



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8103174**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor de vervaardiging van lagen en patronen van goud en van goudlegeringen op substraten, aldus vervaardigde produkten en de hiervoor toe te passen oplossingen.**

⑤1 Int.Cl³: C23C 3/02, H01L 21/441, H01B 5/14, H05K 3/02.

⑦1 Aanvrager: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven.

⑦4 Gem.: Ir. R.A. Bijl c.s.
Internationaal Octrooibureau B.V.
Prof. Holstlaan 6
5656 AA Eindhoven.

②1 Aanvraag Nr. 8103174.

②2 Ingediend 2 juli 1981.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 1 februari 1983.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.V.Philips' Gloeilampenfabrieken te Eindhoven

"Werkwijze voor de vervaardiging van lagen en patronen van goud en van goud-legeringen op substraten, aldus vervaardigde produkten en de hiervoor toe te passen oplossingen".

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het stroomloos vervaardigen van lagen en patronen van goud en van goud-legeringen op substraten, op de aldus vervaardigde produkten en op oplossingen waaruit dergelijke metaalneerslagen kunnen worden verkregen.

5 In het Britse Octrooischrift 1,322,203 is een dergelijke werkwijze beschreven, volgens welke alkaliborohydriden en alifatische gesubstitueerde aminoboranen als reductiemiddel worden gebruikt. De betreffende oplossingen, die een oplosbaar goudzout, eventueel zouten van andere metalen, een basische verbinding en een cyanide als
10 complexvormer bevatten zijn tamelijk instabiel. Ter verbetering daarvan wordt bij keuze van de goudverbinding in de vorm van het cyanauraatcomplex meestal veel vrij cyanide in concentraties groter of gelijk aan 0,01 mol/l toegevoegd. Overigens zijn de vrij hoge temperatuur (70 à 80°C), waarop het bad bedreven moet worden, en de toch
15 nog heersende instabiliteit belemmeringen voor de praktische toepassing geweest.

Uit het US Octrooischrift 3,468,676 is een oplossing bekend voor het neerslaan van goud op metalen voorwerpen of op voorwerpen met een oppervlaktelaag uit metaal. Deze oplossing bevat goud in de
20 vorm van een goudcyanidecomplex, en een in water oplosbaar zout van een van de metalen palladium, kobalt, rhodium, platina, koper en zilver in een hoeveelheid tussen 0,1 en 10 g/l. Kenmerkend voor alle oplossingen volgens dit Octrooischrift is een hoge concentratie ammoniumhydroxide, berekend als NH_3 in een hoeveelheid tussen 20 g/l en de
25 verzadigingsconcentratie. De oplossing kan eventueel toevoegingen bevatten, tot 100 ml/l van een 37% formaldehyde oplossing of een equivalente hoeveelheid van een ander gehalte, tot 10 g/l natrium- of kaliumcitraat en tot 100 g/l alkalihypofosfiet. Deze oplossing wordt bedreven bij een temperatuur, die bij voorkeur tussen 70 en 80°C ligt.
30 De vluchtigheid van het in hoge concentratie aanwezige ammoniak is een onvermijdelijk nadeel onder fabricage-omstandigheden vanwege de hoge corrosiviteit en de onpragelijke stank van het NH_3 -gas.

Doel van de uitvinding is een oplossing voor het stroomloos

neerslaan van goud en goudlegeringen op een substraat, waarbij de bovengeschetste nadelen afwezig zijn en waarbij behalve metallische ook niet-metallische oppervlakken gemetalliseerd kunnen worden.

5 In de oudere, nog niet gepubliceerde NOA 8005024 wordt een werkwijze beschreven voor de vervaardiging van lagen of patronen van legeringen van koper, die een geringe hoeveelheid - van enkele tiende procenten tot enkele procenten - aan vreemd metaal, gekozen uit nikkel, kobalt, ijzer, platina, palladium, rhodium, ruthenium en iridium bevatten. Door inbouw van dit vreemde metaal wordt het reductie-oxidatie mechanisme beïnvloed en ontstaat er veel minder waterstof dan 10 bij de bekende stroomloos werkende verkoperbaden zonder legeringscomponent. Het gevolg van deze inbouw is een betere ductiliteit van het neergeslagen metaal. Zoals hierboven opgemerkt, bedraagt het gehalte aan vreemd metaal slechts enkele procenten van de totale hoeveelheid neerslag, terwijl de procentuele hoeveelheid van het vreemde metaal 15 in ionvorm in de verkoperoplossing aanzienlijk hoger is.

