

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 853 139 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
10.10.2001 Patentblatt 2001/41

(51) Int Cl.7: **C23C 18/44**

(21) Anmeldenummer: **97121804.5**

(22) Anmeldetag: **11.12.1997**

(54) **Elektrolyt für eine reduktive Goldabscheidung**

Electrolyte for electroless gold plating

Electrolyte pour le dépôt non-électrolytique d'or

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

(30) Priorität: **13.12.1996 DE 19651900**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.07.1998 Patentblatt 1998/29

(73) Patentinhaber: **AMI DODUCO GmbH**
75181 Pforzheim (DE)

(72) Erfinder: **Marka, Erwin**
75203 Königsbach-Stein (DE)

(74) Vertreter: **Twelmeier, Ulrich, Dipl. Phys. et al**
Patentanwalt,
Zerrennerstrasse 23-25
75172 Pforzheim (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 702 099 **US-A- 5 232 492**

- **DATABASE WPI Section Ch, Week 9026 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M11, AN 90-198989 XP002062526 & JP 02 133 594 A (SHINKO DENKI KOGYO KK)**

EP 0 853 139 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Elektrolyten für eine reduktive Goldabscheidung sowie ein Verfahren zur reduktiven Goldabscheidung.

[0002] In der EP 0 702 099 A1 ist ein wäßriges alkalisches Bad zur stromlosen Vergoldung metallischer Leiterbahnen beschrieben, das 0,5 bis 8 g/l Au in Form von $\text{KAu}(\text{CN})_2$ oder $\text{NaAu}(\text{CN})_2$, 10 bzw. 35 g/l KOH, 2 g/l KCN, 5 bis 500 mg/l einer aromatischen Nitroverbindung wie Na-Nitrobenzolsulfonat und/oder p-Nitrobenzoesäure, 0, 1-10 g/l zusätzlichen Komplexbildner wie EDTA oder NTA, 1 bis 30 g/l DMAB, KBH_4 oder NaBH_4 und 0,1 bis 50 ppm einer TI-Verbindung wie Thalliumformiat enthält und bei 50 bis 80°C betrieben wird.

[0003] Die reduktive und daher außenstromlose Goldabscheidung gewinnt immer mehr an Bedeutung, insbesondere in Anwendungen, bei denen sehr kleine Strukturen, die keine elektrische Anbindung haben, vergoldet werden sollen. Die bis jetzt bekannten Elektrolyte zur reduktiven Goldabscheidung besitzen aber den gravierenden Nachteil, daß sie nicht hinreichend stabil sind, da es bei den bekannten Elektrolyten sehr häufig zu einer Spontanzerersetzung kommt. Aufgrund der daraus resultierenden mangelnden Badstabilität ist daher der Einsatz der bekannten

[0004] Elektrolyte zur reduktiven Goldabscheidung im technischen Maßstab nur sehr schwierig möglich.

[0005] Es ist daher Aufgabe der Erfindung, einen Elektrolyten zur reduktiven Goldabscheidung sowie ein diesen Elektrolyten nutzendes Verfahren zu schaffen, bei dem eine hinreichend große Badstabilität gegeben ist, um einen Einsatz im technischen Maßstab zu ermöglichen.

[0006] Diese Aufgabe ist erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der Elektrolyt für ein reduktives Goldbad

- Kalium-, Natrium- oder Ammoniumgold-I-cyanid oder Gold-III-cyanidverbindungen in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis ungefähr 20 g/l,
- freies Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcyanid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis 25 g/l,
- Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis ungefähr 50 g/l,
- eine aromatische Nitroverbindung in einer Größenordnung von ungefähr 0,01 g/l bis ungefähr 10 g/l,
- freies Alkali in einer Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis ungefähr 100 g/l,
- einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, Phosphonsäuren, Nitriloessigsäuren oder Aethylendiaminessigsäu-

ren in einer Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis ungefähr 50 g/l,

- ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe der Borane oder Boranate in einer Größenordnung von 0,1 g/l bis 50 g/l

enthält.

