

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 384 227 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **19.01.94** 51 Int. Cl.⁵ **C25D 3/48**
21 Anmeldenummer: **90102476.0**
22 Anmeldetag: **08.02.90**

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

- 30 Priorität: **24.02.89 DE 3905705**
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.08.90 Patentblatt 90/35
45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
19.01.94 Patentblatt 94/03
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL
56 Entgegenhaltungen:
DE-A- 2 523 510
DE-A- 3 537 283
FR-A- 2 053 770

METAL FINISHING ABSTRACTS, Band 24, Nr.
2, März/April 1982, Seite 91 E , & JP-A-
56084495

- 73 Patentinhaber: **DEGUSSA AG**
Weissfrauenstrasse 9
D-60311 Frankfurt(DE)
72 Erfinder: **Bronder, Klaus, Dipl.-Ing.**
Wilhelmstrasse 21
D-7070 Schwäbisch Gmünd(DE)
Erfinder: **Dietrich, Joachim**
Haufertsstrasse 22
D-6460 Gelnhausen 2(DE)

EP 0 384 227 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

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.

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.

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.

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.

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 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, 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 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.

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.

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.

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.

Ein Goldbad für Halbleiteranwendungen gemäß der JP-OS 56 084 495 enthält 2 bis 16 g Gold als Cyanoaurat, 5 bis 200 g/l Zitronensäure, 5 bis 100 g/l Phosphorsäure.

10 bis 150 g/l Ammoniumsulfat und 0,01 bis 40 mg/l Titan, Cer, Blei, Antimon, Arsen, Wismut und oder Tellur bei pH-Werten von 4 bis 7. Diese Bäder werden also im schwach sauren Bereich betrieben und haben den Nachteil, daß die Zitronensäure auf Nickel und Kupfer als Basiswerkstoffe und Zwischenschichten einwirkt, was zu Badverunreinigungen führt. Für Bondverbindungen sind diese Bäder daher nicht optimal geeignet.

Besondere Goldschichten erhält man aus galvanischen Bädern, die neben Alkaligold (I)-cyanid Hydrogenphosphate, Phosphonsäuren und stickstoffhaltige Carbonsäuren enthalten (DE-OS 35 37 283). In Strömungsanlagen lassen sich hierbei Stromdichten bis 15 A/dm² erreichen. Bei normaler Badbewegung erhält man jedoch schon bei Stromdichten oberhalb 1 A/dm² mattbraune Überzüge, die für Bondanwendungen unbrauchbar sind.

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/dm² erreicht.

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.

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/dm² betrieben werden kann, wobei die optimale Stromdichte bei 0,6 A/dm² 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/dm².

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.

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 Abscheidegeschwindigkeit durch eine hohe anwendbare Stromdichte bei einwandfreier Stabilität des Bades gewährleistet und mit dem eine gute Bondbarkeit und Wärmebeständigkeit der Überzüge erzielbar ist.

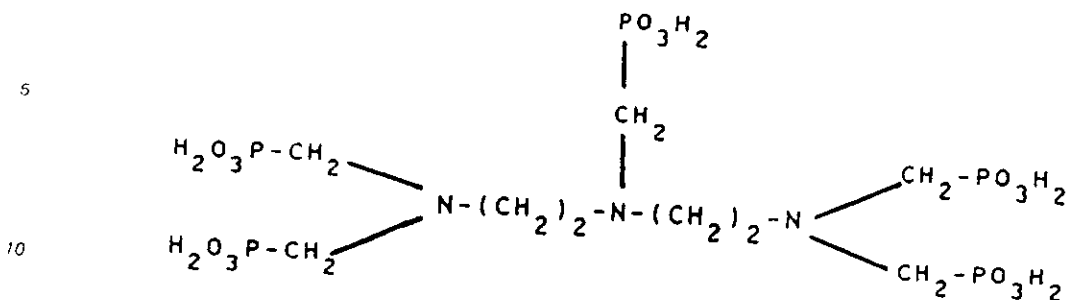
Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß es 2 bis 100 g/l Gold, 0,1 mg/l bis 5 g/l Wismut, 0 bis 250 g/l Phosphonsäure bzw. deren Salze, Ester oder einfache Substitutionsprodukte und/oder 0 bis 250 g/l Phosphorsäure bzw. deren Salze enthält, wobei die Summe der Gehalte an Phosphonsäureverbindungen und Phosphaten mindestens 5 g/l betragen muß, und einen pH-Wert von 7,5 bis 10 aufweist.

