



⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 81108986.1

⑮ Int. Cl.³: **C 25 D 5/08, C 25 D 15/00**

⑭ Anmeldetag: 27.10.81

⑯ Priorität: 24.12.80 US 219660

⑰ Anmelder: International Business Machines Corporation, Armonk, N.Y. 10504 (US)

⑯ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 30.06.82
Patentblatt 82/26

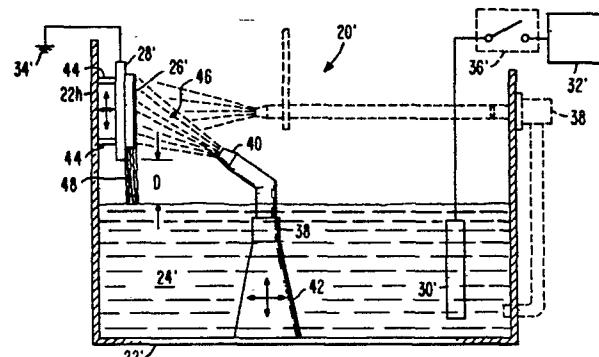
⑰ Erfinder: Armstrong, Edward Joseph, 2726 Yale St., Endwell New York 13760 (US)
Erfinder: Sirsen, Joseph Michael, 209 Cyndy Street, Johnson City New York 13760 (US)

⑯ Benannte Vertragsstaaten: DE FR GB

⑰ Vertreter: Neuland, Johannes, Dipl.-Ing., Schönaicher Strasse 220, D-7030 Böblingen (DE)

54) Verfahren zum Erzeugen von Dendriten durch Galvanisieren und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

55) Zum Erzeugen von Dendriten, die an ihren Grundflächen größere Querschnitte aufweisen, durch Galvanisieren, ist der als Kathode dienende Gegenstand (26'), der mit Dendriten zu versehen ist, dicht über dem elektrolytischen Bad (24') angebracht. Auf ihn wird die elektrolytische Lösung durch eine Pumpe (38) aufgesprührt, und zwar in solcher Menge, daß der Gegenstand vollständig mit der Lösung bedeckt ist und sich ein nicht unterbrochener Vorhang (48) aus der elektrolytischen Lösung zwischen dem Boden des Gegenstandes und der Badoberfläche bildet. Die elektrolytische Lösung weist eine niedrigere Konzentration an Metallionen auf als üblich, während mit einer Stromstärke gearbeitet wird, die höher als üblich ist. Die Pumpe zum Aufsprühen der elektrolytischen Lösung befindet sich in dieser Lösung oder ist außerhalb davon angebracht und dann über Schläuche damit verbunden.



Verfahren zum Erzeugen von Dendriten durch Galvanisieren
und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Erzeugen von Dendriten durch Galvanisieren und auf eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

- 5 Die Tendenz zur Minaturisierung in der Elektronikindustrie führte in den frühen 50er Jahren zur Entdeckung der Bildung unerwünschter fadenförmiger Kristalle. Diese elektrisch leitenden Fadenkristalle oder Whisker verursachten Kurzschlüsse in den dichtgepackten Geräten jener Zeit. Die
10 frühen Untersuchungen und die Literatur befaßten sich mit dem Nachweis, der Ursache und dem Verhüten solcher Whisker oder Dendriten, wie sie genannt wurden.

Schließlich wurde erkannt, daß diese mikroskopischen Whisker
15 von bedeutendem und vorteilhaftem Nutzen sein können. Ein frühes, wenn nicht das erste Beispiel einer solchen Nutz-wendung ist in dem US-Patent 3 239 597 beschrieben, bei dem Dendriten dazu benutzt wurden, um eine Selbstreparatur von leitenden Elementen mittels spontanen Wachstums metallischer
20 Whisker über Unterbrechungen oder Lücken in den leitenden Elementen zu bewirken. Die deutsche Offenlegungsschrift 2 151 683 lehrt die erste bekannte vorteilhafte Verwendung von Dendriten in einem elektrischen Kontakt. Bei diesem Kontakt wird die Unversehrtheit der Verbindung aufrechterhalten
25 trotz eines Oxidfilmes mit hohem inneren Widerstand, der sonst zu einem Ausfallen der Verbindung geführt haben könnte. Dies wird durch die Verwendung von mechanisch deformierten Kontaktflächen erreicht, von denen aus nach dem permanenten Schließen des Kontaktes Dendriten aufwachsen, um dadurch alternati-
30 tive Kontaktpfade vorzusehen, die nicht durch den nichtleitenden Oxidfilm beeinflußt werden.

