



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8400075**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Verbeterde goudsulfiet-electroplatteeroplossingen.**

⑤1 Int.Cl.³: C25D 3/48.

⑦1 Aanvrager: OMI International Corporation te Warren, Michigan, Ver. St. v. Am.

⑦4 Gem.: Ir. H.M. Urbanus c.s.
Vereenigde Octrooibureaux
Nieuwe Parklaan 107
2587 BP 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8400075.

②2 Ingediend 10 januari 1984.

③2 Voorrang vanaf 28 januari 1983.

③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).

③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 461341 .

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 16 augustus 1984.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Verbeterde goudsulfiet-electroplaatteeroplossingen.

De uitvinding betreft verbeterde electroplaatteerbadoplossingen voor het afzetten van glanzendgoud met hardheidswaarden beneden 90 knoop op diverse onderlagen.

Het is in de techniek bekend metalen, zoals thallium of
5 arseen in electrolytoplossingen voor het afzetten van goud uit alkali-
metaalgoudsulfiet-complexen in waterige electroplaatteeroplossingen
te verwerken. De toepassing van dit soort metaaltoeslagen zou de glans
van de afzetting alsmede zijn finish en korrelgrootte verbeteren.

Amerikaans octrooischrift 3.562.120 beschrijft een electro-
10 plaatteerprocédé met een goudbad met daarin een ondergeschikte hoeveel-
heid thallium. De pH van de electrolytoplossing bedroeg 3-6. Volgens
een later octrooischrift (Amerikaans octrooischrift 3.644.184) wordt een
electrolytoplossing gebruikt die neutraal of basisch reageert en goud
bevat in de vorm van een alkalimetaalgoudcyanide-complex. De pH moet in
15 dit laatste geval ten minste 6,5 bedragen en liefst 7-13. Een reeks zuren
kan worden toegevoegd aan de oplossing om de gewenste pH te doen bereiken.
Deze zuren omvatten organische zuren, zoals mierzuur, citroenzuur, azijn-
zuur, wijnsteenzuur, gluconzuur en dergelijke. Het thallium wordt toege-
voegd in de vorm van een in water oplosbaar zout, zoals thallo- of
20 thallizouten met inbegrip van de sulfaten, nitraten, sulfiden, chloriden,
fluorsilicaten en dergelijke.

In een verder Amerikaans octrooischrift, nr. 3.666.640 is een
electroplaatteerbad beschreven met een alkalimetaalgoudsulfiet-complex.
Tezamen met de toepassing van diverse andere toeslagstoffen zoals be-
25 paalde metaaltoeslagstoffen, wordt hier vermeld dat de toevoeging van een
geringe hoeveelheden arsenicum, antimoon of seleen kan worden toegepast
om de hardheid van de goudafzetting te verbeteren. De toepassing van
complexvormende middelen, zoals dinatrium-EDTA, nitro- en aminopolycarbon-
zuren, alsmede hydroxylhoudende organische zuren, zoals citroenzuur,
30 melkzuur en wijnsteenzuur, wordt daarin eveneens beschreven.

Het gebruik van arsenicum als toeslagstof in combinatie met
een carbonzuur in electroplaatteerbadoplossing is bekend uit het Ameri-
kaanse octrooischrift 3.776.822. Volgens dit octrooischrift wordt het
goud toegepast in de vorm van een alkalimetaalgoudsulfiet-complex en
35 volgens het octrooischrift wordt door deze combinatie in het electro-
plaatteerbad een goudafzetting verkregen met een gestuurde hardheid bene-

den 130 Knoop. De metalen die aan het bad kunnen worden toegevoegd omvatten arsenicum, antimoon, seleen en telluur. Deze worden toegevoegd in de vorm van oplosbare zouten. De hier gebruikte polycarbonzuren omvatten barnsteen zuur, malonzuur en oxaalzuur, hun derivaten en maleine-
5 zuur. De voorkeurscombinatie van een polycarbonzuur en een "semi-metaal toeslagstof" is oxaalzuur met arseentrioxys. De toepassing van arsenicum als toeslagstof heeft evenwel het duidelijke nadeel, dat het snel oxydeert van de driewaardige vorm tot de vijfwaardige vorm, waarna het niet meer bruikbaar is als glansmiddel/korrelvormer. Bovendien is de
10 regeling van dit soort electroplaattebadoplossingen bijzonder moeilijk. Gebruikelijke analytische procedures bepalen slechts de totale hoeveelheid arsenicum in een bad, maar onderscheiden niet tussen de actieve drie-
waardige vorm en de inactieve vijfwaardige vorm. Ondanks de duidelijk ontwikkelde stand van de techniek bestaat er dus nog het probleem, een
15 gemakkelijk te analyseren systeem te maken, waarbij een alkalimetaalgoudsulfiotelectrolyt steeds een zuivere, glanzende en zachte goudafzetting oplevert.

