

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 493 709 A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91121137.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C23C 18/14**

(22) Anmeldetag: **10.12.91**

(30) Priorität: **29.12.90 DE 4042220**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
08.07.92 Patentblatt 92/28

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB LI NL

(71) Anmelder: **ABB PATENT GmbH**
Kallstadter Strasse 1
W-6800 Mannheim 31(DE)

(72) Erfinder: **Esrom, Hilmar, Dr.**
Auf der Höhe 6
W-6803 Edingen-Neckarhausen(DE)
Erfinder: **Kogelschatz, Ulrich, Dr.**
Obere Parkstrasse 8
CH-5212 Husen bei Brugg(CH)

(74) Vertreter: **Rupprecht, Klaus, Dipl.-Ing. et al**
c/o ABB Patent GmbH, Patentabteilung,
Postfach 10 03 51
W-6800 Mannheim 1(DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten.**

(57) Es wird ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten aus einer auf einem Substrat aufgetragenen metallorganischen Verbindung durch Bestrahlung mit UV-Licht einer definierten Wellenlänge vorgeschlagen, wodurch eine photolytische Spaltung der metallorganischen Verbindung bewirkt wird. Im einzelnen wird Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethyläther oder in Alkohol als Film auf ein Substrat aufgetragen und dieser Lösungsfilm wird nach Trocknung mit UV-Licht einer inkohärenten Xenon-Excimer-UV-Quelle mit der Wellenlänge 172 nm bestrahlt, wodurch eine Goldschicht abgeschieden wird. Durch Abbildung von Masken lassen sich feine Strukturen realisieren. Die abgeschiedene Goldschicht kann anschließend stromlos metallisiert, z.B. verkupfert werden.

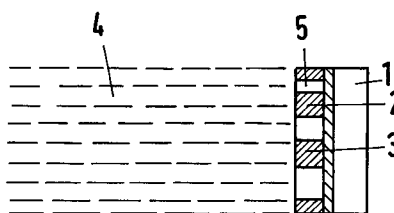


Fig.1

EP 0 493 709 A2

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten aus einer auf einem Substrat aufgetragenen metallorganischen Verbindung durch Bestrahlung mit UV-Licht einer definierten Wellenlänge, wodurch eine photolytische Spaltung der metallorganischen Verbindung bewirkt wird.

Desweiteren bezieht sich die Erfindung auf eine Verwendung von Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethylläther oder in Alkohol.

Aus Appl. Phys. Lett. 51(25) 21 December 1987, Seite 2136 bis 2138 ist ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten unter Einwirkung von UV-Licht bekannt. Dabei wird Gold photolytisch aus dünnen spin-on Filmen abgeschieden, wobei diese Filme auf eine komplizierte Art und Weise aus einer Nitrozellulose/Amylacetat-Mischung und einer Ammoniumtetrachloraurat/Alkohol-Lösung hergestellt werden. Die aus der Vermischung der beiden Lösungen hergestellten Filme müssen für 30 Minuten bei 80 °C getempert werden, um das überschüssige Lösungsmittel zu beseitigen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten anzugeben, das eine Beschichtung in sehr einfacher Weise ohne den Einsatz komplizierter und zeitaufwendiger Verfahrensschritte und auf beliebigen Substratoberflächen ermöglicht. Darüberhinaus soll eine zweckmäßige Verwendung von Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethylläther oder in Alkohol genannt werden.

Diese Aufgabe wird bezüglich des Verfahrens dadurch gelöst, daß Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethylläther oder in Alkohol als Film auf ein Substrat aufgetragen wird und daß nach Trocknung des Lösungsfilms durch Bestrahlung mit UV-Licht eine Goldschicht abgeschieden wird.

Ferner wird erfindungsgemäß die Verwendung von Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Alkohol oder in Diethylläther als der photolytischen Spaltung mittels UV-Licht zugängliche, auf ein Substrat auftragbare metallorganische Verbindung zur Herstellung einer ganzflächigen oder partiellen Goldschicht vorgeschlagen.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile bestehen insbesondere in der einfachen Handhabung der Verfahrensschritte. Vorteilhaft können Diethylläther oder Alkohol als Lösungsmittel für Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat verwendet werden, wodurch die Lösung auch auf Kunststoffe aufgetragen werden kann, ohne daß dabei die Kunststoffe angelöst werden, wie dies z.B. bei Einsatz von Chloroform als Lösungsmittel bei einigen Kunststoffen der Fall ist. Das Verfahren ist wenig zeitaufwendig, umweltfreundlich und wirtschaftlich. Eine Trocknung oder Temperung des Films vor

dem Bestrahlen mit UV-Licht ist nicht notwendig. Alle Substratmaterialien sind mit gleich guter Qualität beschichtbar. Die Goldschichten weisen eine gute Haftfestigkeit und elektrische Leitfähigkeit auf und sind problemlos löt- und bondbar. Da alle Verfahrensschritte im Bereich unter 100 °C ablaufen, können auch wärmeempfindliche Substratmaterialien beschichtet werden.