Bij de experimenten in het kader van het onderzoek dat tot indienen van de bovenstaande octrooiaanvraag leidde werd ook getracht, goud in een koperneerslag in te bouwen en dit leidde tot verrassende 20 resultaten. Het bleek namelijk, dat uitgaande van een stroomloos verkoperbad toevoeging van goudzouten een metaalafscheiding levert, die een veel hoger gehalte aan goud bezit dan overeenkomt met de verhouding van goudionen tot koperionen in oplossing, zijnde geheel afwijkend van het gedrag bij de vervaardiging van neerslagen van koper met een van de andere, bovengenoemde metalen. Op deze wijze bleek het 25 mogelijk, legeringen met goud als hoofdbestanddeel neer te slaan, zelfs bleek het mogelijk goud neer te slaan met een gehalte aan koper beneden 1 gew.%. Ook bleken legeringen met koper als hoofdbestanddeel te kunnen worden verkregen; een en ander is onder andere afhankelijk van de verhouding van koper- en goud-ionen in de stroomloos werkende oplossing en van de optredende afzetsnelheid. 30

De werkwijze voor de vervaardiging van lagen en patronen van goud en van goud-legeringen op een substraat door dit substraat in aanraking te brengen met een oplossing met een pH-waarde 11-14, die één 35 of meer complexvormende verbindingen voor metaalionen en een complexe goudverbinding bevat, is volgens de uitvinding daardoor gekenmerkt, dat aan de oplossing koperionen worden toegevoegd, waarbij de complexcon-

stante van het goudkomplex minstens een factor 10^5 groter is dan die van het kopercomplex of van de kopercomplexen, formaldehyde of een formaldehydelleverende verbinding en alkalimetaalhydroxide ter instelling van de pH, teneinde goud of goud-koperlegeringen neer te slaan op een voor de stroomloze afzetting katalytisch substraat.

Vermoed wordt, dat de werking berust òf op een katalytisch effect van vers neergeslagen koper voor de reductie van goudcyanide-ionen, òf op omwisseling van koper tegen goud, nadat het koperion door formaldehyde tot metaal is gereduceerd. De verhouding van koper tot goud in het neerslag wordt in het laatste geval bepaald door de reductiesnelheid van de koperionen en door de omwisselingssnelheid. Hoewel het mechanisme van de metallisering niet geheel begrepen wordt, is het duidelijk, dat de vorming van een koper-bevattend oppervlak door reactie van cupri-ionen met formaldehyde als reductiemiddel essentieel is voor de katalyse. Alkalische oplossingen, die goudcyanide-ionen en formaldehyde zonder toevoeging van koperionen bevatten, leveren op een koperoppervlak of op een met Pd-kiemen voorzien substraat, geen of slechts een zeer dun goudlaagje, waarna de afzetting geheel tot stilstand komt.

Er zijn verschillende mogelijkheden voor kopercomplexen. Een aantal hiervan met de waarde $\log K$ van het kopercomplex worden hier opgesomd. De complexeringsconstante K is gegeven door de vergelijking

$$K = \frac{[\text{CuL}_x]^{(2-xm)+}}{[\text{Cu}^{2+}][\text{L}^{m-}]^x}$$

waarin L het complexmiddel is.

	L	$\log K$
30	nitrilo-triazijnzuur	17,4
	ethyleendiamine- N,N^1 diazijnzuur	16,2
	ethyleendiamine tetraazijnzuur	18,8
	ethyleendiamine isopropylfosfonzuur	20,3
	ethyleendiamine- N,N^1 - dimethylfosfonzuur	17,5
35	ethyleendiaminetetramethylfosfonzuur	23,0
	kaliumnatriumtartraat (pH=12)	19,1

De waarde van log K van het kaliumgoud(I)cyanide is 38, van kaliumgoud(III)cyanide 56.

5 Een voorkeur verdient de werkwijze, volgens welke het ethyleendiaminetetra-azijnzuur tetra natriumzout als complexvormer voor koper wordt gebruikt en kaliumgoudcyanide als complexe goudver-

10 binding. Volgens een nadere uitwerking van de uitgevonden werkwijze is het van voordeel, wanneer de oplossing, die kaliumgoudcyanide bevat, daarnaast vrij, oplosbaar, cyanide in een hoeveelheid tussen 10^{-2} en 10^{-4} mol/l bevat. Door deze toevoeging verkrijgt de oplossing een nog betere stabiliteit.