Vorzugsweise enthalten die Bäder Phosphonsäuren bzw. deren Salze oder Ester, die mindestens zwei Gruppen der Form -PO(OH)₂ 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.

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



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

15 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:

20 18 g/l $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (= 12 g/l Au)

100 g/l K_2HPO_4

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

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

25 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.

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

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

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

40 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:

45 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.

50 4. Einem Grundelektrolyten mit

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

100 g/l K_2HPO_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 Galvanisierbedingungen, d.h. mit geringer Elektrolytbewegung und einer Warenbewegung von ca. 5 cm/sec., mit ungepulstem Gleichstrom im Stromdichtebereich von 0,5 - 3 A/dm² oder auf Spritzzellen im Stromdichtebereich von 0,5 - 25 A/dm² 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 um dicke Goldüberzüge auf einer Nickelunterlage zeigten nach einer Auslagerung von 5 Minuten bei 500° C an Luft keinerlei Verfärbung. Die Bondbarkeit im Ultraschallverfahren mit Aluminiumdraht von 300 um 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.

Patentansprüche

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 Phosphorsäure bzw. deren Salze oder Derivate und eine wasserlösliche Wismutverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß es 2 bis 100 g/l Gold, 0,1 mg/l 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 7,5 bis 10 aufweist.
2. Bad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Phosphonsäuren bzw. deren Salze oder Ester enthält, die mindestens zwei Gruppen der Form $-PO(OH)_2$ aufweisen, welche Glieder einer aliphatischen einfachen oder verzweigten Kohlenwasserstoffkette sind, die auch durch ein oder mehrere Stickstoffatome unterbrochen sein kann.

Claims

1. A bath for the electrolytic deposition of bondable fine gold coatings having a gold content of more than 99.9% by weight, containing gold as an alkali metal or ammonium gold (I) cyanide and phosphonic acids and/or phosphoric acid or salts or derivatives thereof and a water-soluble bismuth compound, characterised in that it contains 2 to 100 g/l of gold, 0.1 mg/l to 5 g/l of bismuth, 0 to 250 g/l of phosphonic acid, salts, esters or simple substitution products thereof and/or 0 to 250 g/l of phosphoric acid or salts thereof, whereby the sum of the amounts of phosphonic acid compounds and phosphates must be at least 5 g/l, and it has a pH of 7.5 to 10.
2. A bath according to Claim 1, characterised in that it contains phosphonic acids or salts or esters thereof, which have at least two groups of the form $-PO(OH)_2$, which are members of an aliphatic single or branched hydrocarbon chain which may also be interrupted by one or more nitrogen atoms.

Revendications

1. Bain de dépôt électrolytique de couches d'or aptes à la fixation ayant une teneur en or supérieure à 99,9 % en poids, contenant l'or sous forme d'auro-(I)-cyanure alcalin ou d'ammonium ainsi que des acides phosphoniques et/ou de l'acide phosphonique ou leurs sels ou dérivés et un composé de bismuth soluble dans l'eau, caractérisé en ce que le bain renferme de 2 à 100g/l d'or, de 0,1 mg/l à 5 g/l de bismuth, de 0 à 25 g/l d'acide phosphonique, leurs sels, leurs esters ou ses produits de substitution simples, et/ou de 0 à 250 g/l d'acide phosphonique ou de ses sels, dans lequel la somme des teneurs en composés acides phosphoniques et des phosphates doit s'élever au moins à 5 g/l et dans lequel le bain possède une valeur de pH allant de 7,5 à 10.

