

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89121600.4**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 18/16**

22 Anmeldetag: **23.11.89**

30 Priorität: **29.11.88 DE 3840199**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.06.90 Patentblatt 90/26

64 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI SE

71 Anmelder: **Asea Brown Boveri
Aktiengesellschaft
Kallstadter Strasse 1
D-6800 Mannheim 31(DE)**

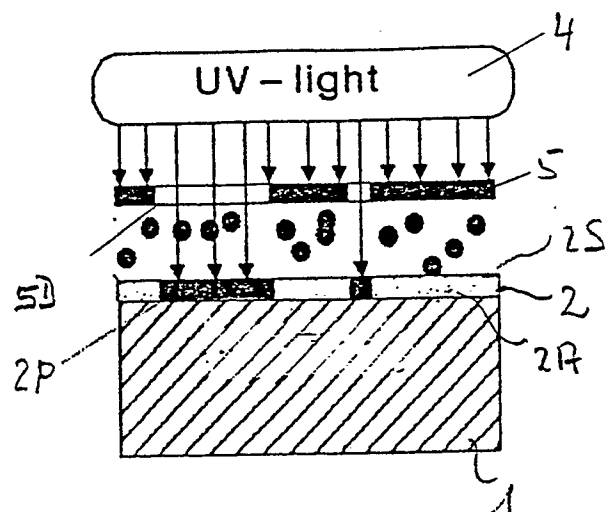
72 Erfinder: **Esrom, Hilmar, Dr.
Fritz-Frey-Strasse 11
D-6900 Heidelberg(DE)
Erfinder: Kogelschatz, Ulrich, Dr.
Obere Parkstrasse 8
CH-5212 Hausen b.Brugg(CH)**

74 Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al
c/o Asea Brown Boveri Aktiengesellschaft
Zentralbereich Patente Postfach 100351
D-6800 Mannheim 1(DE)**

54 **Verfahren zur Metallisierung.**

57 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Metallisierung eines Substrats (1) aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff. Erfindungsgemäß wird auf die Oberfläche des Substrats (1) eine Katalysatorschicht (2) aufgetragen, die anschließend bereichsweise aktiviert oder passiviert wird. Auf die aktivierten Bereiche (2A) der Katalysatorschicht (3) wird eine weitere Schicht (3) aufgebracht.

Fig. 1



EP 0 374 505 A2

Verfahren zur Metallisierung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Metallisierung von Substraten gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Ein solches Verfahren kommt vorzugsweise zur Ausbildung von Schaltungen auf einem Substrat zur Anwendung, wofür die Erzeugung von strukturierten metallischen Schichten auf dem Substrat erforderlich ist. Bis jetzt werden solche Schaltungen durch physikalisches Aufdampfen mit Hilfe von Masken hergestellt. Solche Verfahren sind aufwendig, da sie im Vakuum durchgeführt werden müssen, und nur Strukturen von einer Dicke unterhalb von 5 µm erlauben. Ferner können solche strukturierten Metallschichten für Schaltungen mittels chemischer Verfahren erzeugt werden. Hierbei werden geschlossene metallische Schichten auf das Substrat aufgetragen, und anschließend die für die Schaltung nicht erforderlichen Schichtteile durch chemisches Ätzen abgetragen. Dies ist jedoch mit umweltbelastenden Verfahrensschritten verbunden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Metallisierung von Substraten aufzuzeigen, das die Nachteile der bekannten Verfahren ausschließt und die Strukturierung von aufgetragenen Metallschichten auf einfachere Weise ermöglicht.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Die auf das Substrat aufgetragene, als Katalysator wirkende Schicht, kann aus einem Metall oder einem Metalloxid gebildet werden. Für das Ausbilden strukturierter Metallschichten auf der Katalysatorschicht wird diese, je nach dem aus welchem Werkstoff sie gefertigt ist, bereichsweise aktiviert bzw. passiviert. Ist die Katalysatorschicht aus einem Metall gefertigt, so wird sie an den Stellen, an denen keine weitere Metallschicht aufgetragen werden soll passiviert. Dies erfolgt durch Bestrahlung mit UV-Photonen in einer Gasatmosphäre, wodurch die bestrahlten Bereiche der Katalysatorschicht oxidiert, nitriert oder carboniert werden. Ist die Katalysatorschicht aus einem Metalloxid gefertigt, so wird sie an den Stellen, an denen eine weitere Schicht aufgetragen werden soll, aktiviert. Dies geschieht durch Bestrahlung mit UV-Photonen in der Umgebung eines wasserstoffhaltigen Gases. Nachdem die Katalysatorschicht so behandelt ist, daß nur noch auf ganz definierten Bereichen dieser Schicht weitere Schichten aufgetragen werden können, schließt sich eine stromlose Beschichtung der Katalysatoroberfläche an. Unter Anwendung von naß-chemischen Bädern können auf die aktivierten Bereiche der Katalysatorschicht metallische Schichten, elektrische Widerstandsschichten sowie magnetische Schichten aufgetragen werden. Erfin-

