

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: **81108457.3**

⑳ Anmeldetag: **17.10.81**

⑥① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 25 D 3/48, C 25 D 3/50,**  
**C 25 D 3/04, C 25 D 5/12,**  
**C 25 D 5/34, C 25 D 5/50,**  
**C 23 F 1/00, C 23 F 17/00,**  
**C 23 G 1/00**  
**// H01L21/00**

③① Priorität: **21.10.80 DE 3039658**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **28.04.82**  
**Patentblatt 82/17**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB SE**

⑦① Anmelder: **Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH,**  
**Theodor-Stern-Kai 1, D-6000 Frankfurt/Main 70 (DE)**

⑦② Erfinder: **Pikorz, Wolfgang, Ing.-grad., Ahornweg 8,**  
**D-4788 Warstein 2 (DE)**  
Erfinder: **Sonntag, Alois, Dipl.-Phys., Külbe 25,**  
**D-4788 Warstein 2 (DE)**  
Erfinder: **Scheuermann, Hans, Ing.-grad.,**  
**Wittekindstrasse 27, D-4788 Warstein 2 (DE)**

⑦④ Vertreter: **Lertes, Kurt, Dr. et al, Licentia**  
**Patent-Verwaltungs-GmbH Theodor-Stern-Kai 1,**  
**D-6000 Frankfurt/M 70 (DE)**

⑥④ **Mit Edelmetall beschichtetes Molybdän und Verfahren zu seiner Herstellung.**

⑥⑦ Bei einer Edelmetallbeschichtung von Molybdän, um dessen elektrischen Übergangswiderstand zu verbessern und seine Oberfläche vor Oxidationen und der Einwirkung aggressiver Chemikalien zu schützen, wird das Edelmetall über eine Zwischenschicht aus Chrom aufgebracht. Die Schichtdicke des Edelmetalls kann dadurch erheblich verringert werden. Bei einer Chromschichtdicke von 0,5 ... 10 µm beträgt die Edelmetallschichtdicke nur noch 0,02 ... 1 µm. Es wird ausserdem ein galvanisches Beschichtungsverfahren für diese Schichtenfolge angegeben.

**EP 0 050 343 A1**

Licentia Patent-Verwaltungs-G.m.b.H.  
6 Frankfurt/Main 70, Theodor-Stern-Kai 1

Mit Edelmetall beschichtetes Molybdän  
und Verfahren zu seiner Herstellung

Die Erfindung betrifft Molybdän, das mit einem Edelmetall beschichtet ist, und ein Verfahren, eine solche Schichtenfolge herzustellen.

- 5 Derartige Schichtenfolgen finden in der Halbleitertechnologie vielfach Verwendung als Kontaktmaterial, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient des als Halbleitermaterial verwendeten Siliziums und der thermische Ausdehnungskoeffizient des als Kontaktmaterial verwendeten Molybdäns  
10 einander ähnlich sind und daher auch bei wechselnden Betriebstemperaturen keine oder nur geringe Wärmespannungen auftreten. Üblicherweise wird das Molybdän, das etwa in Form von Scheiben mit einer Scheibendicke von ungefähr 0,5 bis einigen mm verwendet wird, mit einem Edelmetall  
15 beschichtet, wodurch einmal ein günstiger elektrischer Übergangswiderstand erzielt wird. Zum anderen schützt das Edelmetall den Molybdänkontakt vor einer Oxidation der Oberfläche und vor dem Angriff aggressiver Chemikalien, die im Verlauf weiterer Verfahrensschritte während einer  
20 Ätzbehandlung auf den Halbleiterkörper einwirken, dessen Form und Eigenschaften ausbilden, den Molybdän-Kontakt

während dieser Ätzbehandlung jedoch nicht beschädigen dürfen.