2. Bain selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il renferme des acides phosphoniques ou leurs sels ou leurs esters qui possèdent au moins deux groupes de la forme

- PO(OH)₂

5

lesquels sont des éléments d'une chaîne hydrocarbonée aliphatique, simple ou ramifiée, qui peut être interrompue également par un ou plusieurs atomes d'azote.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

of use

21FEB 1994#00401814 PAT 54 77 UC 35.00

Your reference SJE/RL EPT 7213

Notes

Please type, or write in dark ink
using CAPITAL letters.

A prescribed fee is payable with
this form. For details, please
contact the Patent Office
(telephone 071 438 4700).

Paragraph 1 of Schedule 4 to the
Patents Rules 1990 governs the
completion and filing of this form.

This form must be filed in duplicate
and must be accompanied by a
translation into English, in duplicate,
of:

the whole description

those claims appropriate to
the UK (in the language of the
proceedings)

including all drawings, whether or
not these contain any textual
matter but excluding the front page
which contains bibliographic
information. The translation must
be verified to the satisfaction of the
Comptroller as corresponding to the
original text.

**The
Patent
Office**

Filing of translation of European Patent (UK) under Section 77(6)(a)

Form 54/77

Patents Act 1977

1 European Patent number

- 1 Please give the European Patent number:
0 384 227

2 Proprietor's details

- 2 Please give the full name(s) and address(es) of the proprietor(s) of the
European Patent (UK):

Name
DEGUSSA AG
Address
WEISSFRAUENSTRASSE 9
D-60311 FRANKFURT
GERMANY

Postcode

ADP number (if known): 50480391002

3 European Patent Bulletin date

- 3 Please give the date on which the mention of the grant of the European Patent
(UK) was published in the European Patent Bulletin or, if it has not yet been
published, the date on which it will be published:

Date

19/01/1994

(day month year)



Please turn over



4 Agent's details

4 Please give name of agent (if any):
ELKINGTON AND FIFE

5 An address for service in the United Kingdom must be supplied.

5 Address for service

Please give a name and address in the United Kingdom to which all correspondence will be sent:

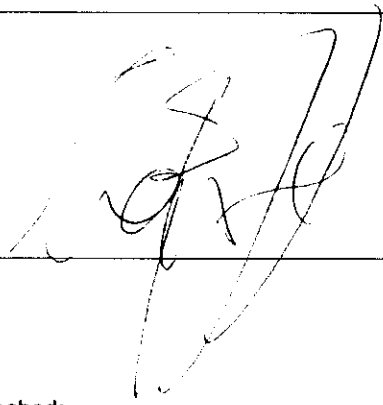
Name
ELKINGTON AND FIFE
Address
PROSPECT HOUSE
8 PEMBROKE ROAD
SEVENOAKS
KENT

Postcode TN13 1XR

ADP number (if known) 67004

Signature

Signed



Date 16/02/1994

(day month year)

Reminder

Have you attached:

- one duplicate copy of this form?
- two copies of the translation including any drawing (verified to the satisfaction of the Comptroller)?
- any continuation sheets (if appropriate)?

Please sign here



STATUTORY DECLARATION

I, AMANDA JANE CONRAD, of 7 Hardinge Avenue, Southborough, Tunbridge Wells, Kent, England, do hereby solemnly and sincerely declare that I am well acquainted with the German and English languages and that the following is a true translation into the English language of a document in respect of a Patent Application filed at the European Patent Office on 8th February 1990.

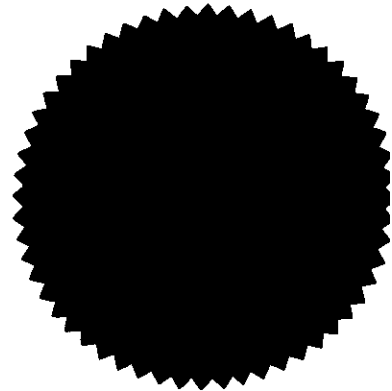
AND I MAKE THIS SOLEMN DECLARATION, conscientiously believing the same to be true and by virtue of the provisions of the Statutory Declarations Act, 1835.

