, złota z różnymi domieszkami metalicznymi. W sposobie według francuskiego opisu patentowego nr 1388541 jako dodatek stosuje się do kąpeli złotych sole kwasów organicznych i nieorganicznych metali, jak: kobalt, ind, cynk, nikiel, antymon, platyna, pallad i rod. Przy czym do kąpeli galwanicznej pokrywania złotem i rodem dodaje się sól rodu w postaci fosforanu w ilości 0,02 g/l. Wynika to z faktu, że kwas fosforowy rozpuszcza wodorotlenek rodu i bardzo łatwo otrzymuje się fosforan rodu.

Stężenie soli rodu — fosforanu rodu — w ilości 0,02 g/l jest zbyt niskie, aby mogły powstać powłoki o zawartości rodu rzędu 1—2%. Z kąpeli zawierających wyższe stężenie fosforanu rodu rzędu

1 g/l otrzymuje się powłoki ciemne, nie nadające się dla celów technicznych, w szczególności na styki kontaktronów.

W sposobie według szwajcarskiego opisu patentowego nr 384972 do kąpeli galwanicznej pokrywania złotem stosuje się dodatki w postaci rozpuszczalnych soli metali ciężkich podobnie jak to jest zawarte we wspomnianym francuskim opisie patentowym nr 1388541. W tym przypadku sole metali ciężkich, do których zaliczają się: nikiel, cynk, ind, kobalt, dodaje się pojedynczo lub we wzajemnych mieszaninach dwuskładnikowych, jak na przykład: sól niklowa z cynkową, kobaltowa z indową itp.

Istotną wspólną niedogodnością znanych sposobów nanoszenia powłok rodowych lub złota z innymi dodatkami, jak na przykład: złota z kobaltem, molibdenem itp. w odniesieniu do styków, a w szczególności styków kontaktronów miniaturowych, jest to, że powłoki te nie zapewniają stałych oporności zwarcia, a przy tym są pracochłonne i kosztowne.

Cel wynalazku. Celem wynalazku jest wyeliminowanie powyższych wad i niedogodności, a w szczególności opracowanie takiego sposobu nakładania powłoki, aby była całkowicie pozbawiona spękań i naprężeń własnych, odznaczała się, zwłaszcza w odniesieniu do kontaktronów miniaturowych stałą opornością zwarcia, była technologicznie znacznie prostsza i tańsza.

Opis wynalazku. Sposób według wynalazku polega na tym, że do standardowej galwanicznej kąpeli kwaśnej, zawierającej złoto jako cyjanozłocin potasu, dodaje się wodny roztwór soli rodowej w postaci cytrynianu rodu w ilości 1—3 g Rh/l, otrzymany przez rozpuszczenie wodorotlenku rodu w kwasie cytrynowym z osadu zawierającego siarczan baru i wodorotlenek rodu, wydzielonych stechiometryczną ilością — wodorotlenku baru z roztworu siarczanu rodu, przy czym proces nakładania po-

włoki prowadzi się przy gęstości prądu 0,3—1,5 A/dcm² w temperaturze 18—25°C, przy pH w granicach 3,8—4,5 stosując mieszanie elektrolitu. Ilość rodu, która rozpuściła się w kwasie cytrynowym, oznaczać można analitycznie. Roztwór cytrynianu rodu po nastawieniu na wartość pH 3,8—4,5 stosuje się jako dodatek do kąpeli złota.

Zalety wynalazku. Sposób według wynalazku pozwala na otrzymanie powłok złoto — rod do pokrywania styków odznaczających się stałą i jednokową opornością zwarcia. Ponadto sposób ten jest prosty i tani w wykonaniu.

Przykład wykonania: Przygotowano kąpiel galwaniczną cyjanozłocinu potasu o zawartości złota metalicznego w ilości 5 g/l, cytrynianu rodu o zawartości wolnego rodu 1 g/l.

Z kąpeli galwanicznej przy pH = 3,8—4,2 nastawianym za pomocą wodorotlenku potasu, o gęstości prądowej 0,5—1 A/dcm², otrzymano powłoki o grubości 2 mikrometry w czasie 20 minut, o zawartości rodu około 2%, oznaczonej za pomocą sondy elektro- nowej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób galwanicznego wytwarzania powłok ze stopu złoto — rod, zwłaszcza na styki kontaktronów miniaturowych, z kąpeli kwaśnych zawierających złoto jako cyjanozłocin potasu, **znamienny tym**, że do kąpeli dodaje się wodny roztwór soli rodowej w postaci cytrynianu rodu w ilości 1—3 g Rh/l, otrzymany przez rozpuszczenie wodorotlenku rodu w kwasie cytrynowym z osadu zawierającego siarczan baru i wodorotlenku rodu, wydzielonych stechiometryczną ilością wodorotlenku baru z roztworu siarczanu rodu, przy czym proces nakładania powłoki prowadzi się przy gęstości prądu 0,3—1,5 A/dcm² w temperaturze 18—25°C przy pH w granicach 3,8—4,5 stosując mieszanie elektrolitu.