[0007] Durch die erfindungsgemäßen Maßnahmen wird in vorteilhafter Art und Weise ein Elektrolyt geschaffen, bei dem eine spontane Ausreduktion und damit dessen Zerstörung weitgehend unterdrückt ist. Hierdurch resultiert eine hohe Badstabilität, so daß der erfindungsgemäße Elektrolyt im technischen Maßstab zur reduktiven Goldabscheidung einsetzbar ist.

[0008] Eine weitere vorteilhafte Weiterbildung der Erfindung sieht vor, daß als Reaktionsbeschleuniger Thallium-I-Ionen dem erfindungsgemäßen Elektrolyten als Reaktionsbeschleuniger zugesetzt sind.

[0009] Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung sind dem Ausführungsbeispiel zu entnehmen, das im folgenden beschrieben wird:

[0010] Der erfindungsgemäße Elektrolyt weist als ersten Bestandteil Kalium-, Natrium- oder Ammoniumgold-I-cyanid bzw. die entsprechenden Gold-III-cyanidverbindungen in einer Größenordnung von 0,1 g/l bis ungefähr 20 g/l Gold auf, wobei bevorzugt wird, daß der Goldgehalt der vorgenannten Verbindungen im Bereich von ungefähr 0,5 g/l bis ungefähr 5 g/l liegt.

[0011] Eine zweite Komponente des beschriebenen Elektrolyten ist freies Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcyanid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis 25 g/l, wobei bevorzugt wird, daß der Anteil der vorgenannten freien Cyanide im Bereich von ungefähr 3 g/l bis 6 g/l liegt.

[0012] Desweiteren weist der Elektrolyt Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis 50 g/l auf, wobei bevorzugt wird, daß der Gehalt des vorgenannten Sulfids im Bereich von ungefähr 5 g/l bis 15 g/l liegt.

[0013] Desweiteren weist der Elektrolyt eine aromatische (mono-, di- oder tri-) Nitroverbindung, z.B. 3,5-Dinitrobenzoesäure, in der Größenordnung von ungefähr 0,01 g/l bis ungefähr 10 g/l auf, wobei wiederum bevorzugt wird, daß die Konzentration der vorgenannten Säure in den Bereich von ungefähr 0,05 bis 1,0 g/l liegt.

[0014] Ein weiterer Bestandteil des beschriebenen Elektrolyten ist freies Alkali, das vorzugsweise als Kalium- oder Natriumhydroxid vorliegt. Die Konzentration des freien Alkalis liegt in der Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis 100 g/l, wobei der Bereich von ungefähr 10 g/l bis 25 g/l bevorzugt wird.

[0015] Ein weiterer Bestandteil des Elektrolyten sind ein oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, Phosphonsäuren, Nitriloessigsäuren oder Aethylendiaminessigsäuren in einer Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis 50 g/l mit einem Optimum von 10 g/l bis 30 g/l.

[0016] Desweiteren weist der beschriebene Elektrolyt einen oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe der Borane oder Boranate auf, wobei der Anteil dieser Reduktionsmittel in der Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis 50 g/l mit einem Optimum von ca. 1 g/l bis 10 g/l liegt.

[0017] Um die Reaktion des Elektrolyten zu beschleunigen, kann optional noch ein Reaktionsbeschleuniger, vorzugsweise eine wasserlösliche Thallium-I-Verbindung vorgesehen sein, die in einer Größenordnung von 0,1 mg/l bis ungefähr 100 mg/l dem Elektrolyten zugesetzt wird, wobei der bevorzugte Bereich der vorgenannten Verbindung im Bereich von ungefähr 1 mg/l bis 20 mg/l liegt.