Het is volgens een bijzondere uitvoeringsvorm mogelijk, naast Cu-ionen aan de oplossing ook een of meer complexe ionen van Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru, of Ir toe te voegen.

15 Een interessante toepassing van de uitgevonden werkwijze is het aanbrengen van een metaallaag of patroon op het oppervlak van een halfgeleidende III-V-verbinding, zoals In-Sb, In-P of Ga-As, waardoor een Ohms contact wordt verkregen. Daarnaast bestaan talrijke toepassingen op het traditionele gebied van de stroomloze metallisering van lagen of patronen voor gedrukte bedradingen en het selectief dan wel
20 geheel vergulden van niet-geleidende substraten. Additief goud kan nu op dezelfde wijze worden aangebracht zoals dit bij koper mogelijk is, zodat het ontwerpen en het op volledig additieve wijze maken van gedrukte bedradingspatronen in goud door de uitvinding ter beschikking
25 is gekomen.

Voorbeeld 1

Glazen plaatjes met afmetingen van $4,9 \times 1,2 \text{ cm}^2$ werden aan de volgende behandelingen onderworpen.

- 30 a) de plaatjes werden eenzijdig met carborundum geruwd tot een ruwheid (R_a) van $0,8-1,0 \text{ } \mu\text{m}$ is bereikt,
b) wassen in koud water,
c) de plaatjes werden gedurende 10 seconden in een 4%-ige oplossing van HF bij kamertemperatuur gedompeld,
d) wassen in koud water,
35 e) de plaatjes werden ontvet door hen gedurende minimaal 24 uur in een 5%-ige oplossing van "Decon 90" van kamertemperatuur te dompelen,
f) wassen in koud gedeïoniseerd water,
g) de plaatjes werden gedurende 1 minuut gedompeld in een oplossing van

kamertemperatuur, die 100 mg SnCl_2 en 0,1 ml geconcentreerd HCl per liter bevatte,

h) 1 minuut dompelen in gedeïoniseerd water van kamertemperatuur,

i) 1 minuut dompelen in een oplossing van kamertemperatuur, die 1 g.

5 AgNO_3 per liter bevatte,

j) 1 minuut dompelen in gedeïoniseerd water van kamertemperatuur,

k) 1 minuut dompelen in een oplossing van kamertemperatuur, die 100 mg PdCl_2 en 3,5 ml. geconcentreerd HCl per liter bevatte,

l) 1 minuut dompelen in gedeïoniseerd water van kamertemperatuur,

10 m) 1 minuut dompelen in gedeïoniseerd water van 90° ,

Eén plaatje werd stroomloos gemetalliseerd in een oplossing van 50°C , die per liter bevatte:

0,01 mol kopersulfaat

15 0,014 " kaliumgoud(I) cyanide

0,072 " ethyleendiaminetetra-azijnzuur tetra Na-zout

0,12 " natriumhydroxyde

0,30 " formaldehyde

20 De oplossing werd tweemaal na $1\frac{1}{2}$ uur ververst. De neergeslagen hoeveelheid metaal op het geruwde glasoppervlak bedroeg respectievelijk:

na $1\frac{1}{2}$ uur 21,6 mg

" 3 uur 40,9 mg

" $4\frac{1}{2}$ uur 57,4 mg

25 en de samenstelling ervan in gew.% was 98,5% Au en 1,5% Cu.

Een ander plaatje werd gemetalliseerd in een oplossing van 50°C die per liter 0,005 mol kopersulfaat bevatte en voor het overige dezelfde badcomponenten in dezelfde concentraties bevatte als het boven beschrevene. Uit deze oplossing werd na $1\frac{1}{2}$ uur 7,0 mg neerslag
30 verkregen waarvan de samenstelling meer dan 99 gew.% Au bevatte.

Een op dezelfde wijze verkregen palladiumkiembeeld op een glasplaatje, in aanraking gebracht met een oplossing, zoals hierboven beschreven doch zonder kopersulfaat, verkreeg in $1\frac{1}{2}$ uur een gewichtstoenamen van slechts 0,2 mg.

35 Voorbeeld 2

Glasplaatjes, die op de in Voorbeeld 1 beschreven wijze waren bekiemd, werden stroomloos gemetalliseerd met behulp van de volgende tot 50°C verwarmde, oplossingen, die per liter bevatte:

81 03 174

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	(A)	0,035 mol.	(B)	0,035 mol.
	EDTA. 4Na		0,135 mol.		0,072 mol.
	NaOH		0,135 mol.		0,12 mol.
	$\text{KAu}(\text{CN})_2$		0,00035 mol.		0,00017 mol.
5	formaldehyde		0,075 mol.		0,10 mol.

