



Republik  
Österreich  
Patentamt

(11) Nummer: **AT 397 328 B**

(12)

# PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 740/86

(51) Int.Cl.<sup>5</sup> : **H05K 3/00**

(22) Anmeldetag: 20. 3.1986

(42) Beginn der Patentedauer: 15. 7.1993

(45) Ausgabetag: 25. 3.1994

(30) Priorität:

22. 3.1985 DE 3510982 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A2/A3-158536      EP-A1-95256  
THIN SOLID FILMS, BAND 97, NR. 1, NOV. 1982, SEITEN  
17-29 TRANSACTIONS OF THE INSTITUTE OF METAL  
FINISHING. BAND 61, NR. 2, 1983, SEITEN 60-63.

(73) Patentinhaber:

SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT  
BERLIN (W)+ BERGKAMEN (DE).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ELEKTRISCH LEITENDEN STRUKTUREN AUF NICHTLEITERN

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden Strukturen auf Nichtleitern, dadurch gekennzeichnet, daß die Abscheidung eines metallischen Films durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladungszone erfolgt.

AT 397 328 B

Die Erfindung befaßt sich mit der Aufgabe, elektrisch leitende Strukturen auf nichtleitenden Oberflächen herzustellen. Sie soll es insbesondere ermöglichen Leiterbahnen hoher Güte und Genauigkeit auf Keramik, Glas, Kunststoffen und Verbundmaterialien herzustellen, wie sie für zahlreiche Anwendungen in der Elektronik gefordert werden.

- 5 Die Herstellung solcher Leiterbahnen erfolgt normalerweise auf naßchemischem Wege, das heißt, die nichtleitende Oberfläche wird, nachdem sie mit einer Leiterbildmaske versehen wurde, in wäßrige Lösungen von Reinigungs- und Konditionierungsmitteln getaucht, danach in edelmetallhaltigen Lösungen (meist palladiumhaltige Lösungen) mit Edelmetall-Ionen "bekeimt". Diese Keime werden anschließend in Lösungen, die Reduktionsmittel enthalten, zu Metallatomen reduziert. Anschließend erfolgt die eigentliche  
10 Metallisierung in einem außen-stromlos arbeitenden (chemisch-reduktiven) Kupfer- oder auch Nickelbad. Zwischen den Arbeitsgängen wird jeweils gründlich in reinem Wasser gespült.

- Diese Arbeitsweise hat jedoch verschiedene Nachteile: Es sind zahlreiche Arbeits- und Spülvorgänge erforderlich. Dadurch ist die Gefahr groß, daß auch bei sorgfältiger Arbeitsweise Behandlungslösungen durch an den Substratoberflächen anhaftende Reste vorhergehender Lösungen verunreinigt werden und zu  
15 fehlerhaften Metallisierungen führen. Die Behandlungslösungen sind teilweise aggressiv und können zu Beschädigungen des Abdecklackes bzw. der Abdeckfolie führen; dadurch entstehen unsaubere Metallstrukturen, besonders bei feinen und feinsten Leiterbahnen, die zu teilweisem oder völligem Versagen der Leiterplatten beim späteren Gebrauch führen.

- Die Aufgabe besteht deshalb darin, den gesamten naßchemischen Arbeitsablauf bis zur chemischen  
20 Verkupferung zu vermeiden. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Metallisierung der nichtleitenden Oberfläche durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in Plasma vorgenommen wird. Man erhält dadurch Leiterzüge bis zu einer Dicke von etwa 2000 Å, die anschließend direkt - ohne weitere Vorbehandlung - in einem chemischen Kupfer- oder Nickelbad bis zur gewünschten Schichtdicke verstärkt werden können.

- 25 Plasmen (Glimmentladungen) werden in der Elektroindustrie bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt. Bekannt ist zum Beispiel das Ätzen von Aluminiumoxidkeramiken im Plasma sowie das Ätzen von Silizium, Siliziumoxid und Siliziumnitrid.

- Ein anderes Gebiet ist die Herstellung dünner Polymerschichten auf Festkörperoberflächen aus anorganischen Monomeren durch Glimmentladung. So entstehen harte, widerstandsfähige Polymerfilme mit  
30 hohen Isolationswerten zum Beispiel aus Acetylen, Styrol, Benzol, Methan u. a. in Gegenwart von Trägergasen wie Helium und Argon. Befinden sich im Gasgemisch zusätzlich metallorganische Verbindungen wie zum Beispiel Tetramethylzinn, so erhält man polymere, organometallische Filme. Reine Metalloxidschichten, die in der Sensorik und der Halbleiter-Elektronik eine große Rolle spielen, erhält man in gleicher Weise aus metallorganischen Verbindungen mit oder ohne Trägergase unter Einwirkung der Glimmentladung.

