

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87107525.5**

51 Int. Cl.4: **C23C 18/44**

22 Anmeldetag: **23.05.87**

30 Priorität: **24.11.86 DE 3640028**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.06.88 Patentblatt 88/22

64 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB NL

71 Anmelder: **W.C. Heraeus GmbH**
Heraeusstrasse 12 - 14
D-6450 Hanau / Main(DE)

72 Erfinder: **Wundt, Konrad, Dr.**
Ernst-Lemmer-Strasse 87
D-3550 Marburg(DE)
Erfinder: **Mankau, Burkhard**
Kinzigstrasse 7e
D-6466 Gründau 2(DE)
Erfinder: **Schaad, Jutta**
Marienstrasse 20
D-6050 Offenbach(DE)

74 Vertreter: **Heinen, Gerhard, Dr.**
Heraeus Holding GmbH Heraeusstrasse
12-14
D-6450 Hanau am Main(DE)

54 **Saures Bad für das stromlose Abscheiden von Goldschichten.**

57 Das für stromlose Abscheiden von besonders für elektrische und elektronische Zwecke zu verwendenden feinkristallinen Goldschichten geeignete Bad mit hoher Stabilität enthält als Gold-Verbindung den aus Alkalimetall-oder Ammoniumtetracyanoaurat(III) und Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure oder 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure gewonnenen Gold-Komplex.

EP 0 268 732 A2

"Saures Bad für das stromlose Abscheiden von Goldschichten"

Die Erfindung betrifft ein wässriges Bad für das stromlose Abscheiden von Goldschichten, das neben einem Reduktionsmittel und einem Stabilisator aus 2-Mercaptobenxothiazol oder einem Derivat davon einen aus einer anionischen Gold(III)-Verbindung und einem Komplexbildner in wässriger Lösung gewonnenen Gold-Komplex enthält.

Obwohl eine Vielzahl stromloser Goldbäder bekannt ist, läßt sich ein zur Abscheidung von spezielle Eigenschaften besitzenden Goldschichten geeignetes Bad häufig nur schwierig oder gar nicht finden.

Zu den speziellen Eigenschaften, die zum Beispiel für elektronische Zwecke zu verwendende Goldschichten aufweisen sollen, gehören unter anderem eine möglichst geringe Porosität, Schichtdicken von etwa 0,5 bis 10 Mikrometer, eine feste Haftung auf der Unterlage und gute Lötbarkeit und Bondbarkeit.

In der US-Patentschrift 3 032 436 wird ein Verfahren zum Abscheiden von Gold aus einem Bad, das Kaliumgoldcyanid enthält und einen pH-Wert zwischen 3 und 12 besitzt, beschrieben. Das bevorzugte Reduktionsmittel ist Hydrazinhydrat; jedoch ist auch die Verwendung anderer Reduktionsmittel, zum Beispiel von Alkalimetallhydridboraten, Zuckern, Hydrochinonen und Alkalimetallhypophosphiten, möglich.

Aus der DE-PS 32 10 268 ist ein wässriges alkalisches Bad zum stromlosen Abscheiden von Goldüberzügen bekannt, das durch die Verwendung von Gold in Form einer Gold(III)-Verbindung, zum Beispiel Alkalimetallcyanoaurat(III), gekennzeichnet ist. Das Bad ist stabiler und hat eine höhere Abscheidungsgeschwindigkeit als Gold(I)-Verbindungen enthaltende Bäder. Es enthält neben der Gold(II)-Verbindung, einer Puffersubstanz und gegebenenfalls einem organischen Komplexbildner (Chelatbildner), zum Beispiel Äthylendiamintetraessigsäure, und/oder freiem Cyanid ein Alkylaminoboran, Alkalimetallboranat oder -cyanoboranat als Reduktionsmittel.