DECLARED AT *Tunbridge Wells*)
in the County of Kent *England*)
this *21st* day of *March* (1994)

A Conrad

Before me,

F S [Signature]
Notary Public



19) European Patent Office

11) Publication Number:
0 384 227 B1

12) EUROPEAN PATENT SPECIFICATION

45) Date of publication of
Patent Specification: 19.01.94
Patent Bulletin

51) Int. Cl.⁵: C25D 3/48

21) Application number: 90102476.0

22) Application date: 08.02.90

54) Bath for the galvanic deposition of pure gold coatings.

30) Priority: 24.02.89 DE 3905705

73) Patent Proprietor:

DEGUSSA AG

43) Date of publication of

Weissfrauenstrasse 9

Application: 29.08.90

D-60311 Frankfurt

Patent Bulletin: 90/35

(DE)

45) Publication of notification
of grant of patent: 19.01.94
Patent Bulletin: 94/03

72) Inventor:

Bronder, Klaus,

Dipl.Ing.

Wilhelmstrasse 21

D-7070 Schwabisch

Grund (DE)

84) Designated contracting states:

AT BE CH DE FR GB IT LI NL

Inventor:

Dietrich, Joachim

Haufertsstrasse 22

D-6460 Gelnhausen 2

(DE)

56) Citations:

DE-A-2 523 510

DE-A-3 537 283

FR-A-2 053 770

METAL FINISHING ABSTRACTS, Vol.

24, No. 2, March/April 1982,

Page 91 E, & JP-A-56084495

Note: Anyone can raise Opposition to the granted European Patent within nine months of publication of notification of the grant of the European Patent. The Opposition should be submitted in writing with grounds. It is considered filed only after payment of the opposition fee (section 99(1) European Patent Convention).

THE PATENTS ACT 1977, AS AMENDED,
AND
THE RULES MADE THEREUNDER

I, Dr. Joan Edwards, D.Phil., MA.(Oxon), MITI., translator to Messrs. Taylor & Meyer, of 29 Kingsmead Road, London SW2 3HY, declare that I am conversant with the German and English languages and that to the best of my knowledge and belief the accompanying text is a true translation of the text on which the European Patent Office has granted or intends to grant European Patent Number 0 384 227 in the name of Degussa AG.

Signed this 16th day of February, 1994.

.....*Joan Edwards*.....

The invention relates to a bath for the electrolytic deposition of bondable fine gold coatings having a gold content of more than 99.9% by weight, containing gold as an alkali metal or ammonium gold(I) cyanide and phosphonic acids and/or phosphoric acid or salts or derivatives thereof and a water-soluble bismuth compound.

Electroplating gold baths are used for many different purposes. In most cases they contain alkali metal or ammonium gold(I) cyanide and more rarely gold(III) cyanides or alkali metal gold sulphites.

Gold baths for decorative applications almost always deposit gold alloys with considerable proportions of alloy metal in order to produce the desired colour effect.

Gold baths for the deposition of gold with good electrical and mechanical properties as a material for use in electrical low-current contacts are common. These baths are used in the weakly acid pH range (pH 3 - 5). The coating usually contains small proportions (0.1 - 1%) of nickel, cobalt or iron as well as gold.

In addition, electroplating gold baths for the deposition of fine gold layers with gold contents of at least 99.9% are also required, as bondable coatings in semiconductor engineering, for instance.

Bonding techniques include those processes in which, in microelectronics, system supports are electrically connected to electronic components, e.g. chips, via fine wires (usually made from gold or aluminium). The wire is connected to the gold-plated bond pad using pressure and elevated temperature, frequently assisted by ultrasonic energy.

