KONINKRIJK BELGIE

MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

UITVINDINGSOCTROOI

PUBLIKATIENUMMER : 1007610A3

INDIENINGSNUMMER : 09301063

Internat. klassif. : C23C

Datum van verlening : 22 Augustus 1995

De Minister van Economische Zaken,

Gelet op de wet van 28 Maart 1984 op de uitvindingsoctrooien inzonderheid artikel 22;
Gelet op het Koninklijk Besluit van 2 December 1986, betreffende het aanvragen, verlenen en in stand houden van uitvindingsoctrooien, inzonderheid artikel 28;

Gelet op het proces-verbaal opgesteld door de Dienst voor Industriële Eigendom op 11 Oktober 1993 te 10u00

BESLUIT :

ARTIKEL 1.- Er wordt toegekend aan : PHILIPS ELECTRONICS N.V.
Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA EINDHOVEN(NEDERLAND)

vertegenwoordigd door : STEENBEEK L., INTERNATIONAAL OCTROOIBUREAU, P.O. Box 220 - NL 5600 AE EINDHOVEN.

een uitvindingsoctrooi voor de duur van 20 jaar, onder voorbehoud van de betaling van de jaartaksen voor : WERKWIJZE VOOR HET STROOMLOOS AANBRENGEN VAN EEN METAALPATROON OP EEN ELEKTRISCH ISOLEREND SUBSTRAAT.

UITVINDER(S) : Willard Nicolaas P.;Van Den Boogaard Henricus J.A.P.;Van Den Brekel Cornelis H.J.;Van Der Sluis-Van Der Voort Elisabeth, alle vier: Groenewoudseweg 1, NL-5621 BA Eindhoven (NL)

ARTIKEL 2.- Dit octrooi is toegekend zonder voorafgaand onderzoek van zijn octrooieerbaarheid, zonder waarborg voor zijn waarde of van de juistheid van de beschrijving der uitvinding en op eigen risico van de aanvrager(s).

Brussel, 22 Augustus 1995
BIJ SPECIALE MACHTIGING :

G. DE CUYPERE
Bestuurssecretaris

Werkwijze voor het stroomloos aanbrengen van een metaalpatroon op een elektrisch isolerend substraat.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het stroomloos aanbrengen van een metaalpatroon op een elektrisch isolerend substraat, waarbij het substraat wordt voorbehandeld en vervolgens plaatselijk wordt belicht, waarna het substraat in contact gebracht wordt met een waterige metaalzoutoplossing onder vorming van het metaalpatroon op niet-belichte gebieden.

De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een werkwijze voor de vervaardiging van een black matrix uit metaal op een glazen faceplaat van een beeldweergeefinrichting, zoals een kleurenbeeldbuis en een vloeibaar-kristalweergeefinrichting.

Stroomloze of chemische metallisering is een eenvoudige en goedkope methode voor het metalliseren van diëlektrische substraten, zoals glas, keramiek en polymere kunststoffen. Hiertoe worden stroomloze metalliseringsbaden, zoals koper- en nikkelbaden, toegepast welke gecomplexeerde metaalionen en een reductiemiddel bevatten. Op katalytische oppervlakken worden de metaalionen gereduceerd tot metaal. Veelal worden metallische Pd-kiemen op het te metalliseren oppervlak aangebracht teneinde het oppervlak katalytisch te maken. In een standaard procedure wordt het te metalliseren substraat vooraf bekiemd (activeren genoemd) door het substraat in contact te brengen met ofwel waterige oplossingen van achtereenvolgens $SnCl_2$ en $PdCl_2$ ofwel met een colloidale SnPd-dispersie. In beide gevallen worden de Pd-kiemen omgeven door geadsorbeerde Sn^{4+}-ionen onder vorming van een lading-gestabiliseerd Pd-sol. Het geactiveerde oppervlak wordt vervolgens gedompeld in een stroomloos metalliseringsbad, waarbij het oppervlak gemetalliseerd wordt. Genoemde activeringsmethoden zijn niet-selectief, dat wil zeggen het gehele substraatoppervlak, zoals glas, wordt bekiemd en daardoor gemetalliseerd. Deze activeringsmethoden voldoen goed voor stroomloos koper waarbij het sterk reducerende formaldehyde als reductiemiddel wordt toegepast. Voor de meeste stroomloze nikkelbaden voldoen deze activeringsmethoden minder goed vanwege de lagere reactiviteit van de gebruikte reductiemiddelen, zoals hypofosfiet, in deze baden en vanwege de lagere pH-waarde.

Dit wordt veroorzaakt door het gebruik van Sn^{2+}-ionen bij de bereiding van het Pd-sol, waarbij Sn^{4+}-ionen ontstaan. De op de Pd-deeltjes geadsorbeerde Sn^{4+}-ionen, welke op zich gebruikt worden als stabilisatoren in stroomloze nikkelbaden, remmen daarbij de oxydatie van het reductiemiddel. Teneinde nikkelafscheiding te verkrijgen dienen zeer reactieve nikkelbaden zonder stabilisatoren te worden toegepast, zoals een sterk alkalisch stroomloos nikkelbad op basis van hypofosfiet (pH > 14). De afwezigheid van stabilisatoren in een stroomloos nikkelbad leidt echter tot een slechte procesbeheersing, slechte selectiviteit en het gevaar van bad-instabiliteit, dat wil zeggen spontane nikkelvorming in het nikkelbad. Commercieel verkrijgbare stroomloze nikkelbaden bevatten om die reden stabilisatoren, waaronder zware metaalionen zoals Sn^{2+}, Sn^{4+} en Pb^{2+} en organische zwavelverbindingen zoals thioureum.

