DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 250 553 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) C 23 C 18/14
H 05 K 3/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 23 C / 291 936 7	(22)	30.06.86	(44)	14.10.87

(71) VEB ELEKTRONISCHE BAUELEMENTE „Carl von Ossietzky" Teltow, Ernst-Thälmann-Straße 10, Teltow, 1530, DD

(72) Krabe, Detlef, Dipl.-Phys., DD

(54) Verfahren zur strahlgestützten, örtlich selektiven chemisch-reduktiven Metallabscheidung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur strahlgestützten, insbesondere lasergestützten, örtlich selektiven chemisch-reduktiven Metallabscheidung. Vorzugsweise läßt sich das Verfahren in der Elektronikindustrie anwenden, insbesondere beim sparsamen Einsatz von edelmetallhaltigen Elektrolyten. Das Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem es möglich ist, Metallabscheidungen auf Substraten, insbesondere Keramiksubstraten, welche elektrisch nichtleitend sind, welche für die chemisch-reduktive Metallabscheidung vor dem Einbringen in das Bad nicht aktiviert wurden und deren Material durch Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, selbst nicht aktivierbar ist, vorzunehmen. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Strahlung, insbesondere Laserstrahlung mit einer Leistungsdichte von etwa 1–200 kW/cm², auf ein Substrat, das sich in einem chemisch-reduktiven Bad befindet, gelenkt wird und im oberflächennahen Bereich zur Zersetzung von Metallkomplexen führt, wobei Metallatome entstehen, die teilweise von der Substratoberfläche ad- oder chemisorbiert werden. Die Zersetzung hierbei kann pyro- oder/und fotolytisch sein.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur strahlgeschützten, örtlich selektiven chemisch-reduktiven Metallabscheidung, **gekennzeichnet dadurch,** daß die für Metallabscheidungen vorgesehenen Substrate, insbesondere Keramiksubstrate, welche elektrisch nichtleitend sind, welche für die chemisch-redukte Metallabscheidung vor der Einbringung in das Bad nicht aktiviert wurden und deren Material durch Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, selbst nicht aktivierbar ist, in ein chemisch-reduktives Bad eingebracht werden, dessen Temperatur unterhalb einer notwendigen Reaktionstemperatur liegt, so daß die angestrebte autokatalytische Reaktion der chemisch-reduktiven Metallabscheidung durch Pyrolyse oder/und Fotolyse von Metallkomplexen im Bad und nachfolgender Ad- oder/und Chemisorption der entstehenden Metallatome an der Substratoberfläche im Bereich des Strahles ausgelöst wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Strahlung eine elektromagnetische Strahlung, insbeondere die Strahlung eines Argon-Ionen-Lasers oder eines Nd:YAG-Lasers ist und das chemisch-reduktive Bad für die Wellenlänge der Strahlung transparent ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß der konvektiv bedingte hohe Reaktantenaustausch, wie Metallionen oder/und Gas,im Abscheidungsgebiet durch Badbewegung, Ultraschall, Impulsbestrahlung oder/und Badzusätze, wie Tenside, unterstützt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur strahlgestützten, insbesondere lasergestützten, örtlich selektiven chemisch-reduktivem Metallabscheidung auf Substraten, insbesondere Keramiksubstraten, welche selektiv nichtleitend sind, welche für die chemisch-reduktive Metallabscheidung vor der Einbringung in das Bad nicht aktiviert wurde und deren Material durch Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, selbst nicht aktivierbar ist, wie es überall dort Anwendung finden kann, wo elektrisch leitende Strukturen auf elektrisch nichtleitenden Substratoberflächen in einem Verfahrensschritt örtlich selektiv erzeugt werden sollen. Vorzugsweise läßt sich das Verfahren in der Elektronikindustrie anwenden, insbesondere beim sparsamen Einsatz von edelmetallhaltigen Elektrolyten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Verfahren, mit denen strahlgeschützt, insbesondere lasergeschützt, örtlich selektiv chemisch-reduktive Metallabscheidungen vorgenommen werden, sind bekannt.