Wegen des hohen Preises der Edelmetalle ist eine möglichst dünne Beschichtung an sich erstrebenswert; doch darf eine gewisse Mindestschichtdicke des Edelmetalls nicht unterschritten werden, weil sonst keine hinreichende Ätzbeständigkeit mehr gewährleistet ist. So ist etwa bei Gold als Beschichtungsmaterial eine genügende Ätzbeständigkeit nur dann gegeben, wenn die Schichtdicke wenigstens 1,5 ... 3  $\mu\text{m}$  beträgt. Bei Schichtdicken unter 1,5  $\mu\text{m}$  treten Poren auf, wodurch sich beim Ätzen Angriffe des Basismaterials Molybdän nicht vermeiden lassen. Daher konnte bisher in der Praxis auf eine dickere Goldschicht nicht verzichtet werden. Hinzu kommt, daß durch dünnere Schichtdicken des Beschichtungsmaterials höhere Kosten beim Basismaterial entstehen, weil dieses besser und gleichmäßiger vorbereitet sein muß. Außerdem ist die hohe mechanische Empfindlichkeit solcher dünnen Schichten nachteilig. Wenn beispielsweise aus dem mit Gold beschichteten Molybdänblech Ronden gestanzt werden sollen, was zweckmäßig und daher allgemein üblich ist, sind wegen dieser mechanischen Empfindlichkeit sogar Schichtdicken des Edelmetalls von etwa 5  $\mu\text{m}$  erforderlich. Bei kleineren Scheibendurchmessern, beispielsweise Durchmessern von etwa 6 mm, müssen die Edelmetallschichtdicken bis zu 10  $\mu\text{m}$  betragen.

Es sind Versuche bekannt geworden, Edelmetalle, wie etwa Gold, durch andere preiswerte Metalle zu ersetzen. Fast alle unedleren Metalle weisen jedoch eine viel zu geringe Ätzbeständigkeit auf und sind schon aus diesem Grunde ungeeignet. Geeignet erscheint allenfalls Chrom, das aufgedampft oder galvanisch aufgebracht wird und sowohl eine gute Haftfestigkeit als auch eine gute Ätzbeständigkeit zeigt.

Nachteilig bei einer Beschichtung mit Chrom ist jedoch, daß dann schlechte und vor allem schwankende Übergangswiderstände zu verzeichnen sind, die eine allgemeine Verwendung ausschließen. Diese schwankenden Übergangswiderstände des Chroms sind wahrscheinlich auf Oxidationsvorgänge an der Oberfläche zurückzuführen, die zufällig und unregelmäßig auftreten und nicht gezielt zu beeinflussen sind. Im Verlauf des Herstellungsverfahrens eines Halbleiterbauelementes, für das die Molybdänscheiben verwendet werden, treten nämlich vom Anlegieren des diffundierten Siliziumkörpers an die einseitig mit Chrom beschichtete Molybdänscheibe bis zum Einbau in ein hermetisch abgeschlossenes Gehäuse während mehrerer Arbeitsschritte Temperaturen über 100 °C auf, wodurch offensichtlich die genannten Oxidationsvorgänge gefördert werden.

Die schlechten und schwankenden Übergangswiderstände werden besonders bei einer galvanischen Beschichtung des Chroms beobachtet, lassen sich aber auch bei aufgedampftem Chrom nicht vermeiden. Hinzu kommt, daß bei einer Beschichtung durch Aufdampfen ein umständliches und erheblich teureres Verfahren angewendet werden muß. Der Vorteil des gegenüber dem Edelmetall preislich günstigeren Chroms wird durch das unwirtschaftliche Beschichtungsverfahren mehr als aufgehoben. Aus den oben genannten Gründen hat daher auch das Chrom als Beschichtungsmaterial keinen Eingang in die Praxis finden und nicht die üblichen dickeren Edelmetallschichten ersetzen können.

Aufgabe der Erfindung ist es, den hohen Bedarf an Edelmetall bei der Beschichtung von Molybdän zu verringern, dabei den günstigen Übergangswiderstand, die gute Haftfestigkeit und die bekannten anderen Vorteile der Edelmetalle zu bewahren, außerdem aber die oben genannten Nachteile anderer Stoffe und Verfahren, wie mangelnde Ätzbeständigkeit, höheren Aufwand bei der Vorbereitung des

Basismaterials, mechanische Empfindlichkeit, schwankende Übergangswiderstände oder Unwirtschaftlichkeit zu vermeiden.

