



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03.07.73 (P. 163797)

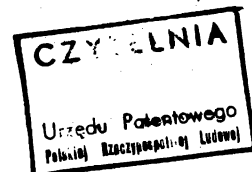
Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 01.03.74

Opis patentowy opublikowano: 16.05.1977

MKP C23b 5/28

Int. Cl.² C25D 3/48



Twórcy wynalazku: Lech Dziulka, Urszula Wnuk, Zdzisław Albinowski

Uprawniony z patentu: Naukowo-Produkcyjne Centrum Półprzewodników
Zakład Przemysłu Elektronicznego „KAZEL”,
Koszalin (Polska)

Sposób wytwarzania powłok złotych metodą galwaniczną

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania powłok złotych metodą galwaniczną, zwłaszcza na elementach dla przemysłu elektronicznego.

Wykonywane powłoki złote na wyrobach stosowanych w przemyśle elektronicznym powinny odznaczać się szczelnością, lutowalnością, czystością i równomiernością warstwy.

W znanych dotychczas sposobach wytwarzania powłok złotych w kąpielach elektrochemicznych wykorzystuje się najczęściej cyjanozłocin metalu alkalicznego lub amonu, na przykład cyjanozłocin potasowy oraz inne składniki spełniające różnorodne funkcje, jak utrzymanie stałego pH kąpeli, kompleksowanie zanieczyszczeń oraz wiązanie produktów elektrolizy w związku nie wywołujące szkodliwego wpływu na proces jak: sól dwusodowa kwasu etylenodwuaminoczworoctowego, winiany, octany itp.

Z literatury patentowej wynika, że znany jest sposób wytwarzania powłok złotych, opublikowany w opisie patentowym USA nr 3598706, w którym jako podstawowy składnik wykorzystano kwas cyjanozłotowy ($\text{HAu}(\text{CN})_2$) z dodatkiem kwasu fosforowego i cytrynowego oraz związku pochodzącego z grupy związków typu fosforanów, cytrynianów i winianów. Natomiast według opisu patentowego PRL nr 65160 do złocenia elementów elektronicznych typu przepusty tranzystorowe wykorzystano w kąpeli chemicznej do osadzania powłok złotych cyjanozłocin potasu z dodatkiem kwasu cytryno-

2

wego, chlorku amonowego i podfosforanu sodowego.

Niedogodnością dotychczasowych sposobów wytwarzania powłok złotych jest brak możliwości uzyskania wymaganej jakości, ponieważ są one zbyt cienkie, nieszczelne oraz zawierają duże ilości zanieczyszczeń. Ponadto kąpiele używane do ich wytwarzania posiadają niewielką żywotność i są trudne w eksploatacji, co powoduje konieczność częstej wymiany tych kąpeli.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie tych niedogodności przez opracowanie sposobu wytwarzania powłok złotych, spełniającego wymagania stawiane przez przemysł elektroniczny lub precyzyjny.

Cel ten osiągnięto według wynalazku przez zastosowanie w kąpeli składającej się z roztworu wodnego cyjanozłocinu metalu alkalicznego lub amonu, cytrynianu metalu alkalicznego lub amonu i ortofosforanu metalu alkalicznego lub amonu pirofosforanu jednego lub kilku metali alkalicznych lub amonu. Kąpiel ta zawiera cyjanozłocin potasowy w ilości 3,5–27 g/l, cytrynian trójpotasowy w ilości 4–250 g/l, ortofosforan potasowy dwuzasadowy w ilości 1–200 g/l, pirofosforan czteropotasowy w ilości 1–200 g/l oraz wodorotlenek potasowy lub kwas ortofosforowy w ilości zapewniającej utrzymanie pH w granicach 4,5–9.

Wytwarzanie powłok złotych według wynalazku prowadzi się w kąpeli o temperaturze 30–80°C, korzystnie w temperaturze 45–75°C i gęstości prą-

du katodowego 0,05—2 A/dm², korzystnie 0,05—1 A/dm², którą w miarę wyczerpywania się składników uzupełnia się wodnym roztworem cyjanozłocinu metalu alkalicznego lub amonu, przy czym korzystnie jest, jeżeli wodny roztwór składa się z cyjanozłocinu potasowego i dwuzasadowego fosforanu potasowego o stężeniu 80—300 g/l w ilości 1 ml na 0,4—4 g cyjanozłocinu.