dungsgemäß besteht auch die Möglichkeit einer elektrolytischen Beschichtung der Katalysatorfläche. Die passiven Bereiche der Katalysatorfläche können anschließend bei Bedarf bis zur Substratoberfläche hin abgeätzt werden. Hierbei werden vorzugsweise ebenfalls trockene Verfahren mit Lasern in geeigneter Atmosphäre angewendet.

Weitere erfindungswesentliche Merkmale sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1 Ein Substrat, das mit einer Katalysatorschicht überzogen ist,

Fig. 2 eine Variante der in Figur 1 dargestellten Anordnung,

Fig. 3 das in Fig. 1 gezeigte Substrat mit einer zusätzlich auf die Katalysatorschicht aufgetragenen zweiten Schicht,

Fig. 4 das in Fig. 2 dargestellte Substrat mit einer weiteren Schicht auf der Katalysatorschicht,

Fig. 5 ein weiteres beschichtetes Substrat,

Fig. 6 das in Fig. 5 gezeigte fertiggestellte Substrat mit Beschichtung.

Figur 1 zeigt ein flächiges Substrat 1, mit rechteckigem Querschnitt, auf dessen Oberfläche eine metallische Katalysatorschicht 2 abgeschieden werden soll. Das Substrat 1 ist bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel aus Aluminiumoxid (Al_2O_3) gefertigt. Die metallische Katalysatorschicht 2 kann jedoch auch auf anderen Substraten (hier nicht dargestellt) aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff aufgetragen werden. Die verwendeten Substrate können jede beliebige geometrische Form aufweisen, vorzugsweise werden jedoch dünne Platten verwendet, die aus Aluminiumnitrid, Borsilikat glas, Polyimid, Gummi, Papier oder Pappe sowie aus keramisch gefüllten oder glasgewebeverstärkten Fluorkunststoffen hergestellt sind. Auf die gereinigte Oberfläche des Substrats 1 wird eine pulverförmige metallorganische Verbindung oder salzartige Metallverbindung, bzw. eine Lösung, welche eine dieser Verbindungen enthält, aufgetragen. Anschließend wird die aufgetragene Schicht 2 mit einem UV-Hochleistungsstrahler bestrahlt. Hierdurch wird die metallorganische Verbindung bzw. salzartige Verbindung unter gleichzeitiger Bildung einer metallischen Schicht zersetzt. Die Katalysatorschicht 2 kann auch durch Aufdampfen, Sputtern, durch Anwendung des CVD-Verfahrens oder mittels Laser-CVD aufgetragen werden. Anstelle einer Katalysatorschicht 2 aus Metall kann auch eine Katalysatorschicht 2 aus einem Metalloxid aufgetragen werden. Als Metalle werden bevorzugt Platin, Palladium, Kupfer, Gold, Kobalt, Sil-