Vorteilhafte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird nachstehend anhand der in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispiele erläutert.

Es zeigen:

- Figur 1 die Bestrahlung eines beschichteten Substrats über eine Kontaktmaske,
- Figur 2 die Bestrahlung eines beschichteten Substrats über eine in einem vorgegebenen Abstand vor dem Substrat befindliche Maske,
- Figur 3 ein Substrat mit strukturierter Goldschicht,
- Figur 4 ein Substrat mit verstärkter, strukturierter Goldschicht.

In Figur 1 ist die Bestrahlung eines beschichteten Substrats über eine Kontaktmaske dargestellt. Es ist ein Substrat 1 zu erkennen, dessen Oberfläche ganzflächig mit einem Film 2 aus Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat ($\text{H}(\text{AuCl}_4)_3\text{H}_2\text{O}$) gelöst in Diethylläther oder Alkohol bedeckt ist. Zur Herstellung der Lösung wird Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat in Diethylläther oder in Alkohol gelöst, z.B. 1g Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat pro 30 bis 100 ml Diethylläther oder Alkohol. Der Auftrag dieser Lösung erfolgt in einem ersten Verfahrensschritt durch Tauchen, Sprühen, Aufschleudern (spin-on), Rollcoating oder mit Hilfe einer Schreibvorrichtung.

Als Substrate können beispielsweise keramische Substrate (Al_2O_3 , AlN), Quarz, Glas und Silizium, leichte flexible Kunststoffe (Teflon, Polyimide etc.) Gummi, Kunststoff- oder Glasvliese, keramisch gefüllte oder glasgewebeverstärkte Fluorkunststoffe, Pressboards und Papier oder Pappe mit geringer Temperaturbeständigkeit verwendet werden.

Der aus der vorstehend beschriebenen Lösung hergestellte Film 2 (dip-coating) ist nach Verdampfen des Diethylläthers bzw. des Alkohols schon nach kurzer Zeit (bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten) trocken und kann in einem zweiten Verfahrensschritt durch Bestrahlung mit UV-Licht 4 photolytisch gespalten werden, wodurch eine Goldschicht abgeschieden wird.

Durch diese Bestrahlung wird eine Zersetzung der nichtleitenden metallorganischen Verbindung erzielt und eine Abscheidung der Goldschicht be-

wirkt (UV-unterstützte Abscheidung eines Katalysators aus metallorganischen Adsorbaten auf der Substratoberfläche). Da das ultraviolette Licht im wesentlichen nur mit dem Aktivator auf der Substratoberfläche wechselwirkt, bleibt das Substratmaterial unbeeinflusst. Die Eigenschaften des Substratmaterials spielen bei dem Abscheidungsprozeß nur eine unwesentliche Rolle. Als UV-Quelle wird vorzugsweise eine inkohärente Excimerlichtquelle - vorzugsweise eine Xenon-Excimer-UV-Quelle - mit gewünschter Wellenlänge - vorzugsweise 172 nm - verwendet.

Eine detaillierte Beschreibung eines solchen Hochleistungsstrahlers kann der EP-OS 0 254 111 entnommen werden. Der Hochleistungsstrahler besteht aus einem durch eine einseitig gekühlte Metallelektrode und ein Dielektrium oder zwei Dielektrika begrenzten und mit einem Edelgas oder Gasgemisch gefüllten Entladungsraum. Das Dielektrikum und die auf der dem Entladungsraum abgewandten Oberfläche des Dielektrikums liegende zweite Elektrode sind für die durch stille elektrische Entladung erzeugte Strahlung transparent. Durch diese Konstruktion und durch eine geeignete Wahl der Gasfüllung wird ein großflächiger UV-Hochleistungsstrahler mit hohem Wirkungsgrad geschaffen. Mit einer Gasfüllung aus Xenon kann mit dem Hochleistungsstrahler UV-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen 160 und 190 nm erzeugt werden, wobei das Maximum hierbei bei 172 nm liegt. Der Hochleistungsstrahler arbeitet im quasigepulsten Betrieb.

Allgemein können inkohärente Excimer-UV-Quellen mit Wellenlängen zwischen ungefähr 100 bis 350 nm eingesetzt werden. Es können UV-Laser mit den Wellenlängen 193 nm und/oder 222 nm und/oder 248 nm und/oder 308 nm und/oder 351 nm verwendet werden.

Soll das zu beschichtende Substrat auf seiner gesamten Oberfläche mit einer Goldschicht versehen werden, so wird ein Hochleistungsstrahler verwendet, dessen Strahlungsfeld der Größe der Substratoberfläche entspricht.