In der deutschen Patentschrift 2 816 328 ist eine andere vorteilhafte Verwendung von Dendriten beschrieben als den Hauptverbindungselementen beim Bewirken sowohl einer anfänglichen elektrischen als auch einer mechanischen Kopp-
5 lung bei einer lösbarer mikrominiaturisierten Kontaktver- bindung. In diesem Fall werden die Dendriten gebildet durch Galvanisieren unter Bedingungen, die ihrem Wachstum förder- lich sind anstatt sich auf mechanische Verformung zu ver- lassen und das zeitlich verzögerte Wachstum, das es verur-
10 sacht. Diese elektrische Kontaktverbindung ist besonders ge- eignet für diejenigen Anwendungen, bei denen eine große Anzahl von lösbarer Verbindungen auf ziemlich begrenztem Raum hergestellt werden muß, wie das bei monolithisch in- tegrierten Halbleiterschaltungen der Fall ist.

15 Die Dendriten dieser Miniaturkontakteverbindung werden aus einem Edelmetall gebildet, in diesem Falle Palladium, durch Galvanisieren unter nichtnormalen Bedingungen. Dies bedeu- tet ganz allgemein Galvanisieren bei einer höheren als der 20 üblichen Stromdichte und mit einer Galvanisierungslösung, die eine niedrigere als die normale Konzentration von Met- tallionen in einer sonst üblichen Galvanisierungsanordnung aufweist.

25 Es gibt andere Galvanisierungsverfahren, die durchgeführt wurden, um eine Schicht eines Materials auf einen Gegen- stand aufzubringen, der nicht leicht oder wirtschaftlich durch die üblichen Verfahren galvanisiert werden konnte. In dem US-Patent 2 783 193 ist ein "Galvanisierungs"-Ver- 30 fahren beschrieben, bei dem sowohl eine Metallsalzlösung und eine salzreduzierende Lösung auf ein Substrat gesprüht werden, wo sie mit einem zuvor auf das Substrat aufgebrach- ten Sensibilisator chemisch reagieren, um einen Metallfilm

zu bilden. Es hat sich gezeigt, daß dieses spezielle Verfahren in der Anwendung begrenzt war, da der chemisch aufplattierte Film nicht eine genügend hohe Qualität aufwies, um für eine Kontaktverbindung benutzt zu werden.

- 5 In dem US-Patent 2 854 387 ist das Verfahren des Düsen-Galvanisierens im Zusammenhang mit dem Aufgalvanisieren einer sehr kleinen Metallkugel auf einen Halbleiter beschrieben, die als Potentialbarriere in einem Transistor dient. Düsen-Galvanisieren ist ein Verfahren, bei dem eine Lösung 10 eines Metallsalzes oder Elektrolyten durch eine Düsenöffnung gepreßt wird, um senkrecht auf die zu galvanisierende Fläche aufzutreffen. Das Material, auf das der Niederschlag aufzegalvanisieren ist, dient als Kathode. Dieses Galvanisierungsverfahren ist hinsichtlich der Menge und der Art 15 des Metalls, das aufgalvanisiert werden kann, begrenzt.