Door contact met oplossing A werd na $1\frac{1}{2}$ uur $2,5 \text{ mg/cm}^2$ op het geruwde glas neergeslagen van de samenstelling in gew.% Au = 20 en Cu = 80. Met de oplossing B werd na $1\frac{1}{2}$ uur $2,8 \text{ mg/cm}^2$ verkregen in de vorm van een legering, die uit 6,3 gew.% Au en 93,7 gew.% Cu bestond.

Voorbeeld 3

Glasplaatjes, die volgens voorbeeld 1 waren bekend, werden bij 50°C stroomloos gemetalliseerd met een serie oplossingen van de volgende samenstelling per liter, waarin de hoeveelheid kaliumgoudcyanide x volgens de onderstaande tabel werd gevarieerd:

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,04 mol.
	ethyleendiamine tetra azijnzuur 4Na	0,072 mol.
	NaOH	0,12 mol.
20	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	x
	KCN	0,0015 mol.
	HCHO	0,10 mol.

In de volgende tabel worden de waarden van x, de afzetsnelheden en de samenstelling van de verkregen legeringen weergegeven.

25

oplos- sing	x (mol/liter)	afzetsnelheid mg/cm^2 in 2 uur	samenstelling (gew.%)	
			Au	Cu
30	1	2,5	5,8	94,2
	2	2,8	7,4	92,6
	3	3,1	17,3	82,7
	4	3,6	48,3	51,7
	5	4,5	65	35
35	6	2,7 (1 uur)	74,9	25,1
	7	2,3	ca 99	ca 1

Voorbeeld 4

Een volgens voorbeeld 1 bekend glasplaatje werd bij 70°C gemetalliseerd in een oplossing, die per liter bevatte:

- 0,08 mol. kopersulfaat
- 5 0,11 mol. ethyleendiamine-N,N¹-bisisopropylfosfonzuur
- 0,53 mol. natriumhydroxide
- 0,013 mol. kaliumgoud(I)cyanide
- 0,09 mol. formaldehyde

10 Na 5 uur was 1,0 mg metaal per cm² opgegroeid met een goudgehalte van 99,9 gew. %.

Voorbeeld 5

Een volgens voorbeeld 1 bekend glasplaatje werd bij 50°C gemetalliseerd in een oplossing, die per liter bevatte:

- 0,042 mol. kopersulfaat
- 15 0,21 mol. kaliumnatriumtartraat
- 0,35 mol. natriumhydroxide
- 0,20 mol. formaldehyde en
- 4x10⁻⁴ mol. kaliumgoud(III)cyanide [KAu(CN)₄] en wel per
- 20 liter 40 ml van een oplossing die werd verkregen door 3,9 g KAuCl₄·½H₂O op te lossen in 100 ml water, waarna nog 2,6 g KCN werd toegevoegd.

Na 2 uur waren per cm² 8,2 mg metaal neergeslagen met een samenstelling in gew. % van 23 Au en 77 Cu.

Voorbeeld 6

25 Een glasplaatje, dat op de in Voorbeeld 1 beschreven wijze bekend was, werd bij kamertemperatuur stroomloos gemetalliseerd in een oplossing, die per liter bevatte:

- 0,042 mol. kopersulfaat
- 0,084 mol. ethyleendiamine tetra azijnzuur 4Na
- 30 0,105 mol. natriumhydroxide
- 0,014 mol. KAu(CN)₂
- 0,30 mol. formaldehyde

35 Na ongeveer 4 uur was er 2,0 mg metaal per cm² neergeslagen met een samenstelling in gew. % 91 Au en 9 Cu.

Voorbeeld 7

Op een substraat bestaande uit een epoxyhars, voorzien van een oppervlaktelaag uit epoxyhars waarin titaandioxyde-korrels waren

gedispergeerd, werd overeenkomstig het beschrevene in het US octrooi-
schrift 3,758,304 langs fotochemische weg een koperpatroon vervaar-
digd. De geleidende onderdelen van het patroon waren niet onderling
doorverbonden. Het verkregen produkt allereerst gedurende 1 minuut
5 behandeld met een op 50°C verwarmde oplossing van 30 g aminoazijn-
zuur per liter met een pH van 3,5. Na spoelen in gedemineraliseerd
water werd het koperpatroon gedurende 1 uur stroomloos gemetaliseerd
in een op 50°C verwarmde oplossing, die per liter bevatte:

10 0,04 mol. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
0,072 mol. $\text{EDTA } 4\text{Na} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
0,12 mol. NaOH
0,014 mol. $\text{KAu}(\text{CN})_2$
0,10 mol. HCHO

Er had zich overal op het koperpatroon selectief een
15 goudlaagje met een Au-gehalte van ongeveer 99 gew.% afgezet.