In elektronische toepassingen is vaak een selectieve of patroonmatige metallisering gewenst. Dit kan op verschillende manieren worden bereikt. In een subtractief proces wordt eerst een uniforme metaallaag met de gewenste dikte op het substraat afgescheiden. Vervolgens wordt een fotoresistlaag aangebracht welke patroonmatig wordt belicht en ontwikkeld onder vorming van een patroon in de resistlaag. Tenslotte wordt de metaallaag selectief geëtst, waarna de resistlaag wordt gestript. In een additief proces wordt het substraat geactiveerd met katalytische Pd-kiemen. Vervolgens wordt op het substraat een fotoresistlaag aangebracht welke patroonmatig wordt belicht en ontwikkeld onder vorming van een patroon in de resistlaag. Daarna wordt het oppervlak gedompeld in een stroomloos metalliseringsbad, waarbij metaal tot de gewenste dikte in de openingen van het resistpatroon wordt afgescheiden. Tenslotte wordt de resistlaag gestript en worden de Pd-kiemen verwijderd door een korte etsbehandeling. Beide processen hebben als nadeel dat een relatief groot aantal processtappen en milieuschadelijke chemicaliën nodig zijn, zoals de resiststripper en het metaaletsbad. Bovendien is het aanbrengen van resistlagen op grote glasoppervlakken niet eenvoudig.

Het is eveneens bekend om op een substraat een Pd-acetaat- of acetylacetonaatfilm door middel van spincoating aan te brengen, welke film met een laser lokaal wordt ontleed tot metallisch palladium. Het Pd-acetaat op de niet-belichte delen wordt vervolgens verwijderd. Het aldus gevormde patroon van Pd-kiemen wordt vervolgens gemetalliseerd in een stroomloos nikkel- of koperbad. Het nadeel van deze methode is het relatief grote aantal processtappen en de hoge laservermogens die nodig

zijn om het Pd-acetaat te ontleden. Hierdoor is het behandelen van grote glasoppervlakken zeer tijdsintensief.

Uit het Amerikaanse octrooischrift US 4,996,075 is een methode bekend om op een SiO_2-oppervlak patroonmatig een zeer dunne zilverfilm af te scheiden. Daarbij wordt het oppervlak behandeld met een oplossing van een silaan met een vinyl- of acetyleengroep in een organisch oplosmiddel, zoals koolstoftetrachloride en chloroform. Door deze behandeling ontstaat een monomoleculaire laag van het silaan op het SiO_2-oppervlak, dat wil zeggen een silaanlaag met een dikte gelijk aan de lengte van het silaanmolecuul. Door plaatselijke bestraling van de silaanlaag met energetische straling, zoals een elektronen- of lichtbundel, worden de vinyl- of acetyleengroepen onderling chemisch gebonden onder vorming van een polymeerlaag en daardoor selectief gedeactiveerd. Vervolgens wordt het oppervlak achtereenvolgens gedompeld in een oplossing van diboraan in THF en een basische oplossing van waterstofperoxyde, waardoor de niet-belichte vinylgroepen omgezet worden in hydroxylgroepen. Daarna worden de hydroxylgroepen omgezet in aldehydegroepen. Door behandeling met een waterige zilvernitraat-oplossing worden de zilverionen door de aldehydegroepen gereduceerd tot metallisch zilver onder vorming van een patroonmatige zilverlaag met een dikte van één atoomlaag in de niet-bestraalde gebieden. Door spontane omzetting van de monoatomaire zilverlaag in een monomoleculaire zilveroxidelaag kan een tweede monomoleculaire laag van vinylsilaan op de zilveroxidelaag worden gevormd, waarna de bovengenoemde stappen van omzetting van vinylgroepen via hydroxylgroepen in aldehydegroepen worden herhaald. Daarna volgt een tweede behandeling met een waterige zilvernitraat-oplossing, waardoor een tweede monomoleculaire zilveroxidelaag ontstaat. Door deze stappen vele malen te herhalen ontstaat een alternerend laminaat van monolagen silaan en monolagen zilveroxide.

Een nadeel van de bekende werkwijze is het grote aantal processtappen dat nodig is om een metaalpatroon te verkrijgen met een voldoende laagdikte van bijvoorbeeld 0,1 μm of meer, zodanig dat de laag optisch dicht is en/of een voldoend lage elektrische weerstand heeft. Een ander nadeel is het gebruik van schadelijke organische oplosmiddelen als oplosmiddel voor de silanen met een vinyl- of acetyleengroep. Nog een ander nadeel is dat door de voorgestelde bestraling van de

silaanlaag deze laag gedeactiveerd wordt door onderlinge binding van de vinyl- of acetyleengroepen onder vorming van een polymeerlaag die het SiO_2-oppervlak bedekt. Deze afsluitende polymeerlaag is moeilijk te verwijderen en is vaak ongewenst. De polymeerlaag maakt het SiO_2-oppervlak onbereikbaar voor andere oppervlaktereacties of veroorzaakt bijvoorbeeld hechtingsproblemen met andere aan te brengen lagen.

De uitvinding beoogt onder meer een werkwijze te verschaffen voor het stroomloos aanbrengen van een metaalpatroon op een elektrisch isolerend substraat met een relatief gering aantal processtappen, waarbij geen fotoresistlagen en organische oplosmiddelen worden toegepast. De uitvinding beoogt tevens een werkwijze te verschaffen welke geschikt is voor het patroonmatig metalliseren van relatief grote substraatoppervlakken van bijvoorbeeld 25 x 40 cm. De uitvinding beoogt eveneens een werkwijze te verschaffen welke geschikt is voor toepassing van in de handel verkrijgbare stroomloze nikkelbaden.