Ein Gold als Gold(III)-Komplex mit Borat-, Carbonat-, Phosphat-, Pyro-phosphat- oder Silicat-Liganden enthaltendes wässriges alkalisches Bad für das stromlose Vergolden wird in der DE-PS 32 47 144 beschrieben. Geeignete Stabilisatoren, die dem Bad zugesetzt werden können, umfassen auch Mercaptane, zum Beispiel 2-Mercaptobenxothiazol. Als Reduktionsmittel wird ein lösliches tert.-Amin-Boran oder das Diisopropylamin-Boran verwendet. Das Bad wird durch Erhitzen einer die Gold(III)-Verbindung, zum Beispiel Kaliumtetrachloraurat(III), und den Liganden enthaltenden wässrigen Lösung und Zusatz des

Reduktionsmittels und des Stabilisators zu der Lösung, nachdem diese abgekühlt ist, hergestellt.

Ein Gold sowohl als Gold(I)-Komponente als auch als Gold(III)-Komponente, zum Beispiel Alkalimetallcyanoaurat(III), enthaltendes alkalisches Bad für das stromlose Abscheiden von Gold, das stabil ist, bessere Abscheidungsraten ermöglicht und ergänzt werden kann, ist aus der DE-PS 33 20 308 bekannt. Als Reduktionsmittel werden hierin Alkylaminborane, Alkalimetallborhydride, Alkalimetallcyanoborhydride, Hydrazin oder Hyposulfit benutzt. Dem Bad können, wenn eine größere Stabilität erforderlich ist, Alkalimetallcyanide in einer Menge von 1 bis 20 g/l zugesetzt werden.

Aus der deutschen Patentanmeldung P 36 14 090.2 ein wässriges alkalisches Bad für das stromlose Abscheiden von Goldschichten bekannt, das Gold als Alkalimetallcyanoaurat(III), einen organischen Komplexbildner, wie Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure oder 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, 2-Mercaptobenxothiazol oder ein Derivat davon als Stabilisator und ein Gemisch aus mindestens zwei Reduktionsmitteln - eines davon kann ein Hypophosphit sein - enthält und einen pH-Wert zwischen 8 und 14 besitzt.

Es ist die Aufgabe der Erfindung, ein Bad der eingangs charakterisierten Art zu finden, das - ohne freies Cyanid zu enthalten - eine hohe Stabilität besitzt, und aus dem sich mit möglichst konstanter Abscheidungsgeschwindigkeit für elektrische und elektronische Zwecke geeignete Goldschichten abscheiden lassen. Die Stabilität des Bades soll - bei Ergänzung entsprechend dem Verbrauch an Gold und der anderen Bad-Bestandteile - so sein, daß das Dreifache der in dem Ansatz-Elektrolyten enthaltenen Gold-Menge abgeschieden werden kann.

Das die Lösung der Aufgabe darstellende Bad ist erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet, daß es den durch mindestens 24 Stunden langes Stehenlassen der wässrigen Lösung eines Alkalimetallcyanoaurats(III) und von Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure oder 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure als Komplexbildner bei Raumtemperatur gewonnenen Gold-Komplex enthält und einen Arbeits-pH-Wert zwischen 0,2 und 1,8 besitzt.

Vorteilhafterweise wird die wässrige Lösung vor dem Stehenlassen bei Raumtemperatur auf etwa 80 °C erhitzt und besitzt das Bad eine Arbeitstemperatur zwischen 85 und 100 °C.

Besonders bewährt hat es sich, wenn die wässrige Lösung 0,5 - 15 g/l, vorzugsweise 1-10 g/l Gold als Alkalimetallcyanoaurat(III) und 2,5 - 45 g/l, vorzugsweise 7,5 - 20 g/l des Komplexbildners

enthält.

Aus dem Bad gemäß der Erfindung lassen sich feinkristalline Goldschichten auf Metalle, zum Beispiel Nickel und Kupfer, und auf durch geeignete, zum Stand der Technik gehörende Vorbehandlung mit einer katalytisch aktivierten Oberfläche versehene Nichtmetalle, zum Beispiel Keramik und Kunststoff, abscheiden. Die Abscheidungs-geschwindigkeit ist im Bereich von 1 - 1 $\mu\text{m/h}$ praktisch konstant.

Überraschenderweise besitzen die Goldschichten eine hohe Haftfestigkeit, einen regelmäßigen Schichtaufbau und ein ausgezeichnete Lötbarkeit und Bondbarkeit.