Es wurde gefunden, daß Dendriten, die gemäß den üblichen Verfahren aufgalvanisiert wurden, eine zu dünne oder zu enge Querschnittsfläche an ihrer Basis aufwiesen und eine 20 ausgesprochene Neigung zeigten, zu brechen, wenn sie in Eingriff mit entsprechenden Kontaktverbindungsflächen gebracht wurden. Außerdem wurde bald klar, daß das Umrühren des elektrolytischen Bades in dieser Situation keine Hilfe brachte, da die Dendriten jetzt eine ausgesprochene Neigung 25 zeigten, dünner und länglichere Formen zu bilden, die für den beabsichtigten Zweck in einer Kontaktverbindung wenig geeignet waren. Darüber hinaus versprachen auch andere Galvanisierungsverfahren keine Lösung für dieses Problem, da sie entweder begrenzt waren bezüglich der Qualität des 30 erzeugten Überzuges oder hinsichtlich der Art und der Menge des Überzuges, der erzeugt werden konnte.

Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die Erfindung, wie sie in den Ansprüchen gekennzeichnet ist, löst die 35 Aufgabe, ein Verfahren zum Erzeugen von Dendriten durch Galvanisieren anzugeben, das Dendriten liefert, die an ihren Grundflächen größere Querschnitte von annehmbarer Qualität

und Quantität aufweisen. Dabei soll das Verfahren leicht automatisierbar sein.

5 Im folgenden wird die Erfindung in Verbindung mit der Zeichnung näher erläutert, in der zeigt:

10 Fig. 1 eine vergrößerte schematische Darstellung eines Kontaktes, der eine große Anzahl von Dendriten benutzt, um eine Kopplung mit einem Gegenkontakt zu bewirken;

15 Fig. 2 eine schematische Darstellung einer vereinfachten Galvanisierungseinrichtung nach dem Stand der Technik, die dazu verwendet werden kann, den in Fig. 1 dargestellten Kontakt zu bilden und

20 Fig. 3 eine Galvanisierungseinrichtung für das galvanische Erzeugen von Dendriten gemäß der Erfindung.

25 In den Figuren sind gleiche Elemente mit den gleichen Bezugszahlen versehen. Fig. 1 zeigt einen Kontakt 10, der eine Reihe von dendritischen Vorsprüngen 12 verwendet, die auf eine elektrisch leitende Grundfläche oder ein Trägerglied 14 aufgalvanisiert wurden. Die Grundfläche 14 schließt einen Substratteil 16 ein und eine dünne Schicht 18 eines Edelmetalls, das in üblicher Weise darauf aufgalvanisiert wurde. Die Vorsprünge 12 werden jedoch auf die Schicht 18 aufgalvanisiert unter Verwendung eines elektrolytischen Bades, das eine geringere als die normale Konzentration von Metallionen enthält und mit einer größeren als der normalen Stromdichte arbeitet. Dieses Galvanisierungsverfahren ergibt die Art des dendritischen Kristallwachstums, das in Fig. 1 dargestellt ist.

35 Der Kontakt 10 wurde erfolgreich mit Palladium-Dendriten galvanisiert unter Verwendung einer Galvanisierungslösung von Wasser (H_2O), Ammoniak (NH_3), Ammoniumchlorid (NH_4Cl) und Palladiumaminchlorid ($Pa(NH_3)_2Cl_2$). Die brauchbaren

Konzentrationen der Bestandteile liegen in folgendem Bereich:

5 Pd^{+2} von 5 bis 50 Millimolar,
 Cl^- von 2 bis 5 Molar und
 NH_3 für einen pH-Wert zwischen 9,0 und 10,5

10

Zum Vergleich sei erwähnt, daß eine normale Konzentration von Palladiumionen in der Größenordnung von 100 Millimolar liegen würde im Gegensatz zu dem Bereich von 5 bis 50 Millimolar, der oben angegeben wurde. Eine Stromdichte in der Größenordnung von 100 Milliampere/cm² der zu galvanisierenden Oberfläche hat sich als wirksam beim Galvanisieren zum Erzielen eines dendritischen Kristallwachstums erwiesen. Im Gegensatz dazu liegt die normale Stromdichte für das Galvanisieren mit Palladium ohne das Erzeugen eines dendritischen Kristallwachstums in der Größenordnung von 10 Milliampere/cm². Die vorstehenden Angaben sind lediglich ein Beispiel für ein dendritisches Galvanisieren und es können auch andere Edelmetalle anstelle von Palladium verwendet werden.