Aan deze doelstellingen wordt voldaan door een werkwijze zoals in de aanhef is beschreven en welke gekenmerkt is doordat het substraat wordt voorbehandeld door het in contact te brengen met een waterig Pd-sol dat gestabiliseerd wordt met een in water oplosbaar polymeer onder afzetting van geadsorbeerde Pd-kiemen op het substraat en dat het plaatselijk belichten wordt uitgevoerd met een gepulste laserlichtbundel met een zodanige energie-inhoud per puls dat de Pd-kiemen plaatselijk van het substraat worden verwijderd en dat een stroomloos metalliseringsbad wordt toegepast voor de vorming van het metaalpatroon op de niet-belichte gebieden van het substraat. Afhankelijk van het toegepaste wateroplosbare polymeer kan de werkwijze worden toegepast met glazen substraten of op andere elektrisch isolerende substraten, zoals keramiek en polymere kunststoffen.

De werkwijze volgens de uitvinding berust op de waarneming dat een Pd-sol dat niet is gestabiliseerd met Sn^{4+}-ionen maar met een in water oplosbaar neutraal polymeer, dat wil zeggen een polymeer met ketens zonder ladingen, niet op een glasoppervlak adsorbeert, terwijl op andere materialen dan glas een uitstekende Pd-bedekking wordt verkregen. In dit verband wordt onder het sol een colloidale dispersie van Pd in water verstaan. Waarschijnlijk berust dit verschijnsel op het ontstaan van een negatieve oppervlakte-lading wanneer een glazen oppervlak zich in water bevindt.

Oppervlakte-modificatie van het glasoppervlak door het aanbrengen van zelfs monolagen van een ander materiaal is in staat de adsorptie-eigenschappen van het Pd-sol te beïnvloeden. Een glasoppervlak kan zeer geschikt worden gemodificeerd met diverse silanen, waarbij de silanen een chemische binding vormen met het glasoppervlak. Het aanbrengen van een (mono)laag silaan wordt silaneren genoemd. Polymeer-gestabiliseerde Pd-solen adsorberen wel op gesilaneerde glasoppervlakken en vormen daar een katalytisch oppervlak voor stroomloze metallisering.

De geadsorbeerde Pd-kiemen blijken plaatselijk te kunnen worden verwijderd door belichting met gepulst laserlicht van voldoende vermogen. Een geschikte laser voor deze toepassing is een ArF excimerlaser met een golflengte van 193 nm en een energie-inhoud van ten minste 30 mJ per puls per seconde. Een andere geschikte laser is een Nd-YAG laser met een golflengte van 532 nm en een energie-inhoud van ten minste 900 mJ per puls per seconde. Met de verdubbelde golflengte van 1064 nm is een grotere energie-inhoud per puls nodig. Tevens kan een CO_2-laser worden toegepast met een golflengte van 10,6μm en een energie-inhoud van 5 J per puls per seconde. Door plaatselijke belichting met genoemd laserlicht ontstaat een patroon in de geadsorbeerde Pd-kiemen. Het gevormde patroon van Pd-kiemen wordt vervolgens gemetalliseerd in een stroomloos metalliseringsbad onder vorming van het metaalpatroon. Met deze methode wordt een zeer hoge Pd-kiemdichtheid van 2.10^{15} Pd-atomen per cm^2 verkregen, hetgeen leidt tot een zeer goede initiatie van niet alleen stroomloze koperbaden, maar ook van alle minder reactieve commercieel verkrijgbare stroomloze nikkelbaden. De hoge Pd-kiemdichtheid veroorzaakt eveneens een zeer goede hechting van de koper- of nikkellaag en tevens een hoge selectiviteit voor de metallisering van de niet-belichte plaatsen ten opzichte van de belichte plaatsen. In dit verband kan in plaats van glas tevens kwarts, kwartsglas en glaskeramiek zoals Macor™ worden toegepast. Ook deze laatst genoemde materialen worden door een met een polymeer met neutrale ketens gestabiliseerd Pd-sol niet geactiveerd, doch wel door de bekende SnPd-solen en $SnCl_2/PdCl_2$ activering.

Het Pd-sol kan worden bereid door aan een waterige HCl bevattende oplossing van een Pd-zout, zoals $PdCl_2$, een ander reductiemiddel dan een Sn^{2+}-zout toe te voegen, zoals H_3PO_2, NaH_2PO_2 en dimethylaminoboraan, waardoor metallisch Pd ontstaat en waarbij de oplossing tevens een in water oplosbaar polymeer bevat, dat het

sol stabiliseert. Sterische hindering van de polymeerketens op de Pd-deeltjes verhindert flocculatie van deze deeltjes.

Geschikte in water oplosbare polymeren met neutrale ketens zijn polyvinylalcohol (PVA) en polyvinylpyrrolidon (PVP, zie figuur 2). In het geval van PVA wordt een heterodispers sol verkregen met deeltjes in de range van 2-10 nm. Met PVP wordt een monodispers sol gevormd met deeltjes van 2 nm. Een deeltje van 2 nm bevat ongeveer 500 Pd-atomen. Het molecuulgewicht en de concentratie aan polymeer wordt zodanig gekozen dat per Pd-deeltje één polymeerketen aan het deeltje geadsorbeerd is. Bij voorkeur wordt PVP met een gemiddeld molecuulgewicht van ca. 10000 gebruikt (bijvoorbeeld K-15 van Fluka). Een relatief laag gemiddeld molecuulgewicht in combinatie met de kleine deeltjes veroorzaakt een hoge dichtheid aan Pd-kiemen op het substraat, hetgeen leidt tot een uitstekende initiatie van de stroomloze metallisering, ook die van nikkel. Pd-PVP solen zijn stabieler dan Pd-PVA solen, zodat het eerstgenoemde sol een langere levensduur heeft. Daardoor kan een geconcentreerde stock oplossing worden bereid van een Pd-PVP sol, welke voor gebruik bijvoorbeeld 10x verdund wordt. Een ander voordeel van PVP ten opzichte van PVA is de verminderde schuimvorming in de bekiemingsoplossing.