- 35 Auch die Zersetzung von Nickeltetraacarbonyl zu metallischem Nickel und von Molybdänhexacarbonyl zu Molybdän-Kohlenstoff-Filmen wurde beschrieben, doch geben diese Techniken keinerlei Hinweise, bestimmte metallische Strukturen auf nichtleitenden Oberflächen zu erzeugen. Es muß außerdem berücksichtigt werden, daß Metallcarbonyle hochgiftige, krebserzeugende Substanzen sind, die für einen technischen Einsatz nicht in Frage kommen.

- 40 Bekannt ist auch die thermische Zersetzung von metallorganischen Verbindungen im Vakuum, wobei auf dem Substrat metallische Schichten abgeschieden werden können. Hierbei muß aber das Substrat auf mindestens 200 °C, in der Praxis auf 300 - 400 °C, erhitzt werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren, metallische Strukturen im Plasma zu erzeugen, hat demgegenüber den erheblichen Vorteil, daß die Temperatur des Substrates unter 100 °C liegt, oft sogar nur zwischen  
45 Raumtemperatur und 80 °C. Dadurch wird eine extrem schonende Behandlung des Werkstoffes erreicht, was insbesondere bei Kunststoffen von Wichtigkeit ist.

- Zur Durchführung der Erfindung werden normale Plasmareaktoren benutzt, die hauptsächlich als Rohr- bzw. Tunnelreaktoren oder als Parallelplatten-Reaktoren bekannt sind. Für die Herstellung der metallischen  
50 Strukturen kann das Plasma sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom oder Hochfrequenz, im allgemeinen im Bereich zwischen 2 MHz und 50 MHz erzeugt werden. Der Druck in der Plasmakammer beträgt 0,1 - 2,0 hPa, es wird also - dies ist ein erheblicher Vorteil zum Beispiel gegenüber der Kathodenzerstäubung (sputtering) oder des Bedampfens - kein Hochvakuum mit Drücken von weniger als 3 Pa benötigt, die hohe Anforderungen an die Vakuumanlage stellen.

- Als Substrate, auf denen die metallischen Strukturen erzeugt werden sollen, kommen alle üblichen anorganischen oder organischen Nichtleiter in Frage, insbesondere Aluminiumoxidkeramiken, Siliziumoxid-  
55 keramiken, Glas, Metalle mit Oxid- oder Nitridschichten oder Kunststoffe. Sie können als Festmaterialien oder als Folien vorliegen und einschichtig oder mehrschichtig sein.

- Die Übertragung der Leiterbilder auf die Substrate erfolgt mit Hilfe von Siebdrucklacken, Fotolacken oder Fotoresistfilmen nach den bekannten Methoden der Additiv-, Semiadditiv- oder Subtraktivtechniken oder auch  
60 mit Hilfe von einfachen Masken.

Für die Bereitstellung von Metallatomen in der Glimmentladungszone zur Bildung von Metallschichten auf dem Substrat werden organische Metallverbindungen benutzt, die unter den angewandten Vakuumbe-

dingungen flüchtig bzw. sublimierbar sind. Sie können für sich allein benutzt werden, im allgemeinen verdünnt man sie aber mit Trägergasen, um gleichmäßige, zusammenhängende und porenfreie Schichten zu erhalten. Als Trägergase sind inerte Gase wie Argon oder Helium oder reduzierende Gase wie Wasserstoff geeignet; auch Gemische davon können eingesetzt werden. Die Einspeisung der Organo-Metallverbindungen erfolgt nach Herstellen des Vakuums außerhalb der Glimmentladungszone in den Strom des Trägergases, so daß im eigentlichen Reaktionsbereich eine gleichmäßige Gasmischung vorliegt. Der Vorratsbehälter für die Metallverbindung wird zweckmäßigerweise mit einer Vorrichtung zum Heizen versehen, um schwerer sublimierbare Metallverbindungen in ausreichender Menge in den Gasstrom zu führen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1:

Abscheidung von Kupfer auf Keramik

15	Substrat	-	Aluminiumoxidkeramik
	Metallorganische Verbindung	-	Kupferhexafluoracetylacetat
	Heizung des Vorratsbehälters	-	60 °C
	Trägergas	-	Argon
20	Reaktor	-	Parallelplatten-Reaktor
	Elektroden temperatur	-	40 °C
	Frequenz	-	13,56 MHz
	Leistungsdichte	-	0,3 Watt/cm <sup>2</sup>
	Druck im Reaktor	-	0,5 hPa
	Einwirkungszeit im Plasma	-	90 Minuten

Keramikplättchen der Größe 50 x 50 x 1,5 mm werden auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt. Der Reaktor wird auf den angegebenen Druck evakuiert und das Plasma gezündet. Die Kupferverbindung wird durch Erwärmen sublimiert und mit dem Trägergas in die Glimmentladungszone gebracht. Innerhalb von 90 min wird auf der Keramikoberfläche ein gleichmäßiger, porenfreier Kupferfilm von 600 - 800 Å Dicke abgeschieden.

