

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **90102476.0**

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25D 3/48**

22 Anmeldetag: **08.02.90**

30 Priorität: **24.02.89 DE 3905705**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**29.08.90 Patentblatt 90/35**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE FR GB IT LI NL**

71 Anmelder: **DEGUSSA AG**  
**Weissfrauenstrasse 9**  
**D-6000 Frankfurt (Main)(DE)**

72 Erfinder: **Bronder, Klaus, Dipl.-Ing.**  
**Wilhelmstrasse 21**  
**D-7070 Schwäbisch Gmünd(DE)**  
Erfinder: **Dietrich, Joachim**  
**Haufertsstrasse 22**  
**D-6460 Gelnhausen 2(DE)**

54 **Bad zur galvanischen Abscheidung von Feingoldüberzügen.**

57 Gut bondfähige Feingoldüberzüge erhält man aus galvanischen Bädern, die 2 bis 100 g/l Gold als Alkali- oder Ammoniumgold (I)-cyanid, 0,1 mg bis 5 g/l einer löslichen Wismutverbindung, 0 bis 250 g/l einer Phosphonsäure, deren Salze, Ester oder einfache Substitutionsprodukte und/oder 0 bis 250 g/l Phosphorsäure oder deren Salze, mindestens jedoch 5 g/l dieser Verbindung enthalten und einen pH-Wert von 6 bis 10 aufweisen.

**EP 0 384 227 A1**

### Bad zur galvanischen Abscheidung von Feingoldüberzügen

Die Erfindung betrifft ein Bad zur galvanischen Abscheidung von bondfähigen Feingoldüberzügen mit über 99,9 Gew. % Goldgehalt, enthaltend Gold als Alkali- oder Ammoniumgold-(I)-cyanid sowie Phosphonsäuren und/oder Phosphorsäure bzw. deren Salze oder Derivate und eine wasserlösliche Wismutverbindung.

5 Galvanische Goldbäder dienen für vielerlei Anwendungszwecke. Sie enthalten in den meisten Fällen Alkali- oder Ammoniumgold (I) cyanid, seltener Gold(III)-cyanide oder Alkaligoldsulfite.

Goldbäder für dekorative Anwendungen scheiden fast immer Goldlegierungen mit erheblichen Anteilen an Legierungsmetall zur Erzielung gewünschter Farbeffekte ab.

10 Weitverbreitet sind Goldbäder zur Abscheidung von Gold mit guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften als Werkstoff bei elektrischen Schwachstromkontakten. Diese Bäder arbeiten im schwach sauren pH-Bereich (pH 3-5). Der Überzug enthält neben Gold meist geringe Anteile (0,1- 1 %) Nickel, Kobalt oder Eisen.

Außerdem werden auch galvanische Goldbäder zur Abscheidung von Feingoldschichten mit mindestens 99,9 % Goldgehalt benötigt, beispielsweise als bondfähige Überzüge in der Halbleitertechnik.

15 Unter Bondtechniken werden diejenigen Verfahren zusammengefaßt, bei denen in der Mikroelektronik Systemträger mit elektronischen Bauteilen - z.B. Chips - über Feindrähte (meist aus Gold oder Aluminium) leitend verbunden werden. Dabei erfolgt die Verbindung des Drahtes mit einer vergoldeten Anschlußfläche durch Druck, erhöhte Temperatur und häufig unterstützt durch Ultraschallenergie.