Genoemde polymeer-gestabiliseerde Pd-solen zijn bekend uit de Europese octrooiaanvrage EP-A-518422 (PHN 13743) van Aanvraagster. Genoemde octrooiaanvrage beschrijft een methode om indium-tinoxide (ITO) patronen op glas selectief te metalliseren. De daarin beschreven methode maakt gebruik van de selectieve adsorptie van dergelijke Pd-solen op ITO. Navolgende stroomloze metallisering vindt uitsluitend op het ITO plaats.

Voor de metallisering van glazen substraten en bij gebruik van polymeren met neutrale ketens, zoals PVA en PVP, voor de stabilisatie van het Pd-sol is het noodzakelijk het glasoppervlak vóór de bekieming te silaneren. Volgens de uitvinding worden waterige oplossingen van een silaan toegepast, ter vermijding van ongewenste organische oplosmiddelen. Geschikte silanen zijn in water oplosbare aminosilanen met ten minste één alkoxygroep. Hiertoe behoren de silanen met de formule:

$$R^3NH(CH_2)_3SiR^1_2(OR^2)$$

waarin R^1= CH_3, C_2H_5, methoxy of ethoxy en

R^2= CH_3 of C_2H_5

R^3= H, CH_3, C_2H_5 of $(CH_2)_mNHR^4$

R^4= H, CH_3 of C_2H_5 en

m= 1,2 of 3

Geschikte representanten hiervan zijn 3-aminopropyl triethoxysilaan (A 0750 van Petrarch of γ-APS), 3-aminopropyl trimethoxysilaan (A 1100 van Union Carbide) en N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilaan (A 1120 van Union Carbide). De concentratie van het gebruikte silaan in water is niet kritisch en ligt bijvoorbeeld tussen 0,01 en 3 gew.%. De immersietijd van het substraat in de silaanoplossing is evenmin kritisch voor de daarop volgende Pd-adsorptie. Eén van de alkoxygroepen van het silaanmolecuul reageert met een hydroxy-groep van het glasoppervlak en zorgt voor een chemische binding. Uiteraard dient het glasoppervlak vóór de silanering afdoende te worden gereinigd.

Bovengenoemde Pd-solen welke gestabiliseerd zijn met PVP of PVA kunnen eveneens worden toegepast voor de bekieming van substraten anders dan glas, bijvoorbeeld keramiek zoals alumina, zirkonia, ferrieten en indium-tinoxide (ITO), en kunststoffen waaronder polycarbonaat en polymethylmethacrylaat. Silanering van deze substraten is hierbij niet noodzakelijk.

Glazen substraten blijken wel bekiemd te worden met Pd-solen die gestabiliseerd zijn met in water oplosbare polymeren die ketens bevatten met positieve ladingen. Een in water oplosbaar polymeer met positieve ladingen is bijvoorbeeld poly-2-vinylpyridine (PV_2P). Opgelost in water bevinden de positieve ladingen zich op sommige stikstofatomen van de pyridine-ringen (zie figuur 3). Een ander geschikt polymeer met positieve ladingen is Merquat 550™ van de firma Merck. Dit water-oplosbare polymeer is een random copolymeer van diallyldimethylammoniumchloride (figuur 4) en acrylaatamide (figuur 5) en wordt geleverd als een 8,5 gew.% oplossing in water. In het copolymeer bevatten de stikstofatomen van de ammoniumgroepen de positieve ladingen. Vanwege de negatieve oppervlakte-lading van glas in water adsorberen dergelijke gestabiliseerde Pd-solen op glas.

Zoals hierboven is vermeld bedraagt het aantal geadsorbeerde Pd-atomen op het glasoppervlak met deze Pd-solen 2.10^{15} per cm^2. Met Pd-PVA solen wordt een dichtheid bereikt van 3.10^{15} Pd-atomen per cm^2. Deze waarden zijn bepaald met behulp

van XRF (X-ray fluorescence). Een dergelijk oppervlak werkt zeer katalytisch en leidt tot een betrouwbaar stroomloos metalliseringsproces, zelfs met minder reactieve stroomloze nikkelbaden. Alle bekende stroomloze nikkelbaden kunnen worden toegepast, zoals die op basis van glycine, succinaat, pyrofosfaat en citraat. Tevens kunnen de bekende commercieel verkrijgbare baden worden toegepast, zoals Shipley Niposit 65™, OMI Enplate 426™, Shipley Niposit 468™, OMI Enlyte 512™ en 514™. Naast een nikkelzout bevat een dergelijk bad altijd een reductiemiddel zoals hypofosfiet of dimethylaminoboraan. Vaak zijn stabilisatoren zoals zwavelverbindingen, tin- of loodzouten aanwezig ter voorkoming van spontane nikkelafzetting.

De werkwijze volgens de uitvinding is in het bijzonder geschikt voor de vervaardiging van een black matrix uit metaal op faceplaten van beeldweergeefinrichtingen, zoals een passieve plaat van een vloeibaar-kristalweergeefinrichting (LCD), vooral een met relatief grote afmetingen van bijvoorbeeld 25 x 40 cm. De black matrix verbetert het contrast tussen de drie kleurfilters rood, groen en blauw van het kleurfilterpatroon. Veelal wordt hiervoor een dunne chroomfilm toegepast, waarin langs fotolithografische weg, dat wil zeggen aanbrengen fotoresist, belichten, ontwikkelen, etsen en resist strippen, openingen worden aangebracht. Deze openingen vormen de pixels van de passieve plaat van het LCD en bezitten afmetingen van bijvoorbeeld 50 x 70 μm. Volgens de uitvinding wordt een gereinigde glasplaat behandeld met een waterige oplossing van een silaan, waardoor op de glasplaat een (monomoleculaire) laag van het silaan wordt gevormd. Vervolgens vindt activering plaats met een Pd-sol gestabiliseerd met een in water oplosbaar polymeer. Op plaatsen waar de metalen matrix niet moet worden aangebracht worden de Pd-kiemen met een gepulste laser van voldoende vermogen verwijderd. Daarna worden met behulp van een stroomloos nikkelbad de niet-belichte gebieden vernikkeld onder vorming van de black matrix. Bij een dikte van 0,1 μm is de nikkellaag optisch dicht.