This bond connection can only be perfectly achieved if the gold coating on the bond pad is very pure (fine gold with a gold content of at least 99.9%), soft (maximum hardness 120 HV) and silky matt. Hard, high-gloss coatings are not suitable. Further requirements for the bondable gold layers are the result of the stress due to thermal tests which are performed in order to ensure good bondability. Such thermal tests are performed on e.g. unbonded test specimens, wherein, for example, no discoloration of the gold layer should occur after 5 minutes' exposure in air at 500°C. In other tests, the bonded test specimen is subjected to variable temperature tests or is subjected to air at a temperature of 150 - 180°C for several hours. These thermal tests result in diffusion processes between the gold and the support material in the gold layer. The effect of such diffusion processes on the bonding behaviour depends on the thickness of the gold layer and on its structure. Since the thinnest possible layer of gold is required, for economic reasons, the structure of the coating must be optimised by means of additives to the bath and the selection of suitable deposition conditions in such a way that a minimum thickness of gold ensures perfect bondability. Such bath additives have hitherto been known in the form of arsenic, thallium or lead.

A further criterion for the economic viability of an electroplating process is the rate of deposition from the bath while maintaining the functional requirements of the coating. The rate of deposition is the result of the current density applied and its upper limit should be as high as possible without producing losses in the desired properties of the gold layers.

Simple possibilities for producing higher permissible current densities are increasing the gold content of the bath or rapid motion of the electrolyte. The economic viability of the process suffers if the gold content is too high, due to the high price of gold.

The use of apparatus (special electroplating cells) with partial very vigorous movement of the electrolyte by streaming over or spraying onto the goods to be electroplated often also ensures, by applying masks, selective localisation of the gold plating on the functionally important surface elements of the goods. However, a high rate of flow through the electrolyte is crucial for the rate of deposition (maximum permissible current density).

Despite the increase in rate of deposition which can be achieved with these measures, a further increase in current density and rate of deposition by improving the gold baths is very desirable, wherein increased demands on the stability of the electrolyte results from the high current densities to be applied (cathodic and in particular anodic) and from the violent turbulence in the baths in flow units.

EP-OS 0 126 921 describes a bath for the electrolytic deposition of gold alloys which in addition to alkali metal gold(I) cyanide and phosphonic acids, also contains between 10 mg and 100 g/l of bismuth in the form of a water-soluble complex compound. This bath, which functions at a pH of 6 to 13, deposits pink to violet coloured alloy coatings for decorative purposes, with gold contents of 65 to 85% by weight, which are completely unsuitable for bonding applications.

A gold bath for semiconductor applications according to JP-OS 56 084 495 contains 2 to 16 g of gold as cyanoaurate, 5 to 200 g/l of citric acid, 5 to 100 g/l of phosphoric acid, 10 to 150 g/l of ammonium sulphate and 0.01 to 40 mg/l of titanium, cerium, lead, antimony, arsenic, bismuth and/or tellurium at a pH of 4 to 7. These baths are thus operated in the weakly acid range and have the disadvantage that the citric acid reacts with nickel and copper as substrate materials and intermediate layers, which leads to

contamination of the bath. Therefore these baths are not optimally suitable for bond connections.

Special gold layers are obtained from electroplating baths which, in addition to alkali metal gold(I) cyanide, contain hydrogen phosphates, phosphonic acids and nitrogen-containing carboxylic acids (DE-OS 35 37 283). Current densities of up to 15 A/dm^2 can be achieved with these in flow units. With normal bath motion, however, matt brown coatings are obtained at current densities greater than 1 A/dm^2 and these cannot be used for bonding applications.

US-PS 3 879 269 describes gold baths for the deposition of bondable fine gold coatings in high-speed cells. In addition to 24 - 40 g/l of gold, phosphates and carboxylic acids, these baths contain a critical amount of 2 - 12 mg/l of trivalent arsenic ions. Despite use in a high-speed cell and despite a very high gold concentration, usable coatings are only achieved up to a current density of ca. 4 A/dm^2 .

Electroplating gold baths with trivalent arsenic as a grain refining additive all suffer from the known phenomenon that trivalent arsenic is oxidised to the pentavalent form, wherein this process takes place even when the bath is not being used, and at particularly high reaction rates, however, under the oxidative effects (high anodic current density, vigorous swirling-in of air) of high-speed electrolysis in flow or spray cells. Pentavalent As demonstrates no grain refining or gloss-producing effects. On the other hand the requisite and permissible concentration of trivalent arsenic is in the range of a few mg/l. Since there is no sufficiently accurate analytical method for this active component, reliable bath management cannot be guaranteed. Instability of the additive produces large variations in quality, which can only be limited in an unreliable manner by frequent performance checks and adjustments.