20 Diese Bondverbindung gelingt in einwandfreier Weise nur, wenn der Goldüberzug auf der Anschlußfläche sehr rein (Feingold mit mindestens 99,9 % Goldgehalt), weich (Härte maximal 120 HV) und seidenmatt ist. Harte, hochglänzende Überzüge sind ungeeignet. Weitere Anforderungen an die bondfähigen Goldschichten resultieren aus der Beanspruchung durch Wärmebelastungs-Tests, die zur Absicherung guter Bondbarkeit durchgeführt werden. Solche Wärmebelastungstests werden z.B. am ungebondeten Prüfling durchgeführt, wobei beispielsweise nach Auslagerung von 5 Minuten Dauer bei 500° C an Luft keine 25 Verfärbung der Goldschicht auftreten darf. In anderen Tests wird der gebondete Prüfling Temperaturwechseltests oder über viele Stunden an Luft einer Temperatur von 150 - 180° C ausgesetzt. Diese Wärmebelastungstests bewirken in der Goldschicht Diffusionsvorgänge zwischen Gold und Trägerwerkstoff. Die Wirkung solcher Diffusionsvorgänge auf das Bondverhalten hängt von der Schichtdicke des Goldes und seiner Struktur ab. Da aus wirtschaftlichen Gründen eine möglichst geringe Goldschichtdicke gefordert wird, 30 muß die Struktur des Überzugs durch Badzusätze und Wahl geeigneter Abscheidebedingungen so optimiert werden, daß eine minimale Goldschichtdicke einwandfreie Bondbarkeit gewährleistet. Solche Badzusätze sind bisher in Form von Arsen, Thallium oder Blei bekannt.

Ein weiteres Kriterium für die Wirtschaftlichkeit eines Galvanikverfahrens ist die Abscheidegeschwindigkeit des Bades unter Einhaltung der funktionellen Anforderungen an den Überzug. Die Abscheidegeschwindigkeit 35 resultiert aus der anwendbaren Stromdichte, deren Obergrenze so hoch wie möglich liegen soll ohne Einbuße an den erwünschten Eigenschaften der Goldschichten.

Einfache Möglichkeiten zur Erzielung hoher zulässiger Stromdichten sind die Erhöhung des Goldgehaltes im Bad oder eine rasche Elektrolytbewegung. Wegen des hohen Goldpreises leidet bei zu großen Goldgehalten die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

40 Die Anwendung von Apparaturen (spezielle Galvanisierzellen) mit zum Teil sehr hoher Elektrolytbewegung durch Anströmen oder Anspritzen des Galvanisiergutes gewährleistet oft durch Anwendung von Masken auch die selektive Eingrenzung der Goldauflage auf die funktionell wichtigen Flächenelemente der Ware. Entscheidend für die Geschwindigkeit der Abscheidung (maximal zulässige Stromdichte) ist aber die starke Anströmung durch den Elektrolyten.

45 Trotz der mit diesen Maßnahmen erreichbaren Erhöhung der Abscheidegeschwindigkeit ist eine weitere Steigerung von Stromdichte und Abscheidegeschwindigkeit durch Verbesserung der Goldbäder sehr erwünscht, wobei aus der anzuwendenden hohen Stromdichte (kathodisch und besonders auch anodisch) sowie aus der starken Turbulenz der Bäder in Strömungsanlagen erhöhte Anforderungen an die Stabilität der Elektrolyte resultieren.

50 In der EP-OS 0 126 921 wird ein Bad zur galvanischen Abscheidung von Goldlegierungen beschrieben, das neben Alkaligold (I)-cyanid und Phosphonsäuren noch zwischen 10 mg und 100 g/l Wismut in Form einer wasserlöslichen Komplexverbindung enthält. Dieses Bad, das in einem pH-Bereich von 6 bis 13 arbeitet, scheidet rosa- bis violettfarbene Legierungsüberzüge für dekorative Zwecke mit Goldanteilen von 65 bis 85 Gew. % ab, die für Bondanwendungen völlig ungeeignet sind.

Besondere Goldschichten erhält man aus galvanischen Bädern, die neben Alkaligold (I)-cyanid Hydro-

genphosphate, Phosphonsäuren und stickstoffhaltige Carbonsäuren enthalten (DE-OS 35 37 283). In Strömungsanlagen lassen sich hierbei Stromdichten bis 15 A/dm<sup>2</sup> erreichen. Bei normaler Badbewegung erhält man jedoch schon bei Stromdichten oberhalb 1 A/dm<sup>2</sup> mattbraune Überzüge, die für Bondanwendungen unbrauchbar sind.

