

Entwicklung und Charakterisierung eines Pd-haltigen
Sol-Gel-Beschichtungsmaterials mit Eignung zur
Strukturierung im Tampondruck sowie zur
nachfolgenden stromlosen Kupferabscheidung

Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
der Naturwissenschaftlich - Technischen Fakultät III –
Chemie, Pharmazie und Werkstoffwissenschaften
der Universität des Saarlandes

von
Dipl.-Chem. Matthias Pietsch

Saarbrücken
2001

Tag des Kolloquiums: 10.08.2001

Der Dekan: Prof. Dr. R. Hempelmann

Die Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schmidt
Prof. Dr. M.A. Aegerter

Bei Herrn Prof. H. Schmidt bedanke ich mich für die Überlassung des interessanten Themas, die weitgehende Freiheit bei der Ausgestaltung des Aufgabengebietes und die kritische Durchsicht dieser Arbeit.

Herrn Dr. M. Mennig danke ich für die Betreuung der Arbeit sowie die ständige Diskussionsbereitschaft.

Für die gute Zusammenarbeit bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen bedanke ich mich bei Herrn Dr. Krajewski sowie Frau Haettich.

Bedanken möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des INM für die gute und kollegiale Zusammenarbeit.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Entwicklung und Charakterisierung eines Pd-haltigen, anorganisch-organischen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials für oxidische Substrate wie Glas und Keramik beschrieben, welches nach einer UV-Bestrahlung sowie einer thermischen Behandlung hinsichtlich einer Cu-Abscheidung in einem (außen-)stromlosen Verkupferungsbad katalytisch wirksam ist, wobei elektrische Schichtwiderstände des abgeschiedenen Cu von bis zu $9 \cdot 10^3 \text{ m}^2$ erzielt werden konnten. Im Falle einer Strukturierung im Tampondruckverfahren gelingt ein vollständig additiver Aufbau von Leiterbahnen selektiv auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial, wobei Strukturbreiten und -abstände bis herab zu jeweils $100 \text{ }\mu\text{m}$ erzielt wurden.

Das Beschichtungssol besteht im wesentlichen aus einem methacrylatmodifizierten Aminosilan sowie methacrylatmodifiziertem Diethylentriamin in alkoholischer Lösung, wobei die organische Copolymerisation beider Komponenten durch einen Photostarter während der UV-Bestrahlung initiiert wird. Das Palladium liegt im Beschichtungssol ionisch vor und wird während der thermischen Behandlung zu katalytisch wirksamem kolloidalem Palladium reduziert. Darüber hinaus enthält die Beschichtungslösung unnetzbares Diethylentriamin, welches das vorliegende ionische Pd^{2+} unter Komplexbildung stabilisiert. Es hat sich dabei gezeigt, daß der arithmetische Mittenrauhwert R_a des verdichteten Beschichtungsmaterials mit zunehmendem Gehalt an Diethylentriamin im Beschichtungssol ansteigt und sich zwischen einem Wert von $<0,02 \text{ }\mu\text{m}$ und $0,61 \text{ }\mu\text{m}$ einstellen läßt, was hinsichtlich der Haftung des stromlos abgeschiedenen Kupfers von großer Bedeutung ist.

Abstract

In the present work the development and characterization of a Pd-containing inorganic-organic sol-gel coating material for oxidic substrates like glass and ceramic is described. This material shows catalytic effectiveness for the electroless deposition of copper after UV- and thermal treatment. By this way electric sheet resistances of the deposited copper down to $9 \cdot 10^{-2} \text{ m}\Omega$ were achieved. In case of a structuring by pad-printing, a fully additive building of printed circuit lines on the structured sol-gel material is possible, while linewidths and -spaces down to $100 \mu\text{m}$ were reached.

The coating sol consists of a methacrylate modified aminosilane and methacrylate modified diethylenetriamine in alcoholic solution, in which an organic copolymerization of both components is initiated by a uv-curing agent during irradiation. Besides this, the coating solution contains soluted ionic Pd^{2+} which is reduced to catalytic active Pd^0 by the thermal treatment and is also containing unpolymerizable diethylenetriamine for the stabilization of the ionic Pd^{2+} . It has been found that the roughness of the densified coatings increases significantly with an increasing content of diethylenetriamine in the coating solution. By this way it is possible to adjust the arithmetical average height of the coatings between $< 0,02 \mu\text{m}$ and $0,61 \mu\text{m}$, what is very important for a good adhesion of the electroless deposited copper.

Auflistung verwendeter Abkürzungen:

Abkürzung	Erläuterung
AIBN	Azo-bisiso-butyronitril
BisGLY	Bis-(3-glycidoxypropyl)-tetramethyldisiloxan
BuOH	1-Butanol
DETA	Diethylentriamin
DGEBA	Diglycidylether Bisphenol A
DIAMO	N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan
EDTA ⁴⁻	Ethylendiamintetraacetat-Anion
EDTAH	Ethylendiamintetraessigsäure
EtOH	Ethanol
FG	Formiergas (92 Vol.% N ₂ / 8 Vol.% H ₂)
GPTS	(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan
LM	Lösungsmittel
MeOH	Methanol
MGE	Methacrylsäureglycidylester
MPTCIS	3-Methacryloxypropyltrichlorsilan
MPTS	3-Methacryloxypropyltrimethoxysilan
i-PropOH	Isopropanol
R _a	Arithmetischer Mittenrauhwert [m]
R _{Schicht}	Elektrischer Schichtwiderstand [?]]
RT	Raumtemperatur
TEOS	Tetraethoxysilan
TRIAMO	Trimethoxysilylpropyl-diethylentriamin

0 Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Stand der Wissenschaft und Technik.....	4
2.1	Der Sol - Gel - Prozeß	4
2.1.1	Prinzip	4
2.1.2	Anorganisch-organische Kompositmaterialien	6
2.1.3	Anwendungen von Sol-Gel-Materialien	7
2.2	Die stromlose Kupferabscheidung	8
2.2.1	Allgemeines	8
2.2.2	Mechanismus	9
2.2.2.1	Betrachtung der Halbzellenreaktion 1 (Oxidation des Formaldehyd)	10
2.2.2.2	Betrachtung der Halbzellenreaktion 2 (Reduktion des Cu^{2+})	11
2.2.2.3	Zusammenfassung des Mechanismus der stromlosen Cu-Abscheidung	12
2.2.3	Die stromlose Verkupferung nichtleitender Substratoberflächen als technologischer Prozeß.....	13
2.2.3.1	Substratreinigung / Beizen	14
2.2.3.2	Konditionieren	14
2.2.3.3	Adsorption des Katalysators	15
2.2.3.4	Beschleunigen	16
2.2.3.5	Verkupfern	16
2.2.4	Charakteristika stromlos abgeschiedener Cu-Schichten	16
2.2.5	Der elektrische Schichtwiderstand	17
2.3	Das Prinzip des Tampondruckes	19
2.4	Verfahren zur Herstellung flächiger (unstrukturierter) Beschichtungen aus Cu auf dielektrischen Substraten.....	21
2.4.1	Allgemeines	21
2.4.2	Auflaminieren.....	21
2.4.3	Cu-Beschichtungen durch stromlose Cu-Abscheidung	22
2.4.3.1	Allgemeines	22
2.4.3.2	Adsorption von Palladium an die Oberfläche von funktionalisierten organischen sowie anorganisch-organischen Beschichtungsmaterialien	24
2.4.3.3	Einbau von Palladiumkolloiden und Pd^{2+} -Ionen in organische, anorganische sowie anorganisch-organische Beschichtungsmaterialien.....	26
2.4.4	Direct-Plating	29
2.4.5	Aufbringung von Cu aus der Gasphase.....	29
2.5	Verfahren zur Herstellung strukturierter Leiterbahnen	30
2.5.1	Allgemeines	30
2.5.2	Subtraktivtechnik	30
2.5.3	Semiadditivtechnik.....	33

2.5.4	Volladditivtechnik.....	34
2.5.4.1	Verfahren unter Verwendung von Resistmasken	34
2.5.4.2	Verfahren zum direkten Drucken von Leiterbahnen ohne Verwendung von Resistmasken	36
2.5.4.3	Verfahren zur direkten Photostrukturierung von Leiterbahnen ohne Verwendung von Resistmasken	38
2.5.5	Weitere Verfahren	40
2.6	Zusammenfassung und Wertung des Standes der Wissenschaft und Technik	42
3	Zielsetzung und allgemeine Vorgehensweise.....	45
4	Experimentelle Methoden.....	47
4.1	Synthese und Verarbeitung der untersuchten Beschichtungsmaterialien	49
4.1.1	Verwendete Chemikalien zur Synthese der untersuchten Beschichtungsmaterialien	49
4.1.2	Substratreinigung	51
4.1.3	Synthese unterschiedlicher Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien zur Untersuchung der selektiven stromlosen Cu-Abscheidung im Rahmen der Screening-Phase.....	51
4.1.3.1	Herstellung von GPTS/TEOS-Vorhydrolysat	51
4.1.3.2	Herstellung der GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtungen zur Adsorption von Pd-Kolloiden und Pd ²⁺ -Ionen	51
4.1.3.3	Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/DGEBA-Beschichtungen aus Pd-kolloidhaltiger Beschichtungslösung.....	53
4.1.3.4	Herstellung der Pd-haltigen SiO ₂ -Beschichtungen aus Pd ²⁺ -ionenhaltiger Beschichtungslösung.....	53
4.1.3.5	Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen aus Pd ²⁺ -ionenhaltiger Beschichtungslösung.....	53
4.1.3.6	Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungen aus Pd ²⁺ -ionenhaltiger Beschichtungslösung.....	54
4.1.4	Herstellung des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials aus Pd ²⁺ -ionenhaltiger Beschichtungslösung	55
4.1.5	Tampondruckversuche	55
4.1.5.1	Synthese des Drucksols DS 2.....	55
4.1.5.2	Tampondruckmaschine	56
4.1.6	Photolithographische Strukturierungsversuche	57
4.1.6.1	Herstellung MPTS-silanisierter Glassubstrate.....	57
4.1.6.2	Herstellung der Pd-haltigen Beschichtungslösungen zur photolithographischen Strukturierung.....	57
4.1.6.3	Durchführung der photolithographischen Strukturierungsversuche.....	58
4.1.7	Vorgehensweise der Untersuchungen zur stromlosen Cu-Abscheidung	58
4.2	Charakterisierungsverfahren	61
4.2.1	Gaschromatographie	61
4.2.2	FTIR-Spektroskopie.....	61
4.2.3	UV/VIS-Spektroskopie	62
4.2.4	NMR-Spektroskopie.....	62
4.2.5	Rheologische Untersuchungen	63

4.2.6	Differentielle Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG).....	63
4.2.7	Lichtmikroskopie.....	63
4.2.8	Elektronenmikroskopie (HREM/HTEM)	64
4.2.9	Röntgendiffraktometrie.....	64
4.2.10	Profilometrie.....	66
4.2.11	Gitterschnittprüfung	66
4.2.12	Bestimmung des elektrischen Schichtwiderstandes und des spezifischen Widerstandes stromlos abgeschiedener Cu-Schichten	67
5	Ergebnisse und Diskussion	69
5.1	Vorversuche zu verschiedenen Verfahren der Herstellung unterschiedlicher Pd- haltiger Beschichtungsmaterialien zur stromlosen Cu-Abscheidung (Screening- Phase).....	69
5.1.1	Auswahl und Beschreibung der im Rahmen der Screening-Phase untersuchten Beschichtungssysteme	70
5.1.2	Ergebnisse der im Rahmen der Screening-Phase durchgeführten Untersuchungen an unterschiedlichen Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien.....	76
5.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Screening-Phase	82
5.2	Das Pd-haltige anorganisch-organische Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE//Pd-Acetat	86
5.2.1	Eigenschaften des Beschichtungssoles sowie des unstrukturierten Beschichtungsmaterials	90
5.2.1.1	Eigenschaften des Beschichtungssols	90
5.2.1.1.1	Reaktion von DIAMO mit MGE sowie von DETA mit MGE	90
5.2.1.1.2	Komplexierung der Pd ²⁺ -Ionen im Beschichtungssol.....	102
5.2.1.1.3	Hydrolyse-/Kondensationsverhalten der methacrylatfunktionalisierten DIAMO- Komponente im Beschichtungssol.....	104
5.2.1.1.4	Viskositäts-/Zeitverlauf des Beschichtungssols	110
5.2.1.2	Eigenschaften der Beschichtung	112
5.2.1.2.1	Organische Vernetzung der Methacrylatgruppen durch UV -Bestrahlung.....	112
5.2.1.2.2	Thermisches Verhalten des Beschichtungsmaterials in Luft- sowie N ₂ - Atmosphäre	116
5.2.1.2.3	Verhalten des Beschichtungsmaterials während der thermischen Verdichtung...	119
5.2.1.2.4	Pd-Kolloidbildung im Beschichtungsmaterial während der thermischen Behandlung	123
5.2.1.2.5	Anorganische (silicatische) Vernetzung des Beschichtungsmaterials nach thermischer Behandlung.....	128
5.2.1.2.6	Haftung des Beschichtungsmaterials auf Glas- und Keramiksubstraten	130
5.2.1.2.7	Basenstabilität des Beschichtungsmaterials.....	131
5.2.1.2.8	Stromlose Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial	133
5.2.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen am Pd-haltigen anorganisch-organischen Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE	138
5.2.2	Strukturierung des Beschichtungsmaterials	142
5.2.2.1	Tampondruckversuche	142

5.2.2.1.1	Zusammensetzung des Drucksols.....	142
5.2.2.1.2	Ergebnisse der Druckversuche	143
5.2.2.1.3	Zusammenfassung der Ergebnisse der Tampondruckversuche.....	148
5.2.2.2	Ergebnisse der UV-Strukturierungsversuche	149
6	Zusammenfassung	154
7	Anhang.....	157
7.1	HREM/HTEM-Aufnahmen von Beschichtungssystemen aus Untersuchungen während der Screening-Phase	157
7.2	UV/VIS-Spektren von Systemen aus Untersuchungen während der Screening-Phase	159
7.3	Gaschromatogramme	161
8	Literatur	164

1 Einleitung

Die Entwicklung neuer Verfahren und Materialien zur Herstellung strukturierter Leiterbahnen für Anwendungen in der Mikroelektronik ist, insbesondere vor dem Hintergrund möglichst niedriger Herstellungskosten sowie hoher Umweltverträglichkeit, von großer industrieller Bedeutung.

Die industriell am häufigsten verwendeten Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten beruhen auf der Subtraktivtechnik. Dabei geht man im einfachsten Fall von einem Cu-laminierten Trägermaterial (z.B. glasfaserverstärktes Epoxid-Glashartgewebe oder Polyimid) aus und führt eine Strukturierung entweder photolithographisch oder in einem konventionellen Druckverfahren wie dem Siebdruck durch. Im Falle einer photolithographischen Strukturierung wird die Cu-Oberfläche zunächst mit einem Photolack versehen, welcher anschließend durch eine Maske hindurch selektiv bestrahlt wird. Im Anschluß daran kann der Photolack mit einem Lösungsmittel entweder an den belichteten oder aber an den unbelichteten Stellen (abhängig vom jeweiligen Verfahren) gelöst werden. Danach bleibt ein strukturierter, schützender Lacküberzug auf denjenigen Stellen der Cu-Oberfläche zurück, an denen die gewünschten Strukturen entstehen sollen. Im Falle einer Strukturierung im Siebdruck kann ein solcher strukturierter, schützender Lacküberzug direkt auf die Cu-Oberfläche gedruckt werden. In einem Ätzbad wird dann das freiliegende Cu entfernt, so daß schließlich die gewünschten Strukturen aus Cu zurückbleiben. Nach der Ablösung des schützenden (Photo-)Lackes auf den Cu-Strukturen kann die Leiterplatte weiterverarbeitet werden.

Ein wesentlicher Nachteil solcher Verfahren liegt in der Verwendung großer Mengen aggressiver Ätzlösungen (FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$) sowie dem damit verbundenen Anfall umweltgefährdender Cu-haltiger Abwässer, welche wiederum teure Aufbereitungsanlagen erfordern. Darüber hinaus erfolgt während des Ätzprozesses eine erwünschte Erosion an den Seitenflächen der Leiterbahnen aus Cu. Diese Unterätzung gewünschter Leiterbahnen erfolgt von beiden Seiten her, so daß die Leiterbahnen bei diesem Verfahren während des Ätzvorganges immer schmaler werden. Bei einem isotropen Ätzverhalten muß die durch den schützenden Lacküberzug gegebene Leiterbahnbreite zu Beginn des Ätzvorganges in der Größenordnung der doppelten Cu-Schichtdicke liegen, um nach dem Ätzvorgang noch eine Leiterbahn zu hinterlassen. Somit besteht bei diesem Verfahren ein Zusammenhang zwischen der Cu-Schichtdicke und der minimalen Breite der Leiterbahnzüge.

Die zuvor genannten Nachteile lassen sich bei Verwendung eines vollständig additiven Leiterbahnaufbaus vermeiden. Aus der Kunststoffverarbeitung ist ein additiver Prozeß zur unstrukturierten, flächigen Metallisierung von elektrisch nichtleitenden Kunststoffteilen bekannt. Bei diesem Verfahren kann Kupfer aus einem kinetisch gehemmten, stromlosen

(chemischen) Verkupferungsbad auf katalytisch wirksamen Oberflächen abgeschieden werden. Die katalytische Wirksamkeit wird hierbei durch eine flächige Bekeimung (Adsorption) der zu verkupfernden Kunststoffteile mit Pd/Sn-Kolloiden in einem Tauchbad herbeigeführt. Nach einer vollständigen Bedeckung der Pd/Sn-Kolloide erfolgt im Verkupferungsbad eine weitere autokatalytische Cu-Deposition auf dem bereits abgeschiedenen Cu.

Eine Strukturierung von Leiterbahnen aus Cu auf dielektrischen Substratmaterialien kann in einem solchen ausschließlich additiven Verfahren unter Vermeidung oben genannter problematischer Ätzschritte dadurch erreicht werden, daß nach einer flächigen Adsorption katalytisch wirksamer Pd/Sn-Kolloide diejenigen Stellen des Substrates, welche später keine Leiterbahnzüge tragen sollen, durch einen z.B. im Siebdruck oder photolithographisch strukturierbaren Lack abgedeckt werden. Anschließend erfolgt im außenstromlosen Verkupferungsbad lediglich auf den vom Lack unbedeckten, katalytisch wirksamen Bereichen des Substrates eine Metallisierung. Weniger Prozeßschritte benötigen demgegenüber Verfahren, bei denen ein Pd-haltiges Beschichtungsmaterial direkt in einem geeigneten Druckverfahren strukturiert auf das Substrat aufgebracht wird und auf dem, nach einer Trocknung oder Verdichtung der Beschichtung, im Verkupferungsbad außenstromlos Cu abgeschieden werden kann. Dabei stellt insbesondere der Tampondruck ein in den letzten Jahren sehr weit verbreitetes, kostengünstiges und zuverlässiges Strukturierungsverfahren dar. Während für Kunststoffsubstrate bereits Pd-haltige Beschichtungsmaterialien zum vollständig additiven Aufbau von Leiterbahnstrukturen nach einer Strukturierung in herkömmlichen Druckverfahren mit Leiterbahnbreiten und -abständen von 100 µm existieren, sind solche strukturierbaren, hinsichtlich der stromlosen Cu-Abscheidung katalytisch wirksamen Beschichtungsmaterialien speziell für Glas- und Keramiksubstrate nicht bekannt.

Die Sol-Gel-Technologie eröffnet hierbei vielfältige Möglichkeiten der Herstellung von Beschichtungsmaterialien mit besonderen, maßgeschneiderten Eigenschaften wie etwa der Mikrostrukturierbarkeit oder der Haftung auf unterschiedlichsten Substraten. Bei dem Sol-Gel-Prozeß handelt es sich um ein Verfahren, bei dem aus zumeist metallorganischen, molekularen Precursoren mit hydrolysierbaren Gruppen wie Alkoxiden oder Acylverbindungen durch kontrollierte chemische Reaktionen anorganische, nichtmetallische polymere Netzwerke gebildet werden. Im Verlauf der Reaktion wird ausgehend von den molekularen Precursoren über eine kolloidale Lösung (Sol) ein festes Gel gebildet. Setzt man organofunktionelle Precursoren mit nichthydrolysierbaren organischen Resten ein, so gelingt es mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses anorganisch-organische Kompositmaterialien herzustellen, bei denen sich der organofunktionelle Rest im Endprodukt wiederfindet und die Eigenschaften des erhaltenen Materials beeinflusst. Aufgrund der Variationsmöglich-

keiten der Precursoren ist eine nahezu unbegrenzt große Vielzahl an Sol-Gel-Materialien denkbar. Weitere Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens liegen darüber hinaus insbesondere in der exakt einstellbaren Stöchiometrie sowie in der großen erreichbaren Homogenität, wobei neben Formkörpern und Pulvern auch Beschichtungen für unterschiedlichste Substratmaterialien hergestellt werden können. Es ist bekannt, daß mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens unter Verwendung aminogruppenfunktionalisierter Precursoren Edelmetallionen wie z.B. Pd^{2+} in Beschichtungssolen unter Komplexbildung stabilisiert werden können, welche nach der Tauchbeschichtung von Glassubstraten und der Bildung eines Gels während einer zusätzlichen thermischen Behandlung zu kolloidalem Metall im Beschichtungsmaterial führen. Dabei kann bei solchen Materialien eine potentielle katalytische Wirksamkeit hinsichtlich einer Cu-Abscheidung in einem geeigneten stromlosen Verkupferungsbad erwartet werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit liegt in der Entwicklung eines mikrostrukturierbaren Sol-Gel-Beschichtungsmaterials speziell für Glas- und Keramiksubstrate, welches sich für die Herstellung von Leiterbahnstrukturen aus Cu in einem vollständig additiven Verfahren eignet. Im weiteren wird zunächst eine Übersicht über den Stand der Wissenschaft und Technik hinsichtlich der Sol-Gel-Technologie sowie der stromlosen Cu-Abscheidung gegeben. Darauf folgt eine Beschreibung des Kenntnisstandes des Tampondruckverfahrens sowie der Herstellung flächiger (unstrukturierter) und strukturierter Beschichtungen aus Cu auf dielektrischen Substratmaterialien. Nach einer Beschreibung der experimentellen Methoden werden die Ergebnisse der Entwicklung und Charakterisierung eines katalytisch wirksamen und im Tampondruck mikrostrukturierbaren Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials zum vollständig additiven Aufbau von Leiterbahnstrukturen auf Glas- und Keramiksubstraten durch stromlose Cu-Abscheidung diskutiert.

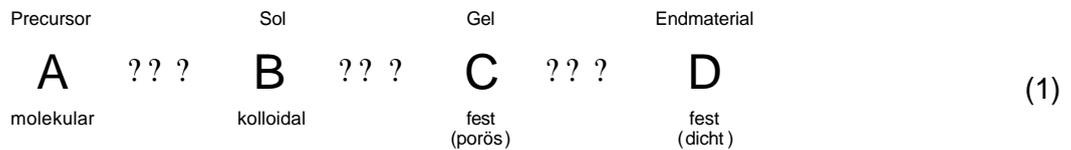
Darüber hinaus wird ein Ausblick hinsichtlich der weiteren Möglichkeiten einer Photostrukturierung dieses Beschichtungssystems mit einem nachfolgenden, ebenfalls additiven Aufbau von Leiterbahnen gegeben, wobei eine weitere Miniaturisierung der erzielbaren Strukturen im Vergleich zum Tampondruck erwartet werden kann.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Der Sol - Gel - Prozeß

2.1.1 Prinzip

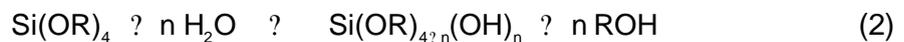
Der Sol-Gel-Prozeß ist ein Verfahren zur Herstellung fester, anorganisch-nichtmetallischer Materialien bzw. anorganisch-organischer Komposite in Form von Monolithen, Beschichtungen, Pulvern oder auch Fasern mit Hilfe kontrollierter chemischer Reaktionen aus Lösungen von molekularen Precursoren [1]. Dieser Prozeß beinhaltet die in Formel (1) schematisch gezeigten einzelnen Stufen.