- 5 Diese Aufgabe wird bei Molybdän, das mit einem Edelmetall beschichtet ist, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Edelmetall in einer Schichtdicke von 0,02 ... 1,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1  $\mu\text{m}$ , über eine Zwischenschicht aus Chrom mit einer Schichtdicke von 0,5 ... 10,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise  
10 1,5  $\mu\text{m}$ , auf das Molybdän aufgebracht ist.

- Mit der Erfindung wird erreicht, daß der Bedarf an Edelmetall bis auf einen fast um zwei Größenordnungen geringeren Betrag verringert werden kann, wobei der Anteil der  
15 Kosten des Edelmetalls am gesamten Verfahren nunmehr von untergeordneter Bedeutung ist. Zugleich weist die Schichtenfolge aber trotz des geringeren Edelmetallanteils eine ausgezeichnete Ätzbeständigkeit gegenüber den bekannten Ätzlösungsgemischen aus Salpetersäure, Flußsäure, Essigsäure und gegebenenfalls Phosphorsäure auf und zeigt über-  
20 raschend gute und gleichmäßige Übergangswiderstände. Ein weiterer Vorteil der Chrom-Gold-Schichtenfolge gegenüber reinen Edelmetallbeschichtungen, zum Beispiel Goldbeschichtungen, wird durch ihre bessere Verschleißbeständigkeit  
25 erzielt. Da gleichzeitig bei der Herstellung der Schichtenfolge die bekannten Vorteile galvanischer Verfahren ausgenutzt und aufwendige Aufdampfverfahren vermieden werden können, ist die Anwendung der Schichtenfolge gemäß der Erfindung außerordentlich wirtschaftlich und für Edelmetalle, wie Gold, Silber, Platin, Palladium, Rhodium, Ru-  
30 thenium, geeignet.

- Es kann vermutet werden, daß die ausgezeichneten Eigenschaften der Schichtenfolge nach der Erfindung auf einer  
35 Diffusion des Edelmetalls in die Chromoberfläche beruhen, die dadurch gegen unerwünschte Oxidationsvorgänge stabi-

lisiert wird. Durch eine Herabsetzung der Elektronenaus-  
trittsarbeit wird auch der Übergangswiderstand entspre-  
chend verringert.

- 5 Ein weiterer Teil der Erfindung wird in einem Verfahren  
gesehen, mit dem die Schichtenfolge aus Molybdän, Chrom  
und Edelmetall in vorteilhafter Weise hergestellt wird.  
Dieses Verfahren ist gekennzeichnet durch die Reihenfolge  
nachstehender - teilweise bekannter - Verfahrensschritte:
- 10 a) Vorentfettung des Molybdäns in einem organischen  
Lösungsmittel  
b) Spülen in Wasser  
c) Reinigungsätzen des Molybdäns  
15 d) Spülen in Wasser  
e) Wiederholen des Reinigungsätzens gemäß c)  
f) Spülen in Wasser  
g) Behandeln in einem alkalischen Entfettungsbad  
h) Spülen in Wasser  
20 i) Aktivierung der Molybdänoberfläche  
j) Galvanisches Beschichten des Chroms  
k) Spülen in Wasser  
l) Kathodische Aktivierung der Chromschicht  
m) Spülen in Wasser  
25 n) Galvanisches Beschichten des Edelmetalls  
o) Spülen in Wasser  
p) Tempern der aufgetragenen Beschichtungen unter einem  
Wasserstoff-Schutzgas
- 30 Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Verfahrensschritt  
c) in einer Lösung aus 1 Volumenteil konzentrierter Schwe-  
felsäure, 1 Volumenteil konzentrierter Salpetersäure und  
3 Volumenteilen konzentrierter Phosphorsäure bei Raumtem-  
peratur während einer Dauer von 15 s vorzunehmen und den  
35 Verfahrensschritt g) bei einer Stromdichte von etwa  
20 A/dm<sup>2</sup> bei Raumtemperatur während einer Dauer von 30 s