W czasie prowadzenia procesu technologicznego złocenia według wynalazku, kąpiel nie wymaga ciągłej filtracji, jednak lepiej jest prowadzić jej cyrkulację przez filtr, co wpływa dodatnio na proces oraz usuwa drobne zanieczyszczenia mechaniczne, wprowadzone do kąpeli z elementami przeznaczonymi do złocenia. Elementy te umieszcza się na wieszakach lub w bębnach galwanicznych, stosując odpowiednią gęstość prądu elektrycznego oraz nierozpuszczalne anody (np. grafitowe lub platynowe), które eliminują występujące wahania parametrów pracy i zabezpieczają przed występowaniem niepożądanych zakłóceń.

W czasie prowadzenia procesu cyjanozłocin potasowy dostarcza jonów złota, cytrynian trójpotaowy utrzymuje wspólnie z ortofosforanem potasowym dwuzasadowym stałe pH roztworu i kompleksuje zanieczyszczenia metaliczne (np. miedzi, kobaltu i żelaza). Ponadto zawartość ortofosforanu potasowego dwuzasadowego i pirofosforanu czteropotasowego w kąpeli pozwala zwiększyć przewodnictwo elektrolitu i uzyskać powłoki o dobrej przyczepności do podłoża i lutowości, przy czym dodanie pirofosforanu czteropotasowego do kąpeli ma decydujący wpływ na uzyskanie odpowiedniej struktury powłok, wymaganych w procesach lutowania struktur półprzewodnikowych i termokompresji.

Sposób według wynalazku pozwala uzyskać powłoki nie posiadające wad występujących w powłokach wytwarzanych znanymi sposobami. Kąpiel wykazuje dużą trwałość i pozwala uzyskać około 400 g złota z jednego litra kąpeli, natomiast prowadzenie w niej procesu złocenia nie jest kłopotliwe ze względu na możliwość uzupełniania jej, dobrą stabilność i dużą odporność na zanieczyszczenia metaliczne, przy wykorzystaniu szerokiego zakresu możliwych do stosowania gęstości prądowych.

Sposób wytwarzania powłok złotych według wynalazku jest bezpiecznym procesem technologicz-

nym, ponieważ podczas pracy występuje tylko niewielkie wydzielanie się trującego cyjanowodoru, a wytworzone tym sposobem powłoki są szczelne, jasne, posiadają dobrą przyczepność do podłoża, drobnoziarnistą strukturę i półbłyszczący wygląd.

Przykład: Kąpiel sporządzono o składzie: cyjanozłocin potasowy — 15 g/l, cytrynian trójpotaowy — 150 g/l, ortofosforan potasowy dwuzasadowy — 35 g/l, pirofosforan czteropotasowy — 8 g/l i kwas ortofosforowy do pH 7. Przed rozpoczęciem złocenia elementów z kowaru wypolerowano je metodą chemiczną i dotrawiono znanym sposobem. Natomiast proces złocenia tych elementów przeprowadzono w temperaturze 55°C, przy katodowej gęstości prądu 0,15 A/dm² w bębnie i 0,3 A/dm², gdy złocenie prowadzono w sposób stacjonarny. W wyniku przeprowadzonego procesu uzyskano półbłyszczącą powłokę o grubości około 2 µm, która nie zmieniła swego zabarwienia po wygrzaniu jej w powietrzu o temperaturze 500°C w ciągu 5 minut. Po pewnym okresie pracy uzupełniono kąpiel roztworem wodnym fosforanu potasowego dwuzasadowego o stężeniu 170 g/l w ilości 1 ml na 1,5 g cyjanozłocinu potasowego. Uzupełniona kąpiel zachowała trwałość i wysoką wydajność, ponieważ z jednego litra kąpeli uzyskano 450 g złota.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania powłok złotych metodą galwaniczną w kąpeli stanowiącej wodny roztwór cyjanozłocinu metalu alkalicznego lub amonu, cytrynianu metalu alkalicznego lub amonu, ortofosforanu metalu alkalicznego lub amonu, wodorotlenku potasowego lub kwasu ortofosforowego, **znamienny tym**, że do kąpeli wprowadza się pirofosforan jednego lub kilku metali alkalicznych lub amonu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłoki wytwarza się w kąpeli o pH 4,5—9, temperaturze 30—80°C, korzystnie 45—75°C, przy czym katodowa gęstość prądu elektrycznego wynosi 0,05—2 A/dm², korzystnie 0,05—1 A/dm².

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że skład kąpeli uzupełnia się mieszaniną wodnego roztworu cyjanozłocinu metalu alkalicznego lub amonu oraz dwuzasadowego fosforanu metalu alkalicznego lub amonu.