5 Die US-PS 3 879 269 beschreibt Goldbäder zur Abscheidung von bondfähigen Feingoldüberzügen in Hochgeschwindigkeitszellen. Diese Bäder enthalten neben 24 - 40 g/l Gold, Phosphaten und Carbonsäuren eine kritische Menge von 2 - 12 mg/l dreiwertiger Arsen-Ionen. Trotz Anwendung in einer Hochgeschwindigkeitszelle und trotz sehr hoher Goldkonzentration werden brauchbare Überzüge nur bis zu einer Stromdichte von ca. 4 A/dm<sup>2</sup> erreicht.

10 Galvanische Goldbäder mit dreiwertigem Arsen als Kornverfeinerndem Zusatz leiden alle unter der bekannten Erscheinung, daß das dreiwertige Arsen zum fünfwertigen oxidiert wird, wobei dieser Vorgang bereits bei Nichtbenutzung des Bades abläuft, mit besonders hoher Reaktionsgeschwindigkeit jedoch unter den oxidativen Einflüssen (hohe anodische Stromdichte, starke Einwirbelung von Luft) der Hochgeschwindigkeitselektrolyse in Strömungs- oder Spritzzellen. Das fünfwertige As zeigt keinen Kornverfeinernden oder glanzbildenden Effekt. Andererseits liegt die erforderliche und zulässige Konzentration an dreiwertigem Arsen im Bereich weniger mg/l. Da eine ausreichend genaue Analysenmethode für diese wirksame Komponente fehlt, ist eine sichere Badführung nicht gewährleistet. Die Instabilität des Zusatzes führt zu starken Qualitätsschwankungen, die nur durch häufige Funktionsprüfungen und Korrekturen in unsicherer Weise begrenzt werden können.

20 Die DE-OS 3 3 41 233 beinhaltet ein saures Feingoldbad mit einem Zusatz von 5 bis 50 ppm (mg/l) Blei, welches im Stromdichtebereich 0,5 - 2 A/dm<sup>2</sup> betrieben werden kann, wobei die optimale Stromdichte bei 0,6 A/dm<sup>2</sup> liegt.

Die Anwendung von Thallium als Kornverfeinerer in Konzentrationen von 1 - 140 mg/l in Goldbädern mit pH-Werten im Bereich 7 - 13 wird z.B. in der DE-OS 2 1 31 815 beschrieben. Der anwendbare Stromdichtebereich liegt bei 0,1 - 20 A/dm<sup>2</sup>.

25 Von galvanischen Goldbädern, die Blei oder Thallium als Kornverfeinernde Zusätze enthalten, ist bekannt, daß daraus abgeschiedene Goldüberzüge zwar im frisch abgeschiedenen Zustand einwandfrei bondbar sind, sie jedoch bei den anschließend durchgeführten Hitzetests von z.B. 150° C / 24 Stunden ihre Abreißfestigkeit weitgehend verlieren, so daß es zu einer Häufung von Bondabrissen kommt.

30 Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Bad zur galvanischen Abscheidung von bondfähigen Feingoldüberzügen mit über 99,9 Gew. % Goldgehalt zu entwickeln, enthaltend Gold als Alkali- oder Ammoniumgold (I)-cyanid, sowie Phosphonsäuren und/oder Phosphorsäuren bzw. deren Salze oder Derivate und eine wasserlösliche Wismutverbindung, das eine hohe Abscheidengeschwindigkeit durch eine hohe anwendbare Stromdichte bei einwandfreier Stabilität des Bades gewährleistet und mit dem eine gute Bondbarkeit und Wärmebeständigkeit der Überzüge erzielbar ist.

35 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es 2 bis 100 g/l Gold, 0,1 mg bis 5 g/l Wismut, 0 bis 250 g/l Phosphonsäure bzw. deren Salze, Ester oder einfache Substitutionsprodukte und/oder 0 bis 250 g/l Phosphorsäure bzw. deren Salze enthält, wobei die Summe der Gehalte an Phosphonsäureverbindungen und Phosphaten mindestens 5 g/l betragen muß, und einen pH-Wert von 6 bis 10 aufweist.