ablaufen zu lassen. Ebenso ist es zweckmäßig, beim Verfahrensschritt i) die Molybdänoberfläche in konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur während einer Dauer von etwa 15 s zu aktivieren; gemäß j) das Molybdän mit Chrom in  
5 einem Bad aus 400 g  $\text{CrO}_3$  und 4 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je Liter bei einer Stromdichte von  $15 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 8 min zu beschichten; gemäß l) die Chromschicht in 1 ... 15%iger Schwefelsäure, vorzugsweise 8%iger Schwefelsäure, bei einer Stromdichte von 2 ...  
10  $40 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise  $20 \text{ A/dm}^2$ , bei Raumtemperatur während einer Dauer von 2 ... 60 s, vorzugsweise 20 s, kathodisch zu aktivieren; gemäß n) die Chromschicht mit Gold in einem schwachsauren bis neutralen üblichen Goldbad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 10 s zu be-  
15 schichten; gemäß n) die Chromschicht mit Silber in einem cyanidischen Vorsilberbad bei einer Deckstromdichte von etwa  $2 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $20 \pm 3^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 20 s zu beschichten; gemäß n) die Chromschicht mit Platin in einem sauren Bad bei einer Deck-  
20 stromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 15 s zu beschichten; gemäß n) die Chromschicht mit Palladium in einem neutralen Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei  
25 einer Temperatur von  $45 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 15 s zu beschichten; gemäß n) die Chromschicht mit Rhodium in einem sauren Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 25 s zu beschichten; gemäß n) die Chromschicht  
30 mit Ruthenium in einem sauren Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $70 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 20 s zu beschichten; gemäß p) die aufgetragenen Beschichtungen bei einer Temperatur von  $500 \dots 1100^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei Gold, Platin, Palladium,  
35 Rhodium und Ruthenium bei einer Temperatur von etwa  $750^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei Silber bei einer Temperatur von etwa  $950^\circ\text{C}$ , während einer Dauer von 10 min zu tempern.

Patentansprüche:

1. Mit Edelmetall beschichtetes Molybdän, dadurch gekennzeichnet, daß das Edelmetall in einer Schichtdicke von  
5 0,02 ... 1,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1  $\mu\text{m}$ , über eine Zwischenschicht aus Chrom mit einer Schichtdicke von 0,5 ... 10,0  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,5  $\mu\text{m}$ , auf das Molybdän aufgebracht ist.
- 10 2. Mit Edelmetall beschichtetes Molybdän nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Edelmetall Gold, Silber, Platin, Palladium, Rhodium oder Ruthenium verwendet wird.
3. Verfahren zum galvanischen Beschichten von Molybdän  
15 mit einer Schichtenfolge gemäß Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Reihenfolge nachstehender - teilweise bekannter - Verfahrensschritte:
  - a) Vorentfettung des Molybdäns in einem organischen  
20 Lösungsmittel
  - b) Spülen in Wasser
  - c) Reinigungsätzen des Molybdäns
  - d) Spülen in Wasser
  - e) Wiederholen des Reinigungsätzens gemäß c)
  - 25 f) Spülen in Wasser
  - g) Behandeln in einem alkalischen Entfettungsbad
  - h) Spülen in Wasser
  - i) Aktivierung der Molybdänoberfläche
  - j) Galvanisches Beschichten des Chroms
  - 30 k) Spülen in Wasser
  - l) Kathodische Aktivierung der Chromschicht
  - m) Spülen in Wasser
  - n) Galvanisches Beschichten des Edelmetalls
  - o) Spülen in Wasser
  - 35 p) Tempern der aufgetragenen Beschichtungen unter einem Wasserstoff-Schutzgas