[0018] Versuche haben ergeben, daß eine bevorzugte Zusammensetzung des Elektrolyten im wesentlichen wie folgt lautet:

- 1,0 g/l Gold als freies Kaliumgold-I-cyanid,
- 5,0 g/l freies Kaliumcyanid,
- 50 g/l 1-Hydroxid-ethan-1.1-diphosphonsäure,
- 10 g/l Kaliumsulfid
- 0,2 g/l 3,5-Dinitrobenzoesäure,
- 22 g/l freies Kaliumhydroxid
- 5,0 g/l Dimethylaminboran,

wobei vorzugsweise 5,0 mg/l Thallium als Thallium-I-sulfat zugesetzt wird.

[0019] Zur Durchführung der reduktiven Goldabscheidung wird eine Temperatur von ungefähr 60° bis 95° des Elektrolyten und insbesondere der Bereich von 75° bis 85°C bevorzugt.

[0020] Mit dem vorstehend beschriebenen Elektrolyten wurde bei einer Badtemperatur von 80°C eine mit Chemisch-Nickel und 0,1 µm Austauschgold beschichtete Leiterplatte in 20 min. auf eine ca. 0,4 µm Goldschicht verstärkt, wobei die durch die reduktive Goldabscheidung erzeugte Goldschicht eine Reinheit von 99,9 % aufweist. Die aus dem beschriebenen Elektrolyten hergestellte Schicht eignet sich daher in besonders hohem Maße für eine Golddraht-Bondung.

[0021] Zusammenfassend ist festzustellen, daß durch die beschriebenen Maßnahmen, die im wesentlichen aus einer Kombination von Gold mit Sulfid, welches die erwünschte Badstabilität bewirkt, mit einer aromatischen (mono-, di- oder tri-) Nitroverbindung, z.B. 3,5-Dinitrobenzoesäure, und mit freiem Cyanid bestehen, eine hohe Badstabilität eines reduktiven Goldbades erzielt wird, die es nun erlaubt, eine reduktive Goldabscheidung im technischen Maßstab durchzuführen.

Patentansprüche

1. Elektrolyt für ein reduktives Goldbad, der

- Kalium-, Natrium- oder Ammoniumgold-I-cyanid oder Gold-III-cyanidverbindungen in einer

Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis ungefähr 20 g/l,

- freies Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcyanid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis 25 g/l,
- Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 g/l bis ungefähr 50 g/l,
- einer aromatischen Nitroverbindung in einer Größenordnung von ungefähr 0,01 g/l bis ungefähr 10 g/l,
- freies Alkali in einer Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis ungefähr 100 g/l,
- einen oder mehrere Komplexbildner aus der Gruppe der Hydroxycarbonsäuren, Phosphonsäuren, Nitriloessigsäuren oder Aethylendiaminessigsäuren in einer Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis ungefähr 50 g/l,
- ein oder mehrere Reduktionsmittel aus der Gruppe der Borane oder Boranate in einer Größenordnung von 0,1 g/l bis 50 g/l

enthält.

2. Elektrolyt nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt ungefähr 0,5 g/l bis ungefähr 5 g/l Gold enthält.

3. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt ungefähr 3,0 g/l bis ungefähr 6,0 g/l an freiem Kalium-, Natrium- oder Ammoniumcyanid enthält.

4. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsulfid in der Größenordnung von ungefähr 5,0 g/l bis ungefähr 15,0 g/l enthält.

5. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt die aromatische Nitroverbindung in der Größenordnung von ungefähr 0,05 g/l bis ungefähr 1 g/l enthält.

6. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das freie Alkali als Kalium- oder Natriumhydroxid vorliegt.

7. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** das freie Alkali in der Größenordnung von ungefähr 10 g/l bis

ungefähr 25 g/l vorliegt.

8. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Reduktionsmittel in der Größenordnung von ungefähr 1 g/l bis ungefähr 10 g/l vorliegen. 5
9. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** dem Elektrolyt ein Reaktionsbeschleuniger zugesetzt ist. 10
10. Elektrolyt nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Reaktionsbeschleuniger eine wasserlösliche Thallium-I-Verbindung ist. 15
11. Elektrolyt nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Konzentration der wasserlöslichen Thallium-I-Verbindung in einer Größenordnung von ungefähr 0,1 mg/l bis ungefähr 100 mg/l und vorzugsweise im Bereich von ungefähr 1 mg/l bis 20 mg/l liegt. 20
12. Elektrolyt nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatische Nitroverbindung eine mono-, di- oder tri-Nitroverbindung ist. 25
13. Elektrolyt nach Anspruch 1 oder 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** die aromatische Nitroverbindung eine Dinitrobenzoesäure, insbesondere eine 3,5 Dinitrobenzoesäure, ist. 30
14. Verfahren zur reduktiven Goldabscheidung, **gekennzeichnet durch** einen Elektrolyten nach einem der Ansprüche 1 bis 13. 35
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Elektrolyt des Goldbades eine Temperatur zwischen 60°C bis 95°C und vorzugsweise zwischen 75°C bis 85°C aufweist. 40

Claims

1. An electrolyte for an electroless gold plating bath containing: 45
 - Potassium gold-I-cyanide, sodium gold-I-cyanide or ammonium gold-I-cyanide or gold-III-cyanide compounds in an order of magnitude of approximately 0.1 g/l to approximately 20 g/l, 50
 - uncombined potassium cyanide, sodium cyanide or ammonium cyanide in an order of magnitude of approximately 0.1 g/l to 25 g/l, 55
 - potassium sulphite, sodium sulphite or ammonium sulphite in an order of magnitude of ap-

proximately 0.1 g/l to approximately 50 g/l,

- an aromatic nitro compound in an order of magnitude of approximately 0.01 g/l to approximately 10 g/l,
 - uncombined alkali in an order of magnitude of approximately 1 g/l to approximately 100 g/l,
 - one or more complexing agents selected from the group of hydroxycarboxylic acids, phosphonic acids, nitrilo-acetic acids or ethylene-diamine acetic acids in an order of magnitude of approximately 1 g/l to approximately 50 g/l,
 - one or more reducing agents selected from the group of boranes or boranates in an order of magnitude of approximately 0.1 g/l to approximately 50 g/l.
2. The electrolyte as defined in Claim 1, **characterised in that** the electrolyte contains approximately 0.5 g/l to approximately 5 g/l of gold.
 3. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the electrolyte contains approximately 3.0 g/l to approximately 6.0 g/l of uncombined potassium cyanide, sodium cyanide or ammonium cyanide.
 4. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the electrolyte contains potassium sulphite, sodium sulphite or ammonium sulphite in an order of magnitude of approximately 5.0 g/l to approximately 15.0 g/l.
 5. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the electrolyte contains the aromatic nitro compound in an order of magnitude of approximately 0.05 g/l to approximately 1 g/l.
 6. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the uncombined alkali is present in the form of potassium hydroxide or sodium hydroxide.
 7. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the uncombined alkali is present in an order of magnitude of approximately 10 g/l to approximately 25 g/l.
 8. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the reducing agents are present in an order of magnitude of approximately 1 g/l to approximately 10 g/l.
 9. The electrolyte as defined in one of the preceding

Claims, **characterised in that** a reaction catalyst is added to the electrolyte.