ber, Nickel und Erbium verwendet. Wird die Katalysatorschicht 2 durch ein Metalloxid gebildet, so werden bevorzugt Oxide dieser o.g. Metalle für die Ausbildung verwendet. Um zu Erreichen, daß auf bestimmte Bereiche der Katalysatorschicht 2 eine weitere Schicht aufgetragen werden kann, während andere Bereiche der Katalysatorschicht 2 frei bleiben, wird eine Passivierung bzw. Aktivierung der Katalysatorschicht 2 vorgenommen. Wird die Katalysatorschicht 2 durch ein Metall gebildet, so werden die Bereiche, auf denen keine weitere Schicht aufzutragen ist, passiviert. Diese Passivierung erfolgt durch Bestrahlung der Katalysatorschicht 2 mit UV-Photonen. Die Passivierung kann durch Oxidation, Nitrations oder Carbonierung der Katalysatorschicht 2 in den gewünschten Bereichen erfolgen. Hierzu wird die Bestrahlung in einer Sauerstoffatmosphäre bzw. einer Kohlenstoff- oder Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Um eine exakte Abgrenzung der zu spassivierenden Bereiche auf der Katalysatoroberfläche 2S zu bewirken, wird zwischen dieser und einer über der Katalysatoroberfläche 2S in definiertem Abstand angeordneten UV-Quelle 4 eine Maske 5 angeordnet. Die Maske 5 kann gegebenenfalls auch unmittelbar auf die Katalysatoroberfläche 2S aufgelegt werden. In Figur 1 ist die Maske 5 etwa mittig zwischen der UV-Quelle 4 und der Katalysatorschicht 2 angeordnet. Die Maske 5 ist mit Durchlässen 5D versehen. Diese sind genau da angeordnet, wo die Katalysatorschicht 2 passiviert werden soll. Durch das gezielte Bestrahlen der Katalysatorschicht 2 ist die Katalysatorschicht 2 nach einer definierten Zeit in den Bereichen 2P vollständig passiviert.

Wird die Katalysatorschicht 2 wie in Figur 2 dargestellt, durch ein Metalloxid gebildet, so sind die Bereiche 2A der Katalysatorschicht 2 zu aktivieren, auf die mindestens eine weitere Schicht aufgetragen werden soll. Über der Katalysatorschicht 2 wird auch für die Aktivierung eine UV-Quelle 4 angeordnet. Mit Hilfe einer Maske 5, die Durchlässe 5D aufweist, wird die Katalysatorschicht 2 genau dort bestrahlt, wo die aktiven Bereiche 2A ausgebildet werden sollen. Die Bestrahlung erfolgt in der Umgebung eines wasserstoffhaltigen Gases. Hierfür eignen sich Ammoniak (NH_3), Chlorwasserstoff (HCl), Fluorwasserstoff (HF) bzw. andere wasserstoffhaltige Gasgemische.

Als UV-Quelle 4 kann beispielsweise ein Hochleistungsstrahler verwendet werden, wie er in der EP-OS 0 254 111 beschrieben ist. Wird der UV-Hochleistungsstrahler mit einer Edelgasfüllung aus Argon versehen, so ist er in der Lage, UV-Strahlung im Wellenlängenbereich zwischen 107 und 165 nm zu erzeugen. Mit Hilfe geeigneter Gasgemischungen aus Edelgasen und Halogenen können UV-Strahlungen mit einer Wellenlänge zwischen 170 und 360 nm erzeugt werden. Vorzugsweise

wird ein UV-Hochleistungsstrahler mit einer Xenonfüllung verwendet, der eine Wellenlänge von 172 nm erzeugt. Ferner besteht die Möglichkeit auch einen frequenzvervielfachten Laser, beispielsweise einen Argonionlaser, einen Farbstoff-Laser oder konventionelle UV-Strahler einzusetzen. Bei Verwendung des in der EP-OS 0 254 111 beschriebenen UV-Hochleistungsstrahlers besteht die Möglichkeit, diesen so auszubilden, daß eine zuverlässig arbeitende Photonenquelle zur Verfügung gestellt werden kann, mit der auch ohne zusätzliche Optiken großflächige Substrate flächig beschichtet werden können. Durch geeignete Wahl der Wellenlänge der UV-Strahler, die durch eine geeignete Gasfüllung erzielt wird, ist es möglich, Moleküle, wie Sauerstoff, Ammoniak, Chlor, Fluor, Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff photolytisch zu spalten und die äußerst reaktiven Radikale O, NH_2 , H, Cl, F zu erzeugen, welche die Aktivierung bzw. Passivierung der Katalysatorschicht 2 bewirken. Erfindungsgemäß kann dieser UV-Hochleistungsstrahler auch zylinderförmig ausgebildet werden, so daß eine Katalysatorschicht (hier nicht dargestellt), die auf der Innenfläche eines Zylinders (hier nicht dargestellt) aufgetragen ist, durch eine ebenfalls zylinderförmig ausgebildete Maske hierdurch (hier nicht dargestellt) bestrahlt werden kann. Ist die Katalysatorschicht auf der Außenfläche eines Zylinders aufgetragen, so ist die Bestrahlung durch einen zylinderförmigen UV-Hochleistungsstrahler ebenfalls möglich. In diesem Fall wird das zylinderförmige Substrat mit der Katalysatorschicht auf seiner Oberfläche konzentrisch in dem zylinderförmig ausgebildeten Hochleistungsstrahler angeordnet. Der Hochleistungsstrahler kann in beiden genannten Fällen entlang der Katalysatorschicht verfahren werden. Das gleiche gilt für ein flächig ausgebildetes Substrat. Hierdurch ist die Fließbandherstellung von Substraten mit metallisierten Oberflächen problemlos möglich.