Sie alle beruhen darauf, daß die örtliche Selektivität durch gezielte Bestrahlung der Substratoberfläche mit einer elektromagnetischen Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, hervorgerufen wird. Sie unterscheiden sich dabei im Mechanismus der Metallabscheidung.
Bekannte technische Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Mechanismus auf der lasergeschützten elektrochemischen Metallabscheidung beruht (z. B. US 4.217.183; DE 3227878).
Derartige Verfahren benötigen eine elektrisch leitende Substratoberfläche sowie einen äußeren elektrischen Strom. Weiterhin tritt bei derartigen Verfahren eine meist unerwünschte Untergrund-Metallabscheidung in nichtlaserbestrahlten Gebieten der Substratoberfläche und Mehrverbrauch des Elektrolyten auf.
Weitere bekannte technische Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß ihr Mechanismus auf der laserunterstützten chemisch-reduktivem Metallabscheidung beruht, wobei diese durch aktivierte Bereiche der Substratoberfläche ausgelöst wird. In der Art, wie die Bereiche auf der Substratoberfläche aktiviert werden, existieren Unterschiede.
Eine Art der Aktivierung der Substratoberfläche besteht darin, daß in einem vorangegangenen Verfahrensschritt die gesamte oder größere Gebiete der Substratoberfläche aktiviert werden oder die Substratoberfläche selbst aus einem aktiven Metall besteht. Die benötigte Reaktionsenergie wird dann durch örtlich selektive Bestrahlung zugeführt (z. B. US 4.349.583; DE 3134507; DD 157989).
Bei dieser Art der Aktivierung kommt es bei ungünstiger Prozeßführung bereits im Prozeß selbst zu einer Untergrund-Metallabscheidung in nichtlaserbestrahlten Gebieten der Substratoberfläche. Weiterhin ist es bei dieser Art der Aktivierung nicht möglich, in nachfolgenden Verfahrensschritten die örtlich selektiven Metallstrukturen durch chemisch-reduktive Metallabscheidungsverfahren zu verstärken, da die gesamte Substratoberfläche mit Aktivierungskeimen besetzt ist.
Eine andere Art der Aktivierung besteht darin, dies örtlich selektiv zu tun. Ein mögliches Verfahren ist hier das Fotoeinbrennverfahren (DD 153950), bei dem katalytisch wirkende Keime durch Laserstrahlung aus einer Fotoemulsion freigesetzt und anschließend in die Substratoberfläche eingebrannt werden. Anschließend erfolgt eine chemisch-reduktive Metallabscheidung.
Die Durchführung des Verfahrens stellt hohe Ansprüche an die Fotoemulsion (Keimgröße, Viskosität, Temperaturkonstanz) sowie verlangt Dunkelkammer und Edelmetallkeime für die Fotoemulsion, die auf der gesamten oder in größeren Bereichen der Substratoberfläche aufgetragen wird.
Eine weitere Art der Aktivierung der Substratoberfläche ist die Sensibilisierung von auf der gesamten Substratoberfläche sitzenden Metallionen durch Laserbestrahlung (DD 200968). In einem nachfolgenden Verfahrensschritt wird auf den aktivierten Bereichen eine chemisch-reduktive Metallabscheidung vorgenommen.
Hier besteht die Gefahr, daß chemischsorbierte Metallionen, die nicht bestrahlt wurden, bei der chemisch-reduktiven Metallabscheidung durch das Reduktionsmittel reduziert werden und es hier zu unerwünschten Metallabscheidung kommt.