25

Es wurde gefunden, daß dieses Verfahren zum galvanischen Abscheiden von Dendriten zufriedenstellend arbeitet, aber die damit erzeugten Dendriten verhältnismäßig enge Grundflächen aufweisen. Mit anderen Worten ist der Verankerungspunkt oder die Grundfläche der Dendriten 12 nicht dick oder stark genug, um der Verwendung in einer elektrischen Kontaktverbindung oder einer ähnlichen Umgebung standzuhalten. Es wurde festgestellt, daß die Ursache für solche dünneren Grundflächen die Verarmung an den verhältnismäßig wenigen 30 Metallionen in der Nachbarschaft der Grundfläche ist, wo das Wachstum der Schicht 18 beginnt. Mit fort-

dauerndem Wachstum der Dendriten verschiebt sich die Galvanisierungswirkung von im wesentlichen einem Punktkontakt an der Grenzfläche der Oberfläche der Schicht 18 und der Grundfläche aller Dendriten 12 zu einem, der jetzt längs der 5 gesamten Oberfläche jedes Dendriten wirksam ist. Es wurde gefunden, daß ein Bewegen des elektrolytischen Bades relativ zu der Anode nicht ausreichend war, um dieses Problem zu bewältigen, da die Dendriten jetzt dazu neigen, sich nadelähnlicher auszubilden als vorher, was ihre Festigkeit und 10 Elastizität aufgrund des verstärkten Spitzenwachstums nachteilig beeinflußt.

Um dieses Problem zu lösen, wurde entschieden, die übliche, in Fig. 2 dargestellte Galvanisierungsanordnung 20 zu modifizieren. Die modifizierte Galvanisierungsanordnung 20', die erhalten wurde, ist schematisch in Fig. 3 dargestellt. Bei der Galvanisierungseinrichtung 20 nach dem Stande der Technik ist ein Behälter 22 vorgesehen, der eine geeignete bestimmte Menge einer elektrolytischen Lösung oder eines 20 Bades 24 enthält. Der zu galvanisierende Gegenstand ist direkt mit der Kathode 28 verbunden und ist dabei elektrisch identisch mit ihr oder er kann selbst direkt als Kathode dienen. Eine Anode 30 ist an eine Gleichstromquelle 32 angeschlossen und dient dazu, einen geschlossenen elektrischen 25 Stromkreis von dort nach Masse oder einen Rückkehrpunkt 34 durch das elektrolytische Bad zu bilden, in das der zu galvanisierende Gegenstand 26 eingetaucht ist. Eine Steuerung des Galvanisierungsprozesses wird durch die Verwendung eines Schalters 36 erreicht, der den elektrischen 30 Stromkreis für das Galvanisieren schließt oder unterbricht. Es können kompliziertere Steuerschaltungen verwendet werden, aber für Zwecke der Erklärung ist eine einfache Galvanisierungsanordnung ausreichend.

Die in Fig. 3 dargestellte Galvanisierungseinrichtung, die fast identisch ist mit der nach Fig. 2, unterscheidet sich davon dadurch, daß alle Bezugszahlen für alle gemeinsamen Elemente mit einem Strich versehen sind. Daher ist die

5 Kathode bei der Einrichtung nach Fig. 2 durch die Bezugszahl 28 und die Kathode der Einrichtung nach Fig. 3 durch die Bezugszahl 28' identifiziert. Außer dem Hinzufügen einer Pump- oder Sprüheinrichtung 38 und der Anordnung der Kathode 28' sind die beiden Galvanisiereinrichtungen 20 und 20' die

10 gleichen. Die Pumpe 38 und ihre Sprühdüse 40 werden in dem Behälter 22' von einem Unterteil 42 getragen. Die Pumpe 42 kann eine Tauchpumpe oder eine mit dem Elektrolyten verträgliche Pumpe sein, die die benötigte Kapazität aufweist und aus Teilen hergestellt ist, die in der Lage sind, den Wirkungen des Bades 24' zu widerstehen. Alternativ kann die

15 Pumpe 42 auch außerhalb des Tankes 22' montiert sein, wie das gestrichelt in Fig. 3 dargestellt ist, wobei geeignet angeordnete Schläuche benutzt werden, um den Elektrolyten 24' zu sammeln und dann zuzuführen. In jedem Fall ist die

20 Pumpe 42 durch übliche nicht dargestellte Mittel bewegbar montiert, so daß ihr Platz leicht in jeder Richtung geändert werden kann, um ihn den zu galvanisierenden Gegenständen verschiedener Größe anzupassen.