Nachdem die Aktivierung bzw. Passivierung der Katalysatorschicht 2 abgeschlossen ist, kann die Beschichtung der aktivierten Bereiche 2A der Katalysatorschicht 2 durchgeführt werden. Dies ist beispielsweise durch eine stromlose Metallisierung in naßchemischen Bädern möglich. Durch Eintauchen der Katalysatorschicht 2 in solche Bäder besteht die Möglichkeit, auf die aktiven Bereiche der Katalysatorschicht 2 eine weitere Metallschicht aufzutragen. So können mit Hilfe von naßchemischen Bädern metallische Schichten aus Platin, Kupfer, Palladium, Nickel, Eisen oder Silber aufgetragen werden. Ferner besteht die Möglichkeit, auf die aktiven Bereiche 2A der Katalysatorschicht 2 Widerstandsschichten aus Nickel oder Nickelphosphid aufzutragen. Durch die Anwendung von naßchemischen Bädern können auch magnetische Schichten in Form von Kobalt, Kobalt-Nickel-Eisen- und

Phosphor-Verbindungen (CoNiFeP), Kupfer-Nickel-Phosphor-Verbindungen (CuNiP), und Kobalt-Phosphor-Silber-Verbindungen (CoPAg) auf die Katalysatorschicht aufgetragen werden. Mit Hilfe von naßchemischen Bädern können die o.g. Schichten als dünne Filme mit einer Dicke zwischen 10^{-2} und $1\text{ }\mu\text{m}$ aufgetragen werden. Das Aufbringen von wesentlich dickeren Schichten zwischen 1 und $30\text{ }\mu\text{m}$ ist ebenfalls möglich. Anstelle der Beschichtung mittels naßchemischer Bäder ist auch die galvanische Beschichtung der Katalysatorschicht 2 möglich. Diese Möglichkeiten sind in den Figuren 5 und 6 dargestellt. Zunächst wird hierfür ein Substrat 1, aus einem Material wie es eingangs beschrieben ist, mit einer 0,3 bis $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Katalysatorschicht 2 aus Metall versehen. Das Auftragen der metallischen Katalysatorschicht 2 geschieht wie in Figur 1 dargestellt, und in der zugehörigen Beschreibung erläutert. Anschließend werden durch Bestrahlen der Bereiche 2P der Katalysatorschicht 2 diese passiviert. Die Passivierung erfolgt in gleicher Weise, wie die Passivierung der in Figur 1 dargestellten Katalysatorschicht 2, jedoch nicht über die gesamte Dicke, sondern nur im Oberflächenbereich. Bei einer galvanischen Metallisierung wird vorzugsweise die Katalysatorschicht 10^{-2} bis $1,0\text{ }\mu\text{m}$ dick aufgetragen, jedoch nur $0,1\text{ }\mu\text{m}$ dieser Schicht werden passiviert. Anschließend wird die Katalysatorschicht 2 als Elektrode genutzt und mit dem Negativpol einer Spannungsquelle (hier nicht dargestellt) verbunden. Durch Anlegen einer Spannung kann nun auf die aktivierten Bereiche 2A der Katalysatorschicht 2 eine der oben beschriebenen Schichten aus Metall, aus einem magnetischen Material oder aus einem Widerstandsmaterial aufgetragen werden. Wie Figur 6 zeigt, besteht die Möglichkeit, die durch Passivierung markierten Bereiche 2P der Katalysatorschicht 2 anschließend durch Ätzen bis auf die Oberfläche des Substrates 2 abzutragen.