Eine Art der Aktivierung nutzt die Tatsache aus, daß sich im Substratmaterial selbst Stoffe befinden, in denen durch Laserbestrahlung Störstellen zur Aktivierung erzeugt werden können (DD 226019). Gleichzeitig erfolgt die chemisch-reduktive Metallabscheidung aus einem Bad.
Viele in der Elektronikindustrie gebräuchlichen Substratmaterialien enthalten diese Stoffe aber nicht.

Ziel der Erfindung

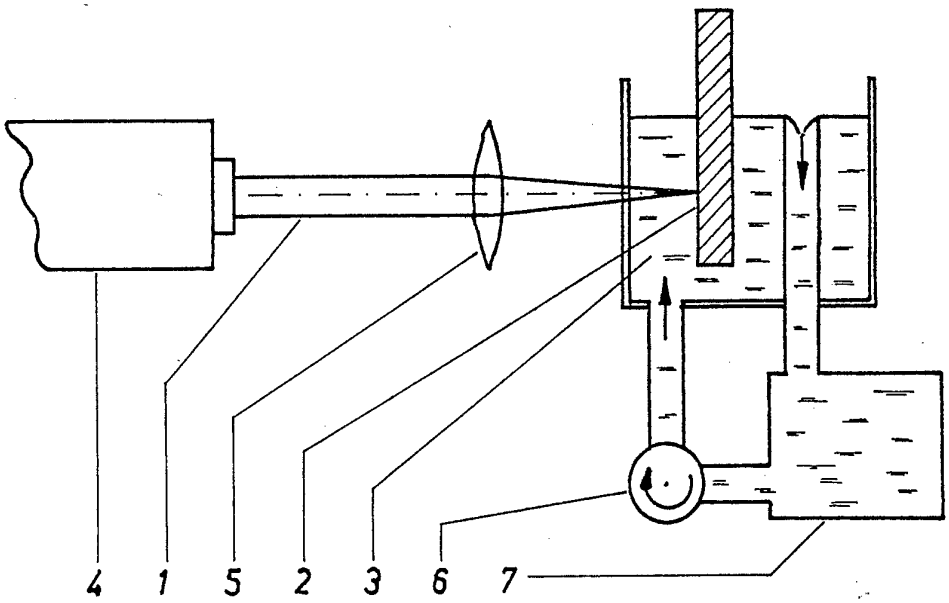
Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren anzugeben, mit dem es möglich ist, strahlgeschützt, insbesondere lasergestützt, örtlich selekti chemisch-reduktive Metallabscheidungen auf Substraten, insbesondere Keramiksubstraten, welche elektrisch nichtleitend sind, welche für die chemisch-reduktive Metallabscheidung vor dem Einbringen in das Bad nicht aktiviert wurden und deren Material durch Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, selbst nicht aktivierbar ist, in einem Verfahrensschritt in allen für die Strahlung zugänglichen Bereichen der Substratoberfläche vorzunehmen. Die Wellenlänge der Strahlung wird so gewählt, daß eine möglichst hohe Transmission im chemisch-reduktiven Bad erreicht wird.
Da das Verfahren ohne Aktivierung arbeitet, kommt es beim beschriebenen Verfahren selbst und bei nachfolgenden Verfahrensschritten, die eine chemisch-reduktive Metallabscheidung zur Verstärkung von Strukturen beinhalten, zu keiner unerwünschten Metallabscheidung in nichtlaserbestrahlten Gebieten der Substratoberfläche.
Vorzugsweise läßt sich das Verfahren in der Elektronikindustrie einsetzen, um elektrisch leistende Strukturen auf elektrisch nichtleistenden Substratoberflächen zu erzeugen. Die Metallabscheidungsrate in chemisch-reduktiven Bädern mit Strahlungsstützung, insbesondere Laserstützung, auf nichtaktivierter Substratoberfläche erhöht sich gegenüber der konventionellen chemisch-reduktive Metallabscheidung auf aktivierte Substratoberflächen ohne Laserstrahlung um den Faktor $10–10^3$.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, strahlgeschützt, insbesondere lasergestützt, örtlich selektiv chemisch-reduktive Metallabscheidungen auf Substraten, insbesondere Keramiksubstraten, welche elektrisch nichtleitend sind, welche für die chemisch-reduktive Metallabscheidung vor der Einbringug in das Bad nicht aktiviert wurden und deren Material durch Strahlung, insbesondere Laserstrahlung, selbst nicht aktivierbar ist, in einem Verfahrensschritt in allen für die Strahlung zugänglichen Bereichen der Substratoberfläche vorzunehmen. Die Wellenlänge der Strahlung wird so gewählt, daß eine möglichst hohe Transmission im chemisch-reduktiven Bad erreicht wird.
Da das Verfahren ohne Aktivierung arbeitet, kommt es beim beschriebenen Verfahren selbst und bei nachfolgenden chemisch-reduktiven Metallabscheidungen zu keiner unerwünschten Metallabscheidung in nichtbestrahlten Gebieten der Substratoberfläche. Auch kann es zu keiner Verschleppung von Aktivierungskeimen in die chemisch-reduktiven Bäder kommen. Weiterhin braucht keine Substratoberfläche gewählt zu werden, die Stoffe enthält, in denen durch Bestrahlung Störstellen zur Aktivierung erzeugt werden müssen.