DE-OS 33 41 233 comprises an acid fine gold bath with an additive of 5 to 50 ppm (mg/l) of lead, which can be operated in the current density range 0.5 - 2 A/dm², wherein the optimum current density is 0.6 A/dm².

The use of thallium as a grain refiner at concentrations of 1 - 140 mg/l in gold baths with a pH in the range 7 - 13 is described e.g. in DE-OS 21 31 815. The current density range which can be applied is 0.1 - 20 A/dm².

Although it is known that gold coatings deposited from electroplating gold baths which contain lead or thallium as grain refining additives can be bonded perfectly in the freshly deposited state, they largely lose their resistance to being pulled off during the subsequent heat tests which are performed at e.g. 150°C for 24 hours, so that the bond frequently tears off.

Thus, it was the object of the present invention to develop a bath for the electrolytic deposition of bondable fine gold coatings having a gold content of more than 99.9% by weight, containing gold as an alkali metal or ammonium gold(I) cyanide and phosphonic acids and/or phosphoric acids or salts or derivatives thereof and a water-soluble bismuth compound, which ensures a high rate of deposition by means of applying a high current density with perfect stability of the bath, and with which good bondability and heat resistance can be achieved for the coating.

This object is achieved according to the invention in that it contains 2 to 100 g/l of gold, 0.1 mg/l to 5 g/l of bismuth, 0 to 250 g/l of phosphonic acid or salts, esters or simple substitution products thereof, and/or 0 to 250 g/l of phosphoric acid or salts thereof, wherein the sum of the amounts of phosphonic acid compounds and phosphates must be at least 5 g/l, and it has a pH of 7.5 to 10.

The baths preferably contain phosphonic acids or salts or esters thereof which have at least two groups of the form - $\text{PO}(\text{OH})_2$, which are members of an aliphatic single or branched hydrocarbon chain which may also be interrupted by one or more nitrogen atoms.

The electroplating gold baths advantageously contain 2 to 50 g/l of gold as alkali metal or ammonium gold(I) cyanide, 0 to 250 g/l of alkali metal phosphates, alkali metal hydrogen phosphates or the corresponding ammonium salts, 5 to 250 g/l of a phosphonic acid in the form of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid, amino-tri-methylenephosphonic acid, ethylenediamine-tetra-methylenephosphonic acid or the hexasodium salt thereof and 0.5 mg to 4 g/l of bismuth in the form of ammonium bismuth citrate.

Gold baths which contain 8 to 24 g/l of gold, 40 to 150 g/l of phosphate, 20 to 120 g/l of phosphonic acid and 0.5 to 4000 mg/l of bismuth have proven to be particularly effective.

In addition, the baths may also contain polyphosphoric acids, superphosphates, amidopolyphosphates, pyrophosphates and the conducting salts, buffer substances, complexing agents or wetting agents which are customary in electroplating.

Using the electroplating gold baths according to the invention, a deposition of bondable fine gold coatings is obtained at high current density and high rate of deposition. Using the usual materials and motion in the bath, a current density of up to 4 A/dm^2 can be used, wherein the rate of deposition is up to about $2.50 \mu\text{m/min}$. In high-speed cells (jet-plating cells), the permissible current density is up to 25 A/dm^2 , wherein rates of deposition of up to $14.5 \mu\text{m/min}$ may be achieved.

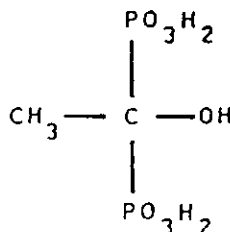
The gold coatings produced in this way are very pure (fineness 99.99%) and soft (hardness 70 - 120 HV) with a semi-gloss

finish and are outstandingly bondable. The bismuth content of the gold coating is less than 50 ppm. The fine gold coatings demonstrate excellent stability towards thermal stress, both before and after bonding. Gold coatings of 0.4 μm thickness on a nickel substrate survive the heat test involving 5 minutes exposure at 500°C without discoloration. Bonded samples demonstrate no drop in tensile strength after 48 hours exposure at 150°C. Weakening of the bond strength of coatings, observed when thallium and lead are added to the bath, does not occur.