Die Bestrahlung kann je nach Gegebenheiten, Auftragungsdicke und Abstand zwischen Substratoberfläche und UV-Hochleistungsstrahler wenige Sekunden bis hin zu einigen Minuten lang durchgeführt werden und beträgt vorzugsweise 1 Minute.

Dabei kann die Geometrie des verwendeten UV-Hochleistungsstrahlers an die Geometrie der zu beschichtenden Substrate angepaßt werden. Es ist beispielsweise möglich, die Beschichtung von rechteckigen Substraten im geeigneten Zeittakt auf einem Fließband durchzuführen. Hierfür wird die UV-Strahlergeometrie auf den rechteckigen Querschnitt des zu beschichtenden Substrates abgestimmt. Zusätzlich werden der Abstand des UV-Strahlers vom Substrat und die Geschwindigkeit

des Bandes, auf welches die Substrate gelegt werden, so aufeinander abgestimmt, daß das jeweilige Substrat gerade solange unter einem UV-Strahler hindurch bewegt wird, wie es für die Ausbildung der Goldschicht auf seiner Oberfläche erforderlich ist. Die gewünschte Produktionsrate kann durch Wahl der o.g. Parameter erzielt werden.

Soll das Substrat 1 nicht ganzflächig, sondern partiell und strukturiert mit einer Goldschicht versehen werden, so erfolgt die Bestrahlung mit UV-Licht über eine entsprechend ausgebildete Maske, wobei wahlweise eine direkt auf dem Film 2 befindliche Kontaktmaske 3 - wie in Figur 1 dargestellt - oder eine in einem vorgegebenen Abstand vor dem Substrat befindliche Maske 6 - wie in Figur 2 dargestellt - verwendet werden kann. In beiden Fällen werden lediglich die hinter den Maskenfenstern 5 befindlichen Teilflächen des Films 2 vom UV-Licht 4 bestrahlt und somit photolytisch gespalten. Mittels der Maskentechnik lassen sich feine Strukturen realisieren.

Infolge der photolytischen Spaltung wird - wie vorstehend bereits erwähnt - eine Goldschicht auf dem Substrat 1 abgeschieden. In Figur 3 ist beispielsweise eine mittels Maskentechnik strukturierte Goldschicht 7 dargestellt. Die vom UV-Licht 4 nicht bestrahlten Teilflächen des Films können durch einen Gasstrahl und/oder geeignete Lösungsmittel, wie z.B. Diethylether oder Alkohol von der Oberfläche des Substrats 1 entfernt werden.

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von partiellen Goldschichten ist durch den Auftrag des Films mit Hilfe einer Schreibvorrichtung gegeben. Als Schreibvorrichtungen können Faserstifte, Kugelschreiber, Füllfederhalter, Tuscheschreiber oder spezielle Vorrichtungen verwendet werden, bei denen die Lösung mit Hilfe eines piezoelektrischen Umformers aus einer Düse gedrückt wird. Es wird auf die DE-Patentanmeldung P 40 35 080.0 verwiesen.

Um den Lösungsfilm in vorgegebener Struktur auf das Substrat aufzubringen, ist es zweckmäßig, wenn Schreibvorrichtung und Substrat während des Auftrags beliebig in XYZ-Richtung gegeneinander verschiebbar sind. Das Substrat kann beispielsweise auf einem computergesteuerten Verschiebetisch befestigt sein.

In einem dritten Verfahrensschritt werden stromlose chemische Verfahren oder direkte galvanische Verfahren angewendet, um den eigentlichen Schichtaufbau zu bewirken, d.h. um die durch photolytische Spaltung abgeschiedene Goldschicht zu verstärken. Dabei können eine Vielzahl von Metallen wie Cu, Ni, Pd, Pt, Al, Au, Cr, Sn etc. strukturiert abgeschieden werden, wobei eine Schichtdicke bis zu einigen 100 nm erreicht werden kann. In Figur 4 ist beispielhaft dargestellt, daß die Goldschicht 7 mit einer Kupferschicht 8 verstärkt ist.

Die aktivierten Bereiche werden in handelsüblichen Bädern stromlos metallisiert. Typische Badtemperaturen liegen im Bereich zwischen Raumtemperatur und 100 °C. Verglichen mit den am weitesten verbreiteten Techniken, Aufdampfen im Vakuum und Sputtern, haben chemische Metallisierungsverfahren neben den zu erzielenden hohen Schichtdicken den wesentlichen Vorteil, daß die Metallisierung kompliziert geformter Werkstücke mit einer homogenen Schichtdickenverteilung möglich ist.