Verfahren, welche derartige Anforderungen in ihrer Gesamtheit erfüllen, sind nicht bekannt.
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Strahlung, insbesondere Laserstrahlung mit einer Leistungsdichte von ca. 1–200 kW/cm^2, auf eine Substratoberfläche, insbesondere Keramikoberfläche, die sich in einem chemisch-reduktiven Bad befindet, gelenkt wird und im oberflächennahen Bereich zur Zersetzung von Metallkomplexen führt, wobei Metallatome entstehen, die teilweise von der Substratoberfläche ad- oder chemisorbiert werden. Die Zersetzung des Metallkomplexes kann dabei thermo- oder/und fotolytisch sein. Die anhaftenden Metallatome bewirken nachfolgend den autokatalytischen Aufbau einer Metallschicht. Die Strahlung liefert hierfür die notwendigen Reaktionsenergie und unterstützt durch enstehende laminar oder turbulent Konvektion den Reaktantenaustausch. Der konvektive Abtransport von entstehenden Gasblasen kann durch zusätzliche Badbewegung, Ultraschall-Impulsbestrahlung oder/und Badzusätze, z. B. Tenside unterstützt werden. Weiterhin kann die Strahlung bei Wahl einer hinreichend hohen Leistungsdichte zur thermischen Nachbehandlung der entstandenen Metallschicht genutzt werden.
Die strahlgeschützte, insbesondere lasergestützte, Metallabscheidungsrate in chemisch-reduktiven Bädern erhöht sich unter diesen Bedingungen gegenüber der konventionellen Metallabscheidung aus chemisch-reduktiven Bädern auf aktivierten Substratoberflächen um den Faktor $10–10^3$.
Nachfolgende Verfahrensschritte können konventionelle Metallabscheidungsverfahren aus chemisch-reduktiven Bädern enthalten.
Zur Verbesserung der Schichteigenschaften der Metallabscheidung können Temperprozesse durchgeführt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert.
Figur 1
Die notwendige Strahlung 1 mit einer Leistung vn 1 W liefert ein Argon-Ionen-Laser 4, der im Viellinienbetrieb arbeitet. Diese Strahlung 1 wird durch eine Optik 5 fokussiert (20 μm) auf die Substratoberfläche 2 einer gereinigten 99,5 %-Al_2O_3-Keramik, die sich in einem chemisch-reduktiven Silberbad (auf Raumtemperatur) 3 befindet, gelenkt, wobei die Strahlung das Bad praktisch ungeschwächt durchdringt. Die Badlösung wird durch eine Pumpe 6 über einen Vorratsbehälter 7 bewegt. Durch eine Relativbewegung von Laserstahl zur Substratoberfläche können Strukturen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von ca. 1 mm/s geschrieben werden, wobei die Dicke der Metallschichten ca. 0,5 μm beträgt.
Eine weitere Anwendung ist die Abscheidung einer Ni_xP_y-Schicht auf einer gereinigten Schaltkreiskeramik DIP SAM 24 aus einem chemisch-reduktiven Nickelbad, das sich auf Raumtemperatur befindet, wobei wieder ein Argon-Ionen-Laser-im Viellinienbetrieb mit ca. 1 W Ausgangsleistung zur Anwendung kommt. Seine Strahlung wird auf 50 μm fokussiert und auf die Keramikoberfläche gelenkt, wobei mit Vorschubgeschwindigkeiten von ca. 1 mm/s Schichtdicken von ca. 0,3 μm erreicht werden.
In beiden Anwendungen ist es möglich, anschließend eine Verstärkung der Metallstrukturen in einem chemisch-reduktiven Bad vorzunehmen und die Schichteigenschaften durch Tempern zu verbessern.



Figur 1

30.JUN.1986*3513...2