Samenvattend zijn goudmetaalafzettingen uit non-cyanide-complexen, zoals alkalimetaalgoudsulfioten, meestal erg hard, bijvoorbeeld
20 140 Knoop, wanneer thallium of arsenicumzouten als glansmiddelen/korrelregelaars worden gebruikt. Zonder deze korrelregelaars heeft de goudafzetting de neiging poederachtig te worden, hetgeen weinig waarde heeft in de electronica-industrie. De hardheid van goudafzettingen met thallium of arsenicumtoeslagstoffen levert evenwel afzettingen met een hardheid
25 die onaanvaardbaar is in de halfgeleiderindustrie in welk geval een goudzuiverheid van circa 99,9% en een hardheidwaarde beneden 90 Knoop nodig zijn.

De uitvinding betreft nu een verbeterde alkalimetaal-of ammoniumgoudsulfiotelectroplaattebadoplossing zonder de problemen van de tot
30 dusver bekende baden. Daartoe bevat de oplossing een specifieke combinatie van toeslagstoffen die een goudafzetting met de gewenste zuiverheid van glans en zachtheid oplevert. Tevens betreft de uitvinding een alkalimetaal-of ammoniumgoudsulfiotelectroplaattebadoplossing waarin thallium als glansmiddel/korrelregelaar wordt toegepast, terwijl toch Knoophard-
35 heidswaarden worden verkregen van minder dan 90. Daarnaast betreft de uitvinding een werkwijze voor het regelmatig afzetten van zuivere,

8400075

glanzende en zachte goudafzettingen op diverse substraten onder toepassing van een alkalimetaal- of ammoniumgoudsulfiotelectroplaattebad.

Volgens de uitvinding werd nu gevonden dat een verbeterd alkalimetaal- of ammoniumgoudsulfiotplaattebad kan worden verkregen door
5 een toepassing van thallium als glansmiddel en korrelregelaar in combinatie met een non-hydroxy, non-amino-carbonzuur.

Het specifieke onderhavige carbonzuur omvat bijvoorbeeld mierzuur of oxaalzuur. Tevens is gevonden, dat diverse zuren, die tevoren voor deze techniek zijn aanbevolen, niet effectief waren voor het onder-
10 havige doel. Dit soort zuren omvatten bijvoorbeeld citroenzuur, wijnsteenzuur, melkzuur, gluconzuur alsmede andere hydroxyl en polyhydroxylhoudende carbonzuren, alsmede aminocarbonzuren zoals EDTA en derivaten daarvan.

In tegenstelling tot de arsenicumtoeslagstof, toegepast volgens Amerikaans Octrooischrift 3.776.822 oxydeert thallium niet snel
15 in een electroplaattebadoplossing en kan dit gemakkelijk worden gecontroleerd door een eenvoudige analyse, bijvoorbeeld atoom-absorptiespectroscopie. De onderhavige electroplaattebadoplossingen leveren dus steeds goudmetaalafzettingen met het gewenste uiterlijk, de gewenste
20 zuiverheid en hardheid op.

Een ander aspect van de uitvinding betreft een werkwijze voor het effectief electroplatteren van zuiver, zacht goudmetaal op een reeks onderlagen onder toepassing van de boven weergegeven specifieke electro-
lietoplossingen, waarbij als bron van goudmetaal een alkalimetaal- of
25 ammoniumgoudsulfiot wordt toegepast in combinatie met twee toeslagstoffen te weten thallium en een non-hydroxy, non-amino-carbonzuur

Als eerder gezegd is een essentieel kenmerk van de uitvinding het formuleren van een alkalimetaal- of ammoniumgoudsulfiotelectroplaattebad dat continu een zuivere, glanzende en zachte goudafzetting produceert op diverse onderlagen in een betrekkelijk lange tijdsperiode.
30 De samenstelling omvat als essentiële bestanddelen een alkaligoudmetaalsulfiot, een thalliummetaalzout en een non-hydroxy non-amino-carbonzuur. De pH van het bad zal zijn gelegen tussen circa 6,0 en 12, het liefst tussen 7,5 en 10. De electroplaatteertemperaturen zijn meestal gelegen
35 tussen 25 en 80°C, liefst tussen 50 en 65°C.