Ausgehend von molekularen Precursoren (A) entsteht dabei über die Zwischenstufen Sol (B) und Gel (C) das gewünschte Endmaterial (D), wobei in speziellen Fällen auch das Gel (C) das Endmaterial darstellen kann.

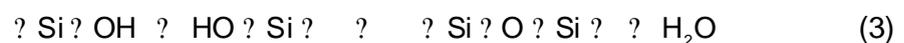
Als Precursoren werden oftmals Alkoxide oder Acylverbindungen verwendet. Diese können in Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen umgesetzt werden, wobei zunächst ein Sol entsteht. Bei weiter voranschreitender Kondensation bildet sich ein Gel aus, welches nach thermischer Verdichtung schließlich zum Endmaterial führt. Die folgenden Reaktionsgleichungen beschreiben die Vorgänge der Hydrolyse und Kondensation am Beispiel von Si-Alkoxiden [2] :

Hydrolyse :



Abhängig von der Menge des zugegebenen Wassers und der Anwesenheit eines Katalysators kann eine vollständige Hydrolyse ($n = 4$) oder nur eine partielle Hydrolyse ($n = 1,2,3$) stattfinden.

Kondensation :



Es ist in diesem Zusammenhang zu berücksichtigen, daß die Reaktionskinetik vom eingesetzten Katalysator (Säure oder Base), dessen Konzentration sowie der zugesetzten Wassermenge abhängt. Andere Parameter wie z.B. induktive Effekte der Liganden, der pH-Wert des Reaktionsmediums, die Temperatur oder Art und Polarität des Lösungsmittels beeinflussen ebenfalls die Reaktionsabläufe von Hydrolyse und Kondensation.

Durch solche Kondensationsreaktionen gelingt es, über Dimere und Oligomere auch polymere Netzwerke herzustellen, deren struktureller Grundbaustein bei Verwendung von Si-Alkoxiden als Precursor der $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder bildet [3,4]. Neben zu Si sind bei geeigneter Prozeßführung auch andere Netzwerkbildner wie B, Al, Ti, Zr, P usw. einsetzbar, wobei sich dadurch die Eigenschaften des Endproduktes variieren lassen.

In Mehrkomponentensystemen kommt der Homogenität während des Sol-Gel-Prozesses eine besondere Bedeutung zu, da durch die chemische Struktur die Eigenschaften des Reaktionsproduktes bestimmt werden. Um eine möglichst hohe Homogenität zu gewährleisten, müssen die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kontrolliert und aufeinander abgestimmt werden. Dieses Ziel kann durch eine geeignete Auswahl der Precursoren, deren chemische Modifizierung und die Prozeßsteuerung erreicht werden. Falls etwa die einzelnen netzwerkbildenden Alkoxid-Precursoren sehr unterschiedliche Hydrolyse- oder Kondensationsreaktionen aufweisen ist darauf zu achten, daß keine Phasentrennung auftritt. So kann der schneller mit Wasser reagierende Precursor vorhydrolysiert werden, indem Wasser innerhalb der Reaktionslösung kontrolliert gebildet wird. Diese vorhydrolysierten Teilchen können dann mit allen Arten von teil- bzw. unhydrolysierten Precursoren reagieren, was zu einer homogenen Immobilisierung der schneller reagierenden Spezies führt [1].

Desweiteren ist es möglich, die Reaktivität eines Alkoxid-Precursors durch chemische Modifikation zu verändern, indem etwa die Kettenlänge n der Alkoxid-Gruppen in $(\text{SiO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$ variiert wird. Eine Vergrößerung von n führt dann zu einer Abnahme der Hydrolysegeschwindigkeit der Si-O-C Bindungen des Precursors. Außerdem kann man versuchen, solche reaktiven Stellen durch Komplexbildung zu blockieren [1].

Die Vorteile des Sol-Gel-Verfahrens liegen insbesondere in der niedrigen Prozeßtemperatur, der exakt einstellbaren Stöchiometrie, den Variationsmöglichkeiten der Precursoren sowie in der großen erreichbaren Homogenität [5].

2.1.2 Anorganisch-organische Kompositmaterialien

Setzt man organofunktionelle Precursoren wie $R'-Si(OR)_3$ mit R' als organischem Rest ein, so gelingt es mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses anorganisch-organische Kompositmaterialien herzustellen. Da die Si-C-Bindung chemisch wenig reaktiv ist [6] bleibt diese während des Prozesses erhalten und der Rest R' findet sich im Endprodukt wieder. Eine allgemeine Übersicht über den prinzipiellen Reaktionsablauf zur Herstellung anorganisch-organischer Kompositmaterialien zeigt Bild 1.

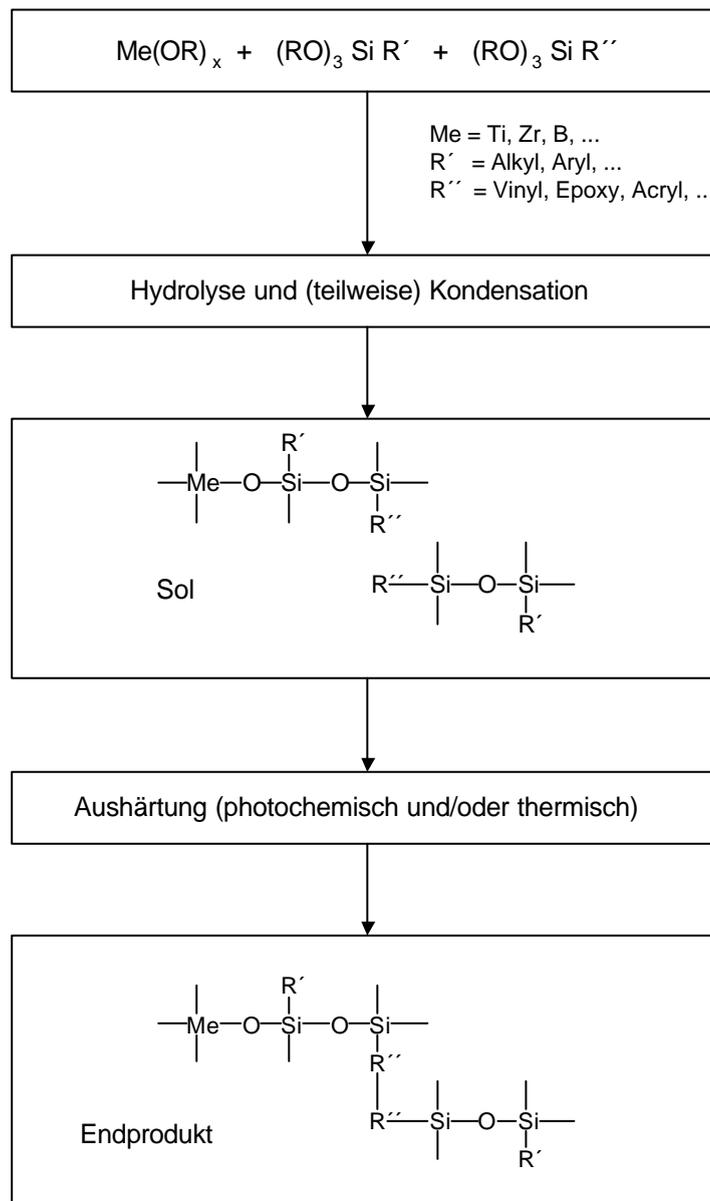


Bild 1: Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von anorganisch-organischen Kompositmaterialien nach dem Sol-Gel-Verfahren mit Ausbildung sowohl eines anorganischen als auch eines organischen Netzwerkes.

Dieses allgemeine Reaktionsschema zeigt die Herstellung anorganisch-organischer Kompositmaterialien nach dem Sol-Gel-Verfahren ausgehend von verschiedenen Arten von Precursoren:

- a) Precursoren, deren Zentralatome ausschließlich mit hydrolysierbaren Gruppen verknüpft sind ($\text{Me}(\text{OR})_x$),
- b) Si-Precursoren mit einer hydrolysestabilen Si-C-Bindung, deren organischer Rest im einen Fall zu einer organischen Vernetzung fähig ist (R') und im anderen Falle keine organische Vernetzung ermöglicht.

Nach einer Hydrolyse und teilweisen Kondensation dieser Precursoren unter Bildung von Si-O-Si-Bindungen entsteht Sol, aus dem nach einer thermischen und/oder photochemischen Aushärtung das gewünschte Endprodukt hervorgeht.

Durch eine Variation der organischen Reste R' , R'' lassen sich die Materialeigenschaften des Kompositmaterials in einem breiten Bereich variieren. So können die eingeführten organischen Reste sowohl als Netzwerkandler als auch als Netzwerkbildner fungieren [1]. Während solche Reste wie Alkyl oder Aryl Trennstellen in das Netzwerk einführen (Netzwerkandler, R' in Bild 1), können Reste mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen (z.B. Epoxy, Methacrylat, etc.) ihrerseits eigene organische Netzwerke neben dem anorganischen Netzwerk ausbilden (Netzwerkbildner, R'' in Bild 1).

2.1.3 Anwendungen von Sol-Gel-Materialien

Neben der bereits in Abschnitt 2.1.1 genannten Möglichkeit zur Herstellung von Monolithen, Pulvern oder auch Fasern besteht ein wichtiges Einsatzgebiet für Sol-Gel-Materialien in der Verarbeitung zu Beschichtungen auf verschiedensten Substraten. Dabei bringt man die Sole z. B. durch Tauch-, Sprüh- oder elektrophoretische Beschichtung auf die Substrate auf und härtet sie anschließend photochemisch und/oder thermisch aus. Auf diese Weise können Beschichtungen mit besonderen Eigenschaften unterschiedlichster Art erhalten werden.

Wichtige Beispiele für die Anwendung von Sol-Gel-Materialien liegen im Bereich optischer Beschichtungen [7-18], sowie der Erhöhung der chemischen [10,19] und mechanischen [20] Widerstandsfähigkeit unterschiedlicher Substrate.

Eine Darstellung des Kenntnisstandes hinsichtlich der Verwendung von Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien für die stromlose Metallisierung findet sich in den Abschnitten 2.4.3.2 sowie 2.4.3.3.

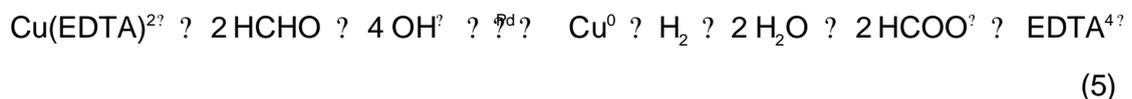
2.2 Die stromlose Kupferabscheidung

2.2.1 Allgemeines

Die stromlose Abscheidung von Metallen wie etwa Kupfer oder Nickel auf elektrisch nichtleitenden Substratoberflächen ist ein wichtiger chemischer Prozeß zur Herstellung von Beschichtungen aus diesen Metallen. Stromlos abgeschiedene Cu-Schichten spielen außerdem in der Elektronikindustrie zur Durchkontaktierung von Leiterplattenbohrungen eine wichtige Rolle. Die Vorteile dieses Verfahrens liegen in der Abscheidung von mechanisch nahezu spannungsfreien Cu-Schichten bei einer einheitlichen Bedeckung der Oberfläche [21]. Dies ist bei elektrischen Schaltungen besonders wichtig, da eine Ablösung der Cu-Schichten durch solche inneren mechanischen Spannungen bei Leiterbahnen zu Kurzschlüssen oder Unterbrechungen führen kann.

Eine solche stromlose Metallabscheidung erfolgt durch einen Redox-Prozeß, bei dem das Kation des abzuscheidenden Metalls ohne äußere Stromquelle chemisch reduziert wird. Aus diesem Grund wird dieses Verfahren auch als außenstromlose oder chemische Metallisierung bezeichnet. Im Falle einer stromlosen Abscheidung von Kupfer stellt zumeist eine basische Formaldehydlösung das reduzierende Agens dar, welches komplexierte Cu^{2+} -Ionen zu elementarem Cu^0 reduziert, wobei Komplexbildner wie EDTA^{4-} -Ionen verwendet werden [22].

Die Gesamtreaktion lautet hierfür :



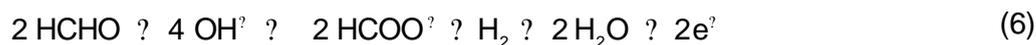
Dieser Redox-Prozeß zur stromlosen Kupferabscheidung erfolgt nur auf geeigneten, katalytisch wirkenden Oberflächen. Pd^0 ist ein solcher geeigneter Katalysator, welcher die Elektronenübertragungsprozesse zwischen den Reaktanden gemäß Reaktionsgleichung (5), auf die im einzelnen im folgenden Abschnitt näher eingegangen wird, erst ermöglicht [22]. Das Palladium sollte hierbei kolloidal und in gleichmäßiger Verteilung auf der zu verkufernden Oberfläche vorliegen, um eine einheitliche Kupferabscheidung zu gewährleisten. Um überhaupt eine stromlose Metallabscheidung zu initiieren, ist eine Mindestbedeckung der jeweiligen Oberfläche mit Pd notwendig; diese Anzahl beträgt z. B. auf Glassubstraten $5 \cdot 10^{13}$ Pd-Atome pro cm^2 Oberfläche [23]. Nach einer vollständigen Bedeckung des katalytisch aktiven Pd durch das abgeschiedene Cu setzt sich an der ebenfalls katalytisch wirksamen Cu-Oberfläche die Cu-Abscheidung fort.

2.2.2 Mechanismus

Elektronenmikroskopische Untersuchungen [24] haben ergeben, daß die stromlose Abscheidung von Kupfer zunächst durch eine 3-dimensionale Keimbildung an katalytisch wirksamen Stellen auf der jeweiligen Oberfläche erfolgt. Diese kugelförmigen Keime mit einem Durchmesser von etwa 25 Å bilden dann Aggregate, welche etwa eine Größenordnung größer sind. Im Laufe der autokatalytisch erfolgenden Reaktion wachsen diese Aggregate weiter, bis sie energetisch instabil werden. Dann setzt ein Rekristallisationsprozeß ein, durch den sich die instabilen Aggregate zu größeren, einzelnen Körnern mit einem Durchmesser von einigen hundert Å umwandeln. Die hieraus resultierenden Kupferschichten weisen eine heterogene Mikrostruktur mit Korngrößenverteilungen auf, was durch wiederholte Kornbildungs- und Rekristallisationsprozesse bedingt ist.

In einer Arbeit von Wiese und Weil gelang mit Hilfe elektrochemischer Untersuchungen der experimentelle Nachweis, daß während der weiteren autokatalytischen Cu-Abscheidung kein direkter Elektronenaustausch zwischen dem Formaldehyd und den Cu^{2+} -Ionen im stromlosen Verkupferungsbad stattfindet, sondern die Elektronenübergänge über die Cu-Oberfläche erfolgen müssen [25]. Man kann somit die folgenden beiden Reaktionsgleichungen für die oxidative (Gleichung (6)) sowie die reduktive (Gleichung (7)) Halbzellenreaktion aufstellen :

Halbzellenreaktion 1 (Oxidation des Formaldehyd)



Halbzellenreaktion 2 (Reduktion des Cu^{2+})



Weitere Untersuchungen zum genauen Ablauf der Halbzellenreaktionen durch Feldman und Melroy [26] an einer Cu / $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ - Elektrode mit einer getrennten Betrachtung des oxidativen und reduktiven Halbzellenstromes in einem EDTA^{4-} - und formaldehydhaltigen Verkupferungsbad haben gezeigt, daß die beiden gleichzeitig an der Cu-Oberfläche stattfindenden Halbzellenreaktionen 1 und 2 nicht unabhängig voneinander betrachtet werden können. Es ist vielmehr so, daß einerseits die Formaldehydoxidation durch die Cu-Abscheidung und die Cu-Abscheidung andererseits durch die Formaldehydoxidation beeinflusst wird.

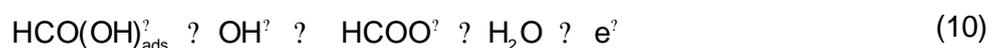
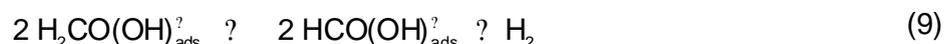
Melroy und Feldman bestimmten in [26] simultan sowohl die Cu-Abscheidungsrate an einer Cu-Elektrode als auch den Gesamtstrom (mit Hilfe einer Gegenelektrode), woraus sich, nach einer Umrechnung der Cu-Abscheidungsrate in einen Strom, die Teilströme der oxidativen und der reduktiven Halbzellenreaktion angeben lassen. Die aufgenommenen Strom-/Spannungskurven für die Reduktion von Cu(EDTA)^{2-} in Gegenwart von Formaldehyd differieren von solchen in Abwesenheit von Formaldehyd. Die Cu-Abscheidung beginnt im ersteren Fall schon bei einem deutlich positiveren Potential der Kupferelektrode. Die Autoren schließen aus ihren Resultaten, daß das Formaldehyd nicht nur als Reduktionsmittel fungiert, sondern auch die Reduktion eines Cu(EDTA)^{2-} - Komplexes katalysiert. Der Mechanismus der Katalyse beinhaltet möglicherweise die Adsorption (oder Bildung) eines $\text{Cu(EDTA)}^{2-} / \text{HCHO}$ - Komplexes auf der Cu-Elektrode mit dessen nachfolgender Reduktion. Aufgrund der komplexen vorliegenden Verhältnisse ist es notwendig, detaillierter auf die einzelnen Halbzellenreaktionen einzugehen und deren gegenseitige Abhängigkeit zu verdeutlichen.

2.2.2.1 Betrachtung der Halbzellenreaktion 1 (Oxidation des Formaldehyd)

Untersuchungen von Wiese und Weil [25] haben gezeigt, daß eine merkliche Cu^{2+} -Reduktion bei der verwendeten Bad-Zusammensetzung (20 g/l Na_2SO_4 , 20 g/l HCOONa , 35 g/l EDTAH, 10 g/l $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie NaOH verschiedener Konzentration) erst bei einem $\text{pH} > 11$ stattfindet. Man kann deshalb davon ausgehen, daß es sich bei der katalytisch wirksamen Spezies unter den im Verkupferungsbad herrschenden Bedingungen ($\text{pH} \approx 12$) um Methandiolat-Anionen $\text{H}_2\text{CO(OH)}^-$ handelt, welche in einer nucleophilen Addition von OH^- an Formaldehyd entstehen :



Wiese und Weil kommen in [27] außerdem zu dem Schluß, daß während der stromlosen Cu-Abscheidung Methandiolat-Anionen $\text{H}_2\text{CO(OH)}^-$ an die Cu-Oberfläche adsorbiert sind. Diese bilden dann durch eine Wasserstoffabspaltung die elektroaktive Spezies für die elektrochemische Formaldehydoxidation, aus der Formiat-Ionen HCOO^- hervorgehen:



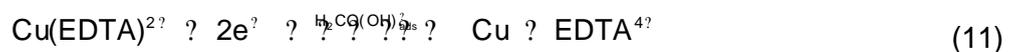
Es konnte in diesen Experimenten weiterhin gezeigt werden, daß eine Oxidation von Formaldehyd in merklichem Ausmaß nur bei gleichzeitiger Cu-Abscheidung stattfindet. Wird die Cu-Abscheidung plötzlich "ausgeschaltet", was entweder durch einen sehr schnellen Lösungsaustausch oder aber durch einen Potentialsprung zu einem positiveren Potential der Cu-Elektrode erfolgen kann, dann nimmt die Formaldehyd-Oxidation mit der Zeit ab. Somit stabilisiert also die Cu^{2+} -Reduktion die Oxidation des Formaldehyds. Hierbei ist noch nicht geklärt, ob dieser Effekt eher auf die stetige Bildung einer frischen (sauberen) Oberfläche oder aber auf die ständige Wiederherstellung bestimmter Oberflächeneigenschaften, wie z. B. aktiver Stellen, zurückzuführen ist [25].

In einer anderen Arbeit [28] wird davon ausgegangen, daß die Oxidation von Formaldehyd auf Kupfer durch eine spezifische, aktive Oberfläche, welche sich während der Cu-Abscheidung ständig selbst bildet, katalysiert wird. Diese Oberfläche scheint durch eine Mikrostruktur mit einer hohen Oberflächenrauigkeit in atomaren Größenordnungen charakterisiert zu sein.

2.2.2.2 Betrachtung der Halbzellenreaktion 2 (Reduktion des Cu^{2+})

Neben Methandiolat-Anionen zeigen auch andere Spezies wie Pyridin, Ammoniak oder Ethylendiamin eine katalytische Aktivität bei der Cu^{2+} -Reduktion in einer alkalischen, EDTA^{4-} -haltigen Lösung [27]. Diesen Substanzen ist gemeinsam, daß sie an Cu-Oberflächen adsorbieren und Komplexe mit Cu^{2+} -Ionen bilden können. Die letztere Fähigkeit wird benötigt, um die starken Bindungen zwischen den Cu^{2+} -Ionen und den komplexierend wirkenden EDTA^{4-} -Anionen teilweise aufzubrechen und zu ersetzen. Es entsteht somit aus dem $\text{Cu}^{2+} / \text{EDTA}^{4-}$ - Komplex, in dem die Cu^{2+} -Ionen 6-fach koordiniert sind, ein Mischkomplex mit solchen o.g. katalytisch aktiven Spezies [25]. Es ist anzunehmen, daß solche Mischkomplexe, im Gegensatz zu reinen $\text{Cu}^{2+} / \text{EDTA}^{4-}$ - Komplexen, spezifisch an Kupfer adsorbieren und so einen Elektronenübergang erleichtern.

Aufgrund der zuvor gegebenen Ausführungen im Hinblick auf die Rolle von Formaldehyd (bzw. Methandiolat-Anionen) als Katalysator für die Cu^{2+} -Reduktion muß Gleichung (7) wie folgt präzisiert werden :



2.2.2.3 Zusammenfassung des Mechanismus der stromlosen Cu-Abscheidung

Aufgrund der bisherigen Untersuchungen [25-28] kann zusammenfassend folgender Vorschlag über den Mechanismus der stromlosen Cu-Abscheidung gegeben werden:

Bei den im Verkupferungsbad herrschenden Bedingungen ($\text{pH} \approx 12$) liegt Formaldehyd in Form von Methandiolat-Anionen $\text{H}_2\text{CO}(\text{OH})^-$ vor. Diese können an die Cu-Oberfläche adsorbiert werden und dort unter Wasserstoffabspaltung zur eigentlich elektroaktiven Spezies $\text{HCO}(\text{OH})^-$ reagieren. Zum anderen sind Methandiolat-Anionen befähigt, mit den im Verkupferungsbad vorliegenden $\text{Cu}^{2+} / \text{EDTA}^{4-}$ - Komplexen Mischkomplexe einzugehen, welche an Kupfer adsorbieren und so einen Elektronenübergang zum Cu^{2+} ermöglichen.

Somit erfolgt über die Cu-Oberfläche der Übergang eines Elektrons von der adsorbierten Spezies $\text{HCO}(\text{OH})^-$ zum ebenfalls adsorbierten $\text{Cu}^{2+} / \text{EDTA}^{4-} / \text{H}_2\text{CO}(\text{OH})^-$ - Mischkomplex. Zu Beginn der Cu-Abscheidung können katalytisch aktive Pd-Teilchen die Rolle eines Elektronen-Überträgers übernehmen, bis dann während der Cu-Abscheidung ständig neue katalytisch aktive Stellen auf der anwachsenden Cu-Schicht gebildet werden.

Aus den zuvor beschriebenen Mechanismen der stromlosen Cu-Abscheidung wird die Bedeutung des Katalysators, wie z. B. Pd^0 für diesen Prozeß deutlich. Um eine gleichmäßige stromlose Cu-Abscheidung zu erhalten, ist es wichtig, daß der Katalysator in feinverteilter Form an der Oberfläche des Substrates bzw. des Beschichtungsmaterials, auf dem die Metallschicht gebildet werden soll, vorliegt und für die Verkupferungslösung zugänglich ist.