Voorbeeld 8

Een p-Ga-As oppervlak werd gedurende ongeveer 4 minuten bij
70° behandeld met een 20 gew.% KOH-oplossing in water. Na kort spoelen
in gedemineraliseerd water werd gedurende ongeveer 3 minuten bekiemd
20 met behulp van een oplossing op kamertemperatuur, die 0,3 g PdCl_2 ,
9 ml geconcentreerd HCl ($d = 1,19$), 864 ml azijnzuur, 22,5 ml 40%
HF oplossing en 9 ml water bevatte (J. Electrochem. Soc 127, 1935-1940
(1980)).

Na gedurende 5 minuten in stromend water gespoeld te hebben
25 werd het Ga-As gemetalliseerd in een oplossing, waarvan de samenstelling
in Voorbeeld 7 beschreven is. De afgezette goudlaag vertoonde een goede
hechting en gedroeg zich als een Ohms contact.

30

35

CONCLUSIES:

1. Werkwijze voor het stroomloos vervaardigen van lagen en patronen van goud en van goud-legeringen op een substraat door dit substraat in aanraking te brengen met een oplossing met een pH-waarde 11-14, die één of meer complexvormende verbindingen voor metaalionen en een complexe goudverbinding bevat, met het kenmerk, dat aan de oplossing koperionen worden toegevoegd, waarbij de complexconstante van het goudcomplex minstens een factor 10^5 groter is dan die van het kopercomplex of van de kopercomplexen, formaldehyde of een formaldehyde-leverende verbinding en alkalimetaalhydroxide ter instelling van de pH, teneinde goud of goud-koperlegeringen neer te slaan op een voor de stroomloze afzetting katalytisch substraat.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat kaliumgoudcyanide als complexe goudverbinding aanwezig is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat als complexvormer voor koperionen ethyleendiaminetetra azijnzuur tetra Na-zout aanwezig is.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat aan de oplossing vrij, oplosbaar, cyanide wordt toegevoegd in een concentratie tussen 10^{-2} en 10^{-4} mol/l.
5. Werkwijze volgens een van de conclusies 1 t/m 4, met het kenmerk, dat aan de oplossing naast Cu-ionen ook een of meer complexe ionen van Ni, Co, Fe, Pt, Pd, Rh, Ru of Ir worden toegevoegd.
6. Produkten verkregen door toepassing van de werkwijze volgens een van de conclusies 1 t/m 5.
7. Halfgeleiderinrichting op basis van een III-V-verbinding, aan het oppervlak voorzien van een laag of patroon uit goud of een goud-legering, erop verkregen volgens een van de conclusies 1 t/m 5.
8. Oplossing voor het stroomloos neerslaan van goud of van goudlegeringen op een substraat, met een pH 11-14 bevattende één of meer complexvormende verbindingen en een complexe goudverbinding, met het kenmerk, dat de oplossing een koperzout bevat, dat een goudcomplex en een kopercomplex worden gekozen met complexconstanten waarvan de eerste een factor van tenminste 10^5 groter is dan de tweede en dat de oplossing formaldehyde of een formaldehydeleverende verbinding en alkalimetaalhydroxide ter instelling van de pH bevat.
9. Oplossing volgens conclusie 8, met het kenmerk, dat deze het kaliumgoudcyanide als complexe goudverbinding bevat.
10. Oplossing volgens conclusie 8 of 9, met het kenmerk, dat

deze het cupri-complex van ethyleendiaminetetra azijnzuur tetra Na-zout bevat.

11. Oplossing volgens een van de conclusies 8 t/m 10, met het kenmerk, dat deze tevens oplosbaar CN^- in een concentratie tussen 10^{-2} en 10^{-4} mol/liter bevat.

12. Oplossing volgens een van de conclusies 8 t/m 11, met het kenmerk, dat deze naast Cu-ionen ook een of meer complexe ionen Co, Fe, Ni, Pt, Pd, Rh, Ru, of Ir bevat.

10

15

20

25

30

35