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß c) in einer Lösung aus 1 Volumenteil konzentrierter Schwefelsäure, 1 Volumenteil konzentrierter Salpetersäure und 3 Volumenteilen konzentrierter Phosphorsäure bei Raumtemperatur während einer Dauer von 15 s geätzt wird.
- 5
5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß g) bei einer Stromdichte von etwa  $20 \text{ A/dm}^2$  bei Raumtemperatur während einer Dauer von 30 s behandelt wird.
- 10
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß i) die Molybdänoberfläche in konzentrierter Salzsäure bei Raumtemperatur während einer Dauer von etwa 15 s aktiviert wird.
- 15
7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß j) das Molybdän mit Chrom in einem Bad aus 400 g  $\text{CrO}_3$  und 4 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$  je Liter bei einer Stromdichte von  $15 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 8 min beschichtet wird.
- 20
8. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß l) die Chromschicht in 1 ... 15%iger Schwefelsäure, vorzugsweise 8%iger Schwefelsäure, bei einer Stromdichte von 2 ...  $40 \text{ A/dm}^2$ , vorzugsweise  $20 \text{ A/dm}^2$ , bei Raumtemperatur während einer Dauer von 2 ... 60 s, vorzugsweise 20 s, kathodisch aktiviert wird.
- 25
9. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Gold in einem schwach sauren bis neutralen üblichen Goldbad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ\text{C}$  während einer Dauer von 10 s beschichtet wird.
- 30

10. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Silber in einem cyanidischen Vorsilberbad bei einer Deckstromdichte von etwa  $2 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $20 \pm 3^\circ \text{C}$  während einer Dauer von 20 s beschichtet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Platin in einem sauren Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ \text{C}$  während einer Dauer von 15 s beschichtet wird.

12. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Palladium in einem neutralen Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $45 \pm 5^\circ \text{C}$  während einer Dauer von 15 s beschichtet wird.

13. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Rhodium in einem sauren Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $50 \pm 5^\circ \text{C}$  während einer Dauer von 25 s beschichtet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß n) die Chromschicht mit Ruthenium in einem sauren Bad bei einer Deckstromdichte von etwa  $3 \text{ A/dm}^2$  bei einer Temperatur von  $70 \pm 5^\circ \text{C}$  während einer Dauer von 20 s beschichtet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß gemäß p) die aufgetragenen Beschichtungen bei einer Temperatur von  $500 \dots 1100^\circ \text{C}$ , vorzugsweise bei Gold, Platin, Palladium, Rhodium und Ruthenium bei einer Temperatur von etwa  $750^\circ \text{C}$ , vorzugsweise bei Silber bei einer Temperatur von etwa  $950^\circ \text{C}$ , während einer Dauer von 10 min getempert werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0050343

EP 81108457.3

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE |                                                                                          |                             | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kategorie              | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile      | betrifft Anspruch           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| A                      | <u>US - A - 4 212 907</u> (R.R. WRIGHT)<br>(15-07-1980)<br>* Beispiel; Ansprüche *<br>-- | 3                           | C 25 D 3/48<br>C 25 D 3/50<br>C 25 D 3/04<br>C 25 D 5/12<br>C 25 D 5/34<br>C 25 D 5/50                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| A                      | <u>US - A - 4 082 622</u> (B.G. GEBAUER)<br>* Beispiel; Ansprüche *<br>--                | 3,14                        | C 23 F 1/00<br>C 23 F 17/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|                        | <u>US - A - 4 071 417</u> (D.E. KOONTZ)<br>* Zusammenfassung; Ansprüche *<br>----        | 3                           | C 23 G 1/00//<br>H 01 L 21/00                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|                        |                                                                                          |                             | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|                        |                                                                                          |                             | C 25 D<br>C 23 F<br>C 23 G                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                        |                                                                                          |                             | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|                        |                                                                                          |                             | X: von besonderer Bedeutung<br>A: technologischer Hintergrund<br>O: nichtschriftliche Offenbarung<br>P: Zwischenliteratur<br>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E: kollidierende Anmeldung<br>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X                      | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.               |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Recherchenort          | W I E N                                                                                  | Abschlußdatum der Recherche | 07-01-1982                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                        |                                                                                          | Prüfer                      | SLAMA                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |