

Zur Entwicklung von mikrostrukturierbaren Bekeimungsschichten zur außenstromlosen Kupferabscheidung auf Glas und Keramik

Martin Mennig¹, M. Pietsch², Markus Sauer¹, Helmut Schmidt¹

¹ Institut für Neue Materialien gem. GmbH; Saarbrücken, Deutschland

² Keim Additec Surface GmbH; Kirchberg

Einleitung

Bei den bisher üblichen Verfahren zur stromlosen Strukturierung von Leiterbahnenplatten [1,2] durch Kupferabscheidung, Resistmasken und anschließende Ätzung der unbeschichteten Bereiche fallen große Mengen kupferhaltiger Abwässer an, die aufwendig entsorgt werden müssen. Alternative, für Kunststoffsubstrate entwickelte Siebdrucktechniken auf Basis palladiumkolloidhaltiger, organischer Beschichtungen, die auf die Verwendung von Fotoresistmasken verzichten [3,4], leiden an mangelnder Auflösung für sehr feine Strukturen (Auflösung >100 µm) oder sie sind aufgrund mangelnder Haftung nicht geeignet für Glas- und Keramiksubstrate.

Ein neuer Ansatz zur Herstellung außenstromlos abgeschiedener Kupferschichten bzw -strukturen für Leiterplatten besteht in der Verwendung sol-gel-basierter palladiumkolloidhaltiger Beschichtungen [5,6,7], welche über Tampondruck strukturiert werden können und als katalytisch wirksame Beschichtung die außenstromlose Abscheidung von Kupferleiterbahnen aus handelsüblichen Kupferabscheidebädern auf Glas- und Keramiksubstraten ermöglichen sollen.

Als Ansatz dient hierbei die Komplexierung von Pd-Salzen mittels vernetzbarer Amine und Aminosilane, welche entweder direkt Si-O-Me-Bindungen zu Keramiksubstraten oder durch vernetzbare Methacrylatgruppen gute Haftung zu silanisier-ten Glassubstraten herstellen können [8].

Experimentelles

Das Beschichtungsmaterial wird durch die Auflösung von Palladiumacetat in einem 1:1 Gemisch aus methacrylat-funktionalisierten N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan (DIAMO) und methacrylatmodifiziertem Diethylentriamin (DETA) sowie überschüssigem Diethylentriamin (0-3,3 mmol/g verdichtetes Beschichtungsmaterial) und einem Fotostarter ([®]Irgacure 651, Aldrich) in Isopropanol/1-Butanol hergestellt. Die Methacrylat-Modifizierung der beiden Aminkomponenten erfolgt durch Reaktion mit Methacrylsäureglycidylester (MGE) jeweils im molaren Ver-

hältnis 1:2. Nach der Mischung wird das erhaltene Sol filtriert und entweder zur Untersuchung flächiger Beschichtung durch Tauchbeschichtung oder mittels einer Rollentampondruckmaschine (Fa. Tampoflex) auf Kalknatronglas- oder auf Al_2O_3 -Substrate (Typ Rubalit 710, Fa. CeramTec) aufgedruckt. Für ausreichende Haftung auf Glassubstraten erfolgte eine zweistündige Behandlung in einem Gemisch aus Decalin / CHCl_3 / CCl_4 / Methacryloxypropyltrichlorsilan, (Volumenverhältnis 60 : 20 : 20 : 1,5). Die beschichteten Substrate wurden mittels UV-Strahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm, Fa. Beltron) vorgetrocknet und anschließend unter N_2 -Atmosphäre bei 230°C für 1 h nachgehärtet. Für die außenstromlose Kupferabscheidung wurde ein handelsübliches Kupferabscheidebad (Cuprosol 328, Fa. Shipley) verwendet.