De éénwaardige goudcomponent is een alkalimetaal- of ammonium-

8400075

goudsulfiet. Het alkalimetaal kan natrium, kalium of lithium zijn.

De thalliummetaalcomponent wordt bij voorkeur aan het bad toegevoegd in de vorm van in water oplosbare zouten, zoals het nitraat, sulfaat, acetaat, halogenide, carbonaat, oxyde, hydroxyde, sulfiet of oxalaat. In de onderhavige electroplaatteeroplossingen zal de concentratie van het thalliummetaal in de oplossing zijn gelegen tussen 0,01 en 0,25 gram per liter, liefst tussen 0,01 en 0,10 gram per liter. Over het algemeen zal de hoeveelheid goudmetaal in het bad zijn gelegen tussen 2 en 25 gram per liter.

De specifieke non-hydroxy, non-amino-carbonzuren die bij de uitvinding worden gebruikt zijn mierzuur en oxaalzuur. De hoeveelheden zuur bij het bereiden van de electroplaatteeroplossingen bedragen 0,2 tot 100 en liefst 1,0 tot 75 gram per liter. Vanzelfsprekend kunnen de onderhavige baden verdere gebruikelijke electroplaatteertoeslagstoffen bevatten, zoals geleidings- en stabiliteitstoeslagstoffen. Geleidende zouten die met succes kunnen worden toegepast omvatten alkalimetaal- of ammoniumfosfaten, pyrofosfaten, sulfaten, citraten of boraten. Voorts kunnen stabiliteitszouten worden toegepast zoals alkalimetaal- of ammoniumsulfieten en dergelijke. In de meeste gevallen zullen de geleidingstoestoffen worden toegepast in hoeveelheden tussen 5 en 100 gram per liter terwijl de stabiliteitstoeslagstoffen worden toegepast in hoeveelheden van 15 tot 50 gram per liter.

Hoewel de onderhavige electroplaatteerbaden meestal worden bedreven bij temperaturen tussen 25 en 80°C en stroomdichtheden tussen 0,5 en 50 ASF kunnen deze temperaturen, stroomdichtheden en behandelings tijden sterk variëren, afhankelijk van factoren als het gebruikte type substraat, de gewenste dikte van de afzetting enz. De onderhavige baden kunnen met succes worden gebruikt voor het platteren in de electronica-industrie alsmede voor decoratieve doeleinden. Karakteristieke substraten omvatten messing, koper, koperlegeringen, gemetalliseerd ceramiek en siliciumplaatjes. Als gezegd zijn de onderhavige electroplaatteerbaden bijzonder bruikbaar in de electronica-industrie waar een bepaalde gewenste korrelgrootteverdeling tezamen met een hoge zuiverheid zijn gewenst naast hardheidswaarde beneden 90 Knoop.

Het zal tevens duidelijk zijn dat de gebruikelijke voorbehandelingen zoals schoonmaken van het substraat alvorens te platteren binnen

8400075

de uitvinding vallen. Zo wordt bijvoorbeeld een metaalsubstraat zoals een messingpaneel bij voorkeur eerst ontvet met een hete alkalische oplossing, gevolgd door afspoelen met gedestilleerd water. Het paneel kan vervolgens worden gedompeld in zoutzuur of zwavelzuur. Ook dit
5 maal dient een afspoelen met gedestilleerd water te volgen. Aangezien al deze en andere voorbehandelingen of schoonmaakbehandelingen in de techniek bekend zijn wordt hieromtrent niet nader uitgewijd.

De uitvinding wordt nader toegelicht door het volgende voorbeeld.

10 VOORBEELD.

Een reeks proeven werd uitgevoerd ter bepaling van de hardheidswaarde van goudafzettingen verkregen uit een thalliumhoudende alkalimetaalgoudsulfiet-electroplaatteerbadooplossing. De nauwkeurig toegepaste methode omvatte de toevoeging van verdere toeslagstoffen naast
15 de thalliumcomponent waarna de verkregen mengsels aan de alkalimetaalgoudsulfietelectrolyt werden toegevoegd. De samenstellingen bij elke proef alsmede de hardheidswaarden zijn weergegeven in de volgende tabel, waarbij de hoeveelheden van de componenten zijn weergegeven in grammen per liter tenzij anders is aangegeven.