25 Wie das in Fig. 3 dargestellt ist, ist der zu galvanisierende Gegenstand 26' oder die Kathode 28' nach oben aus dem Behälter 22' heraus bewegt worden und über und vollständig außerhalb des Bades 24' mittels der Träger 44 an der Behälterwand 22h befestigt. Alternativ kann die Kathode 28' auf

30 einem nicht dargestellten Träger, der nicht ein Teil des Behälters 22' ist, über der Badoberfläche befestigt werden. In jedem Fall ist die Kathode 28' durch übliche nicht dargestellte Mittel bewegbar befestigt, so daß ihre Lage relativ zur Oberfläche des Bades oder der Stellung der Pumpe

35 42 in jeder Richtung leicht eingestellt werden kann, um sich zu galvanisierenden Gegenständen in verschiedener

Größe leicht anzupassen. Die Entfernung D, welche den Boden des Gegenstandes 26' oder der Kathode 28' von der Badoberfläche trennt, beträgt in diesem Beispiel 12 bis 19 mm. Die Entfernung D kann jedoch variieren und kann, abhängig von

5 der besonderen Galvanisierungsaufgabe kleiner oder größer als der oben für die Entfernung D gegebene Bereich sein. Es ist daher wichtig, zu erkennen, daß es die Lage der zu galvanisierenden Fläche, sei sie getrennt von oder identisch mit der Kathode 28' ist, die bei dem Verfahren nach

10 der Erfindung und der Einrichtung zu seiner Durchführung kritisch ist.

Die Pumpe 38 und die Sprühdüse 40 werden daher entsprechend der Menge 46 des Elektrolyten 24' gewählt, der auf die gesamte Oberfläche des Gegenstandes 26' gesprüht wird. Außerdem wird die Größe der Pumpe auch bestimmt durch das Volumen des Elektrolyten 24', das benötigt wird, um die Oberfläche des Gegenstandes 26' vollständig zu bedecken und gleichzeitig einen kontinuierlichen Vorhang 48 des Elektrolyten 24' als einen ununterbrochenen elektrischen Pfad zwischen der Kathode 28' und/oder dem Gegenstand 26' und der Badoberfläche aufrechtzuerhalten. Das fortwährende Liefern eines frischen und unverbrauchten Elektrolyten 24' ermöglicht es, daß die Grundflächen der auf der Oberfläche des Gegenstandes 26' gebildeten Dendriten dicker sind als es bei der Verwendung der in Fig. 2 dargestellten Einrichtung nach dem Stand der Technik möglich war. Das Aufsprühen des Elektrolyten 24' auf die Oberfläche des Gegenstandes 26', der in der Praxis die Fläche 14 darstellt, ergibt Dendriten, die über ihre Länge dicker und stärker sind, besonders auch an ihren Grundflächen.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zum Erzeugen von Dendriten durch Galvanisieren, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
 - a) Bereitstellen einer elektrolytischen Lösung, die eine niedrigere Konzentration von Metallionen aufweist als üblich,
 - 5 b) Anbringen der Kathode einschließlich der durch Galvanisieren mit Dendriten zu versehenden Oberfläche vollständig außerhalb der elektrolytischen Lösung, jedoch dicht über deren Oberfläche,
 - 10 c) Aufsprühen einer ausreichenden Menge der elektrolytischen Lösung auf die mit Dendriten zu versehende Oberfläche, um die gesamte Oberfläche zu bedecken und einen nicht unterbrochenen Vorhang aus der elektrolytischen Lösung zwischen dem Boden der Kathode und der 15 Oberfläche der elektrolytischen Lösung aufrechtzuerhalten und
 - d) Arbeiten mit einem höheren Strom als üblich.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpe zum Aufsprühen der elektrolytischen Lösung auf die mit Dendriten zu versehende Oberfläche in der elektrolytischen Lösung angeordnet ist.
- 25 3. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Pumpe zum Aufsprühen der elektrolytischen Lösung auf die mit Dendriten zu versehende Oberfläche außerhalb der elektrolytischen Lösung angeordnet ist.