2.2.3 Die stromlose Verkupferung nichtleitender Substratoberflächen als technologischer Prozeß

Aus den vorangegangenen Abschnitten wurde deutlich, daß sich das Prinzip der stromlosen Cu-Abscheidung zur vollständig additiven Herstellung von Beschichtungen aus Cu eignet. Darüber hinaus ist dieses Verfahren ein wichtiger technologischer Prozeß in der Elektronikindustrie zur Herstellung von flächigen Beschichtungen für Abschirmungszwecke und Ohmschen Widerständen sowie zur Durchkontaktierung von Leiterplattenbohrungen [21].

Der Gesamtprozeß zur Abscheidung von Kupfer auf Kunststoffen läßt sich in eine Reihe einzelner Schritte unterteilen, welche in Bild 2 schematisch gezeigt sind [29] :

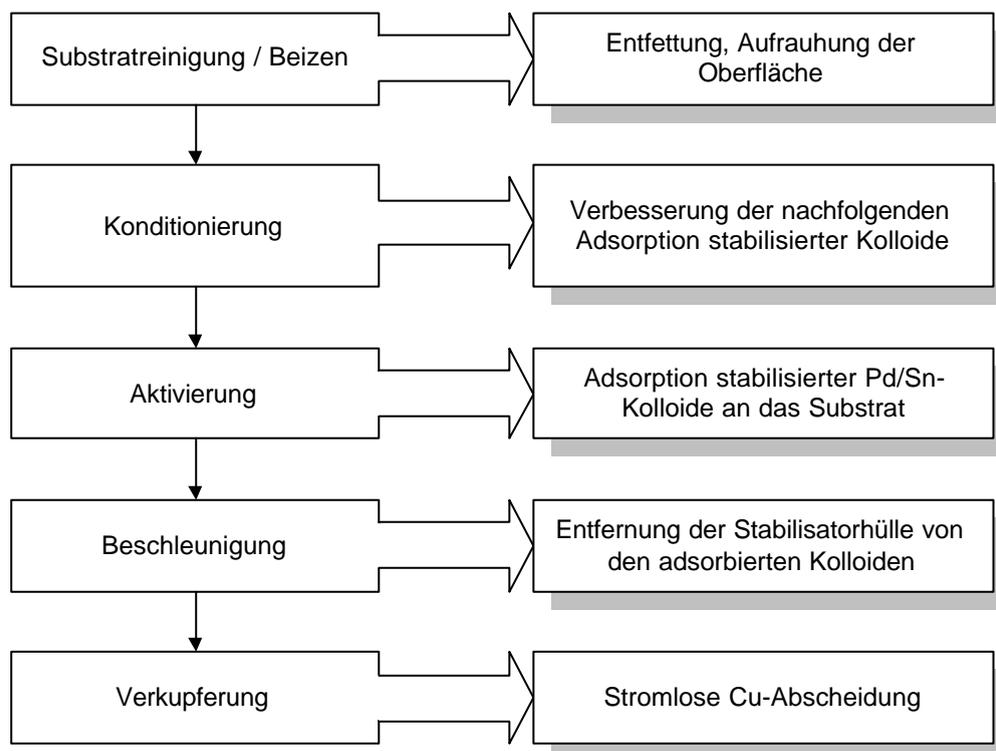


Bild 2: Allgemeines Schema des technologischen Prozesses zur flächigen (unstrukturierter) Abscheidung von Cu auf Kunststoffen.

Die oben aufgeführten Einzelschritte werden im folgenden kurz erläutert.

2.2.3.1 Substratreinigung / Beizen

Die Reinigung der Substrate sowie das Beizen (Anätzen) der Oberflächen erfolgt häufig in einem Arbeitsgang mithilfe von Ätzmitteln wie Chromschwefelsäure [30] oder Permanganatlösungen [31]. Diese Ätzung erzeugt zum einen eine fettfreie Substratoberfläche und bewirkt zum anderen eine Erhöhung der Rauheit unter Bildung einer mikroporösen Oberfläche mit Porendurchmessern in der Größenordnung von 1 μm [30]. Beide Eigenschaften sind für eine gute Adsorption des Katalysators und für eine gute Haftung der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht von entscheidender Bedeutung, da durch die rauhe Oberfläche eine mechanische Verzahnung der abgeschiedenen Cu-Schicht mit dem Kunststoffsubstrat erreicht werden kann.

Hierbei ist von besonderer Bedeutung, daß das Ätzmittel selektiv mit einem Bestandteil des Polymers reagiert um eine kontrollierte Ätzung zu erreichen. Vor diesem Hintergrund wurden Kunststoffe wie etwa ABS-Polymere (Acrylnitril-Butadien-Styrol) als besonders geeignete Substratmaterialien für eine stromlose Metallisierung entwickelt. Dieser Kunststofftyp besteht aus Polymerisaten einzelner Blockcopolymere der Komponenten Acrylnitril, Butadien und Styrol, wobei eine rauhe Oberfläche durch einen gezielten oxidativen Angriff auf die Butadien-Einheiten des ABS während einer Chromschwefelsäurebehandlung hervorgerufen werden kann [32]. Unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes wird jedoch in neuerer Zeit versucht, die Verwendung von Chromschwefelsäure, trotz effektiver Ätzwirkung, einzuschränken und durch andere oxidativ wirkende Ätzmittel wie Permanganatlösungen zu ersetzen [31].

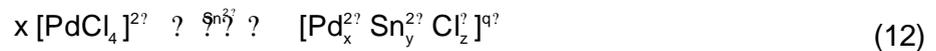
2.2.3.2 Konditionieren

Nach einer Behandlung der Oberflächen von Kunststoffsubstraten mit Chromschwefelsäure weisen diese häufig eine negative Ladung auf [33]. Da im industriellen Einsatz eine Adsorption negativ geladener Katalysatorteilchen an die Substratoberflächen erfolgt (s. unten), ist es aus elektrostatischen Gründen notwendig, die negative Ladung dieser Oberfläche zu verändern. Dies kann durch eine Adsorption von Tensiden kationischen Charakters erfolgen, so daß die Kunststoffoberfläche eine neutrale, eventuell sogar schwach positive Ladung erhält, wodurch die Adsorption von negativ geladenen Katalysatorteilchen verbessert wird. Eine solche Vorgehensweise wird als Konditionieren bezeichnet.

2.2.3.3 Adsorption des Katalysators

Als Katalysator für die stromlose Cu-Abscheidung haben sich im industriellen Prozeß kolloidale Pd/Sn-Lösungen durchgesetzt, welche durch eine Hülle aus SnCl_3^- -Ionen stabilisiert werden. Aufgrund ihrer negativen Ladung lassen sich diese Kolloide in wäßriger, salzsaurer Lösung besonders gut an positiv geladene Substratoberflächen adsorbieren. Die Herstellung solcher kolloidaler Pd/Sn-Lösungen wird in [34] folgendermaßen beschrieben:

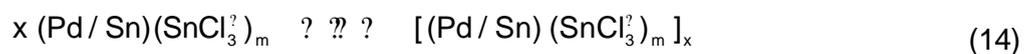
Die Zugabe einer SnCl_2 -Lösung zu einer Lösung von PdCl_2 in Salzsäure führt zur Bildung einer Pd/Sn-Komplexverbindung :



Durch einen Autoreduktionsprozeß des obigen Komplexes entsteht ein Sol mit einem Pd/Sn-Legierungskern und gelösten Sn^{2+} und Sn^{4+} -Ionen :



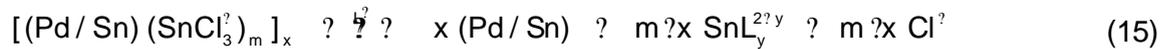
Bei einem Verhältnis $\text{Sn} : \text{Pd} = 2 : 1$ in der Lösung ist das erhaltene Pd/Sn-Legierungsteilchen nicht hinlänglich mit SnCl_3^- stabilisiert und kann zu einem Kern werden, dem sich weitere $(\text{Pd} / \text{Sn}) (\text{SnCl}_3)_m$ -Teilchen anschließen. Dieser Agglomerationsprozeß dauert solange, bis sich der Kern vollkommen mit stabilisierendem SnCl_3^- überzogen hat :



Hierbei sind die Sn^{2+} -Ionen der stabilisierenden SnCl_3^- -Hülle dem Pd/Sn-Kern zugewandt, während die Cl-Ionen auf der Außenseite angeordnet sind. Auf diese Weise können Pd/Sn-Legierungsteilchen mit einem Durchmesser um 10 nm erhalten werden [30].

2.2.3.4 Beschleunigen

Im Anschluß an eine Adsorption der Kolloide an das Substrat wird ihre Schutzhülle durch einen Beschleuniger wie NaOH, EDTA, HBF₄, etc. entfernt [5] damit gut zugängliche, "nackte" Pd/Sn-Keime auf der Substratoberfläche vorliegen (L⁻ = OH⁻, F⁻, EDTA, o.ä.):



2.2.3.5 Verkupfern

Die stromlose Kupferabscheidung als letzter Schritt des Gesamtprozesses erfolgt in einem Bad, welches zumeist aus einer wäßrigen Lösung von CuSO₄, einem Komplexbildner für Cu²⁺ wie EDTA oder Quadrol, NaOH und Formaldehyd besteht (s. Abschnitt 2.2.1). Die Cu-Abscheidungsrate eines solchen typischen Verkupferungsbades (Cuposit 328, SHIPLEY GmbH, Esslingen) beträgt bei einer Arbeitstemperatur von 25 °C ca. 1,6 µm·h⁻¹. Um etwa einen elektrischen Schichtwiderstand (s. Abschnitt 2.2.5) von 10 mΩ zu erzielen ist gemäß Formel (17) im späteren Abschnitt 2.2.5 unter Annahme eines spezifischen Widerstandes von stromlos abgeschiedenem Cu von 6,6·10⁻⁸ Ω·m [36] eine Cu-Schichtdicke von mindestens 6,6 µm erforderlich.

2.2.4 Charakteristika stromlos abgeschiedener Cu-Schichten

Es ist bekannt [37], daß sich durch eine Erhöhung der Arbeitstemperatur eines Verkupferungsbades die Cu-Abscheidungsrate erhöht. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften der abgeschiedenen Cu-Schichten, insbesondere die elektrische Leitfähigkeit sowie Duktilität und Härte, werden sehr stark durch die Bedingungen im Verkupferungsbad beeinflusst [36]. So zeigen rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen der Oberflächenmorphologie, daß die mittlere Größe der einzelnen Cu-Kristallite in Abhängigkeit von der Abscheidungstemperatur variiert. Außerdem sind sehr kleine Hohlräume erkennbar, welche auf die Wasserstoffentwicklung während der Cu-Abscheidung zurückzuführen sind. Dieser, in das abgeschiedene Material eingelagerte, atomare und molekulare Wasserstoff kann die elektrischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten signifikant verändern. Der im Laufe der Cu-Abscheidung entstehende Wasserstoff liegt

zunächst atomar an die Cu-Oberfläche adsorbiert vor. Es besteht nun die Möglichkeit zur Diffusion entlang der Cu-Oberfläche oder aber in die Schicht hinein. Der durch Reaktion zweier adsorbierter Wasserstoffatome entstehende molekulare Wasserstoff kann entweder durch Desorption und Phasenbildung die Verkupferungslösung verlassen oder vom abgeschiedenen Kupfer eingeschlossen werden [37].

Außer durch eingelagerten Wasserstoff kann eine fehlerhafte Struktur der Cu-Schicht auch durch Kupfer(I)-Oxid-Teilchen und organische Reaktionsprodukte hervorgerufen werden, was sich in einer dunklen Tönung des Cu-Überzugs bemerkbar macht [38]. Dies bedingt eine niedrigere spezifische Leitfähigkeit von stromlos abgeschiedenem Cu (5 bis $15 \cdot 10^6 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}$, abhängig von den Herstellungsbedingungen [38]) gegenüber Bulk-Kupfer ($5,7 \cdot 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}^{-1}$ bei 20 °C [6]).

Aus dem zuvor gesagten wird deutlich, daß die Abscheidungstemperatur zu den grundlegenden, die chemische Verkupferungskinetik bestimmenden, Faktoren zählt. Diese bestimmt nicht nur die Abscheidungsrate, sondern auch die Struktur des Überzugs. Untersuchungen haben ergeben, daß mit steigender Temperatur nach einer gegebenen Verkupferungszeit sowohl die Überzugsdicke als auch die spezifische elektrische Leitfähigkeit zunimmt. Ein Temperaturanstieg bewirkt größere Abmessungen der Polykristall-Aggregate des abgeschiedenen Kupfers, wobei jedoch nicht zwangsläufig die Ausbildung von fehlerhaften Strukturen begünstigt wird [38]. Eine solche Erhöhung der Cu-Abscheidungsrate ist vor dem Hintergrund einer Verkürzung der Abscheidungsdauer zur Erzielung einer definierten Cu-Schichtdicke, insbesondere in der industriellen Anwendung, von großer Bedeutung.

2.2.5 Der elektrische Schichtwiderstand

Der elektrische Schichtwiderstand dient, neben dem spezifischen Widerstand, in der Elektrotechnik/Elektronik als wichtiger elektrischer Kennwert zur Beurteilung metallischer Beschichtungen. Nach einer Ableitung von van der Pauw [39,40] errechnet sich der spezifische Widerstand ρ einer isotropen Metallschicht mit quadratischer Grundfläche aus dem Quotienten U/I eines konstanten Stroms I , der durch zwei Kontakte, die sich an den Ecken einer Kante der quadratischen Cu-Schicht befinden, fließt, und dem Spannungsabfall U , der an den Ecken der gegenüberliegenden Kante ermittelt werden kann, multipliziert mit der Dicke der Metallschicht sowie einem konstanten Faktor. Bild 3 verdeutlicht den Meßaufbau.

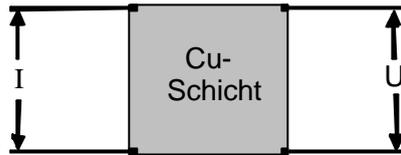


Bild 3: Schema der Meßgeometrie zur Ermittlung des spezifischen Widerstandes an einer Cu-Schicht mit quadratischer Grundfläche nach van der Pauw [39,40].

Für den spezifischen Widerstand ρ gilt nach [39,40] der Zusammenhang:

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot d \cdot \ln 2 \quad (16)$$

ρ : spezifischer Widerstand [$\Omega \cdot \text{m}$]
 d : Dicke der Metallschicht [m]
 U : gemessener Spannungsabfall [V]
 I : Stromstärke [A]

Formel (16) wird dabei die Annahme zugrundegelegt, daß die Kontaktpunkte der Messung gegenüber der Fläche der metallischen Schicht vernachlässigbar klein sind und sich am Rand der Probe befinden. Außerdem muß die metallische Schicht zusammenhängend sein, d.h. sie darf keine Löcher aufweisen.

Verknüpft man diesen Zusammenhang mit der Definition des elektrischen Schichtwiderstandes R_{Schicht} [41]

$$R_{\text{Schicht}} = \frac{\rho}{d} \quad (17)$$

R_{Schicht} : elektrischer Schichtwiderstand [Ω]

so folgt für die Berechnung von R_{Schicht} aus den aus einem Meßaufbau entsprechend Bild 3 erhaltenen korrespondierenden Strom-/Spannungspaaren:

$$R_{\text{Schicht}} = \frac{U}{I} \cdot \ln 2 \cdot d \quad (18)$$

Aus obiger Formel wird deutlich, daß der elektrische Schichtwiderstand eines elektrischen Leiters proportional zur reziproken Dicke des Leiters ist.

Für Anwendungen als Leiterbahnen von gedruckten Schaltungen sowie als Abschirmung gegen elektromagnetische Wellen sind elektrische Schichtwiderstände in der Größenordnung von $10 \text{ m}\Omega$ und darunter erwünscht [42].

2.3 Das Prinzip des Tampondruckes

Der Tampondruck stellt ein Verfahren zum kostengünstigen Bedrucken einer Vielzahl von Gegenständen des täglichen Gebrauchs (z.B. Folien, Schalter in Automobilen, Tasten von Computertastaturen, etc.) dar [43-45]. Bild 4 zeigt schematisch das Druckprinzip.

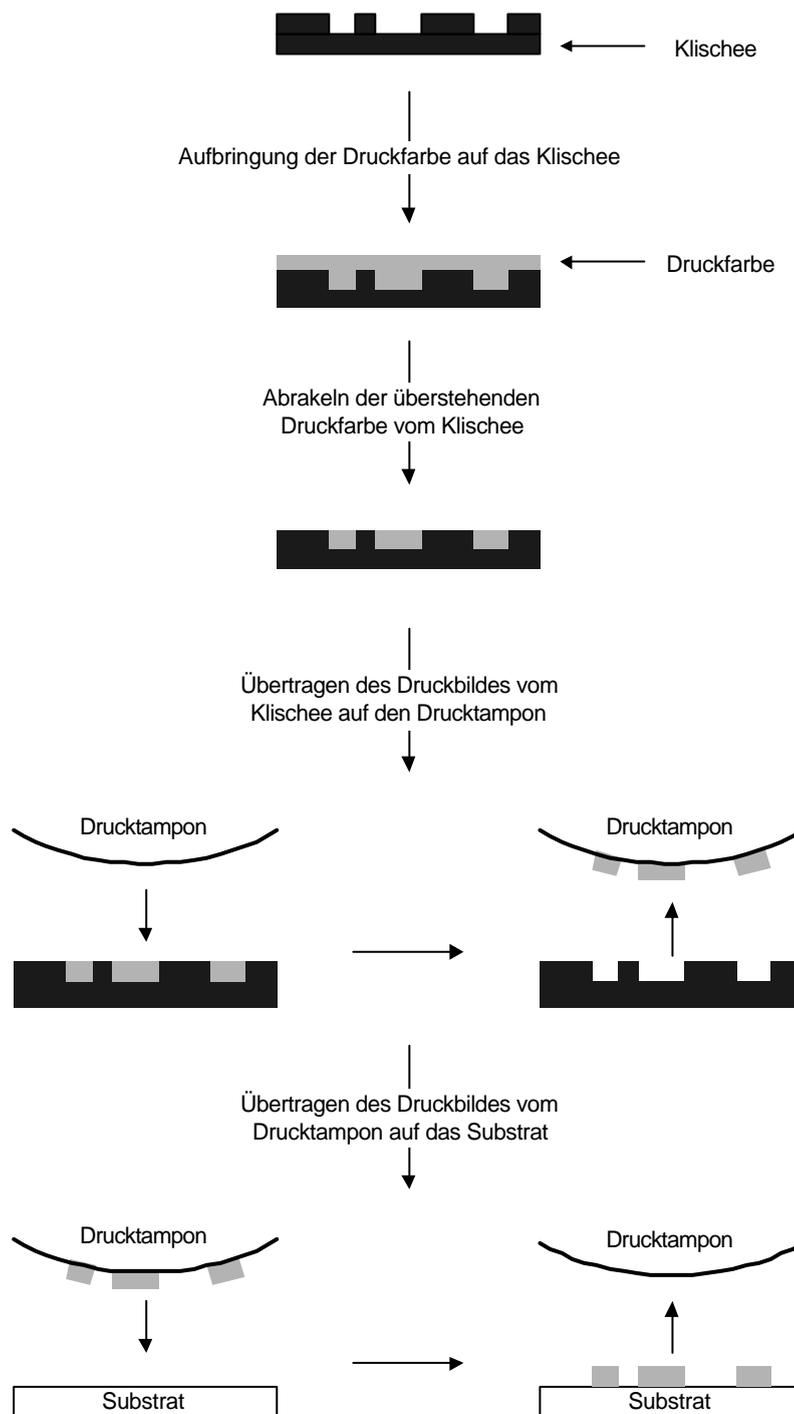


Bild 4: Schematische Darstellung des Tampondruckverfahrens.

Das Druckprinzip besteht darin, daß zunächst das Klischee, welches das eingätzte Druckmuster enthält, mit der Druckfarbe überzogen wird. In einem weiteren Schritt wird dann die überschüssige Farbe vom Klischee abgerakelt. Die in den Vertiefungen (dem Muster) des Klischees befindliche Farbe wird dann mit Hilfe eines Drucktampons aufgenommen und anschließend auf den zu bedruckenden Gegenstand übertragen [46].

Das Klischee ist ein zentraler Bestandteil einer Tampondruckmaschine und kann aus gehärtetem Stahl, Kupfer oder Kunststoff hergestellt werden. Das Druckbild wird über einen photolithographischen Prozeß mit nachfolgender Ätzung bis zu einer Tiefe von 30 µm auf das Klischee übertragen, wobei eine Auflösung von Linienstrukturen mit Breiten und Abständen bis herab zu 40 µm erhalten werden kann [43]. Die Wahl des Klischeematerials ist jeweils abhängig von Faktoren wie Anzahl der Drucke mit gleichem Druckbild, Kosten und Flexibilität bei der Erstellung neuer Druckvorlagen. So werden bei einer Massenfertigung im industriellen Maßstab verschleißarme Stahlklischees eingesetzt (bis zu 10 Millionen Drucke möglich [43]), während für Kleinserien mit häufig wechselndem Druckbild einfacher anzufertigende Kunststoffklischees vorgezogen werden (bis zu 100.000 Drucke möglich [43]). Die Druckfarbe weist bei diesem Prozeß in der Regel eine Viskosität zwischen 100 und 5000 mPa·s auf. Darüber hinaus ist es erforderlich, daß die verwendeten Lösungsmittel der Druckfarbe teilweise auf dem Drucktampon verdunsten, wenn sich dieser vom Klischee zum Substrat bewegt. Die Druckfarbe wird dabei klebriger, um beim Druck auf das Substrat vollständig auf dieses überzugehen. Die beiden zuvor genannten Anforderungen an die Viskosität der Druckfarbe sowie an das Verdunstungsverhalten der eingesetzten Lösungsmittel sind somit bei der geplanten Entwicklung eines strukturierbaren Sol-Gel-Beschichtungsmaterials besonders zu beachten. Der Drucktampon besteht aus einer Mischung von Silikonkautschuk, Siliconöl und anderen Füllstoffen. Form und Härte des Drucktampons müssen der jeweiligen Geometrie der zu bedruckenden Gegenstände angepasst werden, um eine erfolgreiche Druckbildübertragung zu gewährleisten. Bei optimaler Auswahl und Behandlung des Drucktampons können durchschnittlich 100.000 bis 150.000 Drucke in guter Qualität erfolgen [43].

Der Hauptvorteil des Tampondruckverfahrens liegt in dessen Vielseitigkeit und Flexibilität. Außer ebenen Flächen lassen sich mit diesem Verfahren unterschiedlichste Werkstoffe in verschiedensten Formen in ausgezeichneter Qualität bedrucken [47]. Mit keinem anderen Druckverfahren gelingt das Bedrucken so unterschiedlicher Oberflächengeometrien (flach, rund, gewölbt oder gewinkelt bis zu 180°). Darüber hinaus kann der Tampondruck leicht automatisiert und somit in einen industriellen Fertigungsprozeß integriert werden.

2.4 Verfahren zur Herstellung flächiger (unstrukturierter) Beschichtungen aus Cu auf dielektrischen Substraten

Die folgenden Abschnitte sollen einen Überblick über den Stand der Wissenschaft und Technik zur Herstellung flächiger, d.h. unstrukturierter, Beschichtungen aus Cu auf dielektrischen Substraten geben, um daraus Schlüsse für eine mögliche Übertragung solcher Verfahren bzw. Materialien auf eine Strukturierung im Tampondruck zu erhalten. Dabei wird besonders auf Verfahren unter Verwendung der stromlosen Cu-Abscheidung eingegangen, da bereits in vorangegangenen Abschnitten auf die Bedeutung dieses Verfahrens in der Elektronikindustrie hingewiesen wurde. Aus Gründen der Vollständigkeit werden darüber hinaus weitere Verfahren zur Herstellung flächiger Cu-Beschichtungen ohne Verwendung der stromlosen Cu-Abscheidung kurz beschrieben.

2.4.1 Allgemeines

Während eine Beschichtung von elektrisch leitfähigen Substratmaterialien wie z.B. Metallen mit Cu verhältnismäßig einfach in einem galvanischen Beschichtungsprozeß erfolgen kann, ist dies bei dielektrischen Substraten wie Kunststoffen, Gläsern oder Keramiken nicht möglich. Eine Beschichtung solcher Materialien mit Cu kann durch einfaches Auf laminieren, durch stromlose Cu-Abscheidung, mit Direct-Plating-Verfahren oder auch durch Sputtertechniken erfolgen.

2.4.2 Auflaminieren

Die Laminierung stellt ein wenig aufwendiges Beschichtungsverfahren dar, indem Cu-Folie über eine Kleberschicht mit dem jeweiligen Substratmaterial verbunden wird. Dieses Verfahren ist jedoch bevorzugt für Substrate mit ebenen Oberflächen, wie etwa Grundmaterialien zum Aufbau von Leiterplatten (z.B. glasfaserverstärktes Epoxidharz, Polyimid, Keramik) geeignet. Die Entwicklung und Charakterisierung eines anorganisch-organischen Sol-Gel-Adhäsivs zur Laminierung von Polyimid mit Cu-Folie wird in [48,49] eingehend beschrieben.

2.4.3 Cu-Beschichtungen durch stromlose Cu-Abscheidung

2.4.3.1 Allgemeines

In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits der technologische Prozeß der stromlosen Kupferabscheidung, wie er z. B. in großem Umfang zur ganzflächigen Verkupferung der Oberflächen von ABS-Kunststoffen sowie für die Durchkontaktierung von beidseitig bedruckten Leiterplatten Anwendung findet, aufgezeigt. Die Nachteile dieses Verfahrens liegen jedoch in einer dem jeweiligen Substratmaterial angepassten Vorbehandlung, wobei im Falle von Kunststoffen zumeist mit Chromschwefelsäure gearbeitet wird, um eine für die Haftung des Cu notwendige raue Oberfläche zu erzeugen (s. Abschnitt 2.2.3). Im Falle der Metallisierung von Al_2O_3 -Keramiksubstraten ist für eine haftfeste, stromlos abgeschiedene Cu-Schicht ein aufwendiger Ätzprozeß mit KOH/NaOH vor der Adsorption des Pd-haltigen Katalysators notwendig [50,51,52]. Für die stromlose Metallisierung von Glas wird in [53] ein Verfahren vorgestellt, bei dem auf das auf $400\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzte Glassubstrat zunächst durch Aufsprühen einer alkoholischen $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ -Lösung unter Zersetzung des $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ auf der heißen Glasoberfläche eine ZnO-Schicht aufgebracht wird. Nach einer zweistündigen thermischen Verdichtung bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ unter Luft resultieren ca. 800 nm dicke ZnO-Beschichtungen, welche aus kleinen Partikeln von ca. 200 nm Durchmesser gebildet werden und eine entsprechende Rauheit aufweisen. Daraufhin erfolgt eine Behandlung dieser Beschichtung in einer salzsauren PdCl_2 -Lösung zur Adsorption von Pd^{2+} -Ionen an die Oberfläche der ZnO-Schicht. Während der anschließenden Behandlung im stromlosen Verkupferungsbad erfolgt zunächst durch das darin enthaltene Reduktionsmittel eine Reduktion der adsorbierten Pd^{2+} -Ionen zu Pd-Kolloiden, worauf die stromlose Cu-Abscheidung einsetzt. Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens liegt in der hohen Behandlungstemperatur von $400\text{ }^\circ\text{C}$ zur Verdichtung der Beschichtung.

Um solche unterschiedlichen, dem jeweiligen Substratmaterial angepassten, Vorbehandlungen zu vermeiden, ist die Entwicklung haftvermittelnder Beschichtungen, welche sich auf möglichst viele verschiedene Substrate auftragen lassen und zur stromlosen Cu-Abscheidung katalytisch wirksam sind, von besonderem Interesse. Der Vorteil liegt darin, daß mit einem einheitlichen Verfahren verschiedene Substrate verkupfert werden können. Wie in Abschnitt 2.2 bereits erwähnt wurde, spielt Palladium dabei als Initiator der stromlosen Cu-Abscheidung eine wichtige Rolle. Hierfür ist es wichtig, daß genügend aktivierte bzw. aktivierbare Pd-Keime im oberflächennahen Bereich des Beschichtungsmaterials vorhanden sind. Die Herstellung von Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien kann prinzipiell auf die folgenden Weisen geschehen:

1. Durch Aufbringen eines zunächst Pd-freien Beschichtungsmaterials auf das jeweilige Substrat mit nachfolgender selektiver Adsorption von Pd²⁺-Ionen bzw. stabilisierten, geladenen Pd-Kolloiden an die Oberfläche des Beschichtungsmaterials [54,55].
2. Durch gemeinsames Aufbringen von Pd²⁺-Ionen bzw. Pd-Kolloiden mit der Beschichtungslösung auf das jeweilige Substrat [55-59].

Im Weiteren wird eine Übersicht über bekannte Verfahren sowie grundlegende Untersuchungen zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien und deren Eignung zur stromlosen Cu-Abscheidung gegeben.

2.4.3.2 Adsorption von Palladium an die Oberfläche von funktionalisierten organischen sowie anorganisch-organischen Beschichtungsmaterialien

Eine spezifische Adsorption von Pd^{2+} -Ionen an glasfaserverstärktes Epoxidharzsubstrat kann durch Tauchen des Substratmaterials in eine wäßrige Polyacrylsäurelösung und anschließender Trocknung erzielt werden, wobei das Substrat mit einer ca. 100 nm dicken Polyacrylsäureschicht überzogen wird [68]. Während der nachfolgenden Behandlung in einer wäßrigen PdSO_4 -Lösung findet ein Ionenaustausch von H^+ -Ionen der Polyacrylsäure mit Pd^{2+} -Ionen statt. Nach Spülen in Wasser erfolgt im stromlosen Verkupferungsbad eine Reduktion der Pd^{2+} -Ionen zu Pd^0 verbunden mit einer selektiven stromlosen Cu-Abscheidung von bis zu 6 μm Cu-Schichtdicke.

Untersuchungsergebnisse zur Adsorption von Pd^{2+} -Ionen aus wäßriger, salzsaurer Lösung an aminofunktionalisierte anorganisch-organische Sol-Gel-Beschichtungen auf Glas-Silicium-, Polyimid- und Epoxidharzsubstraten sind in [54] zu finden. Es wurden Sole mit 10 bzw. 40 Gew.-% des Komplexbildners DIAMO (N-(2-Aminoethyl-3-aminopropyl)-trimethoxysilan), bezogen auf ein GPTS/TEOS-Vorhydrolysat (GPTS=(3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, TEOS=Tetraethoxysilan), nach dem Sol-Gel-Verfahren dargestellt. Die Beschichtung der Substrate erfolgte jeweils durch dip-coating mit anschließender Aushärtung bei 130 °C innerhalb von 6 Stunden unter Luft. Daran schloß sich ein 10-minütiges Eintauchen der beschichteten Substrate in eine 0,3 molare salzsaure PdSO_4 -Lösung mit nachfolgendem Waschen in Wasser an, wobei die Waschzeiten jeweils 5s oder 10 min betragen.

Auger-spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die gewählten unterschiedlichen Waschzeiten keinen signifikanten Einfluß auf den Pd^{2+} -Ionengehalt in der Oberfläche der Beschichtung ausüben. Im Gegensatz dazu wurde bei einer Erhöhung des DIAMO-Gehaltes von 10 auf 40 Gew.-% im Sol eine Zunahme des Pd^{2+} -Gehaltes in der Schicht aufgrund einer Erhöhung der Komplexierungsmöglichkeiten von Pd^{2+} durch die Aminogruppen beobachtet. Eine Steigerung des DIAMO-Gehaltes von 10 auf 40 Gew.-% entsprach etwa einer Verdoppelung des Stickstoffgehaltes der Oberfläche, wogegen sich der Gehalt an oberflächenadsorbiertem Pd^{2+} jedoch lediglich um den Faktor 1,3 erhöhte. Der Grund für eine solche Diskrepanz kann darin vermutet werden, daß bei den anorganisch-organischen Systemen mit 10 Gew.-% DIAMO im Sol die Pd^{2+} -Ionen zum Teil auch unspezifisch an der Oberfläche bzw. in Poren adsorbiert sind.

Vor einer Kupferabscheidung wurden die Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien unterschiedlich lange jeweils einer konzentrierten KOH-Lösung ausgesetzt. Hierbei zeigte sich, daß mit zunehmender Dauer der KOH-Behandlung zwischen 2 und 7min auf der Be-

schichtung eine immer flächigere Kupferabscheidung im Verkupferungsbad (Cuposit 251, Fa. SHIPLEY) erfolgte. Ohne eine solche Vorbehandlung konnte keine Verkupferung beobachtet werden, während bei einer längeren Einwirkungszeit des KOH-Bades (ab 12 min) eine Auflösung des Beschichtungsmaterials beobachtet wurde. Im besten beschriebenen Fall konnte im Anschluß an eine 7 minütige Vorbehandlung in konz. KOH-Lösung nach 9min Aufenthalt im Verkupferungsbad eine stellenweise Cu-Abscheidung beobachtet werden; nach weiteren 5 min ist die Cu-Abscheidung flächig, wobei sie stellenweise begann, sich vom Beschichtungsmaterial abzulösen. Dieses Verhalten wurde in [54] darauf zurückgeführt, daß Pd^{2+} während des Adsorptionsvorganges in das anorganisch-organische Beschichtungsmaterial eindiffundiert und nach einer KOH-Vorbehandlung für das Verkupferungsbad besser zugänglich ist. Neben der Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial fand bei dieser Vorgehensweise auch teilweise eine Cu-Abscheidung auf dem unbeschichteten Substratmaterial statt, was auf eine unselektive Adsorption von Pd^{2+} -Ionen zurückgeführt werden kann.

Während bei den zuvor beschriebenen Verkupferungsversuchen keine zusätzliche vorherige Behandlung in einem Reduktionsbad zur Reduktion der adsorbierten Pd^{2+} -Ionen zu katalytisch wirksamen Pd-Kolloiden erfolgte (die Reduktion zu metallischem Pd wurde hierbei durch das im Verkupferungsbad enthaltene Reduktionsmittel durchgeführt), beschreibt [55] entsprechende Versuche an einem GPTS/TEOS/DIAMO-System (20 Gew.-% DIAMO) auf FR-4-Epoxidharzsubstraten nach einstündiger thermischer Behandlung bei 160 °C unter N_2 . Im Anschluß an eine 30 sekundige Behandlung des Beschichtungsmaterials in einer Lösung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in Aceton (0,5 %ig) erfolgte nach einer Behandlung der Beschichtungen im NaBH_4 -Reduktionsbad innerhalb von 1 min Aufenthalt im Verkupferungsbad (Cuposit 251, Fa. SHIPLEY) eine flächige Cu-Abscheidung auf Beschichtungs- und Substratmaterial. Das verbesserte Cu-Abscheidungsverhalten gegenüber den zuvor beschriebenen Untersuchungen in [54] kann hierbei auf den zusätzlichen Reduktionsschritt nach Adsorption der Pd^{2+} -Ionen in wäßriger NaBH_4 -Lösung zurückgeführt werden, wobei katalytisch wirksame Pd-Kolloide gebildet werden. Es fehlen hierbei jedoch weitere Angaben zu einer möglicherweise auftretenden Ablösung des abgeschiedenen Cu oder einer Quellung bzw. Zerstörung des Beschichtungsmaterials unter dem Einfluß des Verkupferungsbades.

Aus dem zuvor gegebenen Stand der Wissenschaft und Technik zur Adsorption von Palladium an die Oberfläche funktionalisierter organischer sowie anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien wird deutlich, daß zur Beschichtung von Glassubstraten bereits verschiedene anorganisch-organische Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien entwickelt wurden [54,55,68] welche sich nach einer Adsorption von Pd^{2+} -Ionen aus entsprechenden Pd^{2+} -Salzlösungen und einer Behandlung in KOH-Lösung [54] bzw. NaBH_4 -Lösung [55]

zur stromlosen Cu-Abscheidung eignen. Es wird dabei allerdings deutlich, daß bei diesen Verfahren im stromlosen Verkupferungsbad neben einer Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial auch eine Verkupferung des unbeschichteten Substratmaterials erfolgt, so daß sich diese Vorgehensweisen nicht für eine selektive Cu-Abscheidung ausschließlich auf dem Beschichtungsmaterial eignen. Demgegenüber wird in [68] die selektive stromlose Cu-Abscheidung auf Polyacrylsäurebeschichtungen nach einer Adsorption von Pd^{2+} -Ionen beschrieben, wobei ausschließlich Epoxidharzsubstrate eingesetzt wurden. Somit erscheint es auch möglich, eine selektive Cu-Abscheidung nach Adsorption von Pd^{2+} -Ionen unter Verwendung geeigneter Waschprozesse an Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien zu erzielen, welche sich aufgrund der Ausbildung chemischer Bindungen zu oxidischen Substratmaterialien wie Glas oder Keramik besonders gut für deren Beschichtung eignen.

2.4.3.3 Einbau von Palladiumkolloiden und Pd^{2+} -Ionen in organische, anorganische sowie anorganisch-organische Beschichtungsmaterialien

Patentschriften der Bayer AG, Leverkusen [56,57] beschreiben Pd^{2+} -ionenhaltige organische Beschichtungszusammensetzungen zum Sprühen, Tauchen, Pinseln oder Aufrollen auf Kunststoffsubstrate wie Polyester, Polystyrol oder Acrylnitril/Butadien/Styrol-Polymere. Die Beschichtungslösungen bestehen dabei im wesentlichen aus Polyurethanverbindungen als Matrixbildner, gelöst in organischen Lösemitteln (Toluol, Diacetonalkohol, Isopropanol) [56] bzw. Polyurethandispersionen auf wäßriger Basis [57], in welche Pd in ionischer Form (Pd^{2+} -Komplexverbindungen wie Bis-(benzonitril)-palladium(II)-dichlorid oder Na_2PdCl_4) eingebracht wird sowie aus Füllstoffen (z.B. TiO_2 , SiO_2 , Ruß, Talkum).

Nach dem Aufbringen der Pd^{2+} -haltigen Beschichtungslösung und einer Trocknung bei 80 °C [56] bzw. bei bis zu 240 °C [57] muß eine Sensibilisierung, d.h. eine Reduktion des an der Oberfläche der Beschichtung vorliegenden Pd^{2+} zu elementarem, katalytisch wirksamem Pd^0 erfolgen. Diese Reduktion kann entweder in einem separaten Behandlungsschritt (etwa mit Formaldehyd, Hydrazin oder Boranen) oder mit dem im stromlosen Metallisierungsbad vorhandenen Reduktionsmittel durchgeführt werden. Darüber hinaus kann in [57] auch die Reduktion des eingesetzten Pd^{2+} vor dem Auftragen auf das Substrat bereits in der Beschichtungslösung durch Zugabe eines geeigneten Reduktionsmittels wie etwa Formaldehyd zur Beschichtungslösung erfolgen. Eine solche Vorgehensweise wird auch in einer weiteren Patentschrift der Bayer AG [58] beschrieben. Dort wird ein edelmetallionenhaltiges Beschichtungsmaterial für Kunststoffsubstrate sowie Papier, Emaille und Keramik, ebenfalls auf der Basis einer wäßrigen Polyurethandispersion mit

einem Zusatz an Füllstoffen, vorgestellt. Außer Pd^{2+} -Verbindungen werden in diesem Falle bevorzugt Ag^+ -Verbindungen zur Erzeugung von katalytisch wirksamem Edelmetall durch Reaktion mit Reduktionsmitteln wie Formaldehyd bereits in der Beschichtungslösung eingesetzt.

Im stromlosen Verkupferungsbad können dann in allen o.g. Fällen bis zu 2 μm dicke Cu-Schichten abgeschieden werden. In allen zuvor geschilderten Patentschriften werden in den Anwendungsbeispielen lediglich Kunststoffsubstrate beschrieben, was darauf hindeutet, daß nur bei diesen Substraten eine ausreichende Haftung zwischen Beschichtungs- und Substratmaterial gegeben ist. Somit erscheint eine Eignung der zuvor beschriebenen rein organischen Beschichtungsmaterialien zur stromlosen Cu-Abscheidung auf oxidischen Substraten wie Glas oder Keramik als fraglich. Darüber hinaus ist eine nur 2 μm dicke, stromlos abgeschiedene Cu-Schicht für Anwendungen in der Elektronikindustrie nicht ausreichend, wo elektrische Schichtwiderstände $> 10 \text{ m}\Omega$ benötigt werden, was eine Cu-Schichtdicke von $> 6,6 \mu\text{m}$ bedingt (s. Abschnitt 2.2.3.5).

Der Einbau komplexierter Pd^{2+} -Ionen in anorganisch-organische Beschichtungsmaterialien wird in [59] untersucht. Hierbei wurde Pd-Acetat in Aceton gelöst und eine Lösung von DIAMO in einer Ethanol/Propanol/Butanol-Mischung in verschiedenen Pd : DIAMO-Verhältnissen zugegeben. Während Pd-Acetat in einer ethanolischen Lösung sofort reduziert wird und ein schwarzer Pd-Niederschlag zu beobachten ist, kann in Gegenwart des Komplexbildners DIAMO eine solche spontane Reduktion mit zunehmendem DIAMO-Gehalt immer besser unterdrückt werden. Die Zugabe eines GPTS/TEOS-Vorhydrolysates führt schließlich zu einem Sol, aus dem nach thermischer Verdichtung bei bis zu 500 °C in N_2 -Atmosphäre Pd-kolloidhaltige Pulver und Beschichtungen erhalten werden können. Die Kolloidbildung wird in diesem Fall thermisch während des Verdichtungsprozesses der SiO_2 -Matrix induziert. Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen weiterhin, daß die durchschnittliche Partikelgröße der nanoskaligen Pd-Kolloide mit zunehmendem DIAMO-Gehalt abnimmt und zugleich deren Größenverteilung näher zusammenrückt. In [55] wurde das Cu-Abscheidungsverhalten an solchen GPTS/TEOS/DIAMO-Beschichtungen mit bis zu 2,5 Gew.-% Pd auf Glassubstraten nach jeweils einstündiger thermischer Behandlung bei 300, 400 und 500 °C unter N_2 im Verkupferungsbad untersucht. Es zeigt sich dabei, daß an den bei 400 und 500 °C behandelten Beschichtungen eine flächige stromlose Cu-Abscheidung im Verkupferungsbad möglich ist, wobei ein elektrischer Schichtwiderstand des abgeschiedenen Cu von $70 \text{ m}\Omega$ erreicht wird. Im Falle einer thermischen Verdichtung bei 300 °C kann kein Cu abgeschieden werden, was auf eine schlechte Zugänglichkeit der gebildeten Pd-Kolloide unter der Beschichtungsoberfläche zurückgeführt wurde.

Die Beschichtung von Glassubstraten mit einer Pd-kolloidhaltigen Sol-Gel-Beschichtungslösung zur stromlosen Cu-Abscheidung nach einer thermischen Verdichtung wird in [55] beschrieben. Dabei wurden DIAMO-stabilisierte Pd-Kolloide durch Reduktion einer Lösung von Pd(OAc)₂ in Aceton mithilfe einer wäßrigen NaBH₄-Lösung und der sofort folgenden Zugabe von DIAMO hergestellt. Das Verhältnis von Pd : DIAMO betrug jeweils 1 : 6. Durch Zugabe eines GPTS/TEOS-Vorhydrolysates wurde ein Sol erhalten, mit dem Glassubstrate beschichtet werden konnten. Die Aushärtung erfolgte dann bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 250 und 400 °C in N₂-Atmosphäre. Bei der anschließenden Behandlung der Beschichtungen im Verkupferungsbad zeigte sich, daß die selektive Kupferabscheidung auf dem Beschichtungsmaterial um so besser verläuft, je höher zuvor die Verdichtungstemperatur gewählt wurde; so ergab die Verdichtung dieser Beschichtungen bei 400 °C nach 14 min Aufenthalt im Verkupferungsbad eine zusammenhängende Kupferschicht von ca. 600 nm Dicke, während bei einer Verdichtungstemperatur von 250 °C nach 18 min Aufenthalt im Verkupferungsbad nur an wenigen Stellen eine Kupferabscheidung zu beobachten war. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, daß mit zunehmender Verdichtungstemperatur ein immer stärkeres Ausbrennen der organischen Bestandteile des Beschichtungsmaterials erfolgt, wobei die Pd-Kolloide des Beschichtungsmaterials für das Verkupferungsbad besser zugänglich werden.

Es wird hierbei deutlich, daß an Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungen im stromlosen Verkupferungsbad eine selektive Cu-Abscheidung beobachtet werden kann [55,59] wobei sich diese Materialien, im Gegensatz zu den organischen Formulierungen [56-58] auch zur Beschichtung von Glassubstraten eignen. Dabei ist zu beachten, daß das in den jeweiligen Systemen enthaltene Pd für die Verkupferungslösung zugänglich sein muß. Darüber hinaus zeigen die in [55] beschriebenen Ergebnisse, daß mit Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungen auf Glassubstraten bereits elektrische Schichtwiderstände der darauf stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten von 70 m² erzielt werden konnten, was in derjenigen Größenordnung liegt, die für Anwendungen im Bereich der Elektronikindustrie benötigt wird [42].

2.4.4 Direct-Plating

Das Direct-Plating wird in Konkurrenz zur stromlosen Cu-Abscheidung hauptsächlich für die Metallisierung der Bohrlochinnenwandungen von Leiterplatten verwendet. Es sind insgesamt 3 unterschiedliche Direct-Plating-Verfahren bekannt, wobei allen gemeinsam ist, daß das jeweilige dielektrische Substrat zunächst durch Aufbringung eines geeigneten Beschichtungssystems wie halbleitendem PdS [60], einem elektrisch leitfähigen Polymer [61] oder Kohlenstoff-Partikeln [60] elektrisch leitfähig gemacht wird und ohne vorherige stromlose Metallabscheidung direkt im galvanischen Verkupferungsbad Cu bzw. andere geeignete Metalle bis zur gewünschten Dicke abgeschieden werden können.

2.4.5 Aufbringung von Cu aus der Gasphase

Neben den zuvor beschriebenen Verfahren kann eine Aufbringung von Cu auch aus der Gasphase erfolgen. Hierbei unterscheidet man im wesentlichen zwischen physikalischen (PVD, Physical Vapour Deposition) und chemischen (CVD, Chemical Vapour Deposition) Verfahren [62].

Dabei ist bei den PVD-Verfahren das Sputtern, d.h. der Beschuß der Substratoberfläche mit Atomen, die bevorzugte Methode zur Abscheidung von Cu. Demgegenüber wird bei den CVD-Verfahren von einer leichtflüchtigen Cu(I)-Verbindung ausgegangen, welche zunächst in einer Kammer unter reduziertem Druck verdampft wird. Anschließend findet auf dem auf eine Temperatur ≈ 130 °C erhitzten Substratmaterial eine Disproportionierung der Cu(I)-Verbindung zu elementarem Cu, welches sich dort abscheidet, und einer leichtflüchtigen Cu(II)-Verbindung statt, welche abgepumpt werden kann, statt. Typische Abscheidungsraten liegen bei diesem Verfahren zwischen 150 und 200 nm·min⁻¹.

2.5 Verfahren zur Herstellung strukturierter Leiterbahnen

2.5.1 Allgemeines

Die Strukturierung von Leiterbahnen ist bei der Herstellung von Leiterplatten für die Elektronikindustrie von zentraler Bedeutung. Aufgrund der gewünschten hohen Leiterbahndichten anspruchsvoller Schaltungen ist es nicht immer möglich, alle Verbindungen kreuzungsfrei in einer Ebene unterzubringen. In einem solchen Fall sind zwei oder mehrere Ebenen erforderlich, die gegeneinander isoliert und nur an bestimmten Stellen leitfähig miteinander verbunden sind. Eine solche "Durchkontaktierung" erreicht man durch Bohrlöcher, wobei deren Innenwandung in einem stromlosen Verkupferungsprozeß mit Cu beschichtet und somit leitfähig gemacht wird und dadurch die Leiterzüge zweier Ebenen verbindet [63,64].

Zur Herstellung von Leiterbahnen für Leiterplatten sind 3 wichtige Verfahren bekannt [65]: Die Subtraktivtechnik, die Semiadditivtechnik sowie die Volladditivtechnik. Im folgenden wird jedes dieser Verfahren erläutert und jeweils eine kurze Bewertung vorgenommen.

2.5.2 Subtraktivtechnik

Industriell häufig verwendete Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten beruhen auf der Subtraktivtechnik [63]. Dabei geht man im einfachsten Fall von einem Cu-laminierten, dielektrischen Trägermaterial (z.B. glasfaserverstärktes Epoxid-Glashartgewebe, Polyimid, Keramik) aus, und führt eine Strukturierung entweder photolithographisch oder in einem konventionellen Druckverfahren wie dem Siebdruck durch. Im Falle einer photolithographischen Strukturierung wird die Cu-Oberfläche zunächst mit einem Photolack versehen, welcher anschließend durch eine geeignete Maske hindurch selektiv bestrahlt wird. Im Anschluß daran kann der Photolack mit einem geeigneten Lösungsmittel entweder an den belichteten oder aber an den unbelichteten Stellen (abhängig vom jeweiligen Verfahren) gelöst werden. Danach bleibt ein strukturierter, schützender Lacküberzug auf denjenigen Stellen der Cu-Oberfläche zurück, an denen die gewünschten Strukturen entstehen sollen. Im Falle einer Strukturierung im Siebdruck kann ein solcher strukturierter, schützender Lacküberzug direkt auf die Cu-Oberfläche gedruckt werden. In einem Ätzbad wird dann das freiliegende Cu entfernt, so daß schließlich die gewünschten Strukturen aus Cu zurückbleiben. Nach der Ablösung des schützenden (Photo-)Lackes auf den Cu-Strukturen kann die Leiterplatte weiterverarbeitet werden. Photolithographi-

sche Strukturierungsmethoden bieten dabei den Vorteil, daß damit Leiterbahnbreiten $< 100 \mu\text{m}$ erzielt werden können, was mit herkömmlichen Siebdruckverfahren nicht möglich ist [64].

Demgegenüber ist die Herstellung von Zwei- oder Mehrschichtenplatten mit elektrisch leitfähiger Verbindung zwischen den einzelnen Ebenen in Subtraktivtechnik aufwendiger. Bild 5 auf der folgenden Seite zeigt schematisch deren Herstellung.

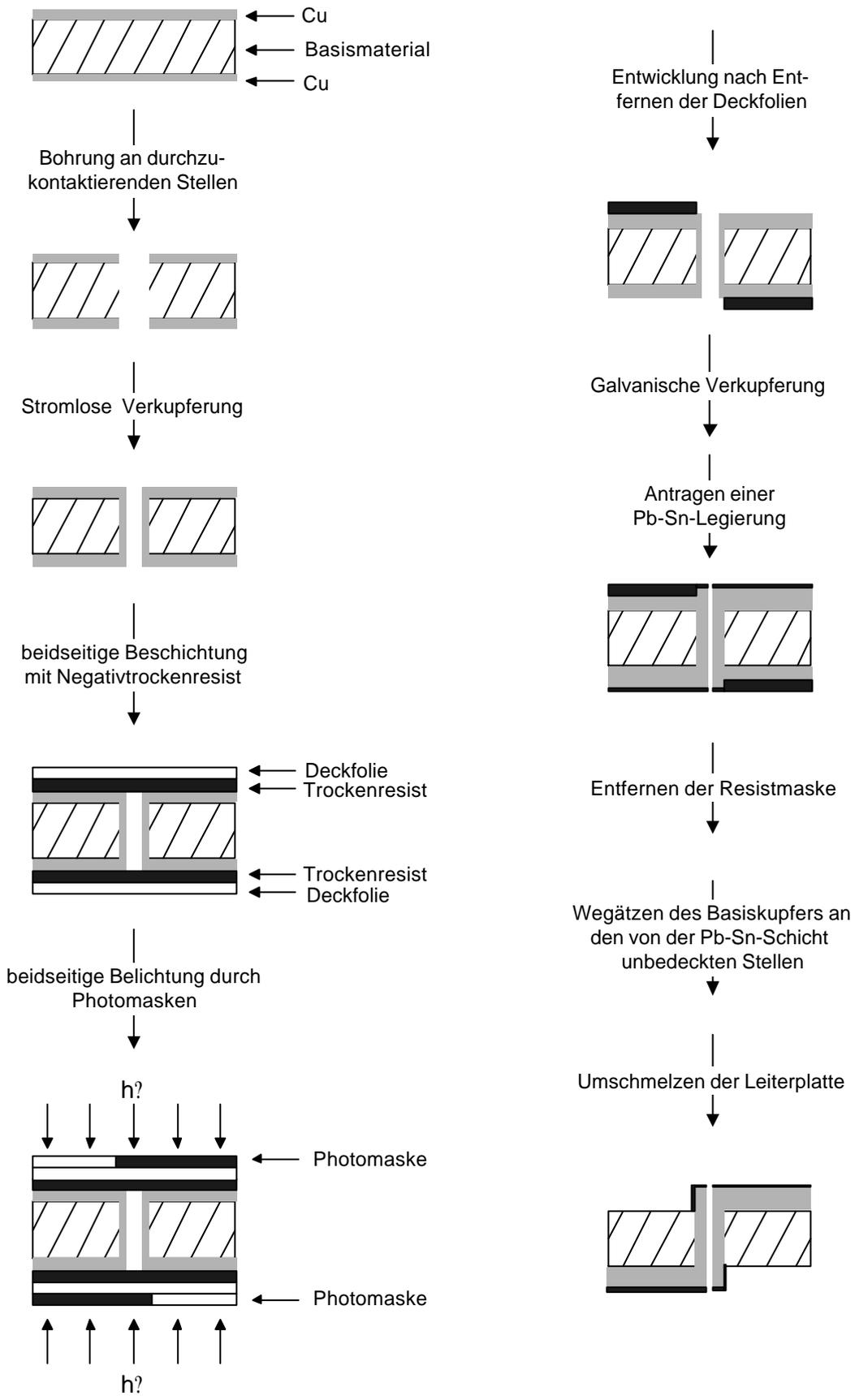


Bild 5: Schema der Herstellung einer durchkontaktierten Zwischichtenleiterplatte nach [63] (nicht maßstabsgetreu).

Bild 5 zeigt, daß das beidseitig Cu-kaschierte Basismaterial hierbei zunächst an den durchzukontaktierenden Stellen durchbohrt und die Platte anschließend stromlos verkuipfert wird, um eine elektrische Verbindung beider Leiterbahnebenen herzustellen. Im Anschluß daran erfolgt zur Strukturierung der Leiterbahnen ein photolithographisches Verfahren unter Verwendung eines Negativtrockenresists [66]. Dazu wird das Photopolymermaterial gemeinsam mit einer darüberbefindlichen Deckfolie bei erhöhter Temperatur beidseitig auf die Cu-kaschierte Leiterplatte laminiert und dann entsprechend der jeweiligen Vorlage an den Stellen, an denen sich später keine Leiterbahnstrukturen befinden sollen, belichtet. Die Deckfolien verhindern dabei die unerwünschte Inhibierung der radikalischen Vernetzungsreaktion durch Luftsauerstoff während der Belichtung.

Die Verwendung von Trockenresists hat gegenüber flüssigen Medien den Vorteil, daß Bohrungen überspannt werden und kein Photopolymer in die Löcher gelangt. Nach Entfernung der Deckfolien und einer Entwicklung, d.h. der Entfernung des Resists an den unbelichteten Stellen, schließt sich zur Verstärkung der Leiterbahn eine weitere galvanische Verkuipferung an. Die nicht von der Photopolymerschicht bedeckten Positionen, d.h. die Bereiche der späteren Leiterbahnen, werden dann galvanisch mit einer Pb-Sn-Schicht überzogen. Im Anschluß an die Entfernung der Resistmaske wird in einem Ätzbad das Basiskupfer an den von der Pb-Sn-Schicht unbedeckten Stellen weggeätzt, während die von der Pb-Sn-Schicht bedeckten Bereiche der Oberfläche nicht angegriffen werden. Es kommt dabei allerdings in der Regel auch zu Unterätzungen der Leiterbahn, da die Seitenwände der Leiterbahnen ungeschützt sind. Abschließend wird die Leiterplatte umgeschmolzen, d.h. die Leiterplatte wird über den Schmelzpunkt der Pb-Sn-Legierung erhitzt, so daß diese Legierung die Kupferleiterbahnen umfließt und einhüllt, wodurch die Leiterbahnen vor Korrosion geschützt werden.

Die Nachteile solcher Subtraktivverfahren liegen im wesentlichen in der großen Anzahl einzelner Prozeßschritte bis zur Fertigstellung der Leiterbahnstrukturen, außerdem in der prozeßbedingt auftretenden Unterätzung der Leiterbahnen sowie der großen Menge anfallender Cu-Salzlösungen aus dem Ätzprozeß.

2.5.3 Semiadditivtechnik

Bei der Herstellung von Leiterplatten in Semiadditivtechnik [65] wird von einem isolierenden Basismaterial ausgegangen, welches eine 20-30 µm dicke Haftvermittlerschicht, den sogenannten Kleber, trägt. Diese Kleberschicht ist hinsichtlich der stromlosen Cu-Abscheidung katalytisch aktiv, indem der Kleber entweder einen eingearbeiteten geeigneten Katalysator enthält oder dieser an die Kleberoberfläche adsorbiert wird. Daraufhin wird

zunächst auf der gesamten Substratoberfläche stromlos eine dünne Leitkupferschicht abgeschieden. Anschließend wird eine Resistmaske aufgebracht, welche nur den Leiterbahnbereich freilässt. Dieser Bereich wird dann galvanisch bis zur gewünschten Dicke aufgebaut. Nach Entfernung der Resistmaske wird in einem Differenzätzprozeß die dünne Leitkupferschicht zwischen den Leiterbahnen entfernt.

Nachteilig ist hierbei, daß auch Höhe und Breite der Leiterbahn von dem isotrop wirkenden Ätzmedium um etwa den gleichen Betrag reduziert werden; darüber hinaus fallen auch bei Semiadditivverfahren, wenn auch in geringerem Umfang als bei Subtraktivverfahren, prozeßbedingt Cu-haltige Abwässer an.

2.5.4 Volladditivtechnik

Vor dem Hintergrund einer Reduzierung Cu-haltiger Abwässer wie sie bei den beiden zuvor beschriebenen Verfahren prozeßbedingt anfallen, sind Volladditivverfahren von besonderem Interesse, da bei diesen Techniken auf Cu-abtragende Ätzschritte vollständig verzichtet wird. Im weiteren werden unterschiedliche Volladditivverfahren vorgestellt und diskutiert.

2.5.4.1 Verfahren unter Verwendung von Resistmasken

Beim technischen Einsatz der Volladditivtechnik wird hauptsächlich, wie bei der Semiadditivtechnik auch, von einem kleberbeschichteten isolierenden Basismaterial ausgegangen, wobei die Oberfläche des Klebers katalytisch wirksam ist. Die Kleberschicht wird dann im Siebdruck bzw. photolithographisch mit einer Resistmaske versehen, die nur die Bereiche der Kleberschicht freilässt, auf denen die metallische Leiterbahn entstehen soll. Diese wird dann mit einem stromlos abscheidenden Verkupferungsbad selektiv bis zur gewünschten Dicke aufgebaut [65,67].

Mit einem solchen Verfahren ist es möglich, mit Hilfe eines Klebers auf der Basis von Phenolharz/Acrylonitril/Butadien nach Adsorption eines geeigneten Katalysators Leiterbahnen aus Cu mit einer Dicke von 25 µm bei Leiterbahnbreiten und -abständen von 200 µm (Siebdruck der Resistmaske) bzw. Leiterbahnbreiten von 60 µm (Photolithographie der Resistmaske) durch stromlose Cu-Abscheidung auf Epoxidharzsubstraten herzustellen [67].

In [22,68] wird ein vollständig additives Verfahren beschrieben, bei dem glasfaserverstärktes Epoxidharzsubstrat zunächst durch Tauchen in eine wäßrige Polyacrylsäurelösung und anschließender Trocknung mit einer ca. 100 nm dicken Polyacrylsäureschicht überzogen wird. Anschließend wird ein Photoresist derart aufgetragen und strukturiert, daß die späteren Leiterbahnbereiche unbedeckt bleiben. Während der nachfolgenden Behandlung in einer wäßrigen PdSO₄-Lösung findet eine spezifische Adsorption von Pd²⁺-Ionen durch Ionenaustausch mit den H⁺-Ionen der Polyacrylsäure statt. Nach spülen in Wasser erfolgt im stromlosen Verkupferungsbad eine Reduktion der Pd²⁺-Ionen zu Pd⁰ verbunden mit einer selektiven stromlosen Cu-Abscheidung von bis zu 6 µm Cu-Schichtdicke.

Eine ähnliche Vorgehensweise wird in einer Patentschrift von Calabrese et al. [69] beschrieben, bei der das Substratmaterial (insbesondere Si-Wafer) zunächst mit einer Beschichtung versehen wird, welche komplexierende Gruppen enthält und dadurch fähig ist, Metalle wie Pd, welche hinsichtlich einer stromlosen Metallabscheidung katalytisch wirksam sind, in Form ihrer Ionen zu binden. Im Anschluß daran wird auf diese Beschichtung ein Photo- oder e-Strahl-Resist aufgebracht und dieser durch selektive Bestrahlung und nachfolgende Entwicklung strukturiert, wobei nach der Entwicklung die Substratbeschichtung mit den komplexierend wirkenden Gruppen an denjenigen Stellen wieder sichtbar wird, an denen später die Leiterbahnen entstehen. Danach erfolgt eine Behandlung in einer Pd²⁺-haltigen Lösung, wobei eine Adsorption der Pd²⁺-Ionen selektiv an das komplexierende Gruppen enthaltende Beschichtungsmaterial stattfindet. Im stromlosen Metallisierungsbad (in den Anwendungsbeispielen zumeist Ni, z.T. Co, jedoch niemals Cu) kommt es dann zu einer selektiven Metallabscheidung auf den von der Resistmaske unbedeckten Stellen des Substrates.

Im Falle einer stromlosen Ni-Abscheidung wird im Zeitraum von 3 h Aufenthalt im Metallisierungsbad eine Dicke der Ni-Schicht von ca. 0,5 µm erreicht, wobei keinerlei Aussagen über den resultierenden elektrischen Schichtwiderstand der Metallabscheidung gemacht wird. Die mit diesem Verfahren erzielbaren Strukturbreiten werden mit ca. 1 µm angegeben.

Ein Volladditivverfahren zur Herstellung haftfester metallischer Leiterbahnstrukturen speziell auf keramischen Substratmaterialien (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Porzellan, etc.) wird in [70] beschrieben. Nach einer entfettenden Reinigung des Substrates erfolgt materialabhängig eine Aufrauung entweder mechanisch durch Schleifen (Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂) oder durch eine Ätzung mit Tetrafluorborsäure (Porzellan). Diese Aufrauung ist Voraussetzung für eine gute Haftung der später stromlos abgeschiedenen Metallschichten. In Anschluß daran wird eine geeignete Lackformulierung im Siebdruck bzw. photolithographisch auf

die Bereiche des Substrates aufgebracht, auf denen sich später keine Leiterbahnen befinden sollen. Nach der Adsorption katalytisch wirksamer Pd/Sn-Kolloide auf das Substrat und das Beschichtungsmaterial erfolgt eine Ablösung der strukturierten Beschichtung gemeinsam mit den darauf befindlichen Pd/Sn-Kolloiden. Anschließend erfolgt zunächst eine Behandlung in einem stromlosen Vernickelungsbad, wobei Ni in einer ca. 10 µm dicken Schicht selektiv auf den Stellen des Substrates abgeschieden wird, die zuvor nicht von der strukturierten Lackformulierung bedeckt waren. Dann wird auf dieser ebenfalls katalytisch wirksamen Ni-Schicht stromlos eine bis zu 20 µm dicke Cu-Schicht in einem Verkupferungsbad abgeschieden. Als Grund für die Verwendung einer dünnen Zwischenschicht aus Ni wird in [70] eine Steigerung der Cu-Abscheidungsrate auf den ebenfalls katalytisch wirksamen Ni-Schichten im Vergleich zur direkten stromlosen Cu-Abscheidung auf dem katalysierten Beschichtungsmaterial angeführt, wobei in diesem Zusammenhang keine Zahlenwerte angegeben werden. In den Anwendungsbeispielen werden Strukturbreiten der Leiterbahnen von 1,3 mm beschrieben. Die Haftung eines Metall/Al₂O₃-Verbundes wird mit 50 kg/cm² angegeben.

2.5.4.2 Verfahren zum direkten Drucken von Leiterbahnen ohne Verwendung von Resistmasken

Von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit sind solche Volladditivverfahren, bei welchen die gewünschten Leiterbahnen durch direkte Strukturierung eines im stromlosen Verkupferungsbad katalytisch wirksamen Beschichtungsmaterials in einem Druckverfahren definiert werden und somit auf eine Verwendung von Resistmasken verzichtet werden kann.

In [71] wird ein Verfahren beschrieben, bei dem eine Druckfarbe auf der Basis eines organischen Polyesterhaftmittels sowie Füllstoffen und einem löslichen Palladiumkomplex mit 1,1,2-Trichlorethan als Lösungsmittel mittels Sieb- bzw. Tiefdruck strukturiert auf Polyestersubstrate aufgebracht wird. Nach einer Trocknung bei 80 bis 100 °C im Heißluftstrom, einer einminütigen thermischen Behandlung bei 100 °C, der Behandlung der Beschichtung in einer Lösung aus Hydrazinsulfat und NaOH zum Aktivieren der Druckfarbe sowie einer weiteren Behandlung der Beschichtung in einer Lösung aus KOH in Isopropylalkohol zur weiteren Aktivierung der Druckfarbe erfolgt in einem stromlosen Metallisierungsbad eine Kupferabscheidung. Mit diesem Verfahren können Leiterbahnbreiten bis herab zu 250 µm bei Leiterbahnabständen bis herab zu 200 µm erzielt werden, wobei eine typische Dicke des stromlos abgeschiedenen Kupfers von 0,05 bis 0,25 µm angege-

ben wird. Zur Erhöhung der Kupferschichtdicke wird eine zusätzliche elektrolytische Abscheidung von Kupfer vorgeschlagen.

In [72] wird ein ähnliches Verfahren beschrieben, wobei Pd²⁺-Komplexe wie Butadienpalladiumchlorid in organische polymere Systeme auf der Basis von Acrylnitrilen/Acrylaten/Styrol eingearbeitet werden. Nach der Strukturierung dieses Beschichtungsmaterials etwa durch Offset-, Sieb- oder Tampondruck kann eine nachfolgende Reduktion der komplexierten Pd²⁺-Ionen an der Oberfläche der Beschichtung entweder in einem separaten Schritt (z.B. mit Formaldehyd, Hypophosphit, Boranen, etc.) oder aber im Metallisierungsbad mit dem dort enthaltenen Reduktionsmittel durchgeführt werden. Die Leiterbahnzüge werden dann im stromlosen Metallisierungsbad durch selektive Abscheidung auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial gebildet. Es wird beschrieben, daß dabei Leiterbahnbilder mit Cu-Auflagen von bis zu 3 µm auf einem glasfaserverstärkten Epoxidharzsubstrat erhalten werden können, wobei keine Dimensionen der erreichten Leiterbahnbreiten und Abstände angegeben werden.

Die Eigenschaften von kommerziell erhältlichen BAYPRINT(-Druckpasten (Bayer AG, Leverkusen), welche nach dem zuvor erläuterten Verfahren [72] zur Herstellung von Leiterbahnstrukturen aus Cu eingesetzt werden können, werden in [73,74] näher beschrieben. Diese Druckpasten sind lösemittelhaltige Formulierungen, speziell auf die Anforderungen des Siebdruckes eingestellt, deren nähere Zusammensetzung jedoch nicht angegeben wird. Als geeignete Substratmaterialien werden Kunststoffe, insbesondere handelsübliche Polyester-, Polycarbonat- und Polyimidfolien genannt. Nach Siebdruck der Paste, bei dem Leiterbahnbreiten und -abstände von bis zu 100 µm erreicht werden können, erfolgt die Trocknung der Beschichtung. Dabei bilden sich poröse Strukturen an der Oberfläche des Beschichtungsmaterials (arith. Mittenrauhwert R_a? 0,5 µm), die eine haftfeste Verankerung der nachfolgend stromlos abgeschiedenen Metallschicht ermöglichen [73]. Nach Behandlung im stromlosen Verkupferungsbad können dabei Cu-Schichten mit elektrischen Schichtwiderständen von ca. 4 m² erhalten werden.

In weiteren Patentschriften der Bayer AG, Leverkusen, werden Pd-haltige Druckpasten auf der Basis von Polyurethanen [75] bzw. Polyimiden [76] speziell für die strukturierte Metallisierung von Kunststoffoberflächen beschrieben. Diese lassen sich analog dem zuvor aufgezeigten Verfahren verarbeiten und sind zur Herstellung von Leiterbahnstrukturen geeignet, wobei nach stromloser Cu-Abscheidung bis zu 2,8 µm dicke Cu-Abscheidungen erhalten werden können.

In [77] werden katalytisch wirksame, quervernetzte polymere Beschichtungen beschrieben, welche aus wäßrigen oder alkoholischen Lösungen hervorgehen, die als Schichtbildner hydroxyfunktionalisierte Polymere, insbesondere auf der Basis von Cellulose oder Polyvinylalkohol, sowie polyfunktionale quervernetzende Verbindungen wie Blockcopolymere

mere von Isocyanaten oder methylierte Melamine enthalten. Die Beschichtungslösungen enthalten darüber hinaus wasser- bzw. alkohollösliche Salze von Elementen der 8. Nebengruppe des Periodensystems und ermöglichen eine direkte Strukturierung (z.B. durch Flexodruck, Siebdruck, Inkjet-printing), wobei in den Anwendungsbeispielen als Substratmaterial ausschließlich Polyethylenterephthalat (PET) verwendet wird. Im Anschluß an eine thermische Behandlung kann eine stromlose Metallisierung erfolgen, wobei keine Angaben über die Größenordnung der erzielbaren Strukturen, die Dauer der stromlosen Metallisierung oder elektrische Kenndaten der abgeschiedenen Metalle gegeben werden. Darüber hinaus kann auch eine flächige Aufbringung des Beschichtungsmaterials auf das Substrat erfolgen, worauf nach einer Trocknung eine selektive Aktivierung des Beschichtungsmaterials z.B. durch Laser-, e^- -Bestrahlung, Wärmeeinwirkung möglich ist. Dabei bilden sich an den behandelten Stellen kleine Cluster des eingesetzten Metalls in elementarer Form, welche eine stromlose Metallabscheidung in einem herkömmlichen Verkuperungs- oder Vernickelungsbad ermöglichen.

Der zuvor beschriebene Stand der Wissenschaft und Technik zu Volladditivverfahren zum direkten Drucken von Leiterbahnen ohne Verwendung von Resistmasken zeigt, daß es mit Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien auf organischer Basis bereits möglich ist, im Siebdruck auf Kunststoffsubstraten Leiterbahnstrukturen mit Breiten und Abständen bis herab zu 100 μm zu strukturieren. Dabei beträgt der elektrische Schichtwiderstand der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht $4\text{m}\Omega$ und liegt somit in derjenigen Größenordnung, die für Anwendungen in der Elektronikindustrie benötigt wird (s. Abschnitt 2.2.5). Hierbei ist die Rauheit der Beschichtungsoberfläche [73] von besonderer Bedeutung, um durch eine mechanische Verzahnung mit der abgeschiedenen Cu-Schicht eine entsprechenden Cu-Schichtdicke ohne Ablösung des abgeschiedenen Cu von der Beschichtung zu erhalten. Diese wichtige Erkenntnis findet auch Berücksichtigung in der vorliegenden Materialentwicklung (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.8).

2.5.4.3 Verfahren zur direkten Photostrukturierung von Leiterbahnen ohne Verwendung von Resistmasken

Da neben einer Mikrostrukturierung eines Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials zur stromlosen Cu-Abscheidung im Tampondruckverfahren in der vorliegenden Arbeit auch dessen Photostrukturierbarkeit als Ausblick für eine Weiterentwicklung betrachtet wird, wird im folgenden auch der Stand der Wissenschaft und Technik zu Volladditivverfahren zur direkten Photostrukturierung ohne Verwendung von Resistmasken beschrieben.

Ein solches Volladditivverfahren zur strukturierten Metallabscheidung auf Si und SiO₂-Substraten ist aus [78] bekannt. Hierbei wird auf das jeweilige Substratmaterial zunächst durch Tauchbeschichtung eine ultradünne (ca. 0,5 nm dicke) flächige Schicht 2[2-trimethoxysilyl)ethyl]pyridin (PYR) chemisorbiert. Nach UV-Bestrahlung durch eine Maske mit einem ArF-Excimer-Laser wird der Pyridyl-Chromophor an den belichteten Stellen zerstört. Während einer nachfolgenden Behandlung der Beschichtungen in einer Pd²⁺-Salzlösung findet eine Adsorption von Pd²⁺-Ionen an die Pyridylgruppen der unbelichteten Stellen statt. Im stromlosen Metallisierungsbad erfolgt dann eine selektive Metallabscheidung auf den unbelichteten Stellen. Es konnten dabei stromlos abgeschiedene Leiterbahnstrukturen mit Leiterbahnbreiten und -abständen von 20 µm bei Schichtdicken von 30 nm erreicht werden.

Ein weiteres, aufwendigeres Verfahren zur Strukturierung ultradünner Schichten wird in [79] beschrieben. Das gereinigte Si-Substrat wird dort zunächst flächig mit einer (Mono-)Schicht einer organischen Verbindung wie 4-Chloromethylphenyltrichlorsilan, welche eine Benzylhalogenid- oder Benzylpseudohalogenidgruppe trägt, versehen. Im Anschluß daran erfolgt eine selektive UV- bzw. e⁻-Bestrahlung, wobei es zu einer Eliminierung der Halogenide bzw. Pseudohalogenide an den bestrahlten Stellen kommt. Anschließend erfolgt eine Behandlung der Beschichtungen mit einem nucleophilen Komplexbildner wie 4,4'-Bipyridin oder 4-Aminopyridin, welcher einerseits durch Reaktion mit den Benzyl-(pseudo-)halogenidgruppen unter Substitution der (Pseudo-)Halogenide an die unbestrahlten Bereiche der Beschichtung gebunden wird und andererseits die Komplexierung von Pd²⁺-Ionen oder anderer, hinsichtlich einer stromlosen Metallabscheidung wirksamer Katalysatoren aus einer geeigneten Lösung ermöglicht. Nach der Behandlung der Beschichtungen in einer Lösung eines geeigneten Katalysators zur stromlosen Metallabscheidung erfolgt in einem solchen Metallisierungsbad eine Metallabscheidung selektiv auf den unbestrahlten Flächen. In den Anwendungsbeispielen werden hierbei ausschließlich stromlose Nickelabscheidungen beschrieben, deren Strukturbreiten in der Regel mit 10 µm angegeben werden. In einem Fall wird bei Verwendung einer hochauflösenden lithographischen Maske und direktem Kontakt mit der Beschichtung eine Strukturbreite von 0,5 µm angegeben. Darüber hinaus werden keine Angaben hinsichtlich der erzielten Dicke der Metallabscheidung oder des erreichten elektrischen Schichtwiderstandes gemacht.

In [80] wird ein Photostrukturierungsverfahren zur additiven Erzeugung von Leiterbahnstrukturen speziell auf Polyimidsubstraten beschrieben, bei dem das Substratmaterial zunächst in einem stark alkalischen, NaOH-haltigen Ätzbad vorbehandelt wird. Dabei kommt es an der Oberfläche zur Ausbildung von Carboxylat-Funktionen infolge einer teilweisen

Hydrolyse der Substratoberfläche. Während der anschließenden Behandlung des Substrates in einer wäßrigen Lösung aus $K_3Fe(C_2O_4)_3$ und $[Pd(NH_3)_4]Cl_2$ erfolgt ein Austausch von Na^+ -Ionen aus den bei der Vorbehandlung entstandenen Carboxylatgruppen durch K^+ , Fe^{3+} sowie Pd^{2+} -Ionen. Eine selektive Bestrahlung des solchermaßen vorbehandelten Substrates mit UV-Licht (250-400 nm) durch eine Maske führt an den belichteten Stellen zu einer photochemischen Reduktion der Pd^{2+} -Ionen zu Pd^0 unter gleichzeitiger oxidativer Zersetzung noch vorhandener $C_2O_4^{2-}$ -Gruppen, wobei katalytisch wirksame Zentren für eine stromlose Metallabscheidung entstehen. Im stromlosen Metallisierungsbad (Cu, Ni) kommt es dann zu einer selektiven Metallabscheidung an den belichteten Stellen, wobei im Falle von Cu eine maximale Aufenthaltsdauer von 5 min im Verkupferungsbad angegeben wird, um eine hinreichende Haftung auf dem Substrat zu gewährleisten. Dabei beträgt die Dicke der stromlos abgeschiedenen Metallschicht ca. 0,5 μm , wobei Linienbreiten bis herab zu 10 μm erzielt werden. Danach ist bei diesem Verfahren im Anschluß an eine 2-stündige thermische Behandlung bei 125 °C zur Verbesserung der Haftung des Metalls auf dem Substrat eine galvanische Verstärkung der abgeschiedenen Metallschicht erforderlich.

Der zuvor beschriebene Kenntnisstand zum volladditiven Aufbau strukturierter Beschichtungen aus Cu durch direkte Photostrukturierung ohne Verwendung von Resistmasken zeigt, daß mit diesen Verfahren Leiterbahnstrukturen mit Leiterbahnbreiten bis herab zu 0,5 μm erzielt werden können [79], was im Vergleich zu direkten Druckverfahren eine feinere Strukturierung bedeutet (s. Abschnitt 2.5.4.2).

Wesentliche Nachteile dieser Verfahren liegen jedoch in der bislang geringen erreichbaren Dicke der darauf stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten von nur ca. 0,5 μm [80] sowie der aufwendigen Vorgehensweise, da in allen Fällen Pd^{2+} in einem separaten Schritt entweder vor [80] oder nach [78,79] der Photostrukturierung aus einer Pd^{2+} -Salzlösung an die Oberfläche des Beschichtungs- bzw. des vorbehandelten Substratmaterials adsorbiert werden muß.

2.5.5 Weitere Verfahren

Darüber hinaus sind Verfahren zum direkten Drucken von Leiterbahnen aus metallhaltigen Pasten bekannt, welche neben Ag- oder Mischungen aus Ag/Pd-Pulvern noch anorganische Bindemittel wie Glasfritten und gegebenenfalls inerte, flüssige Träger zur Ausbildung der gewünschten Druckeigenschaften enthalten [81]. Solche Pasten werden zur Herstellung von Mikroschaltungen auf keramischen Substraten wie Al_2O_3 verwendet, oder, auf Glassubstrate gedruckt, für Heizdrähte in Heckscheiben von Kraftfahrzeugen

genutzt. Nach dem Einbrennen dieser Beschichtungsmaterialien bei Temperaturen $> 500\text{ °C}$ (jeweils abhängig vom Tg der Glasfrittenzusammensetzung) können hierbei elektrische Schichtwiderstände bis herab zu $9\text{ m}\Omega$ erzielt werden.

In [82] wird ein Verfahren zur Herstellung strukturierter Beschichtungen aus Cu auf Si- und SiO_2 -Oberflächen durch einen CVD-Prozeß vorgestellt. Nach der Aufbringung eines dünnen Films eines Aminosilans aus wäßriger Lösung durch Tauchbeschichtung des jeweiligen Substrates und Trocknung findet eine UV-Bestrahlung (193 nm) durch eine Maske hindurch statt, wobei an den belichteten Stellen eine Zerstörung der organischen Bestandteile des dünnen Aminosilanfilms erfolgt. Während einer Behandlung in einer Pd^{2+} -haltigen wäßrigen Lösung kommt es zu einer Adsorption der Pd^{2+} -Ionen an die unbelichteten Stellen aufgrund einer Komplexbildung durch die dort vorliegenden Aminogruppen. Anschließend erfolgt die selektive Cu-Abscheidung durch einen CVD-Prozeß in einer Vakuumkammer bei einem Druck von $8 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}$ mit (Hexafluoroacetylacetonato)-Cu(I)-trimethylvinylsilan sowie H_2 als Trägergas. Es wurden dabei an Leiterbahnstrukturen Cu-Schichtdicken von max. 60 nm erreicht, wobei die Leiterbahnbreiten $1\text{ }\mu\text{m}$ und Leiterbahnabstände $2\text{ }\mu\text{m}$ betragen.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Herstellung strukturierter, elektrisch leitfähiger Beschichtungen zeigen, daß im Falle von [81] zwar niedrige elektrische Schichtwiderstände bis herab zu $9\text{ m}\Omega$ erzielt werden können, wobei jedoch hohe Einbrenntemperaturen $>500\text{ °C}$ erforderlich sind. CVD-Verfahren, wie in [82] beschrieben, ermöglichen zwar feinstrukturierte Leiterbahnen mit Breiten von $1\text{ }\mu\text{m}$, wobei mit diesen technisch sehr aufwendigen und damit auch teuren Verfahren jedoch nur sehr dünne bislang erreichte Cu-Schichtdicken beschrieben werden.

2.6 Zusammenfassung und Wertung des Standes der Wissenschaft und Technik

Aus dem zuvor gegebenen Kenntnisstand geht hervor, daß zur Strukturierung von Leiterbahnen aus Cu für die Elektronikindustrie drei grundlegende Verfahren bekannt sind, namentlich subtraktive, semiadditive sowie volladditive Verfahren.

Bei einem Vergleich dieser drei wichtigen Techniken zur Herstellung von Leiterplatten erscheint die Volladditivtechnik überlegen, weil nur dort Cu abgeschieden wird, wo es zur Erzeugung der Leiterbahnen benötigt wird. Demgegenüber sind bei subtraktiven und semiadditiven Verfahren abtragende Ätzschritte erforderlich, wobei es auch zu einer seitlichen Unterätzung der Leiterbahnen kommt, was insbesondere bei zunehmender Miniaturisierung der Leiterbahnstrukturen ($< 100 \mu\text{m}$ Leiterbahnbreite) zu Problemen führt. So muß, unter Annahme einer isotropen Ätzrate, die Leiterbahnbreite mindestens geringfügig größer sein als die doppelte Dicke der abzutragenden Cu-Beschichtung, um noch eine Leiterbahn zurückzulassen. Bei den Volladditivverfahren wird auf solche Ätzungen verzichtet, so daß zusätzliche Prozeßschritte sowie große Mengen Cu-haltiger Abwässer vermieden werden. Dieser Austrag von Schwermetallen wie Cu aus dem Verarbeitungsprozeß insbesondere bei den Subtraktivverfahren ist sowohl unter dem Gesichtspunkt des Umweltschutzes als auch vor dem Hintergrund einer möglichst effizienten Nutzung von Ressourcen nicht unbedenklich [83,84]. Schätzungen gehen davon aus, daß für die Herstellung von ca. $4,7 \cdot 10^6 \text{ m}^2$ fertiger Leiterplatten im Jahre 1993 insgesamt ca. 5000 t Cu eingesetzt wurden. Hiervon entfielen auf Cu-Kaschierungen bzw. -folien ca. 3700 t, auf galvanisch abgeschiedenes Cu ca. 1200 t und auf chemisch abgeschiedenes Cu bei der Metallisierung der Bohrlöcher ca. 70 t. Auf den fertigen Platinen verblieben nur 30-40% der ursprünglich eingesetzten 5000 t Cu. Die restlichen ca. 65% des eingesetzten Cu fielen als Abfälle an. Die mengenmäßig wichtigsten Cu-Abfälle waren die Cu-haltigen Ätzlösungen, mit denen schätzungsweise ca. 45% (entsprechend ca. 2200 t) der insgesamt eingesetzten Cu-Menge aus dem Herstellungsprozeß ausgeschleust wurden [85]. Abhilfe können hierbei Nachbehandlungsverfahren schaffen, welche die Schwermetalle aus dem anfallenden Abwasser ausfällen und diese nach einer Aufarbeitung wieder dem Produktionsprozeß zuführen [83]. Eine solche Vorgehensweise ist jedoch in der Regel mit großem technischen Aufwand und entsprechenden Kosten verbunden. Trotz ihrer Vorteile haben sich volladditive Verfahren bislang in der Technik noch nicht durchsetzen können.

Eine Strukturierung der Leiterbahnen kann bei den verschiedenen vollständig additiven Verfahren entweder photolithographisch oder auch in einem direkten Druckprozeß wie dem Siebdruck oder dem Tampondruck erfolgen. Alle Verfahren zur photolithographischen Strukturierung enthalten aufwendige und kostenintensive UV-Bestrahlungsschritte,

darüber hinaus sind teilweise noch Schritte zur Entwicklung der Resistmaske sowie deren Entfernung nach erfolgtem Leiterbahnaufbau notwendig. Demgegenüber eröffnen Druckverfahren wie insbesondere der Tampondruck die Möglichkeit einer einfachen und kostengünstigen Strukturierung von Beschichtungsmaterialien, auf denen später die Leiterbahnen gebildet werden.

Die zuvor in Abschnitt 2.5.4.2 beschriebenen Beschichtungssysteme zum direkten Drucken von Leiterbahnen mit nachfolgender stromloser Metallsierung ohne Verwendung von Resistmasken weisen jedoch jeweils unterschiedliche, z.T. gravierende Nachteile auf. So erfordert das in [71] beschriebene System auf Polyesterbasis die Verwendung von umweltgefährdendem Trichlorethan als Lösungsmittel. Darüber hinaus ist nach der Aufbringung des Beschichtungsmaterials auf das Substrat und einer thermischen Behandlung noch ein zusätzlicher Reduktionsschritt zur Umwandlung des eingesetzten ionischen Pd^{2+} zu elementarem Pd sowie eine Behandlung in einer Lösung aus KOH in Isopropanol erforderlich, bevor eine stromlose Cu-Abscheidung erfolgen kann. Im Falle der Verwendung des Pd-haltigen organischen Beschichtungsmaterials auf der Basis von Acrylnitrilen/Acrylaten/Syrol gemäß [56] bestehen die Nachteile jedoch darin, daß die Synthese des Beschichtungsmaterials aufwendige Techniken (Reaktionen im Autoklaven sowie unter Inertgasatmosphäre) erfordert und darüber hinaus der Einsatz umweltgefährdender Lösemittel (Toluol, Xylol) notwendig ist. Sowohl bei diesen als auch bei den anderen in Abschnitt 2.5.4.2 beschriebenen Systemen [72-77] ist außerdem kritisch zu beurteilen, ob solche rein organischen polymeren Beschichtungsmaterialien, welche über keine stabilen chemischen Bindungen zu oxidischen Substratmaterialien (Glas, Keramik) verfügen, eine gute (Langzeit-) Haftfestigkeit auf solchen Substraten aufweisen.

Demgegenüber gelingt mit anorganischen sowie anorganisch-organischen Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien eine haftere Beschichtung insbesondere von oxidischen Substraten wie Glas oder Keramik durch eine chemische Anbindung an diese Materialien. Erste Untersuchungen an flächigen (unstrukturierten) Beschichtungen solcher Pd-haltiger Sol-Gel-Materialien im stromlosen Verkupferungsbad zeigen, daß eine Cu-Abscheidung prinzipiell möglich ist. Es wurde hierbei jedoch deutlich, daß nach Adsorption von Pd^{2+} -Ionen an das zunächst Pd-freie Beschichtungsmaterial teilweise auch eine unspezifische Adsorption an das Substratmaterial erfolgt, worauf im Verkupferungsbad auch dort Cu abgeschieden wird. Aus Untersuchungen an Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien auf Glas substraten geht hervor, daß bei einem direkten Einbau von Pd-Kolloiden in die Beschichtungslösung eine Verdichtung der Beschichtung bei einer Temperatur $> 400\text{ °C}$ erforderlich ist, um während der anschließenden Behandlung im Verkupferungsbad eine zusammenhängende flächige Cu-Schicht zu erhalten. Dies kann auf eine mangelhafte Zugäng-

lichkeit der Pd-Kolloide nach Behandlung bei niedrigeren Temperaturen zurückgeführt werden. Ein ähnliches Verhalten wurde an Sol-Gel-Beschichtungen auf Glassubstraten beobachtet, bei denen Pd in ionischer Form in das Beschichtungssol eingebracht wurde und die Pd-Kolloidbildung erst während des thermischen Verdichtungsprozesses erfolgte. Insgesamt werden bei diesen Verfahren nur vergleichsweise kurze Cu-Abscheidungs-dauern bis zu 6 min im Verkupferungsbad beschrieben, für die ein elektrischer Schichtwiderstand von mindestens $67 \text{ m}\Omega$ angegeben wird. Für Anwendungen in der Elektrotechnik/Elektronik werden jedoch elektrische Schichtwiderstände in der Größenordnung von $10 \text{ m}\Omega$ und darunter gefordert [42].

Insgesamt zeigen die zuvor beschriebenen Erkenntnisse aus dem Stand der Wissenschaft und Technik, daß bislang noch kein Pd-haltiges Sol-Gel-Beschichtungsmaterial bekannt ist, welches nach einer Strukturierung im Tampondruck speziell auf Glas- und Keramiksubstraten in einem stromlosen Verkupferungsbad zu einem vollständig additiven Aufbau von Leiterbahnstrukturen aus Cu mit einem elektrischen Schichtwiderstand des stromlos abgeschiedenen Cu von $10 \text{ m}\Omega$ und darunter führt.

Darüber hinaus zeigen die Erkenntnisse aus der Technologie der stromlosen Metallisierung von Kunststoffen, daß zur Erzielung hafter, stromlos abgeschiedener Cu-Schichten eine raue Oberfläche mit Porendurchmessern im μm -Bereich notwendig ist. Eine Aufrauhung der Oberfläche erfolgt dabei besonders effektiv mit aggressiven ätzenden Substanzen wie Chromschwefelsäure, wobei ein solcher Behandlungsschritt in der heutigen Zeit aus Gründen des Umweltschutzes nicht mehr wünschenswert ist, so daß nach alternativen Mechanismen gesucht werden muß, um entsprechende raue Oberflächen zu erzeugen.

3 Zielsetzung und allgemeine Vorgehensweise

Aus dem Stand der Wissenschaft und Technik geht hervor, daß zur stromlosen Verkupferung unterschiedlichster Substratoberflächen wie Kunststoff, Glas und Keramik jeweils spezifische, z. T. sehr aufwendige Vorbehandlungsschritte notwendig sind, um eine haftfeste Beschichtung mit Cu zu erzielen. Außerdem zeigt sich, daß bislang noch kein Pd-haltiges Sol-Gel-Beschichtungsmaterial bekannt ist, welches nach einer Strukturierung im Tampondruck speziell auf Glas- und Keramiksubstraten in einem stromlosen Verkupferungsbad zu einem vollständig additiven Aufbau von Leiterbahnstrukturen aus Cu führt.

Aus diesem Grund liegt das technische Ziel der vorliegenden Arbeit in der Entwicklung eines haftvermittelnden Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials für Glas- und Keramiksubstrate, welches eine substratunabhängige, katalytische Cu-Abscheidung in einem stromlosen (chemischen) Verkupferungsbad ermöglicht. Darüber hinaus soll die Strukturierbarkeit des neuentwickelten Beschichtungsmaterials im Tampondruck mit nachfolgender stromloser Cu-Abscheidung gewährleistet sein, so daß in einem vollständig additiven Prozeß ein Aufbau von Leiterbahnstrukturen aus Cu erfolgen kann.

Um dieses Ziel zu erreichen muß das Beschichtungsmaterial eine Reihe besonderer Anforderungen erfüllen; neben einer möglichst langen Verarbeitungs-/Lagerzeit des Beschichtungssoles bzw. seiner Komponenten (? 8 h, entsprechend einem Arbeitstag) und der Strukturierbarkeit im Tampondruckverfahren muß auch eine gute Benetzung des jeweiligen Substratmaterials gewährleistet sein. Nach einer Trocknung bzw. thermischen Verdichtung des Beschichtungsmaterials ist eine gute Haftung auf dem jeweiligen Substrat notwendig. Um dann in einem stromlosen Verkupferungsbad eine Cu-Abscheidung selektiv auf das Beschichtungsmaterial zu erhalten, muß dessen Oberfläche ausreichend mit katalytisch wirksamen Pd-Kolloiden belegt sein, während das unbeschichtete Substratmaterial keine für das Verkupferungsbad zugänglichen Pd-Kolloide enthalten darf. Darüber hinaus ist aufgrund der stark basischen Bedingungen in einem solchen Verkupferungsbad (pH ? 12 bei 25-48 °C) eine hohe Basenbeständigkeit des Beschichtungsmaterials erforderlich. Die stromlos abgeschiedene Cu-Schicht soll außerdem auf dem Beschichtungsmaterial haften sowie einen elektrischen Schichtwiderstand R_{Schicht} um 10 m Ω aufweisen.

Da aus dem im vorangegangenen Kapitel 2 gegebenen Stand der Wissenschaft und Technik zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien zur nachfolgenden stromlosen Cu-Abscheidung nicht eindeutig hervorgeht, welches der in Bild 6 schematisch gezeigten Verfahren sich am besten für das oben genannte Ziel eignet, ist es erforderlich, daß zunächst entsprechende Voruntersuchungen durchgeführt werden.

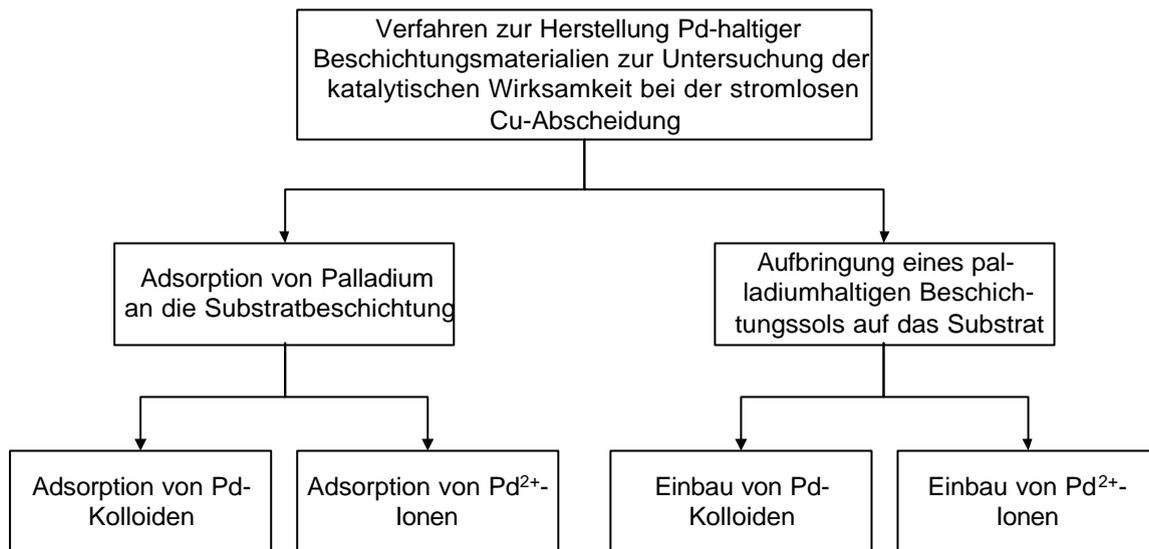


Bild 6: Übersicht über die Verfahren zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien mit nachfolgender selektiver stromloser Cu-Abscheidung auf der Beschichtung.

Bild 6 zeigt, daß hierbei die Möglichkeit besteht, zunächst ein Pd-freies Beschichtungsmaterial auf das Substrat aufzubringen, wobei das Pd in einem nachfolgenden Adsorptionsschritt aufgebracht wird. Hierbei muß jedoch eine selektive Adsorption von Pd ausschließlich auf das Beschichtungsmaterial gewährleistet sein, um eine Verkupferung des Substratmaterials zu vermeiden. Neben diesem Verfahren kann auch die Aufbringung von Pd gemeinsam mit dem Beschichtungsmaterial auf das Substrat erfolgen. Bei den Untersuchungen zu beiden denkbaren Verfahren kann Pd sowohl ionisch als auch in Form von Kolloiden eingesetzt werden.

Darüber hinaus wurde in Abschnitt 2.5.4.2 bereits auf die Rauheit des Beschichtungsmaterials zur Erzielung stromlos abgeschiedener Cu-Schichten mit elektrischen Schichtwiderständen $> 10 \text{ m}^2$ hingewiesen. Aus diesem Grund muß in einem Folgeschritt nach der Auswahl des am besten geeigneten Verfahrens zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien die Erzielung einer definierten Rauheit solcher Beschichtungsmaterialien angestrebt werden.

Zur Untersuchung und Charakterisierung der unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien hinsichtlich der jeweiligen Strukturen und Eigenschaften sowohl im Sol- als auch nach der Beschichtung im verdichteten Zustand werden verschiedene physikalischen Methoden (GC, ^{13}C -/ ^{29}Si -NMR, FTIR, UV/VIS, Profilometrie, Viskosimetrie, HREM, HTEM) angewendet, sowie an ausgewählten Systemen deren Strukturierbarkeit im Tampondruck geprüft. Das Cu-Abscheidungsverhalten wird außerdem sowohl an flächigen (unstrukturierten), wie auch an strukturierten Beschichtungen untersucht. Darüber hinaus soll in ersten weiterführenden Versuchen auch das Potential solcher Beschichtungsmaterialien hinsichtlich der Photostrukturierung von Leiterbahnen untersucht werden.

4 Experimentelle Methoden

Wie im vorangegangenen Kapitel 3 bereits beschrieben wurde, erfolgten zunächst breit angelegte Voruntersuchungen hinsichtlich verschiedener Verfahren der Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien an ausgewählten Modellsystemen (Screening-Phase), wobei auch deren Eignung zur selektiven stromlosen Cu-Abscheidung untersucht wurde. Das Schema der experimentellen Vorgehensweise zeigt Bild 7.

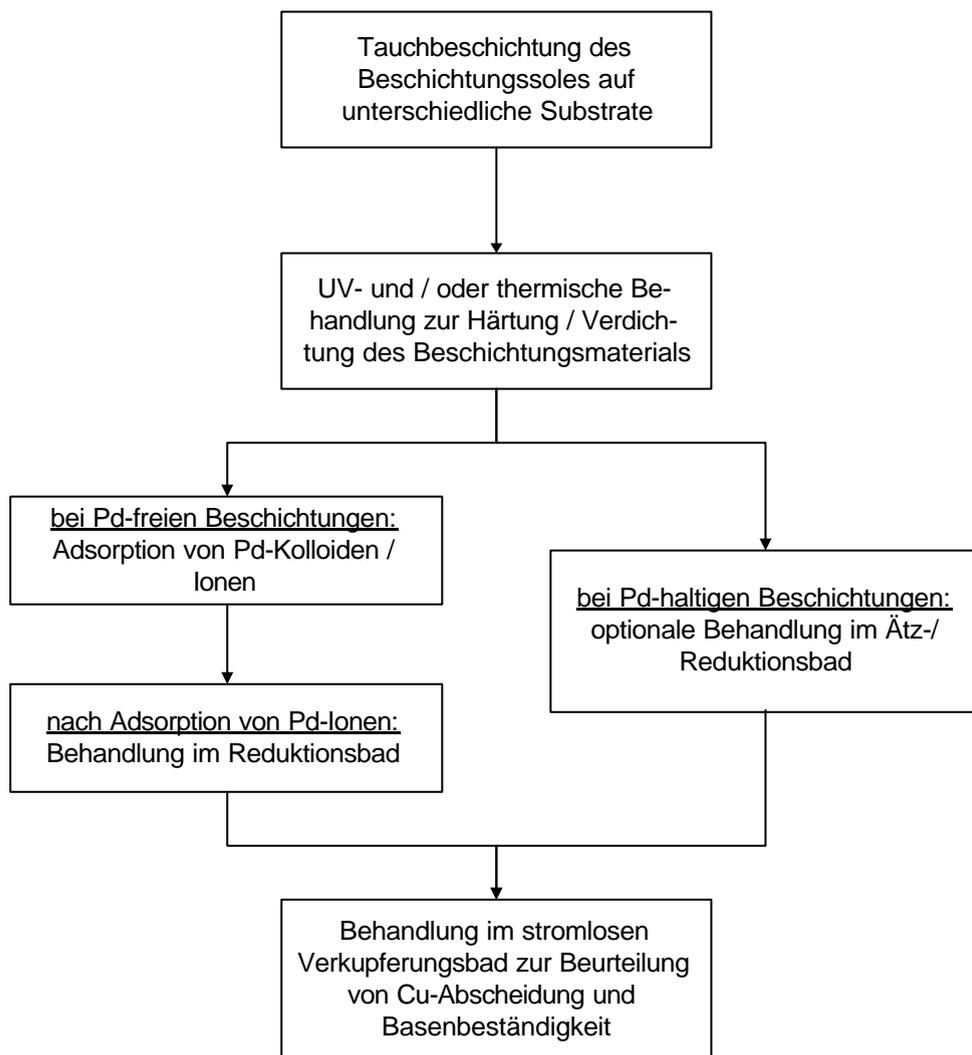


Bild 7: Schema der experimentellen Vorgehensweise bei den vorliegenden Untersuchungen.

Die Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien kann, wie bereits in Bild 6 in Kapitel 3 geschildert wurde, entweder durch eine selektive Adsorption von Pd-Kolloiden bzw. Pd²⁺-Ionen an zunächst Pd-freie Beschichtungen oder durch eine Aufbringung Pd-kolloid-

haltiger bzw. Pd²⁺-ionenhaltiger Beschichtungslösungen auf das Substrat erfolgen. Wie in Bild 7 dargestellt, wurden in den Vorversuchen ausgewählte Pd-freie bzw. Pd-haltige Beschichtungsmaterialien durch Tauchbeschichtung auf verschiedene Substrate aufgebracht. Als Substratmaterial wurde im Rahmen der Vorversuche immer Glas (Natron-Kalk- bzw. Kieselglas), für weiterführende Untersuchungen an den jeweiligen Beschichtungsmaterialien z.T. auch Al₂O₃-Keramikssubstrate (Typ Rubalit 710, Fa. CeramTec, Marktredwitz) verwendet. Danach erfolgte, abhängig von der Art des Beschichtungssystems, eine rein thermische bzw. kombinierte UV-/thermische Behandlung der Beschichtungen. Im Falle der (zunächst) Pd-freien Beschichtungen wurde anschließend versucht, Pd²⁺-Ionen bzw. stabilisierte Pd-Kolloide an die Oberfläche des Beschichtungsmaterials zu adsorbieren. Demgegenüber war im Falle der Beschichtung mit Pd-haltigen Solen das Pd in Form von komplexierten Pd²⁺-Ionen bzw. Pd-Kolloiden im Sol enthalten. Im Anschluß an einen optionalen Ätz- bzw. Reduktionsschritt zur Freilegung von Pd-Ionen/Kolloiden aus dem Beschichtungsmaterial bzw. zur Reduktion von Pd²⁺-Ionen zu metallischem Pd⁰ wurde untersucht, ob und inwiefern Cu in einem stromlosen Verkupferungsbad auf das Beschichtungsmaterial abgeschieden werden kann. Zur Beurteilung der selektiven Cu-Abscheidung wurden alle Untersuchungen auch an unbeschichteten Substraten durchgeführt. Als stromlos abscheidendes Verkupferungsbad diente jeweils Cuposit 328 (Fa. SHIPLEY) bei einer Betriebstemperatur von 30 °C bzw. 35 °C.

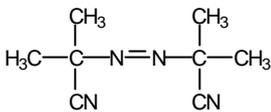
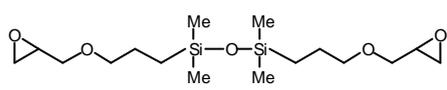
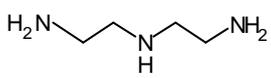
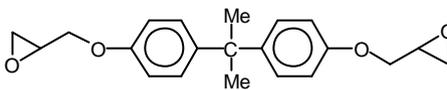
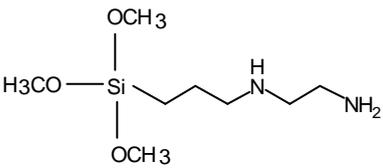
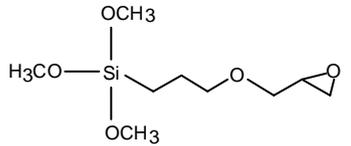
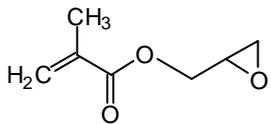
Im folgenden Abschnitt 4.1 wird die Synthese und Verarbeitung der verschiedenen untersuchten Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien sowie der Cu-Abscheidungen beschrieben, in Abschnitt 4.2 werden die eingesetzten Charakterisierungsverfahren erläutert.

4.1 Synthese und Verarbeitung der untersuchten Beschichtungsmaterialien

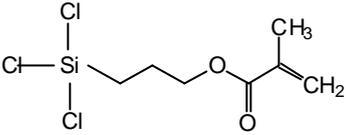
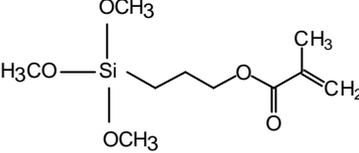
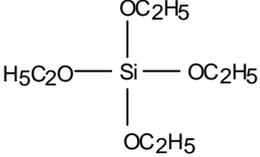
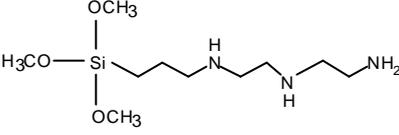
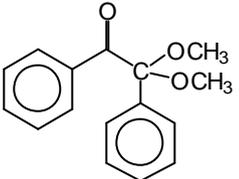
4.1.1 Verwendete Chemikalien zur Synthese der untersuchten Beschichtungsmaterialien

Die folgende Tabelle 1 enthält eine Auflistung der für die Synthese der untersuchten Beschichtungsmaterialien verwendeten Substanzen.

Tabelle 1: Auflistung verwendeter Edukte zur Synthese der untersuchten Beschichtungsmaterialien.

Substanz	Strukturformel	Abkürzung	Hersteller/ Lieferant
Azobisisobutyronitril		AIBN	Aldrich
Bis-(3-glycidoxypropyl)-tetramethyldisiloxan		BisGLY	ABCR
1-Butanol	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	n-BuOH	SDS
Diethylentriamin		DETA	Fluka
Diglycidylether Bisphenol A		DGEBA	Roth
N-(2-Aminoethyl-3-amino-propyl)-trimethoxysilan		DIAMO	ABCR
Ethanol (unvergällt)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	EtOH	Merck
(3-Glycidoxypropyl)-tri-methoxysilan		GPTS	ABCR
Isopropanol	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	i-PropOH	Aldrich
Methacrylsäureglycidylester		MGE	Fluka

Auflistung verwendeter Edukte zur Synthese der untersuchten Beschichtungsmaterialien (Fortsetzung).

3-Methacryloxypropyl-trichlorsilan		MPTCIS	ABCR
3-Methacryloxypropyl-trimethoxysilan		MPTS	ABCR
Methanol	CH ₃ OH	MeOH	Merck
Natriumborhydrid		NaBH ₄	Fluka
Palladium(II)-acetat		Pd(OAc) ₂	ChemPur
Palladium(II)-nitrat		Pd(NO ₃) ₂	Aldrich
Palladium(II)-chlorid		PdCl ₂	Aldrich
Salzsäure, rauchend (37%)		HCl	Aldrich
Tetraethoxysilan		TEOS	ABCR
Trimethoxysilylpropyl-diethylentriamin		TRIAMO	ABCR
?,?-Dimethoxy-?-phenylacetophenon		? IRGA-CURE 651	Aldrich

4.1.2 Substratreinigung

Zur nachfolgenden Beschichtung wurden Glas- bzw. Keramiksubstrate sowie Si-Wafer für FTIR-spektroskopische Untersuchungen eingesetzt, welche zuvor gereinigt wurden.

Die als Glassubstrate verwendeten Natron-Kalk-Glasobjekträger (Fa. Menzel, Braunschweig) sowie die Si-Wafer wurden 1 h lang in eine alkalische Reinigungslösung bestehend aus 20 ml Ammoniakwasser (25%ig, Fa. Fluka), 20 ml H₂O₂ (35%ig, Fa. Fluka) und 100 ml deionisiertem Wasser 30 min lang bei 60 °C gelegt und anschließend gründlich (5 min lang) unter fließendem entmineralisiertem Wasser abgespült und im Trockenschrank 1 h lang bei 80 °C getrocknet. Im Falle der Al₂O₃-Keramiksubstrate (Typ Rubalit 710, Fa. CeramTec, Marktredwitz) erfolgte die Reinigung durch Abspülen mit EtOH und anschließende einstündige Trocknung im Trockenschrank bei 80 °C.

4.1.3 Synthese unterschiedlicher Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien zur Untersuchung der selektiven stromlosen Cu-Abscheidung im Rahmen der Screening-Phase

4.1.3.1 Herstellung von GPTS/TEOS-Vorhydrolysat

Die Herstellung des GPTS/TEOS-Vorhydrolysates erfolgte durch die Lösung von 80 g GPTS (338 mmol) und 20 g TEOS (96 mmol) in 60 g EtOH. Nach Erwärmung dieser Mischung auf 60 °C am Rückfluß wurden unter Rühren tropfenweise 8,8 g 0,1 n HNO₃ zugefügt und dann 24 h bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde mit 75 g EtOH verdünnt. Das so erhaltene Vorhydrolysat kann über mehrere Wochen bei RT gelagert und verarbeitet werden.

4.1.3.2 Herstellung der GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtungen zur Adsorption von Pd-Kolloiden und Pd²⁺-Ionen

Die Herstellung der GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtungen erfolgte durch Zugabe von 5,1 g Bis-GLY (14 mmol) zu 10 g GPTS/TEOS-Vorhydrolysat (entsprechend 14 mmol GPTS, 4 mmol TEOS, 120,4 mmol EtOH sowie 20 mmol H₂O, Herstellung s. Abschnitt 4.1.3.1). Zu dieser Mischung aus BisGLY und GPTS/TEOS-Vorhydrolysat wurde zunächst

eine Lösung aus 7,5 g TRIAMO (28 mmol) in 5 ml EtOH (85 mmol) und dann 918 mg Wasser (51 mmol) zugefügt und anschließend 1 h lang bei RT gerührt. Nach der Tauchbeschichtung von Glassubstraten ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) und dreistündiger Trocknung bei 110 °C wurden rißfreie, transparente farblose Beschichtungen erhalten.

Zur Adsorption von kommerziell erhältlichen, durch eine Hülle von SnCl_3^- -Ionen stabilisierten, Pd/Sn-Kolloiden wurde das Beschichtungsmaterial 30 s lang in eine Katalysatorlösung vom Typ K125 (Fa. Blasberg Oberflächentechnik GmbH, Solingen) eingetaucht. Unmittelbar danach wurde die Beschichtung mit 12%iger HCl gespült und anschließend 30 s lang in einer Aktivatorlösung A2 des gleichen Herstellers behandelt. Daraufhin wurde die Beschichtung gründlich mit entmineralisiertem Wasser abgespült und innerhalb von 15 min zur weiteren Untersuchung ins Verkupferungsbad verbracht. Die Zusammensetzung der Katalysator- sowie der Aktivatorlösung (soweit vom Hersteller angegeben) zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2: Zusammensetzung von je 100 ml der Katalysator- sowie Aktivatorlösung der Fa. Blasberg (soweit vom Hersteller angegeben).

Katalysatorlösung K125	
Komponente	Gehalt
Entmineralisiertes Wasser	96 ml
Cl^- -haltiges Ansatzsalz	11 g
Korrekturlösung	1,5 ml
Katalysatorkonzentrat KE5 (Pd/Sn-kolloidhaltig und HCl-sauer)	2,4 ml

Aktivatorlösung A2	
Komponente	Gehalt
Entmineralisiertes Wasser	92 ml
50%ige HBF_4	3 ml
Aktivator A2	5 ml

Zur Adsorption von Pd^{2+} -Ionen wurde das Beschichtungsmaterial zunächst 10 min lang in einer Lösung aus 1 g PdCl_2 in 15 g 37%iger HCl und 84 g H_2O bei RT behandelt. Danach wurde mit dem reinen Lösungsmittel gespült, anschließend wurden die Beschichtungen 30 s lang in 1%iger, wäßriger NaBH_4 -Lösung behandelt, mit Wasser gewaschen und innerhalb von 15 min in das Verkupferungsbad verbracht.

Zu Vergleichszwecken wurden beide Adsorptionsprozesse jeweils auch an unbeschichteten, gereinigten Substraten durchgeführt.

4.1.3.3 Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/DGEBA-Beschichtungen aus Pd-kolloidhaltiger Beschichtungslösung

Die Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/DGEBA-Beschichtungen mit 2,5 Gew.-% Pd erfolgte durch langsames Zutropfen einer Lösung von 58 mg NaBH_4 (1,54 mmol) in 972 mg Wasser (54 mmol) unter Rühren und Eiskühlung zu einer Lösung von 672 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3 mmol) in einer Mischung aus 4 g DIAMO (18 mmol) und 5 ml Butoxyethanol. Zu dieser durch die Bildung von kolloidalem Pd schwarz gefärbten Lösung wurde eine Lösung aus 10 g DGEBA (29 mmol) in 10 ml Butoxyethanol zugefügt und 1 h gerührt. Nach Tauchbeschichtung von Glassubstraten ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) und zweistündiger Trocknung der Beschichtungen bei 150 °C wurden rißfreie graugefärbte Beschichtungen erhalten.

In weiteren Versuchen wurde das Beschichtungsmaterial zusätzlich 1 min lang in 25%iger Chromschwefelsäurelösung behandelt, mit entmineralisiertem Wasser abgespült und danach 1 min lang in 1%iger NaBH_4 -Lösung behandelt.

4.1.3.4 Herstellung der Pd-haltigen SiO_2 -Beschichtungen aus Pd^{2+} -ionenhaltiger Beschichtungslösung

Zur Herstellung der Pd-kolloidhaltigen SiO_2 -Beschichtungen mit 10 Gew.-% Pd wurden 700 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (3,1 mmol) in einer Mischung aus 2,73 g DIAMO (12 mmol) und 5 ml EtOH unter Rühren gelöst. Zu dieser Lösung wurden 20 g eines GPTS/TEOS-Vorhydrolysates (entsprechend 28 mmol GPTS und 8 mmol TEOS, Herstellung s. Abschnitt 4.1.3.1) zugefügt und 1 h lang bei RT gerührt. Anschließend erfolgte die Tauchbeschichtung von Glassubstraten ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) mit nachfolgender einstündiger thermischer Verdichtung bei 500 °C unter N_2 . Auf diese Weise wurden dunkelbraune rißfreie Beschichtungen erhalten.

4.1.3.5 Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen aus Pd^{2+} -ionenhaltiger Beschichtungslösung

Die Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen (4,5 Gew.-% Pd) erfolgte durch Zugabe einer Lösung von 0,9 g $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (4,5 mmol) in 2,74 g DIAMO (12,3 mmol) und 5 ml EtOH zu einer Lösung von 10 g MPTS (40,2 mmol) in 4 ml EtOH. Nach Zugabe von 2,84 g Wasser (157,8 mmol) und zweistündigem Rühren bei RT sowie der Zugabe

von 100 mg [?] IRGACURE 651 (0,4 mmol [?],[?]-Dimethoxy-[?]-phenylacetophenon) war das Sol beschichtungsfertig. Nach der Tauchbeschichtung von Glas- sowie Keramiksubstraten ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) wurde eine UV-Bestrahlung mit einem kombinierten IR-Trocknungs-/UV-Bestrahlungsgerät (Fa. Beltron, 5000 W Leistungsaufnahme) mit Förderband durchgeführt. Die Bestrahlungsparameter für die Vorder- sowie die Rückseite der Beschichtung lagen bei 100%iger UV-Leistung und einer Temperatur von 150 °C sowie 0,5 m \cdot min⁻¹ Förderbandgeschwindigkeit. Nach einstündiger thermischer Behandlung bei 210 °C unter N₂ werden rißfreie, homogene braune Beschichtungen erhalten.

Weitere Beschichtungen wurden in der gleichen Weise, jedoch unter Verwendung von 66 mg AIBN (0,4 mmol Azobisisobutyronitril) anstelle von [?] IRGACURE 651 und ohne UV-Bestrahlung hergestellt.

4.1.3.6 Herstellung der Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungen aus Pd²⁺-ionenhaltiger Beschichtungslösung

Zur Synthese der Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungen wurde eine Lösung von 3,8 g Methacrylsäureglycidylester (27 mmol MGE) in 6 ml EtOH zu einer Lösung von 3 g DIAMO (13 mmol) in 5 ml EtOH langsam zugetropft und 15 h lang bei RT gerührt. Anschließend wurden in dieser Lösung 800 mg Pd(OAc)₂ (3,6 mmol) unter Rühren gelöst und 720 mg Wasser (40 mmol) zugefügt. Nach zweistündigem Rühren und der Zugabe von 69 mg [?] IRGACURE 651 (0,27 mmol [?],[?]-Dimethoxy-[?]-phenylacetophenon) war das Sol beschichtungsfertig. Nach der Tauchbeschichtung von Glas- sowie Keramiksubstraten ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) wurde eine UV-Bestrahlung mit einem kombinierten IR-Trocknungs-/UV-Bestrahlungsgerät (Fa. Beltron, 5000 W Leistungsaufnahme) mit Förderband durchgeführt. Die Bestrahlungsparameter für die Vorder- sowie die Rückseite der Beschichtung lagen bei 100%iger UV-Leistung und einer Temperatur von 150 °C sowie 0,5 m \cdot min⁻¹ Förderbandgeschwindigkeit. Nach einstündiger thermischer Behandlung bei 210 °C unter N₂ wurden rißfreie, homogene braune Beschichtungen erhalten. Weitere Beschichtungen wurden in der gleichen Weise, jedoch unter Verwendung von 66 mg AIBN (0,4 mmol Azobisisobutyronitril) anstelle von [?] IRGACURE 651 und ohne UV-Bestrahlung hergestellt.

4.1.4 Herstellung des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials aus Pd²⁺-ionenhaltiger Beschichtungslösung

Zur Synthese des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE- Beschichtungsmaterials wurde zunächst jeweils eine Lösung aus 6,25 g MGE (44 mmol) in 9 ml EtOH zu einer Lösung aus 4,9 g DIAMO (22 mmol) in 1 ml EtOH sowie zu einer weiteren Lösung aus 2,27 g DETA (22 mmol) in 1 ml EtOH unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach 24-stündigem Rühren beider Reaktionsmischungen wurden diese zusammengefügt und mit 10 ml EtOH verdünnt. Anschließend wurden in dieser Mischung 4 g Pd(OAc)₂ (17,8 mmol) unter Rühren aufgelöst. Nach Zugabe von 1,2 g Wasser (67 mmol) wurde die Lösung 4 Stunden lang bei RT gerührt. Danach erfolgte die Zugabe einer Lösung aus 2,5 g Pd(OAc)₂ (11,1 mmol) in 5,6 g DETA (54 mmol) und 5 ml EtOH, sowie die Zugabe von 225 mg IRGACURE 651 (0,85 mmol 2,2-Dimethoxy-1-phenylacetophenon). Nach Filtration durch ein 0,8 µm Filter wurde die Lösung zur Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) von Glas- und Keramiksubstraten eingesetzt. Anschließend erfolgte eine UV-Bestrahlung in einem kombinierten UV-Bestrahlungs-/IR-Trocknungsgerät (Fa. Beltron). Die Bestrahlungsparameter für die Vorder- sowie die Rückseite der Beschichtung lagen bei 100%iger UV-Leistung und einer Temperatur von 150 °C sowie 0,7 m·min⁻¹ Förderbandgeschwindigkeit. Nach einstündiger thermischer Behandlung bei 230 °C unter N₂ wurden rißfreie, braune Beschichtungen mit einer rauhen Oberfläche erhalten. In weiteren Versuchen erfolgte die abschließende einstündige thermische Behandlung bei 230 °C unter Luft bzw. FG-Atmosphäre.