8400075

T A B E L

<u>Bestanddelen</u>	<u>Bad 1</u>	<u>Bad 2</u>	<u>Bad 3</u>	<u>Bad 4</u>	<u>Bad 5</u>	<u>Bad 6</u>
A. Goud als alkali/ metaal-sulfiet	8	8	8	8	8	8
B. Geleidend zout	50	50	50	50	50	50
C. Stabiliserend zout	30	30	30	30	30	30
D. Thallium, als metaal	0,015					
E. Thallium/citroenzuur		0.015/75				
F. Thallium/EDTA			0.015/25			
G. Thallium/oxaalzuur				0,015/50		
H. Thallium/mierezuur					0,015/50	
I. Arsenicum/Oxaalzuur						0,015/50
<u>Aanvankelijke afzetting</u>						
<u>Electrolyse</u>						
Hardheid (Knoop)	135-140	135-140	135-140	60-80	60-80	60-80
Kleur (citroengeel)	ja	ja	ja	ja	ja	ja
<u>Afzetting na 2 AMPS/u electrolyse</u>						
Hardheid (Knoop)	135-140	135-140	135-140	60-80	60-80	60-80
Kleur (citroengeel)	ja	ja	ja	ja	ja	bruin

8400075

Het geleidende zout was dinatriumfosfaat en het stabiliserende zout natriumsulfiet. Het thallium werd bij de proeven gebruikt in de vorm van thalliumsulfaat. Alle baden werden bedreven bij temperaturen tussen 50 en 52°C alsmede een pH van 9,5.

5 Uit de bovenstaande gegevens blijkt, dat combinaties van thallium met oxaalzuur en/of mierzuur de gewenste hardheid van minder dan 90 Knoop opleverden. De goudmetaalafzettingen bij deze proeven was tevens glanzend en zuiver voor meer dan 99,9%. Dit zijn ideale eigenschappen voor verbindingen en draadaanhechtingen alsmede voor automati-
10 sche strookaanhechtingstoepassingen. Daarentegen leidde een toepassing van thallium alleen, thallium plus citroenzuur en thallium plus EDTA tot een onbevredigende hardheid voor electronische doeleinden.

 Anderzijds onthulde de toepassing van arsenicum in plaats van thallium in bad 6 dat de gewenste kleur vrij snel overging van citroen-
15 geel naar bruin, welke laatste kleur aangeeft dat de korrelgrootteverdeling niet meer optimaal is.

 Andere modificaties en variaties van de uitvinding zullen deskundigen duidelijk zijn. Deze modificaties en variaties kunnen uiteraard worden aangebracht zonder buiten het kader van de uitvinding te
20 treden welke wordt afgebakend door de volgende conclusies.

8400075

C O N C L U S I E S.

1. Waterige electrolytische sulfietgoudelectroplatteeroplossing met daarin een alkalimetaal-of ammoniumgoudsulfiet en ten minste een korrelregelende hoeveelheid aan thalliummetaal met het kenmerk, dat deze oplossing tevens een non-hydroxy, non-amino-carbonzuur bevat om de hardheid van het daaruit afgezette goud beneden 90 Knoop te houden.
2. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet natriumgoudsulfiet is.
3. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet het kaliumgoudsulfiet is.
4. Electroplatteerbath volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet het lithiumgoudsulfiet is.
5. Electroplatteerbath volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het goudsulfiet het ammoniumgoudsulfiet is.
6. Electroplatteerbath volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het thalliummetaal aanwezig is in de vorm van een in water oplosbaar zout.
7. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het in water oplosbare zout thalliumsulfaat is.
8. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 6, met het kenmerk, dat het in water oplosbare zout thalliumnitraat is.
9. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het carbonzuur mierzuur is.
10. Electroplatteeroplossing volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het carbonzuur oxaalzuur is.
11. Werkwijze voor het electrisch afzetten van goud door electrolyse met een stroomdichtheid van 0,5-50 ASF en bij een temperatuur van 25-80°C van een electrolyt met een pH tussen 6 en 12 welke electrolyt een alkalimetaal-of ammoniumgoudsulfiet, een oplosbaar thalliumzout tot een thalliummetaalconcentratie voldoende voor glans en korrelregeling alsmede een non-hydroxy, non-amino-carbonzuur in een ondergeschikte hoeveelheid bevat, welke laatste voldoende is om de goudafzetting een Knoophardheid beneden 90 te geven.

8400075

12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet het natriumgoudsulfiet is.
13. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet het kaliumgoudsulfiet is.
- 5 14. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het alkalimetaalgoudsulfiet het lithiumgoudsulfiet is.
15. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het goudsulfiet het ammoniumgoudsulfiet is.
16. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het thalliumzout thalliumnitraat is.
- 10 17. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het thalliumzout thalliumsulfaat is.
18. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het carbonzuur mierzuur is.
- 15 19. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat het carbonzuur oxaalzuur is.

8400075