40 Vorzugsweise enthalten die Bäder Phosphorsäuren bzw. deren Salze oder Ester, die mindestens zwei Gruppen der Form -PO(OH)<sub>2</sub> aufweisen, welche Glieder einer aliphatischen einfachen oder verzweigten Kohlenwasserstoffkette sind, die auch durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

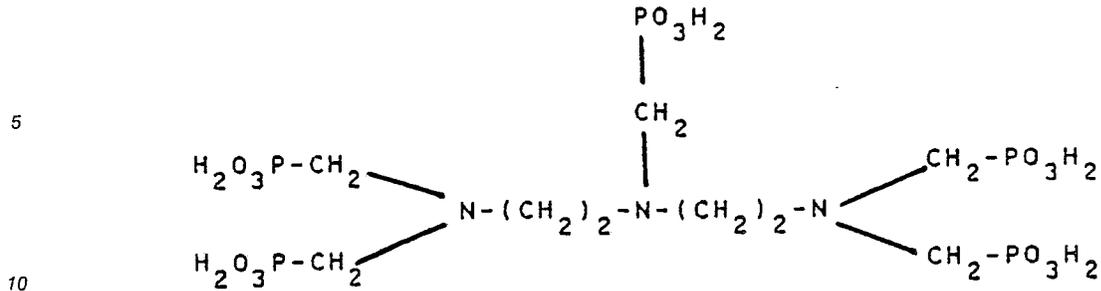
Vorteilhafterweise enthalten die galvanischen Goldbäder 2 bis 50 g/l Gold als Alkali- oder Ammoniumgold (I)-cyanid, 0 bis 250 g/l Alkaliphosphate, Alkalihydrogenphosphate oder die entsprechenden Ammoniumsalze, 5 bis 250 g/l einer Phosphonsäure in Form von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-trimethylenphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra-methylenphosphonsäure oder deren Hexanatriumsalz und 0,5 mg bis 4 g/l Wismut in Form von Ammoniumwismutcitrat,

Besonders gut haben sich Goldbäder bewährt, die 8 bis 24 g/l Gold, 40 bis 150 g/l Phosphat, 20 bis 120 g/l Phosphonsäure und 0,5 bis 4000 mg/l Wismut enthalten.

50 Zusätzlich können noch Polyphosphorsäuren, Superphosphate, Amidopolyphosphate, Pyrophosphate und in der Galvanik gebräuchliche Leitsalze, Puffersubstanzen, Komplexbildner oder Netzmittel in den Bädern enthalten sein.

Mit den erfindungsgemäßen galvanischen Goldbädern erreicht man eine Abscheidung von bondfähigen Feingoldüberzügen bei hoher Stromdichte und Abscheidengeschwindigkeit. Bei üblicher Waren- und Badbewegung kann bis zu einer Stromdichte von 4 A/dm<sup>2</sup> gearbeitet werden, wobei die Abscheidengeschwindigkeit etwa bis zu 2,50 µm/min beträgt. Auf Hochgeschwindigkeitszellen (Jet-Plating-Zellen) kann die zulässige Stromdichte bis zu 25 A/dm<sup>2</sup> betragen, wobei Abscheidengeschwindigkeiten bis zu 14,5 µm/min erreicht werden können.





Wismut kann z.B. als Ammoniumwismutcitrat verwendet werden, doch sind auch alle sonstigen wasserlöslichen Wismutverbindungen einsetzbar.

Die optimale Konzentration an Wismut hängt von der verwendeten Phosphonsäure- bzw. bei Verwendung eines reinen Phosphatbades von diesem ab. Sie kann durch Testversuche ermittelt werden. Die benötigte Menge an Wismut steigt mit der Anzahl der an der Phosphonsäure befindlichen  $-\text{PO}_3\text{H}_2$  Gruppen.