De werkwijze volgens de uitvinding is volledig additief en er wordt bovendien geen gebruik gemaakt van fotoresists, milieuschadelijke ontwikkelaars en etsmiddelen.

De kleurfilters worden in de openingen aangebracht door middel van bijvoorbeeld zeefdrukken, inkjet-printen of lithografische technieken. Nadat de kleurfilters zijn aangebracht worden achtereenvolgens een toplaag van polyacrylaat, een SiO_2-laag en een ITO-laag aangebracht.

De werkwijze volgens de uitvinding kan eveneens worden toegepast voor de vervaardiging van een black matrix uit metaal op beeldschermen van kleurenbeeldbuizen, zoals kathodestraalbuizen en faceplaten van platte displays waaronder elektronen fiberdisplays zoals die beschreven zijn in de Europese octrooiaanvrage EP-A-400750 (PHN 12927) van Aanvraagster.

Andere toepassingen van de werkwijze volgens de uitvinding zijn de vervaardiging van geleiderpatronen voor chip-on-glass, koperpatronen voor spoelen in mini-motoren en het aanbrengen van metalen elektroden rond en in de gaten van glazen selectieplaten van genoemde elektronen fiberdisplays.

Opgemerkt wordt dat in de niet-voorgepubliceerde Europese octrooiaanvrage met aanvraagnummer 93201804.7 (PHN 14105) van Aanvraagster een methode beschreven wordt waarbij een glazen substraat selectief wordt gemetalliseerd door het substraat achtereenvolgens te silaneren, patroonmatig te bestralen met UV-ozon of laserlicht, waarbij de silaanlaag plaatselijk wordt verwijderd, en vervolgens te bekiemen met een PVA- of PVP-gestabiliseerd Pd-sol. De bestraling vindt hierbij plaats vóór de Pd-bekieming. De bekieming vindt alleen plaats op de niet-bestraalde gebieden. In een stroomloos metalliseringsbad worden de bekiemde gebieden gemetalliseerd.

De uitvinding wordt toegelicht aan de hand van een uitvoeringsvoorbeelden en tekeningen, waarin

Figuur 1 schematisch de processtappen weergeeft van een werkwijze volgens de uitvinding,

Figuur 2 de structuurformule weergeeft van polyvinylpyrrolidon,

Figuur 3 de structuurformule weergeeft van poly-2-vinylpyridine met een positief geladen keten,

Figuur 4 de structuurformule weergeeft van diallyldimethylammoniumchloride, en

Figuur 5 de structuurformule weergeeft van acrylaatamide.

Uitvoeringsvoorbeeld 1.

Een met polymeer gestabiliseerd Pd-sol geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding wordt als volgt bereid. Van een $PdCl_2$-oplossing

bestaande uit 10 g/l $PdCl_2$ en 350 ml/l geconcentreerd zoutzuur in water wordt 0,6 ml verdund met 38,4 ml water. Aan deze oplossing wordt 0,07 ml van een 1 gew.% polyvinylpyrrolidon (PVP) oplossing in water toegevoegd. PVP heeft de structuurformule zoals weergegeven is in figuur 2, waarin in dit geval ongeveer 90 bedraagt. Het PVP is afkomstig van Fluka, type K-15 en heeft een gemiddeld molecuulgewicht van 10000. Vervolgens wordt onder roeren 1 ml van een waterige 0,625 molair H_3PO_2-oplossing toegevoegd. Het gevormde Pd-sol is monodispers met deeltjes van 2 nm en wordt gebruikt als activeringsoplossing.

Figuur 1 toont schematisch de processtappen van de werkwijze volgens de uitvinding, waarbij het glazen testsubstraat en de aan te brengen lagen schematisch in dwarsdoorsnede zijn weergegeven. De getekende laagdikteverhoudingen komen niet overeen met de werkelijkheid.

Als testsubstraat wordt een boorsilicaatglasplaat 1 (figuur 1a) gebruikt met afmetingen van 35 x 35 mm. Het testsubstraat wordt gereinigd met een waterige oplossing die 1 gew.% Extran™ (een alkalisch detergent van de firma Merck) bevat. De zeepresten worden verwijderd door te spoelen met gedemineraliseerd water en een UV-ozon behandeling gedurende 15 minuten.

Het gereinigde testsubstraat wordt direct gesilaneerd door een 0,025 gew.% oplossing van 3-aminopropyl trimethoxysilaan (A 1100 van Union Carbide) in water op te spinnen bij een toerental van 3000 toeren per minuut gedurende 20 seconden, waarna het testsubstraat gedurende 10 minuten wordt verwarmd op 80 °C. Door reactie van een methoxy- of silanolgroep van het silaan met een -SiOH groep van het glasoppervlak ontstaat een silaanlaag 3 met een dikte van ongeveer 1-5 nm op het glasoppervlak. Het gebruikte silaan bevat drie reactieve methoxygroepen waardoor de silaanlaag uit een driedimensionaal netwerk (polysiloxaan) bestaat. Het gesilaneerde testsubstraat wordt gespoeld met gedemineraliseerd water en gedroogd.

Het gesilaneerde testsubstraat wordt daarna gedurende 1 minuut gedompeld in de bovengenoemde activeringsoplossing van het met PVP gestabiliseerde Pd-sol. Op de silaanlaag 3 adsorberen Pd-kiemen 5 (figuur 1b). Analyse met TEM (Transmission Electron Microscopy) toont aan dat de Pd-kiemen een diameter van 2 nm bezitten. XRF analyse geeft een bedekkingsgraad aan van 2.10^{15} geadsorbeerde Pd-atomen per cm^2.