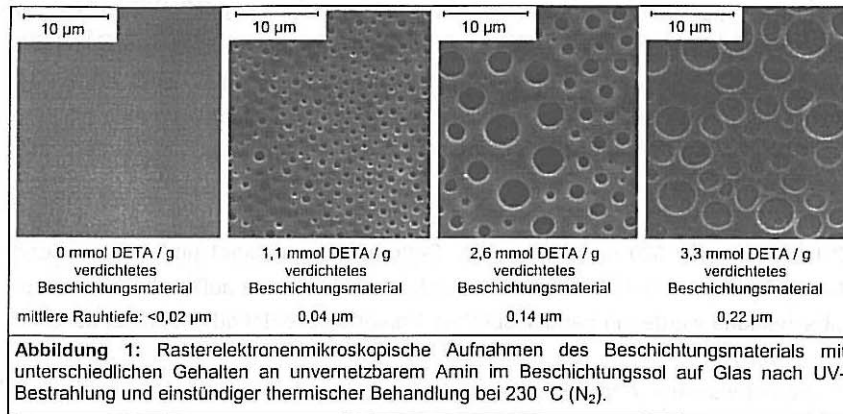
Die Charakterisierung der Bekeimungsschicht erfolgte durch Rasterelektronen- und Lichtmikroskopie und durch Ermittlung der Oberflächenrauheit (Oberflächenprofilometer). Zur Beurteilung der Haftung der Bekeimungsschichten wurden Gitterschnitt-Tape-Tests nach DIN 53151 durchgeführt.

Die Kupferbeschichtungen wurden lichtmikroskopisch sowie anhand der Leitfähigkeiten und Beständigkeiten im alkalischen Cu-Abscheidebad untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

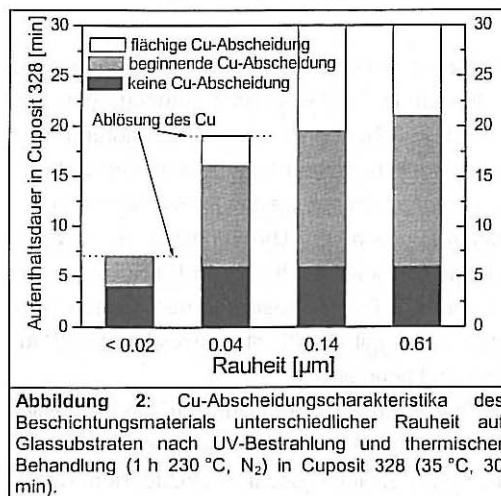
Die Herstellung von Pd-haltigen Solen basiert auf einem Verfahren zur Einarbeitung und Stabilisierung von Edelmetallkolloiden in Sol-Gel-Beschichtungen, das auf Komplexbildung der Pd^{2+} -Ionen basiert [5,6,7]. Durch die Komplexbildung von Palladiumacetat mit DETA und DIAMO in alkoholischen Lösungen ließen sich reduktionsstabile Lösungen herstellen, die noch kein reduziertes Pd-Metall enthalten. Eine thermische Nachbehandlung der $40 \mu\text{m}$ starken, UV-vernetzten Pd-haltigen Beschichtung bei 230°C führt zur Bildung von katalytisch aktiven Pd-Kolloiden mit Partikelgrößen von $7 \pm 2 \text{ nm}$ (Debye-Scherrer). Die Haftfestigkeit der Bekeimungsschicht auf silanisierten Glassubstraten wurde mit Gt2-3B als ausreichend und auf Al_2O_3 -Substraten mit Gt1B als hervorragend beurteilt.

Die Rauheit von Bekeimungsschichten hat einen starken Einfluss auf die Haftfestigkeit stromlos abgeschiedener Kupferschichten und Leiterbahnen auf den Substratmaterialien. Um eine definierte Rauheit der Bekeimungsschicht einzustellen, wurde ein Additiv gesucht, das bei thermischen Verdichtung der Bekeimungsschicht kurz vor dem Vernetzen der Schicht ausgast, so dass eine offenporige Oberfläche entsteht, in der sich das abgeschiedene Kupfer verankern kann. Es stellte sich heraus, dass das hochsiedende und nicht vernetzende DETA diesen Zweck erfüllt [8]. Daher wurde die Rauheit durch die Zugabe hochsiedenden unvernetzbarer Diethylentriamins variiert. Abbildung 1 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenstruktur von der Menge an nichtvernetztem DETA.



Die Rauheit wird durch das Verdampfen und Austreten der überschüssigen Komponente und die dadurch bedingte Blasenbildung bewirkt.