Sie eignen sich besonders für elektronische Zwecke, zum Beispiel zum Vergolden von Leiter-rahmen ("leadframes"), Chip-Trägern, Leiterplatten, der Leiterbahnen von Hybridschaltungen und der Innenwandungen von Hohlkörpern, zum Beispiel Hohlrohren.

Das Bad läßt sich auf einfache Weise während des Betriebes durch kontinuierliche Zugabe wässriger Lösungen, welche die das Bad bildenden Stoffe, jedoch in geringerer Konzentration als dort, enthalten, ergänzen. Die der Ergänzung des Bades dienenden Stoffe werden in der abgeschiedenen Goldmenge entsprechenden Mengen zugegeben. Bei eintsprechender Ergänzung läßt sich das Dreifache der in einem neu angesetzten Bad enthaltenen Gold-Menge abscheiden.

Unter Alkalimetalicyanoaurat(III) wird das Cyanoaurat(III) eines geeigneten Alkalimetalls oder das Ammoniumcyanoaurat(III) verstanden; besonders bewährt hat sich das Umsetzungsprodukt der Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure beziehungsweise der 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure mit den Kaliumcyanoaurat (III).

Als Reduktionsmittel haben sich Hypophospite, besonders die Alkalimetallhypophospite, bewährt; bevorzugt wird die Natriumverbindung.

Die Menge des Reduktionsmittels ist abhängig von dem Gold-Gehalt des Bades und wird so gewählt, daß ein kontinuierlicher Aufbau der Goldschicht in definierter Schichtdicke erfolgt.

Als besonders wirkungsvoller Stabilisator für das Bad gemäß der Erfindung hat sich neben dem 2-Mercaptobenzothiazol selbst die 2-Mercaptobenzothiazol-S-propansulfonsäure in Form ihrer Alkalimetallsalze, vorzugsweise des Natrium-salzes, erwiesen. Die wirksame Menge des Stabilisators beträgt 0,01 - 150 mg/l.

Zur Einstellung des pH-Werts der wässrigen Lösung auf etwa 0,5 - 0,8 und des Arbeits-pH-Werts des Bades wird vorzugsweise Salzsäure benutzt.

Für manche Anwendungszwecke hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das Bad ein Netzmittel, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 5 g/l,

enthält. Ein geeignetes Netzmittel ist zum Beispiel das Natriumdodecylätherphosphat, als Forlanon (eingetragenes Warenzeichen der Firma Henkel, Düsseldorf) im Handel.

Zur näheren Erläuterung werden in den folgenden Beispielen Bäder gemäß der Erfindung, ihre Zubereitung und das Abscheiden von Goldschichten daraus beschrieben.

Beispiel 1

15 g/l Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure werden in 800 ml dest. Wasser bei einer Temperatur von 80 °C gelöst; dann werden 2 g/l Gold als Kaliumcyanoaurat(III) zugegeben. Der pH-Wert wird mit 50 ml/l Salzsäure (32 prozentig) unter Zuhilfenahme einer pH-Elektrode auf 0,55 eingestellt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung auf 1 l aufgefüllt und 24 Stunden lang stehengelassen.

Nach dem Aufheizen auf Arbeitstemperatur von 92 - 97 °C werden 5 ml/l Stabilisator aus einer 1 l-Lösung mit 200 mg/l 2-Mercaptobenzothiazol-S-propansulfonsäurem Natrium mit Hilfe einer Pipette und 5 ml/l Forlanon (eingetragenes Warenzeichen der Firma Henkel, Düsseldorf, für das Netzmittel Natriumdodecylätherphosphat) und danach 0,5 ml/l Reduktionsmittel aus einer 1 l-Lösung mit 100 g/l Natriumhypophosphit mit Hilfe einer Pipette zugegeben.

Das fertige Bad mit einem pH-Wert von etwa 0,5 enthält

15 g/l Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure,
2 g/l Gold als Kaliumcyanoaurat(III),
50 ml/l HCl, 32 %ig,
1 mg/l 2-Mercaptobenzothiazol-S-propansulfonsäures Natrium,
3 g/l Forlanon und
50 mg/l Natriumhypophosphit.