Na de activeringsbehandeling wordt gespoeld in gedemineraliseerd water, waarna het geactiveerde testsubstraat plaatselijk wordt bestraald met een ArF excimerlaser met golflengte 193 nm. De laserlichtbundels zijn aangeduid met pijlen 7 en 7' (figuur 1c). De laser is gepulst met een pulsfrequentie van 1 puls per seconde. De energieinhoud van de puls bedraagt 35 mJ. Op de plaatsen 9 en 9' (figuur 1c) worden zowel de silaanlaag 3 als de Pd-kiemen 5 tot op het glasoppervlak verwijderd. Pulsen met een energie-inhoud van minder dan 30 mJ per puls blijken niet voldoende te zijn om een patroon aan te brengen.

Het belichte testsubstraat wordt daarna in een stroomloos nikkelbad gebracht dat per liter 20 g $NiCl_2$, 16 g natriumsuccinaat, 10 g natriumhypofosfiet en 2 g natriumacetaat in water bevat. Het nikkelbad is aangezuurd met HCl tot een pH van 4,5 en heeft een temperatuur van 70°C. Na 3 minuten wordt een nikkellaag 11, 11' en 11'' (figuur 1d) verkregen met een laagdikte van 0,2 μm op de onbelichte plaatsen van het testsubstraat. Op de belichte plaatsen 9 en 9' wordt geen nikkel afgezet. Op het glazen testsubstraat is aldus een patroonmatige nikkellaag gevormd. De hechting van de nikkellaag aan het glasoppervlak voldoet aan de tape test.

Op dezelfde wijze als hiervoor beschreven wordt een glazen faceplaat met afmetingen van 25 x 40 cm voor een LCD voorzien van een black matrix. Het gevormde nikkelpatroon op de niet-belichte gebieden van faceplaat vormt de black matrix.

Uitvoeringsvoorbeeld 2.

Uitvoeringsvoorbeeld 1 wordt herhaald, waarbij het Pd-sol wordt gestabiliseerd met het random copolymeer van diallyldimethylammoniumchloride (figuur 4) en acrylaatamide (figuur 5). Dit copolymeer wordt geleverd door de firma Merck onder de naam Merquat 550™ als een geconcentreerde waterige oplossing met een concentratie van 8,5 gew.%. Deze geconcentreerde oplossing wordt met water verdund tot een concentratie van 6,5 g/l. 0,7 ml van deze verdunde oplossing wordt toegevoegd aan een mengsel van 0,6 ml waterige $PdCl_2$-oplossing (1 g/l) en 37,7 ml water, waarna 1 ml waterige H_3PO_2-oplossing (0,625 mol/l) wordt bijgemengd onder vorming van een gestabiliseerd Pd-sol, waarvan de op het Pd geadsorbeerde polymeerketens positieve ladingen dragen.

Het glazen substraat wordt op de beschreven manier gereinigd, waarna het direct gedurende 1 minuut wordt gedompeld in het Pd-sol. In dit uitvoeringsvoorbeeld vindt geen silanering van het glazen substraat plaats. Het positief geladen sol adsorbeert op het negatief geladen glasoppervlak, waardoor een katalytisch oppervlak voor stroomloze metallisering wordt gevormd.

Na de activeringsbehandeling wordt gespoeld in gedemineraliseerd water, waarna het geactiveerde testsubstraat plaatselijk wordt bestraald met een Nd-YAG laser met golflengte 532 nm. De laser is gepulst met een pulsfrequentie van 1 puls per seconde. De energie-inhoud van de puls bedraagt 900 mJ. Op de belichte plaatsen van het substraat worden de Pd-kiemen verwijderd.

Het belichte testsubstraat wordt daarna gedurende 2 minuten in een commercieel verkrijgbaar stroomloos nikkelbad gebracht (Shipley Niposit 65™). Dit bad bevat onder meer hypofosfiet als reductiemiddel en Pb^{2+}- en S-verbindingen als stabilisatoren. Op de onbelichte plaatsen van het testsubstraat wordt nikkel afgezet, terwijl op de belichte plaatsen geen nikkel wordt gevormd. Op het glazen testsubstraat is aldus een patroonmatige nikkellaag gevormd. De hechting van de nikkellaag aan het glasoppervlak voldoet aan de tape test.

Uitvoeringsvoorbeeld 3.

Uitvoeringsvoorbeeld 2 wordt herhaald met een glazen substraat waarop vooraf 100 nm Al_2O_3 wordt gesputterd. De activering, belichting en metallisering van het Al_2O_3-opppervlak vinden op identieke wijze plaats. Op deze wijze wordt een patroon van nikkel op het oppervlak gevormd.

De werkwijze volgens de uitvinding heeft drie wezenlijke processtappen, namelijk activeren met een gestabiliseerd Pd-sol, patroonmatig belichten met gepulst laserlicht en selectief stroomloos metalliseren in bijvoorbeeld een nikkelbad. Met deze werkwijze is het mogelijk op relatief grote substraten langs stroomloze weg een metaalpatroon aan te brengen met relatief weinig processtappen, zonder gebruikmaking van fotoresists, ontwikkelvloeistoffen en organische oplosmiddelen. De activering en eventuele silanering vinden plaats in waterige oplossingen. Door de verkregen grote Pd-kiemdichtheid tijdens de activeringsbehandeling ontstaat een betrouwbaar stroomloos metalliseringsproces.