Danach werden die Keramikplatten aus dem Reaktor entfernt und direkt - ohne weitere Vorbehandlung - mit einem Fotoresist beschichtet. Es erfolgt das Auflegen des Leiterbahnbildes, Belichten und Entwickeln nach den bekannten Methoden der Leiterplatten-Herstellung.

Nach dem Entwickeln werden die Leiterbahnen in einem chemischreduktiven Kupferbad auf die gewünschte Dicke verstärkt. Schließlich wird der ausgehärtete Resistfilm entfernt und der darunter befindliche 600 - 800 Å dicke Kupferfilm von der Plasmabeschichtung entfernt.

Man erhält ein Leiterbild mit feinsten Strukturen und nahezu senkrechten Leiterbahnflanken.

Beispiel 2:

Abscheidung von Zinn auf Glas

40	Substrat	-	Silikatglas, mit einer Negativmaske der gewünschten Strukturen abgedeckt
	Metallorganische Verbindung	-	Tetramethylzinn
	Trägergas	-	Helium
45	Reaktor	-	Parallelplatten-Reaktor
	Elektroden temperatur	-	100 °C
	Frequenz	-	27,12 MHz
	Leistungsdichte	-	0,6 Watt/cm <sup>2</sup>
50	Druck im Reaktor	-	0,4 hPa
	Einwirkungszeit im Plasma	-	60 Minuten

Glasplatten der Größe 30 x 40 x 2 mm werden mechanisch mit einer Maske aus nichtrostendem Stahl oder aus Kunststoff-Folie in der Weise abgedeckt, daß die Bereiche der Glasoberfläche, die metallische Strukturen erhalten sollen, frei bleiben.

Die Platten werden auf die untere Elektrode des Reaktors gelegt, der Reaktor wird evakuiert und das Plasma gezündet. Tetramethylzinn wird mit dem Trägergas in die Glimmentladungszone gebracht. Innerhalb von 60 min. wird auf der Substratoberfläche ein gleichmäßiger, glänzender Zinnfilm, der Anteile an Kohlenstoff enthalten kann, in einer Dicke von 700 - 1000 Å abgeschieden. Die Platten werden anschließend aus dem Reaktor herausgenommen, die Maske wird von der Oberfläche entfernt. Man erhält eine genaue Wiedergabe der Strukturen, die durch die Maske vorgegeben sind. Die Metallschicht kann in einem chemisch-

reduktiven Bad verstärkt werden. Zu gleichen Ergebnissen gelangt man, wenn man keine mechanisch aufzulegenden Masken benutzt, sondern die Strukturen mit Hilfe von Siebdruck- oder Fotolacken erzeugt, bevor man die Behandlung im Plasma vornimmt.

5	<u>Beispiel 3:</u> <u>Abscheidung von Palladium auf Polyimidfolien</u>	
	Substrat	- Polyimidfolie 40 x 65 x 0,1 mm
	Metallorganische Verbindung	- $\pi$ -Allyl- $\pi$ -Cyclopentadienyl-Palladium (II)
10	Heizung des Vorratsbehälters	- nicht erforderlich
	Trärgas	- Argon
	Reaktor	- Parallelplatten-Reaktor
	Elektrodotemperatur	- 30 °C
15	Spannung	- Gleichspannung 300 V
	Leistung	- 30 Watt
	Leistungsdichte	- 0,1 Watt/cm <sup>2</sup>
	Druck im Reaktor	- 0,15 hPa
20	Einwirkungszeit im Plasma	- 10 Minuten

Die Herstellung der Strukturen aus Palladium kann entweder nach Beispiel 1 mit Hilfe von Fotoresisten oder nach Beispiel 2 durch Auflegen von Masken erfolgen. Man erhält in der angegebenen Zeit einen glänzenden Palladiumfilm von etwa 1000 Å Dicke.

## PATENTANSPRÜCHE

- 30 1. Verfahren zum Herstellen von elektrisch leitenden Strukturen auf Nichtleitern, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Abscheidung eines metallischen Films durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladungszone erfolgt.
- 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der in der Glimmentladungszone erhaltene Metallfilm in einem Bad zur chemisch-reduktiven Metallabscheidung verstärkt wird.
- 40 3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturen durch Auflegen von Masken oder durch Auftragen von Siebdrucklacken oder Fotolacken vor der Plasmabehandlung vorgegeben werden.
- 45 4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Strukturen nach der Plasmabehandlung mit Hilfe von Fotoresist, Fotolacken oder Siebdrucklacken erzeugt werden.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Abscheidung eines metallischen Films organische Kupferverbindungen benutzt werden.
- 50 6. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Abscheidung eines metallischen Films organische Zinnverbindungen benutzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Abscheidung eines metallischen Films organische Palladiumverbindungen benutzt werden.
- 55 8. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Verstärkung des Metallfilms in einem chemisch-reduktiven Kupferbad vorgenommen wird.
- 60 9. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verstärkung des Metallfilms in einem chemisch-reduktiven Nickelbad vorgenommen wird.