Mit Hilfe von Tauch-Goldbädern können z.B. hervorragende Goldschichten (Dicke 0,2 nm) abgeschieden werden. Das ist insbesondere für Verbindungstechnologien (Bonden) und dekorative Schichten von Bedeutung. Weitere Anwendungen liegen im Bereich der Optoelektronik (z.B. Compactdiscs) und im medizinischen Bereich (Gasdiffusionssperren für Ampullen).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von ganzflächigen oder partiellen Goldschichten aus einer auf einem Substrat aufgetragenen metallorganischen Verbindung durch Bestrahlung mit UV-Licht einer definierten Wellenlänge, wodurch eine photolytische Spaltung der metallorganischen Verbindung bewirkt wird, dadurch gekennzeichnet, daß Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethyläther oder in Alkohol als Film auf ein Substrat aufgetragen wird und daß nach Trocknung des Lösungsfilms durch Bestrahlung mit UV-Licht eine Goldschicht abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag des Films durch Tauchen erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag des Films durch Sprühen erfolgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag des Films durch Aufschleudern erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag des Films durch Rollcoating erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag des Films mit Hilfe einer Schreibvorrichtung erfolgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Schreibvorrichtung und das

Substrat während des Auftragens des Films beliebig in XYZ-Richtung gegeneinander verschiebbar sind.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit UV-Licht durch eine Maske erfolgt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, gekennzeichnet durch den Einsatz einer direkt auf dem aufgetragenen Film befindlichen Kontaktmaske.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-9, dadurch gekennzeichnet, dass die Bestrahlung mit UV-Licht mittels einer inkohärenten Excimer-UV-Quelle mit Wellenlängen zwischen ungefähr 100 bis 350 nm, vorzugsweise einer Xenon-Excimer-UV-Quelle bei 172 nm, erfolgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß ein UV-Laser mit den Wellenlängen 193 nm und/oder 222 nm und/oder 248 nm und/oder 308 nm und/oder 351 nm verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlungszeit ungefähr eine Minute beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß 1 g Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat pro 30 bis 100 ml Diethyläther oder Alkohol gelöst sind.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die abgeschiedene Goldschicht durch stromlose oder galvanische Metallisierung verstärkt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle wie Cu, Ni, Pd, Pt, Al, Au, Cr, Sn abgeschieden werden.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Goldschichten auf die Oberfläche von Substraten aus organischen oder anorganischen Werkstoffen aufgetragen werden.
17. Verwendung von Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Alkohol als der photolytischen Spaltung mittels UV-Licht zugängliche, auf ein Substrat auftragbare metallorganische Verbindung zur Herstellung einer ganzflächigen oder partiellen Goldschicht.
18. Verwendung von Tetrachlorogold(III)säure-Trihydrat gelöst in Diethyläther als der photolyti-

schen Spaltung mittels UV-Licht zugängliche, auf ein Substrat auftragbare metallorganische Verbindung zur Herstellung einer ganzflächigen oder partiellen Goldschicht.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

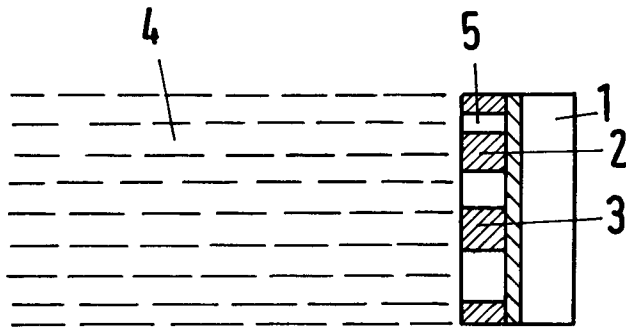


Fig.1

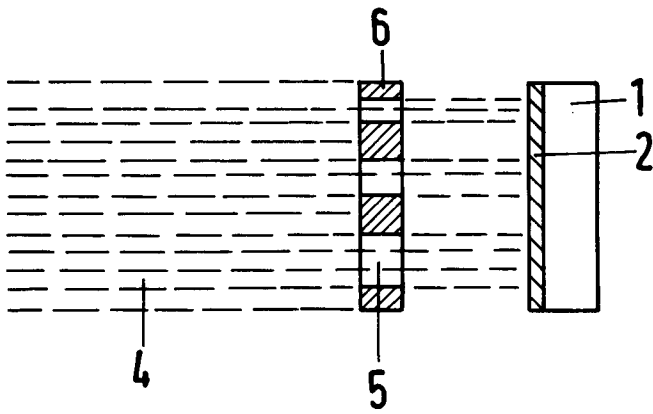


Fig.2

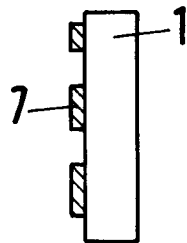


Fig.3

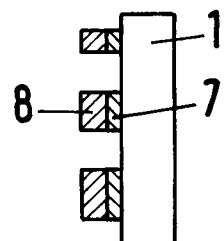


Fig.4