Conclusies:

1. Werkwijze voor het stroomloos aanbrengen van een metaalpatroon op een elektrisch isolerend substraat, waarbij het substraat wordt voorbehandeld en vervolgens plaatselijk wordt belicht, waarna het substraat in contact gebracht wordt met een waterige metaalzoutoplossing onder vorming van het metaalpatroon op niet-belichte gebieden van het substraat, met het kenmerk, dat het substraat wordt voorbehandeld door het in contact te brengen met een waterig Pd-sol dat gestabiliseerd wordt met een in water oplosbaar polymeer onder afzetting van geadsorbeerde Pd-kiemen op het substraat en dat het plaatselijk belichten wordt uitgevoerd met een gepulste laserlichtbundel met een zodanige energie-inhoud per puls dat de Pd-kiemen plaatselijk van het substraat worden verwijderd en dat een stroomloos metalliseringsbad wordt toegepast voor de vorming van het metaalpatroon op de niet-belichte gebieden van het substraat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een glazen substraat wordt toegepast.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het substraat vooraf wordt gesilaneerd met een waterige oplossing van een alkoxy-aminosilaan en dat het Pd-sol gestabiliseerd wordt met een polymeer gekozen uit de groep gevormd door polyvinylalcohol en polyvinylpyrrolidon.

4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat het alkoxy-aminosilaan gekozen wordt uit de groep gevormd door 3-aminopropyl trimethoxysilaan en N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilaan.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat het Pd-sol wordt gestabiliseerd met een in water oplosbaar polymeer met ketens die positieve ladingen bevatten.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, met het kenmerk, dat het polymeer gekozen wordt uit de groep gevormd door poly-2-vinylpyridine en een copolymeer van diallyldimethylammoniumchloride en acrylaatamide.

7. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat een substraat anders dan glas wordt toegepast en dat het Pd-sol gestabiliseerd wordt met een polymeer gekozen uit de groep gevormd door polyvinylalcohol, polyvinylpyrrolidon en een in water oplosbaar polymeer met ketens die positieve ladingen bevatten.

8. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de laserlichtbundel afkomstig is van een ArF excimerlaser met een golflengte van 193 nm en een energie-inhoud van ten minste 30 mJ per puls per seconde.

9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de laserlichtbundel afkomstig is van een Nd-YAG laser met een golflengte van 532 nm en een energie-inhoud van ten minste 900 mJ per puls per seconde.

10. Werkwijze voor de vervaardiging van een black matrix uit metaal op een glazen faceplaat van een beeldweergeefinrichting onder toepassing van de werkwijze volgens conclusie 1, waarbij door gebruik van een stroomloos nikkelbad de black matrix uit nikkel wordt gevormd.

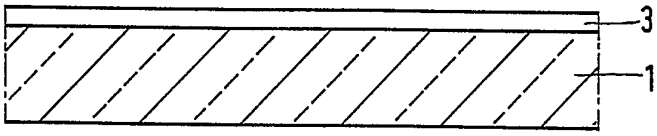


FIG.1a

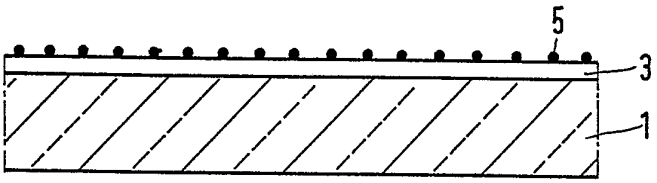


FIG.1b

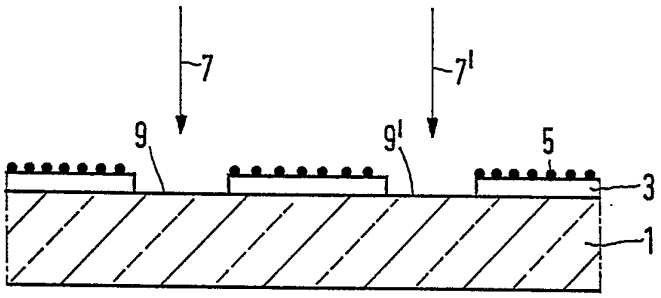


FIG.1c

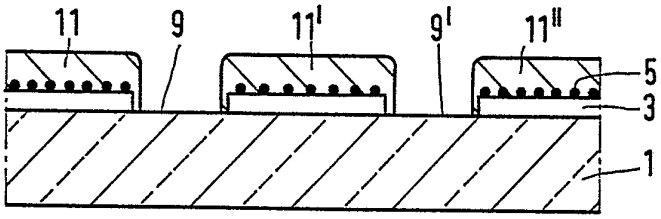


FIG.1d

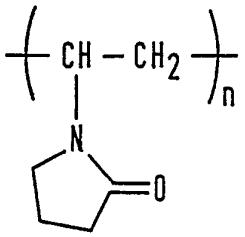


FIG.2

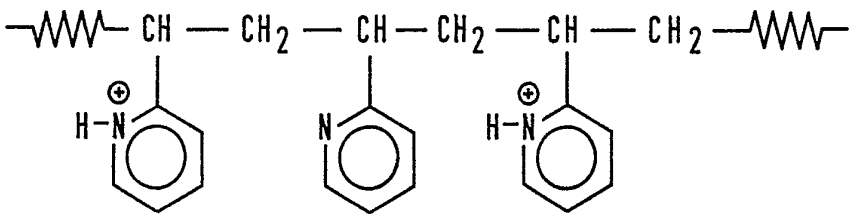


FIG.3

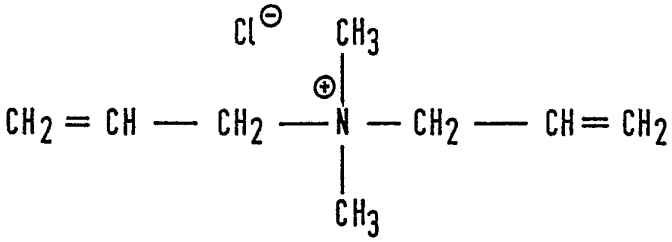


FIG.4

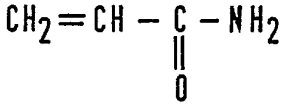


FIG.5

SAMENWERKINGSVERDRAG INZAKE OCTROOIEN

Verslag betreffende het onderzoek van het internationale type opgesteld krachtens artikel 21 § 9 van de Belgische wet op de uitvindingsoctrooien van 28 maart 1984

IDENTIFIKATIE VAN DE NATIONALE AANVRAGE	KENMERK VAN DE AANVRAGER OF GEMACHTIGDE
	14.606 BE
Belgische nationale aanvraag nr. 9301063	Datum van indiening 11 oktober 1993
	Ingeroepen voorrangsdatum

Aanvrager (Naam)

PHILIPS ELECTRONICS N.V.