Erfindungsgemäß können die auf die Katalysatorschicht 2 aufgebrachten metallischen Schichten 3 auf die gleiche Weise, wie oben beschrieben, bereichsweise passiviert und weiter beschichtet werden.

Es ist also möglich, mehrere Schichten übereinander aufzubauen. Bei dem in Figur 6 dargestellten Substrat 1 ist dies auch elektrolytisch möglich.

Ansprüche

1. Verfahren zur Metallisierung eines Substrates (1) aus einem organischen oder anorganischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß auf das Substrat (1) wenigstens eine Katalysatorschicht (2) aufgetragen und anschließend wenigstens be-

reichsweise aktiviert oder passiviert wird, und daß daraufhin auf die aktivierten Bereiche eine weitere Schicht (3) aufgetragen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht (2) aus einem Metalloxid gebildet und durch Bestrahlen mit UV-Photonen in einer wasserstoffhaltigen Gasatmosphäre bereichsweise aktiviert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht (2) aus einem Metall gebildet und durch UV-Photonenbestrahlung in einer Sauerstoff-, Stickstoff- oder Kohlenstoff-Atmosphäre wenigstens bereichsweise passiviert wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschicht (2) zwischen 10^{-2} und $1\text{ }\mu\text{m}$ dick aufgetragen und durch Platin, Palladium, Kupfer, Gold, Kobalt, Silber, Nickel oder Erbium bzw. durch Oxide dieser Metalle gebildet wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die bereichsweise Aktivierung oder Passivierung der Katalysatorschicht (2) durch optische Hilfsmittel bzw. die Anordnung einer Maske (5) mit Durchlässen (5D) zwischen der UV-Quelle (4) und der Katalysatorschicht (2) bewirkt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aktivierten Bereiche (2A) der Katalysatorschicht (2) eine Schicht (3) aus einem Metall, einem als elektrischen Widerstand wirkenden Werkstoff, oder einem magnetischen Material aufgetragen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aufgetragene Schicht (3) ebenfalls teilweise aktiviert oder passiviert wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aktivierten Bereiche (2A) der Katalysatorschicht (2) eine Schicht (3) aus Palladium, Kupfer, Platin, Nickel, Eisen oder Gold aufgetragen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aktivierten Bereiche (2A) der Katalysatorschicht (2) eine Schicht (3) in Form eines elektrischen Widerstands aus Nickel oder Nickelposphid aufgetragen wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aktivierten Bereiche (2A) der Katalysatorschicht (2) eine Schicht (3) aus einem magnetischen Material bestehend aus Cu, CuNiFeP, CuNiP, CuPAg aufgetragen wird.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf die aktivierten Bereiche (2A), der Katalysatorschicht (2) eine Schicht (3) galvanisch aufgetragen wird, wobei die Katalysatorschicht (2) aus Metall gefertigt und als Elektrode genutzt wird, und daß die passivierten

Bereiche (2P) der Katalysatorschicht (2) anschließend bis auf die Oberfläche des Substrates (1) abgetragen werden.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Bestrahlung mit einem in der EP-OS 0 25 111 beschriebenen UV-Hochleistungsstrahler (4) durchgeführt wird.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