Folgende Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Bäder näher erläutern:

1. Es wird ein Goldelektrolyt in Form einer wässrigen Lösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

18 g/l  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (= 12 g/l Au)

100 g/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

6 mg/l Ammoniumwismutcitrat (= 3 mg/l Bi)

Nach Einstellung des pH-Wertes auf 8,0 und der Badtemperatur auf  $70^\circ\text{C}$  werden mit Gleichstrom bei einer Stromdichte von  $0,5 - 3 \text{ A/dm}^2$  und einer Warenbewegung von  $5 \text{ cm/sec}$  gelbe, seidenmatte Überzüge von guter Bondbarkeit erhalten.

Das gleiche Bad liefert ebensolche Überzüge auf einer Spritzzelle (Jet-Plating) im Stromdichtebereich von  $0,5 - 15 \text{ A/dm}^2$ .

Die so erzeugten Goldüberzüge sind für die vorgesehenen Bondanwendungen gut brauchbar, sie wirken jedoch in ihrer Oberflächenbeschaffenheit etwas uneinheitlich und leicht fleckig.

Wird auf den Wismutzusatz im Bad verzichtet, so erhält man bei einer Warenbewegung von  $5 \text{ cm/sec}$  und Stromdichten über  $0,5 \text{ A/dm}^2$  und in einer Spritzzelle bei Stromdichten über  $2 \text{ A/dm}^2$  nur braune, matte, zum Bonden unbrauchbare Überzüge.

2. Es wird ein Goldelektrolyt in Form einer wässrigen Lösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

18 g/l  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (= 12 g/l Au)

5 g/l 1-Hydroxyethan-1,1-di-Phosphonsäure KOH bis zur Einstellung des pH-Wertes 7,5

2 mg/l Ammoniumwismutcitrat (1 mg/l Bi)

Bei einer Warenbewegung von  $5 \text{ cm/sec}$  und einer Badtemperatur von  $70^\circ\text{C}$  werden gelbe, seidenmatte Überzüge mit guter Bondbarkeit bei Anwendung von Gleichstrom mit Stromdichten von  $0,5 - 3 \text{ A/dm}^2$  erhalten.

Das gleiche Bad liefert nach Anhebung des Goldgehaltes auf 16 g/l auf einer Spritzzelle (Jet Plating) ebensolche Überzüge im Stromdichtebereich  $0,5 - 20 \text{ A/dm}^2$ .

3. Es wird ein Goldelektrolyt in Form einer wässrigen Lösung aus folgenden Komponenten hergestellt:

24 g/l  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (= 16 g/l Au)

100 g/l Ethylendiamin-tetra-Methylenphosphonsäure KOH zur Einstellung des pH-Wertes 8,0

und 6 g/l Ammoniumwismutcitrat (3 g/l Bi)

Die mit diesem Bad unter den gleichen Arbeitsbedingungen wie bei Beispiel 2 erzielten Überzüge entsprechen in Aussehen und Verhalten denen von Beispiel 2.

4. Einem Grundelektrolyten mit

18 g/l  $\text{KAu}(\text{CN})_2$  (= 12 g/l Au) und

100 g/l  $\text{K}_2\text{HPO}_4$

wird zugegeben entweder

60 g/l 1-Hydroxyethan-1,1-di-Phosphonsäure und

10 mg/l Ammoniumwismutcitrat (5 mg/l Bi) oder

60 g/l Amino-tri-Methylenphosphonsäure und

15 mg/l Ammoniumwismutcitrat (7,5 mg/l Bi) oder

60 g/l Hexanatriumsalz der Ethylendiamin-tetra-Methylenphosphonsäure und

1,5 g/l Ammoniumwismutcitrat (0,75 g/l Bi) oder

100 g/l Ethylendiamin-tetra-Methylenphosphonsäure  
und 6 g/l Ammoniumwismutcitrat (3 g/l Bi).

Anschließend wird der pH-Wert dieser Bäder mit KOH auf 8,0 und die Temperatur auf 70° C eingestellt.