Datum van het verzoek voor een onderzoek van internationaal type	Door de Instantie voor Internationaal Onderzoek (ISA) aan het verzoek voor een onderzoek van internationaal type toegekend nr.
17 februari 1994	SN 23083 BE

I. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP (bij toepassing van verschillende classificaties, alle classificatiesymbolen opgeven)

Volgens de internationale octrooiclassificatie (CIB) of terzelfdertijd volgens de nationale classificatie en de CIB

Int.Cl.^{5}: C 23 C 18/16

II. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte minimum documentatie

Classificatiesysteem	Classificatiesymbolen
Int.Cl.^{5}:	C 23 C

Onderzochte andere documentatie dan de minimum documentatie voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

III. ☐ MEN IS VAN OORDEEL DAT BEPAALDE CONCLUSIES NIET HET ONDERWERP KONDEN UITMAKEN VAN EEN ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)

IV. ☐ GEBREK AAN EENHEID VAN UITVINDING EN/OF VASTSTELLING BETREFFENDE DE OMVANG VAN HET ONDERZOEK (Opmerkingen op aanvullingsblad)

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9301063

A. CLASSIFICATIE VAN HET ONDERWERP
IPC 5 C23C18/16

Volgens de Internationale Classificatie van octrooien (IPC) of zowel volgens de nationale classificatie als volgens de IPC.

B. ONDERZOCHTE GEBIEDEN VAN DE TECHNIEK

Onderzochte miminum documentatie (classificatie gevolgd door classificatiesymbolen)
IPC 5 C23C

Onderzochte andere documentatie dan de mimimum documentatie, voor dergelijke documenten, voor zover dergelijke documenten in de onderzochte gebieden zijn opgenomen

Tijdens het internationaal nieuwheidsonderzoek geraadpleegde elektronische gegevensbestanden (naam van de gegevensbestanden en, waar uitvoerbaar, gebruikte trefwoorden)

C. VAN BELANG GEACHTE DOCUMENTEN

Categorie *	Geciteerde documenten, eventueel met aanduiding van speciaal van belang zijnde passages	Van belang voor conclusie nr.
X	US,A,4 882 200 (LIU) 21 November 1989 zie kolom 5, regel 61 zie kolom 6, regel 64 ---	1,2,8
X	US,A,4 681 774 (HALLIWELL) 21 Juli 1987 zie kolom 2, regel 49 - regel 65 zie kolom 3, regel 14 ---	1,2,9
X	EP,A,0 557 952 (NIPPONDENSO CO, LTD) 1 September 1993 zie bladzijde 7, regel 30 - regel 34 ---	1,9
X	EP,A,0 287 843 (SIEMENS AG BERLIN UND MÜNCHEN) 26 Oktober 1988 zie kolom 6; conclusie 8 -----	1

☐ Verdere documenten worden vermeld in het vervolg van vak C.

☒ Leden van dezelfde octrooifamilie zijn vermeld in een bijlage

* Speciale categorieën van aangehaalde documenten

"A" document dat de algemene stand van de techniek weergeeft, maar niet beschouwd wordt als zijnde van bijzonder belang
"E" eerder document, maar gepubliceerd op de datum van indiening of daarna
"L" document dat het beroep op een recht van voorrang aan twijfel onderhevig maakt of dat aangehaald wordt om de publikatiedatum van een andere aanhaling vast te stellen of om een andere reden zoals aangegeven
"O" document dat betrekking heeft op een mondelinge uiteenzetting, een gebruik, een tentoonstelling of een ander middel
"P" document gepubliceerd voor de datum van indiening maar na de ingeroepen datum van voorrang
"T" later document, gepubliceerd na de datum van indiening of datum van voorrang en niet in strijd met de aanvrage, maar aangehaald ter verduidelijking van het principe of de theorie die aan de uitvinding ten grondslag ligt
"X" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet als nieuw worden beschouwd of kan niet worden beschouwd op inventiviteit te berusten
"Y" document van bijzonder belang; de uitvinding waarvoor uitsluitende rechten worden aangevraagd kan niet worden beschouwd als inventief wanneer het document beschouwd wordt in combinatie met één of meerdere soortgelijke documenten, en deze combinatie voor een deskundige voor de hand ligt
"&" document dat deel uitmaakt van dezelfde octrooifamilie

1

Datum waarop het nieuwheidsonderzoek van internationaal type werd voltooid	Verzenddatum van het rapport van het nieuwheidsonderzoek van internationaal type
31 Mei 1994	
Naam en adres van de instantie European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	De bevoegde ambtenaar Nguyen The Nghiep, N

VERSLAG VAN HET NIEUWHEIDSONDERZOEK VAN INTERNATIONAAL TYPE

Informatie over leden van dezelfde octrooifamilie

Nummer van het verzoek om een nieuwheidsonderzoek
BE 9301063

In het rapport genoemd octrooigeschrift	Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)		Datum van publicatie
US-A-4882200	21-11-89	GEEN		
US-A-4681774	21-07-87	GEEN		
EP-A-0557952	01-09-93	JP-A-	5230663	07-09-93
EP-A-0287843	26-10-88	JP-A-	63283185	21-11-88
		US-A-	4870751	03-10-89