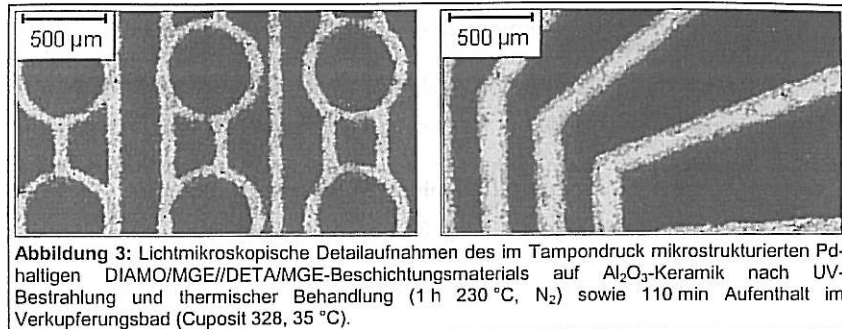
Abbildung 2 zeigt die Auswirkung der Rauheit unstrukturierter Bekeimungsschichten auf die Cu-Abscheidung aus Cuposit-Lösung bei 30 minütigem Aufenthalt in der Abscheidelösung. Flächige Kupferabscheidung ist erst ab einer Rauheit von



0,14 µm festzustellen, bei geringerer Rauheit löst sich die abgeschiedene Schicht nach 20 Minuten vom Substrat ab.

Mit dem Abscheidebad Cuposit wurden nach langsamerer Abscheidung zu Beginn lineare Abscheideraten von $0,048 \pm 0,001 \mu\text{m}/\text{min}$ erzielt, sodass nach 165 min eine homogene dichte Cu-Schicht mit einer Schichtdicke von $6,6 \mu\text{m}$ und einem Schichtwiderstand von $9 \text{ m}\Omega/\text{sq}$ auf der Bekeimungsschicht erzielt wurde. Für

die Bewertung der Strukturierbarkeit der Bekeimungsschichten wurden Testmuster per Tampondruck auf silanisierte Kalknatron-Glassubstrate aufgedruckt, UV-vernetzt und bei 230°C unter N₂ nachgehärtet. Abb. 3 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme der gedruckten Strukturen nach einer 110-minütigen Behandlung im Cu-Abscheidebad. Feine Leiterbahnstrukturen von 80 µm werden selektiv mit Kupfer beschichtet, wo bei es zu einer nur geringen Erweiterung der Linienbreiten der Be-



keimungsschichtlinien in den Bereich zwischen den Leiterbahnen kommt und eine gute Kantenschärfe der Linien gewährleistet ist.

Zusammenfassung und Ausblick

Auf Basis eines Aminosilan/Methacrylat/Amin-Systemes wurde eine mittels Tampondruck strukturierbare Beschichtung entwickelt, die durch die thermische Bildung von Palladiumkolloiden die stromlose strukturierte Cu-Abscheidung auf Glas- und Keramiksubstraten für Leiterbahnen unter Verzicht auf Resistmasken bei ausreichender Haftfestigkeit ermöglicht. Es wurden Schichtleitfähigkeiten von 9 mOhm/sq und eine Auflösung von 100 µm erreicht.

Die für die Herstellung der Bekeimungsschichten verwendeten UV-vernetzbaren Methacrylat-Komponenten bieten ein interessantes Potenzial, dieses Material künftig für die fotolithografische Strukturierung von Leiterplatten weiterzuentwickeln, ohne dabei große Mengen an schwermetallhaltigen Abfällen zu erzeugen, die bei der herkömmlichen Fotostrukturierung von Resistschichten und der nachfolgenden Auflösung der Restkupfermengen entstehen.

Literatur

- [1] R. R. Thomas, J. M. Park, J. Electrochem. Soc. 136 (6), (1989) 1661-1666
- [2] R. L. Jackson, J. Electrochem. Soc. 137 (1), (1990) 95-101
- [3] G. Reichert, F. Kobelka, G.-D. Wolf, U. von Gizycki, Offenlegungsschrift DE 4111817 A1, Anmeldetag: 11.4.91
- [4] G. Reichert, Offenlegungsschrift DE 4202705 A1, Anmeldetag: 31.1.92
- [5] U. Schubert, S. Amber-Schwab, B. Breitscheidel, H. Schmidt, US-Patent 67/482.860 (1990)
- [6] B. Breitscheidel, J. Zieder, U. Schubert; Chem. Mater. 3, (1991), 559
- [7] T. Burkhart, M. Mennig, H. Schmidt, A. Licciulli, MRS Spring Meeting, San Francisco (1994) 779-784
- [8] M. Pietsch, Entwicklung und Charakterisierung eines Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials mit Eignung zur Strukturierung im Tampondruck sowie zur nachfolgenden stromlosen Kupferabscheidung; Dissertation, Saarbrücken 1999