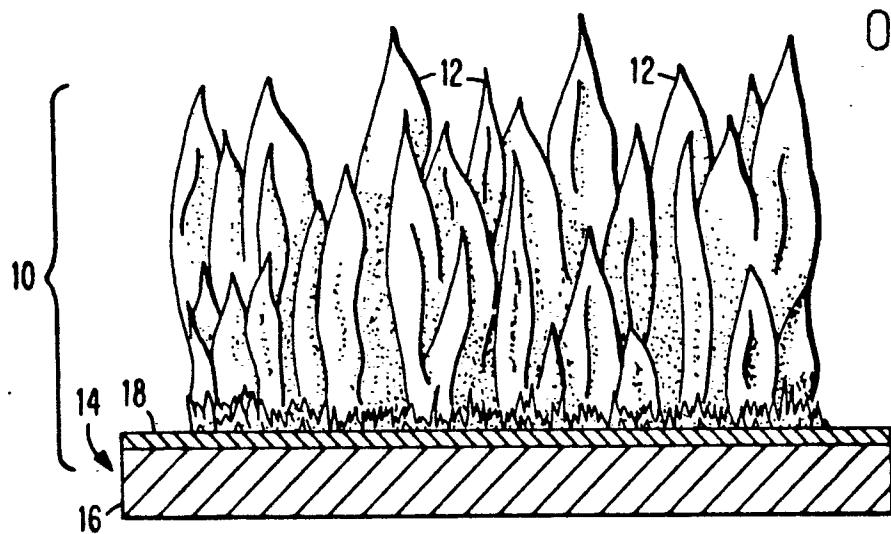


FIG. 1

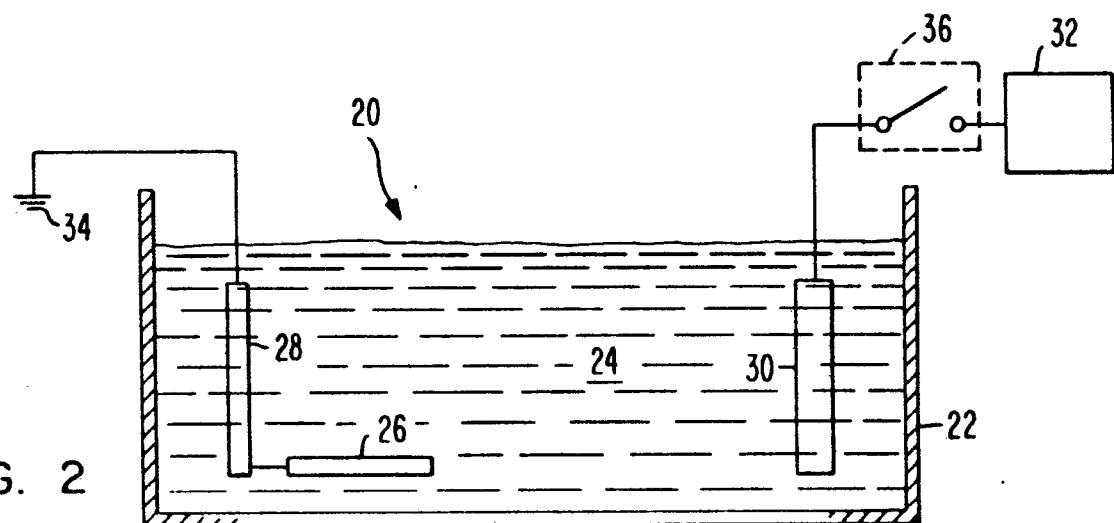


FIG. 2

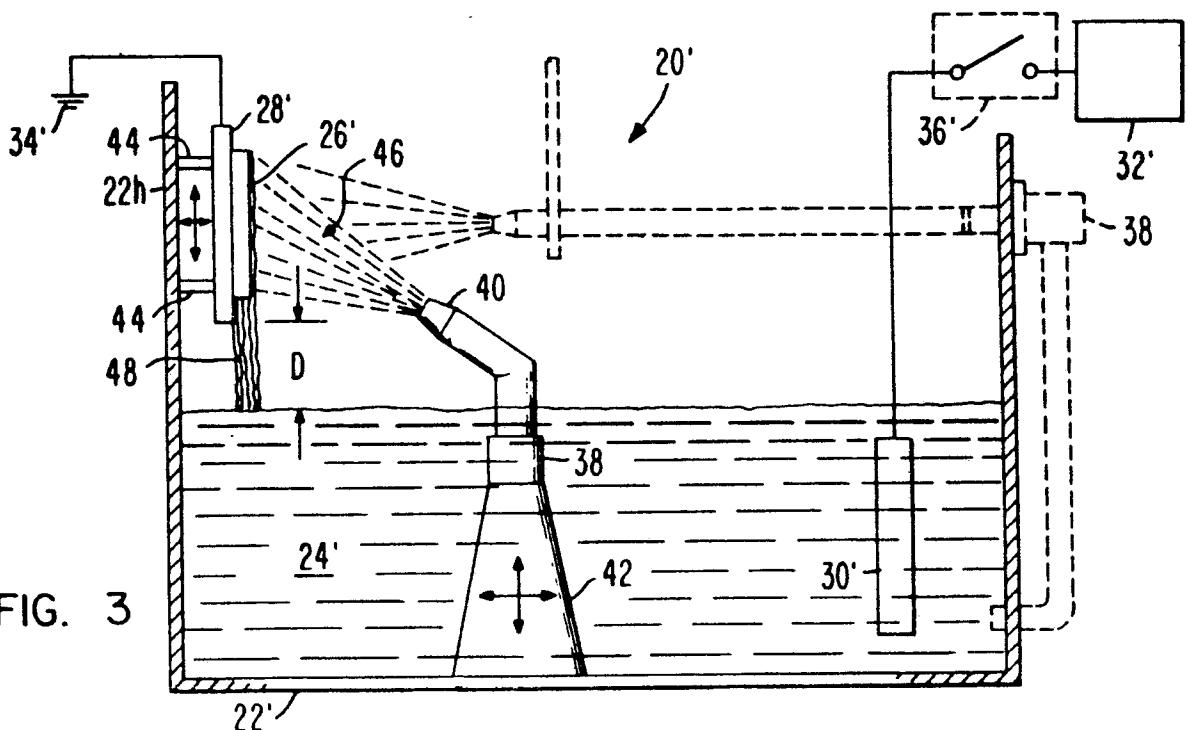


FIG. 3



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
A	<p><u>DE - A1 - 2 508 777</u> (SIEMENS AG)</p> <p>* Anspruch 1 *</p> <p>---</p>	1	C 25 D 5/08 C 25 D 15/00
Y	<p><u>DE - A1 - 2 807 593</u> (FMC FOMECA CHIMIQUE S.A.)</p> <p>* Anspruch 1, Seite 10, Absatz 2 *</p> <p>---</p>	1, 3	
D, X	<p><u>DE - C3 - 2 816 328</u> (INTERNATIONAL BUSINESS MACHINES CORPORATION)</p> <p>* Anspruch 10, Spalte 14; Fig. 1 *</p> <p>---</p>	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 5)
Y	<p><u>US - A - 2 854 387</u> (E.M. ZIMMERMANN)</p> <p>* Ansprüche; Fig. *</p> <p>----</p>	1	C 25 D
X Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
X			<p>X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet</p> <p>Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie</p> <p>A: technologischer Hintergrund</p> <p>O: nichtschriftliche Offenbarung</p> <p>P: Zwischenliteratur</p> <p>T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>D: in der Anmeldung angeführtes Dokument</p> <p>L: aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>
Recherchenort Abschlußdatum der Recherche Prüfer			
WIEN 19-02-1982 SLAMA			