Fig. 1

EP 0 374 505 A2

Fig. 2

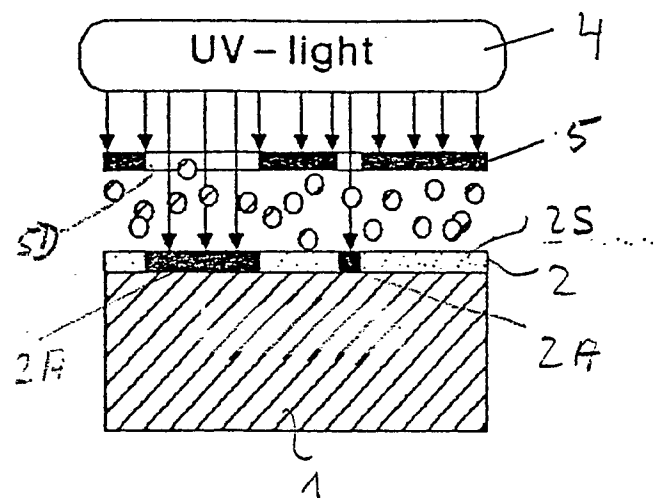
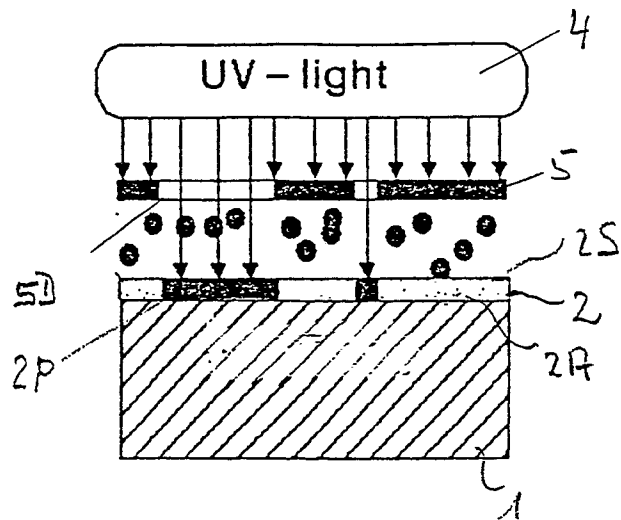


Fig. 3

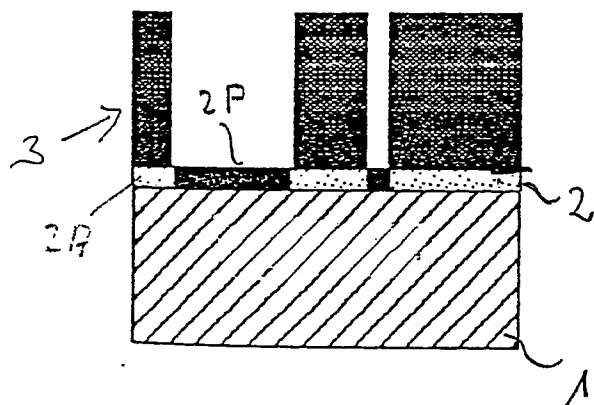


Fig. 4

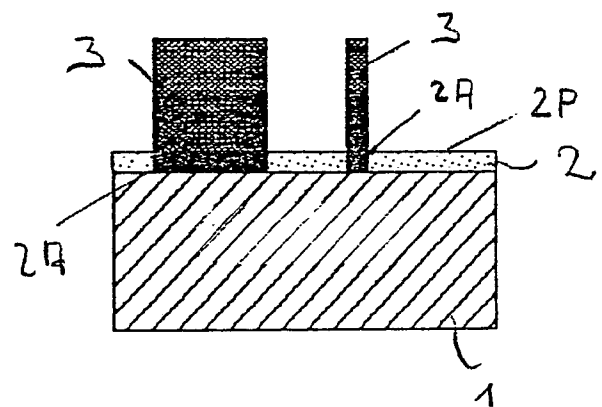


Fig. 5

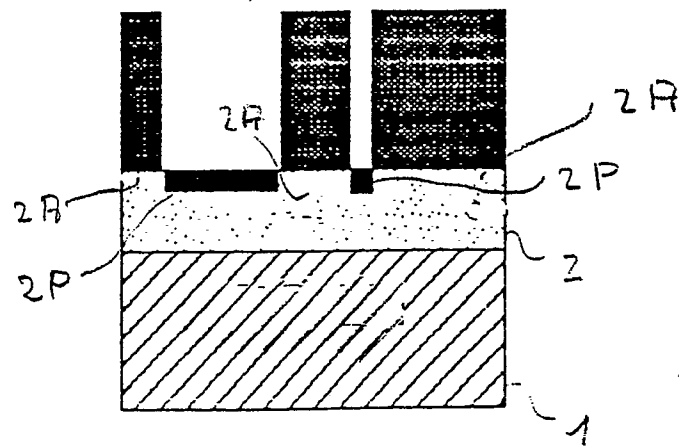


Fig. 6