Alle Bäder liefern unter konventionellen Galvanisierungsbedingungen, d.h. mit geringer Elektrolytbewegung  
5 und einer Warenbewegung von ca. 5 cm/sec., mit ungeladtem Gleichstrom im Stromdichtebereich von 0,5  
- 3 A/dm<sup>2</sup> oder auf Spritzzellen im Stromdichtebereich von 0,5 - 25 A/dm<sup>2</sup> gelbe, seidenmatte und in ihrer  
Oberflächenbeschaffenheit sehr gleichmäßige Überzüge.

Die aus diesen Bädern hergestellten Überzüge besaßen eine Härte 70 - 110 HV (Vickers). Der  
Wismutgehalt war geringer als 0,005 % (50 ppm). 0,5 µm dicke Goldüberzüge auf einer Nickelunterlage  
10 zeigten nach einer Auslagerung von 5 Minuten bei 500° C an Luft keinerlei Verfärbung. Die Bondbarkeit im  
Ultraschallverfahren mit Aluminiumdraht von 300 µm Dicke war einwandfrei, wobei im Zugversuch bis über  
500 cm keine Drahtabrisse beobachtet wurden. Nach einer Auslagerung der gebondeten Proben während  
48 Stunden bei 150° C an Luft wurde gefunden, daß die Bondfestigkeit nicht die geringste Abnahme zeigte.

15

### Ansprüche

1. Bad zur galvanischen Abscheidung von bondfähigen Feingoldüberzügen mit über 99,9 Gew. %  
Goldgehalt, enthaltend Gold als Alkali- oder Ammoniumgold (I)-cyanid sowie Phosphonsäuren und/oder  
20 Phosphorsäure bzw. deren Salze oder Derivate und eine wasserlösliche Wismutverbindung, dadurch  
gekennzeichnet, daß es 2 bis 100 g/l Gold, 0,1 mg bis 5 g/l Wismut, 0 bis 250 g/l Phosphonsäure, deren  
Salze, Ester oder einfache Substitutionsprodukte und/oder 0 bis 250 g/l Phosphorsäure bzw. deren Salze  
enthält, wobei die Summe der Gehalte an Phosphonsäureverbindungen und Phosphaten mindestens 5 g/l  
betragen muß, und einen pH-Wert von 6 bis 10 aufweist.

25 2. Bad nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es Phosphonsäuren bzw. deren Salze oder Ester enthält, die mindestens zwei Gruppen der Form -PO-  
(OH)<sub>2</sub> aufweisen, welche Glieder einer aliphatischen einfachen oder verzweigten Kohlenwasserstoffkette  
sind, die auch durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

30 3. Bad nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es 2 bis 50 g/l Gold als Alkali- oder Ammoniumgold (I)-cyanid, 0 bis 250 g/l Alkaliphosphate,  
Alkalihydrogenphosphate oder die entsprechenden Ammoniumsalze, 5 bis 250 g/l einer Phosphonsäuren in  
Form von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Amino-tri-methylenphosphonsäure, Ethylendiamin-tetra-  
35 methylen-phosphonsäure oder deren Hexanatriumsalz und 0,5 mg bis 4 g/l Wismut in Form von Ammoni-  
umwismutcitrat enthält.

4. Bad nach Anspruch 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß es 8 bis 24 g/l Gold, 40 bis 150 g/l Phosphat, 20 bis 120 g/l Phosphonsäure und 0,5 bis 4000 mg/l  
40 Wismut enthält.

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X	DE-A-2 523 510 (SIEMENS AG) * Das ganze Dokument *	1	C 25 D 3/48
Y	---	2,3,4	
A	FR-A-2 053 770 (R.T.C.) ---		
A	METAL FINISHING ABSTRACTS, Band 24, Nr. 2, März/April 1982, Seite 91 E; & JP-A-56 084 495 (NIPPON ELECTROPLATING K.K.) 12-12-1979 ---		
Y,D	DE-A-3 537 283 (VEB MICROELEKTRONIK) * Beispiel 1 * -----	2,3,4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			C 25 D 3/48 C 25 D 3/62
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	28-05-1990	VAN LEEUWEN R.H.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	