The baths are completely stable, regardless of the storage time (without being used) and of the period of use.

The phosphonic acids used in the electroplating gold baths according to the invention are preferably those which contain at least 2 groups of the form $-\text{PO}(\text{OH})_2$ which are members of an aliphatic single or branched hydrocarbon chain, wherein this hydrocarbon chain may be interrupted by one or more nitrogen atoms. The members of the hydrocarbon chain may be substituted by NH_2 or OH groups or other simple substituents.

An example of a simple nitrogen-free phosphonic acid of the type mentioned, with 2 acid groups, is 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid,



An example of a nitrogen-containing phosphonic acid with 3 acid groups is amino-tri-(methylenephosphonic acid),

The following examples are intended to illustrate the baths according to the invention in more detail:

1. A gold electrolyte is prepared in the form of an aqueous solution of the following components:

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

100 g/l of K_2HPO_4

6 mg/l of ammonium bismuth citrate (= 3 mg/l of Bi).

After adjusting the pH to 8.0 and the bath temperature to 70°C, yellow, silky matt coatings with good bondability are obtained using direct current at a current density of 0.5 - 3 A/dm² and a material motion of 5 cm/sec.

The same bath provided exactly the same kind of coatings in a spray cell (jet-plating) in the current density range 0.5 - 15 A/dm².

The gold coatings produced in this way are quite suitable for the intended bonding applications, but their surface finish is somewhat irregular and slightly speckled.

If the bismuth additive is not present in the bath, then only brown, matt, coatings which cannot be used for bonding are obtained with a material motion of 5 cm/sec and current densities of more than 0.5 A/dm² and in a spray cell with current densities of more than 2 A/dm².

2. A gold electrolyte is prepared in the form of an aqueous solution of the following components:

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

5 g/l of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid

KOH to adjust the pH to 7.5

2 mg/l of ammonium bismuth citrate (1 mg/l of Bi).

Yellow, silky matt coatings with good bondability were obtained when using a direct current at current densities of 0.5 - 3 A/dm² with a material movement of 5 cm/sec and a bath temperature of 70°C.

The same bath provided exactly the same kind of coatings in the current density range 0.5 - 20 A/dm² in a spray cell (jet-plating) after increasing the gold content to 16 g/l.

3. A gold electrolyte is prepared in the form of an aqueous solution of the following components:

24 g/l of $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (= 16 g/l of Au)
100 g/l of ethylenediamine-tetra-methylenephosphonic acid
KOH to adjust the pH to 8.0
and 6 g/l of ammonium bismuth citrate (3 g/l of Bi).

The coatings produced using this bath under the same operating conditions as in example 2 correspond in appearance and quality to those in example 2.

4. To a basic electrolyte consisting of

18 g/l of $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (= 12 g/l of Au)
100 g/l of K_2HPO_4

is added either

60 g/l of 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid and
10 mg/l of ammonium bismuth citrate (5 mg/l of Bi) or
60 g/l of amino-tri-methylenephosphonic acid and
15 mg/l of ammonium bismuth citrate (7.5 mg/l of Bi) or
60 g/l of the hexasodium salt of
ethylenediamine-tetra-methylenephosphonic acid and
1.5 g/l of ammonium bismuth citrate (0.75 g/l of Bi) or

100 g/l of ethylenediamine-tetra-methylenephosphonic acid and 6 g/l of ammonium bismuth citrate (3 g/l of Bi).

The pH of this bath is then adjusted to 8.0 with KOH and the temperature is set at 70°C.

Under conventional conditions, i.e. with little movement of the electrolyte and a material movement of ca. 5 cm/sec, all the baths provided yellow, silky matt coatings with very uniform surface finishes using unpulsed direct current in the current density range 0.5 - 3 A/dm² or in spray cells in the current density range 0.5 - 25 A/dm².