Aus dem Bad werden in 15 Minuten auf stromlos erzeugten Nickelüberzügen gleichmäßige, haftfeste, porenarme und ausgezeichnet lötbare und bondbare Goldschichten in einer Dicke von 0,6 - 0,8 μm abgeschieden. Auf stromlos erzeugten Goldüberzügen werden in 15 Minuten 0,5 μm dicke und in 60 Minuten 0,9 - 1,4 μm dicke Goldschichten erhalten.

Die Abscheidung ist in dem beobachteten Zeitraum sehr gleichmäßig und erfolgt nur auf den für die Vergoldung bestimmten Oberflächen. Eine Wildabscheidung, zum Beispiel auf den Wandungen des das Bad enthaltenden Behälters, tritt nicht auf.

Beispiel 2

30 g/l 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure werden mit 800 ml dest. Wasser verdünnt; dann werden 4 g/l Gold als Kaliumcyanoaurat(III) zugegeben. Der pH-Wert wird elektrometrisch mit Salzsäure (32 prozentig) auf 0,6 eingestellt und die Lösung auf 1 l aufgefüllt und 24 Stunden lang stehengelassen. Dann werden 2 ml/l Stabilisator aus 1 l-Lösung mit 100 mg/l 2-Mercaptobenzothiazol und 0,5 ml/l Reduktionsmittel aus einer 1 l-Lösung mit 100 g/l Natriumhypophosphit, jeweils mit Hilfe einer Pipetter, zugegeben.

Das fertige Bad mit einem pH-Wert von etwa 0,6 enthält

30 g/l 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure,
4 g/l Gold als Kaliumcyanoaurat(III),
10 ml/l HCl, 32 %ig,
0,2 mg/l 2-Mercaptobenzothiazol und
50 mg/l Natriumhypophosphit.

Das Bad wird nun zur Abscheidung von Goldschichten auf eine Arbeitstemperatur von 92 - 97 °C gebracht.

In 15 Minuten werden auf stromlos erzeugten Nickelüberzügen 0,5 - 0,6 µm dicke Goldschichten abgeschieden.

Auf stromlos erzeugten Goldüberzügen werden in 15 Minuten 0,4 µm dicke und in 60 Minuten 1,4 - 1,5 µm dicke Goldschichten erhalten.

Die Abscheidung ist in dem beobachteten Zeitraum sehr gleichmäßig und erfolgt nur auf den für die Vergoldung bestimmten Oberflächen. Eine Wildabscheidung, zum Beispiel auf den Wandungen des das Bad enthaltenden Behälters, tritt nicht auf.

Ansprüche

1. Wässriges Bad für das stromlose Abscheiden von Goldschichten, das neben einem Reduktionsmittel und einem Stabilisator aus 2-Mercaptobenzothiazol oder einem Derivat davon einen aus einer anionischen Gold(III)-Verbindung und einem Komplexbildner in wässriger Lösung gewonnen Gold-Komplex enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es den durch mindestens 24 Stunden langes Stehenlassen der wässrigen Lösung eines Alkalimetallcyanoaurats(III) und von Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure oder 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure als Komplexbildner bei Raumtemperatur gewonnen Gold-Komplex enthält und einen Arbeits-pH-Wert zwischen 0,2 und 1,8 besitzt.

2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung vor dem Stehenlassen bei Raumtemperatur auf etwa 80 °C erhitzt wird.

3. Bad nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Arbeitstemperatur zwischen 85 und 100 °C besitzt.

4. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung 0,5 - 15 g/l Gold als Alkalimetallcyanoaurat(III) und 2,5 - 45 g/l des Komplexbildners enthält.

5. Bad nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung 1 - 10 g/l Gold als Alkalimetallcyanoaurat(III) und 7,5 - 20 g/l des Komplexbildners enthält.

6. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung sauer ist.

7. Bad nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung salzsauer ist.

8. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel ein Hypophosphit ist.

9. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung Kaliumcyanoaurat(III) und Äthylendiamintetramethylenphosphonsäure enthält und das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit und der Stabilisator das Natriumsalz der 2-Mercaptobenzothiazol-S-propansulfonsäure ist.

10. Bad nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung Kaliumcyanoaurat(III) und 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure enthält und das Reduktionsmittel Natriumhypophosphit und der Stabilisator 2-Mercaptobenzothiazol ist.