10. The electrolyte as defined in Claim 9, **characterised in that** the reaction catalyst is a water-soluble thallium-I compound. 5
11. The electrolyte as defined in Claim 10, **characterised in that** the concentration of water-soluble thallium-I-compound is in the range of approximately 0.1 mg/l to approximately 100 mg/l, preferably in the range of approximately 1 mg/l to 20 mg/l. 10
12. The electrolyte as defined in one of the preceding Claims, **characterised in that** the aromatic nitro compound is a mono-, di- or tri-nitro compound. 15
13. The electrolyte as defined in Claim 1 or Claim 12, **characterised in that** the aromatic nitro compound is a dinitrobenzoic acid, especially a 3.5-nitrobenzoic acid. 20
14. A method for electroless gold plating, **characterised by** an electrolyte according to one of Claims 1 to 13. 25
15. The method as defined in Claim 14, **characterised in that** the electrolyte of the gold bath has a temperature of between 60° Celsius and 95° Celsius, preferably between 75° Celsius and 85° Celsius. 30

Revendications

1. Electrolyte pour un bain d'or par réduction qui contient 35
 - des composés de cyanure de potassium-, de sodium- ou d'ammonium-or(I) ou des composés de cyanure d'or(III) dans un ordre de grandeur d'environ 0,1 g/l à environ 20 g/l; 40
 - du cyanure de potassium, de sodium ou d'ammonium libre dans un ordre de grandeur d'environ 0,1 g/l à environ 25 g/l;
 - du sulfite de potassium, de sodium ou d'ammonium dans un ordre de grandeur d'environ 0,1 g/l à environ 50 g/l; 45
 - un composé nitro-aromatique dans un ordre de grandeur d'environ 0,01 g/l à environ 10 g/l;
 - un alcali libre dans un ordre de grandeur d'environ 1 g/l à environ 100 g/l; 50
 - un ou plusieurs agents de complexation choisis parmi le groupe comprenant des acides hydroxycarboxyliques, des acides phosphoniques, des acides nitrilo-acétiques ou des acides éthylène-diamine-acétiques dans un ordre de grandeur d'environ 1 g/l à environ 50 g/l;
 - un ou plusieurs agents de réduction choisis

parmi le groupe comprenant des boranes ou des boranates dans un ordre de grandeur d'environ 0,1 g/l à environ 50 g/l.

2. Electrolyte selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient de l'or à concurrence d'environ 0,5 g/l à environ 5 g/l.
3. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient du cyanure de potassium, de sodium ou d'ammonium libre à concurrence d'environ 3,0 g/l à environ 6,0 g/l.
4. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient du sulfite de potassium, de sodium ou d'ammonium dans l'ordre de grandeur d'environ 5,0 g/l à environ 15,0 g/l.
5. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'électrolyte contient le composé nitro-aromatique dans l'ordre de grandeur d'environ 0,05 g/l à environ 1 g/l.
6. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alcali libre est présent sous la forme d'hydroxyde de potassium ou de sodium.
7. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'alcali libre est présent dans l'ordre de grandeur d'environ 10 g/l à environ 25 g/l.
8. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** les agents de réduction sont présents dans l'ordre de grandeur d'environ 1 g/l à environ 10 g/l.
9. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce qu'on** ajoute à l'électrolyte un accélérateur de la réaction.
10. Electrolyte selon la revendication 9, **caractérisé en ce que** l'accélérateur de la réaction est un composé hydrosoluble de thallium(I).
11. Electrolyte selon la revendication 10, **caractérisé en ce que** la concentration du composé hydrosoluble de thallium(I) se situe dans un ordre de grandeur d'environ 0,1 mg/l à environ 100 mg/l et de préférence dans le domaine d'environ 1 mg/l à 20 mg/l.
12. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le composé nitro-aromatique est un composé mononitro, dinitro ou trinitro.

13. Electrolyte selon la revendication 1 ou 12, **caracté-
risé en ce que** le composé nitro-aromatique est un
acide dinitro-benzoïque, en particulier un acide
3,5-dinitrobenzoïque.

5

14. Procédé pour la séparation d'or par réduction, **ca-
ractérisé par** un électrolyte selon l'une quelconque
des revendications 1 à 13.

15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en
ce que** l'électrolyte du bain d'or présente une tem-
pérature entre 60°C et 95°C, et de préférence entre
75°C et 85°C.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55