The coatings produced from these baths had a hardness of 70 - 110 HV (Vickers hardness). The bismuth content was less than 0.005% (50 ppm). 0.5 μm thick gold coatings on a nickel substrate demonstrated no discoloration at all after 5 minutes exposure in air at 500°C. Bondability in the ultrasonic process using aluminium wire of 300 μm thickness was perfect, wherein no wires were pulled off in tensile tests up to more than 500 cm. After 48 hours exposure of bonded samples in air at 150°C, it was found that the bond strength had not decreased in the least.

Patent Claims

1. A bath for the electrolytic deposition of bondable fine gold coatings having a gold content of more than 99.9% by weight, containing gold as an alkali metal or ammonium gold(I) cyanide and phosphonic acids and/or phosphoric acid or salts or derivatives thereof and a water-soluble bismuth compound, characterised in that it contains 2 to 100 g/l of gold, 0.1 mg/l to 5 g/l of bismuth, 0 to 250 g/l of phosphonic acid, salts, esters or simple substitution products thereof and/or 0 to 250 g/l of phosphoric acid or salts thereof, whereby the sum of the amounts of phosphonic acid compounds and phosphates must be at least 5 g/l, and it has a pH of 7.5 to 10.

2. A bath according to Claim 1, characterised in that it contains phosphonic acids or salts or esters thereof, which have at least two groups of the form $-\text{PO}(\text{OH})_2$, which are members of an aliphatic single or branched hydrocarbon chain which may also be interrupted by one or more nitrogen atoms.

REGISTER ENTRY FOR EP0384227

European Application No EP90102476.0 filing date 08.02.1990

Application in German

Priority claimed:

24.02.1989 in Federal Republic of Germany - doc: 3905705

Designated States BE CH DE FR GB IT LI NL AT

Title BATH FOR THE GALVANIC DEPOSITION OF PURE GOLD COATINGS.

Applicant/Proprietor

DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt (Main), Federal
Republic of Germany [ADP No. 57678682001]

Inventors

DIPL.-ING. KLAUS BRONDER, Wilhelmstrasse 21, D-7070 Schwäbisch Gmünd,
Federal Republic of Germany [ADP No. 57739815001]

JOACHIM DIETRICH, Haufertsstrasse 22, D-6460 Gelnhausen 2, Federal
Republic of Germany [ADP No. 57739823001]

Classified to

C25D

Address for Service

ELKINGTON AND FIFE, Prospect House, 8 Pembroke Road, SEVENOAKS, Kent, TN13
1XR, United Kingdom [ADP No. 00000067004]

Publication No EP0384227 dated 29.08.1990 and granted by EPO 19.01.1994.

Publication in German

Examination requested 08.02.1990

Patent Granted with effect from 19.01.1994 (Section 25(1)) with title BATH FOR
THE GALVANIC DEPOSITION OF PURE GOLD COATINGS. Translation filed
17.02.1994

17.12.1993 Notification from EPO of change of Applicant/Proprietor details
from

DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-6000 Frankfurt (Main), Federal
Republic of Germany [ADP No. 57678682001]

to

DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt, Federal
Republic of Germany [ADP No. 57678682001]

Entry Type 25.14 Staff ID. RD06 Auth ID. EPT

20.12.1993 FILE RAISED.

Entry Type 10.1 Staff ID. SS1 Auth ID. AA

**** END OF REGISTER ENTRY ****

OA80-01
EP

OPTICS - PATENTS

04/03/94 16:01:25
PAGE: 1

RENEWAL DETAILS

PUBLICATION NUMBER

EP0384227

PROPRIETOR(S)

DEGUSSA AG, Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt, Federal
Republic of Germany

DATE FILED

08.02.1990

DATE GRANTED

19.01.1994

DATE NEXT RENEWAL DUE

08.02.1995

DATE NOT IN FORCE

DATE OF LAST RENEWAL

31.01.1994

YEAR OF LAST RENEWAL

05

STATUS

PATENT IN FORCE