4.1.5 Tampondruckversuche

4.1.5.1 Synthese des Drucksols DS 2

Die Herstellung des Drucksols DS 2 erfolgte analog der in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Herstellung des DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssols, wobei im vorliegenden Falle anstelle von EtOH eine Mischung aus BuOH und PropOH im Volumenverhältnis 1 : 3 als LM verwendet wurde. Zur Synthese wurde zunächst jeweils eine Lösung aus 15,63 g MGE (110 mmol) in 21 ml LM zu einer Lösung aus 12,25 g DIAMO (55 mmol) in 2,5 ml LM sowie zu einer weiteren Lösung aus 5,68 g DETA (55 mmol) in 2,5 ml LM unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach 24-stündigem Rühren beider Reaktionsmischungen wurden diese zusammengefügt. Anschließend wurden in dieser Mischung 10 g Pd(OAc)₂

(45 mmol) unter Rühren aufgelöst. Nach Zugabe von 3 g Wasser (167 mmol) und 4-stündigem Rühren der Lösung bei RT erfolgte die Zugabe einer Lösung aus 6,25 g Pd(OAc)₂ (28 mmol) in 12,5 g DETA (121 mmol) und 15 ml LM, sowie die Zugabe von 560 mg [?] IR-GACURE 651 (2,2 mmol [?],[?]-Dimethoxy-[?]-phenylacetophenon). Nach Filtration durch ein 0,8 µm Filter wurde die Lösung zur Strukturierung im Tampondruckverfahren eingesetzt.

4.1.5.2 Tampondruckmaschine

Zur Durchführung der Druckversuche wurde eine halbautomatische Tampondruckmaschine (Fa. Tampoflex, Ditzingen) mit einem Rollentampon eingesetzt. Im Gegensatz zum üblicherweise verwendeten Verfahren, bei dem ein verformbarer, ansonsten aber starr gelagerter Drucktampon das Druckbild durch eine Vertikalbewegung vom Klischee aufnimmt und in einer solchen Bewegung auf das Substrat überträgt (s. Abschnitt 2.3), rollt hierbei ein Rollentampon zunächst über das Klischee, wobei dieser das Drucksol aufnimmt. Anschließend rollt der Tampon das Drucksol auf dem Substrat ab. Als Substrate dienten quadratische, 5x 5 cm große Al₂O₃-Dünnschichtkeramikplättchen (Fa. Ceram-Tec). Gedruckt wurde mit einem Stahlklischee, in das unterschiedlich feine Leiterbahnstrukturen mit jeweils gleichen Leiterbahnbreiten und -abständen von 50, 65, 80, 100 150 und 200 µm eingätzt vorlagen.

Die Tampondruckversuche wurden, soweit nicht anders angegeben, mit den in Tabelle 3 aufgelisteten Standard-Einstellungen der Druckmaschine durchgeführt.

Tabelle 3: Standard-Einstellungen der Tampondruckmaschine (Fa. Tampoflex, Ditzingen).

Durchmesser des Rollentampons	50 mm
Tamponhärte	65 Shore A
Anpressdruck des Drucktampons auf das Klischee (Ausheben des Drucksols)	110 ? 11 N·cm ⁻²
Anpressdruck des Drucktampons auf das Substrat	99 ? 10 N·cm ⁻²
Winkelgeschwindigkeit während des Abrollens des Drucktampons	1 ? 0,2 s ⁻¹

4.1.6 Photolithographische Strukturierungsversuche

4.1.6.1 Herstellung MPTS-silanisierter Glassubstrate

Zur Herstellung MPTS-silanisierter Glassubstrate wurden diese zunächst gereinigt und hydrophilisiert, indem nach einem Abspülen mit EtOH eine zweistündige Behandlung in einem Gemisch aus H_2O / NH_3 (30%) / H_2O_2 (35%) bei RT (Volumenverhältnis 5 : 1 : 1) durchgeführt und dann mit entmineralisiertem H_2O abgespült wurde. Anschließend erfolgte eine 10 minütige Behandlung in 5%iger HCl, sowie ein Abspülen mit entmineralisiertem H_2O . Die so gereinigten Glassubstrate wurden unter entmineralisiertem H_2O aufbewahrt.

Nach der Reinigung und Hydrophilierung der Glassubstrate erfolgte deren Silanisierung durch Spülen mit einem Gemisch aus CHCl_3 / MeOH (Volumenverhältnis 1 : 3), sowie anschließendem Spülen mit reinem CHCl_3 . Nach der Trocknung bei RT erfolgte eine zweistündige Behandlung in einem Gemisch aus Decalin / CHCl_3 / CCl_4 / Methacryloxypropyltrichlorsilan, MPTCIS (Volumenverhältnis 60 : 20 : 20 : 1,5). Nach aufeinanderfolgenden Spülschritten in CHCl_3 , in CHCl_3 / MeOH sowie in entmineralisiertem H_2O wurden die silanisierten Glassubstrate bei RT getrocknet.

Zur Überprüfung des Erfolgs der oben beschriebenen Vorgehensweise wurden die so behandelten Glassubstrate in bidestilliertes Wasser eingetaucht und langsam senkrecht zur Flüssigkeitsoberfläche aus diesem herausgezogen ($v_{\text{zieh}} \approx 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Dabei zeigt ein vollständiges Abfließen des Wassers von der Oberfläche ohne jegliche Benetzung die Silanisierung (Hydrophobierung) des Substrates an.

4.1.6.2 Herstellung der Pd-haltigen Beschichtungslösungen zur photolithographischen Strukturierung

Die für die UV-Strukturierungsversuche verwendeten Pd-haltigen Beschichtungslösungen entsprachen im wesentlichen dem in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssol, wobei lediglich die Gehalte an $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sowie unvernetzbaarem DETA von der Zusammensetzung dieses Sols abwichen. Sowohl zur Herstellung von UV-1 als auch von UV-2 wurde zunächst jeweils eine Lösung aus 6,25 g MGE (44 mmol) in 9 ml EtOH zu einer Lösung aus 4,9 g DIAMO (22 mmol) in 1 ml EtOH sowie zu einer weiteren Lösung aus 2,27 g DETA (22 mmol) in 1 ml EtOH unter Eiskühlung langsam zugetropft. Nach 24-stündigem Rühren beider Reaktionsmischungen wurden diese zusammengefügt und mit 5 ml EtOH verdünnt. Anschließend wurden in dieser Mischung 4g $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (17,8 mmol) unter Rühren aufgelöst und 1,2 g Wasser

(67 mmol) zugefügt. Nach 4-stündigem Rühren bei RT wurden 225 mg [?] IRGACURE 651 (0,85 mmol ^{?,??}-Dimethoxy-^{??}-phenylacetophenon) zugefügt. Das Sol UV-2 enthielt darüber hinaus keine weiteren Komponenten, während zur Synthese von UV-1 noch zusätzlich eine Lösung aus 3 g Pd(OAc)₂ (13,4 mmol) in 4,5 g DETA (44 mmol) und 6 ml EtOH zugefügt wurde. MPTS-silanisierte Natron-Kalk-Glassubstrate wurden durch Tauchbeschichtung bei $v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ mit diesen Solen beschichtet und entsprechend Abschnitt 4.1.6.3 weiterverarbeitet.

4.1.6.3 Durchführung der photolithographischen Strukturierungsversuche

Nach Aufbringung der Beschichtungssole auf die MPTS-silanisierten Glassubstrate wurden diese durch eine Schlitzmaske (Schlitze ca. 2300 x 260 μm , Abstand ca. 180 μm) mit einer UV-Lampe (UV-S 400, Fa. Panacoll) aus 20 cm Entfernung 5 min lang bestrahlt. Zur Entwicklung der belichteten und UV-vernetzten Strukturen wurde das Beschichtungsmaterial an den unbelichteten Stellen durch mehrfaches Waschen und Abspülen mit EtOH gelöst. Die thermische Behandlung der strukturierten silicathaltigen Beschichtungen nach der Entwicklung erfolgte dann im Zeitraum von 1 h bei einer Temperatur von 230 °C unter N₂. Nach einer 30 s dauernden Behandlung der verdichteten Beschichtungen in 1%iger wässriger NaBH₄-Lösung wurde das Cu-Abscheidungsverhalten im Verkupferungsbad Cuposit 328 bei einer Temperatur von 30 °C untersucht.

4.1.7 Vorgehensweise der Untersuchungen zur stromlosen Cu-Abscheidung

Die stromlose Cu-Abscheidung an den verdichteten Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien erfolgte in einem kommerziell erhältlichen Verkupferungsbad vom Typ Cuposit 328 (SHIPLEY GmbH, Esslingen). Das Bad wurde jeweils unmittelbar vor den Verkupferungsversuchen durch Mischen der drei wässrigen Einzellösungen COPPER MIX 328 A, 328 Q und 328 C sowie durch Verdünnung mit entmineralisiertem Wasser erhalten. Tabelle 4 gibt eine Auflistung der in diesen drei Einzellösungen enthaltenen Komponenten (soweit vom Hersteller angegeben).

Tabelle 4 : Einzellösungen zur Herstellung des Verkupferungsbades Cuposit 328 (Fa. SHIPLEY) mit den darin enthaltenen Komponenten [37].

Lösung	Komponenten
COPPER MIX 328 A	Cu ²⁺ -Salz, HCHO, Quadrol ¹⁾
COPPER MIX 328 Q	NaOH
COPPER MIX 328 C	Cu ²⁺ -Salz, Quadrol ¹⁾

¹⁾ N,N,N',N'-Tetrakis-(2-hydroxypropyl)-ethylendiamin

Der Ansatz des Verkupferungsbades erfolgte durch Mischen der einzelnen COPPER MIX 328-Lösungen A, Q und C mit Wasser im Volumenverhältnis 12,5 : 12,5 : 2,5 : 72,5 unter Rühren bei RT, wobei das betriebsbereite Bad die in Tabelle 5 angegebene Zusammensetzung (soweit bekannt) aufweist.

Tabelle 5: Zusammensetzung des betriebsbereiten Verkupferungsbades Cuposit 328 der SHIPLEY GmbH (soweit bekannt) [37].

Komponente	Konzentration in g/l
Cu ^{*)}	unbekannt
NaOH	5,4
HCHO	9,2
Quadrol	unbekannt

^{*)} in Form eines nicht genannten Cu²⁺-Salzes

Zur Durchführung der Verkupferung wird vom Hersteller eine Betriebstemperatur des Bades zwischen 24 und 26 °C angegeben, wobei in diesem Fall die Cu-Abscheidungsrate ca. 1,6 µm h⁻¹ beträgt. Um eine höhere Cu-Abscheidungsrate zu erzielen, wurden die Verkupferungsversuche bei einer geringfügig erhöhten Temperatur des Verkupferungsbades (30 bzw. 35 °C) durchgeführt. Versuche zur Verkupferung von Al₂O₃-Substraten nach Katalysierung und Aktivierung von mit SnCl₃⁻-Ionen stabilisierten Pd/Sn-Kolloiden (Fa. Blasberg, s. Abschnitt 4.1.3.2) in Cuposit 328 bei unterschiedlichen Temperaturen in Zeitraum von 1 h ergaben die in Tabelle 6 angegebenen, profilometrisch gemessenen Cu-Abscheidungsraten:

Tabelle 6: Cu-Abscheidungsrate des Verkupferungsbades Cuposit 328 auf Al₂O₃-Keramiksubstraten nach Katalysierung und Aktivierung von mit SnCl₃⁻-Ionen stabilisierten Pd/Sn-Kolloiden bei unterschiedlichen Badtemperaturen (profilometrische Schichtdickenmessung).

Temperatur der Verkupferungsbades	Cu-Abscheidungsrate
25 °C	1,5 ± 0,2 µm
30 °C	2,0 ± 0,2 µm
35 °C	2,4 ± 0,3 µm

Vor dem Einbringen des zu verkupfernden Materials wurde das Verkupferungsbad in einem Thermostatisierbad bei der gewünschten Badtemperatur 15 min lang gerührt, um eine Temperaturanpassung zu gewährleisten. Darüber hinaus ist nach Angaben des Herstellers eine Badbelastung von 500 cm² zu verkupfernder Oberfläche/l Verkupferungsbad bei gleichzeitiger Badbewegung erforderlich; während im industriellen Prozeß durch eine Überwachung der einzelnen Badkomponenten eine kontinuierliche Zudosierung verbrauchter Komponenten möglich ist, wurde in den vorliegenden Laborexperimenten nach maximal einstündiger Verkupferungsdauer das Verkupferungsbad gegen ein frisch angesetztes Bad gleicher Temperatur ausgetauscht, um eine allzu starke Veränderung des Verkupferungsbades zu vermeiden.

4.2 Charakterisierungsverfahren

Zur Charakterisierung der stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten sowie der entwickelten Beschichtungsmaterialien und deren Vorstufen wurden die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen Verfahren eingesetzt:

4.2.1 Gaschromatographie

Gaschromatographische Untersuchungen zur Umsetzung von DIAMO sowie DETA mit MGE wurden mit einem Gerät vom Typ GC/MS 2000 (Fa. Shimadzu, Japan) unter Verwendung einer mittelpolaren Säule und einem Flammenionisationsdetektor bei Temperaturen zwischen 100 und 300 °C (Aufheizrate 10 K/min) durchgeführt. Die Probenmenge betrug jeweils 1 µl, als Trägergas wurde N₂ eingesetzt.

4.2.2 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-spektroskopischen Untersuchungen wurden mit einem FTIR-Spektrometer vom Typ IFS 66 V (Einstrahlmeßgerät) der Fa. Bruker durchgeführt.

Im Falle der Untersuchungen zur Umsetzung von DIAMO mit MGE sowie von DETA mit MGE wurden die flüssigen Edukte sowie die jeweilige Reaktionsmischung blasenfrei zwischen 2 KBr-Fenster aufgebracht und so vermessen. Zur Untersuchung der Vernetzung der C=C-Doppelbindungen der Methacrylatfunktionen des Beschichtungsmaterials wurde dieses durch Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) einseitig auf der unpolierten Seite von einseitig polierten Si-Wafern aufgebracht, indem die polierte Seite zuvor mit Klebeband (Tesa-Band, Fa. Beiersdorf, Hamburg) abgeklebt wurde. Nach der Entfernung des Klebebandes sowie der UV-Bestrahlung unterschiedlicher Intensitäten wurden die Messungen der Beschichtungen durchgeführt.

Die Messungen erfolgten dabei jeweils im Wellenzahlbereich von 4000 cm⁻¹ bis 400 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ bei einer Anzahl von 100 Scans pro Messung im Vakuum ($p \approx 3 \text{ mbar}$), wobei Transmissionsspektren erhalten wurden, welche im Falle der Beschichtungen auf Si-Wafern mit Hilfe der Computerauswertesoftware "Opus" in Absorptionsspektren umgerechnet wurden.

4.2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Extinktionsspektren Pd-haltiger Beschichtungssole sowie Pd-haltiger Beschichtungen wurden mit einem Zweistrahlenspektrometer vom Typ Omega 20 der Fa. Bruins Instruments im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 1000 nm aufgenommen. Es wurde dabei jeweils ein Spalt von 0,5 mm und eine Kumulation von 5 gewählt, wobei der Abstand der Meßpunkte 0,5 nm betrug. Im Falle der Messungen an Beschichtungssolen wurden Kieselglasküvetten mit einer Dicke d der Flüssigkeitsschicht von 2mm eingesetzt. Alle Messungen erfolgten gegen Luft als Referenz.

4.2.4 NMR-Spektroskopie

^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Umsetzung von DIAMO mit MGE und von DETA mit MGE in EtOH als Lösungsmittel sowie ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen zur Hydrolyse/Kondensation von Si-Alkoxidgruppen im neuentwickelten Beschichtungssol wurden mit einem Kernresonanzgerät des Typs AC 200 der Fa. Bruker durchgeführt. Dabei wurden Probenröhrchen mit einem Durchmesser von 10 mm mit externem Standard (TMS) und externer Locksubstanz (Aceton D6) verwendet. Der externe Standard befand sich dabei in einem weiteren NMR-Röhrchen mit 5 mm Durchmesser, welches in das 10 mm Röhrchen eingeführt wurde. Zur Unterdrückung des NOE's (Nuclear Overhauser Enhancement Effect) wurden die Spektren im INVGATE-Modus (Invers Gated Decoupling) aufgenommen. Die Aufnahmebedingungen der bei 50,3 MHz aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren waren: Spektrengroße (TD) = 64k, Pulswinkel (PW) = 6,0 μs , Pulsabstand (D1) = 20 s. Die Aufnahmebedingungen der bei 39,76 MHz aufgenommenen ^{29}Si -NMR-Spektren waren: Spektrengroße (TD) = 32k, Pulswinkel (PW) = 11,7 μs , Pulsabstand (D1) = 20 s.

Die ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopischen Messungen zur Untersuchung des anorganischen Vernetzungsgrades verdichteter anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien wurden mit einem Gerät vom Typ MSL-200 (Fa. Bruker, Karlsruhe) durchgeführt (Frequenz: 200 MHz, ^{29}Si -MAS, high-power-decoupling, Relaxationszeit 60 s).

4.2.5 Rheologische Untersuchungen

Die Messungen der dynamischen Viskosität ausgewählter Beschichtungssole wurden mit einem Rotationsviskosimeter des Typs Rheolab MC 20 der Fa. Physica unter Verwendung eines Kegel/Platte-Meßsystems (KP 25) durchgeführt. Dabei wird das jeweilige Sol auf eine temperierbare, flache und kreisrunde Platte aus Edelstahl aufgebracht. Über dieser Platte rotiert, in Kontakt mit dem jeweiligen Beschichtungssol, ein Kegel mit einer einstellbaren, veränderlichen Drehzahl, während die Platte in Ruhe ist. Bei den vorliegenden Messungen wurde die Drehzahl in einem Zeitraum von 120 s von 0 auf 500 s^{-1} erhöht, anschließend 60 s gehalten und danach wieder innerhalb von 120 s auf 0 reduziert. Eine Auswertesoftware errechnet dann aus dem gemessenen Drehmoment die dynamische Viskosität.

Die Viskositätsmessungen erfolgten bei einer Temperatur des jeweiligen Beschichtungssols von $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Dazu wurden die Lösungen bei dieser Temperatur zunächst jeweils 5 min außerhalb in einem Thermostaten sowie innerhalb des Meßsystems temperiert.

4.2.6 Differentielle Thermoanalyse/Thermogravimetrie (DTA/TG)

Untersuchungen zum thermischen Verhalten des neuentwickelten Pd-haltigen sowie zum Vergleich auch des entsprechenden Pd-freien Beschichtungsmaterials jeweils unter N_2 und Luftatmosphäre bei Temperaturen bis zu $600 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden mit einem kombinierten TG/DTA-Analysegerät der Fa. Seiko Instruments (Typ TG/DTA 320) durchgeführt. Es wurden dabei 10 bis 20 mg des jeweiligen Beschichtungsmaterials in einen Al-Tiegel eingewogen und bei einer Aufheizrate von 5 K/min sowie einer Abkühlrate von 30 K/min unter N_2 bzw. synthetischer Luft (80 Vol-% N_2 , 20 Vol-% O_2) unter Verwendung von Al_2O_3 als Referenzsubstanz gemessen.

4.2.7 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen zur Verfolgung der Entstehung poröser Strukturen an der Oberfläche des neuentwickelten Beschichtungsmaterials nach thermischer Behandlung bei Temperaturen zwischen 50 und $270 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie die Beurteilung von Gitterschnitten am verdichteten Beschichtungsmaterial wurden mit einem Mikroskop der Fa. OLYMPUS (Typ BH2) mit einem Vergrößerungsbereich zwischen 50 und $800\times$ durchgeführt. Mit Ausnahme der Beurteilung der Gitterschnitte am Beschichtungsmaterial auf ei-

nem Glassubstrat, bei dem der Durchlicht-Modus verwendet wurde, erfolgten diese Untersuchungen im Auflicht Modus. Mit Hilfe einer CCD-Kamera (Fa. PANASONIC), welche über eine Frame-Grabber-Karte mit einem Meßrechner (PC) verbunden war, wurden digitalisierte Abbildungen erhalten.

4.2.8 Elektronenmikroskopie (HREM/HTEM)

Zur Untersuchung der Oberflächenmorphologie verdichteter Beschichtungsmaterialien sowie zur Bestimmung der Cu-Schichtdicke nach stromloser Cu-Abscheidung an einem Querschnitt des verkupferten Beschichtungsmaterials wurde ein hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop (HREM, Typ JSM6400F, Fa. JEOL, Japan) mit einer Primärenergie von 10 keV verwendet.

Die Untersuchung der Größe und Größenverteilung der Pd-Kolloide in ausgewählten verdichteten Beschichtungsmaterialien erfolgte mit einem hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskop (HTEM, Typ CM 200 FEG, Fa. Philips, Eindhoven) an dünnen Bruchstücken des vom Substrat mechanisch entfernten Beschichtungsmaterials mit einer Primärenergie von 200 keV. Der analytische Nachweis der Pd-Phase wurde dabei jeweils mittels energiedispersiver Röntgenspektrometrie durchgeführt, wobei ein an das HTEM-Gerät angeschlossener EDX-Aufsatz (Fa. EDAX, Illinois) eingesetzt wurde.

4.2.9 Röntgendiffraktometrie

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Pd-Kolloidbildung im Beschichtungsmaterial in Abhängigkeit von der Verdichtungstemperatur erfolgte an jeweils identisch präparierten Beschichtungen auf Kieselglassubstraten, welche durch Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$) hergestellt und zunächst UV-bestrahlt, sowie darüber hinaus einer jeweils einstündigen Behandlung unter N_2 bei Temperaturen zwischen 100 °C und 300 °C unterzogen wurden.

Die Messung der Proben wurde mit einem Röntgendiffraktometer vom Typ D 500 (Fa. Siemens) mit einer Cu-Feinfokusröhre und einem Primärstrahlmonochromator ($K_{\alpha 1}$ -Strahlung) unter Verwendung eines ortsempfindlichen Detektors (OED) durchgeführt. Die Aufnahme der Beugungsdiagramme erfolgte in einem Winkelbereich 2θ von 20 – 85 ° mit einer Schrittweite von 0,02 ° und einer Aufnahmegeschwindigkeit von 0,1 °·min⁻¹.

Die Berechnung des mittleren Kristallitdurchmessers d_k der gebildeten Pd-Kolloide erfolgte nach Scherrer [86]. Dazu wurden die jeweiligen Röntgenreflexe durch gesplittete pseudo-Voigt-Funktionen angefitet und die Halbwertsbreite B der resultierenden Fitkurven bestimmt. Um eine apparativ bedingte Verbreiterung der physikalischen Linienform der Röntgenreflexe und der daraus ermittelten Halbwertsbreiten B zu berücksichtigen, wurde entsprechend Gleichung (19) korrigiert.

$$B^2 = b^2 + \delta^2 \quad (19)$$

B : Halbwertsbreite des Beugungsreflexes
 b : Breite der apparativen Verbreiterung
 δ : korrigierte Halbwertsbreite (Breite der physikalischen Linienform)
 n : Faltungsexponent ($n = 1,3$)

Aus der korrigierten Halbwertsbreite δ , der Winkellage 2θ des intensivsten Beugungsreflexes und der Wellenlänge λ der verwendeten Röntgenstrahlung wurde gemäß Gleichung (20) nach Scherrer [86] der mittlere Kristallitdurchmesser berechnet.

$$d_k = \frac{K \delta}{\lambda \cos \theta} \quad (20)$$

d_k : mittlerer Kristallitdurchmesser
 δ : korrigierte Halbwertsbreite des Reflexes
 θ : Glanzwinkel
 λ : Wellenlänge der verwendeten Strahlung
 K : Scherrer-Konstante

Die von der Geometrie der Kristallite abhängige Scherrer-Konstante K besitzt in der Regel Werte zwischen 0,84 und 1,2, falls δ als Halbwertsbreite angegeben wird, wobei in der vorliegenden Arbeit wurde ein Wert von 1 angenommen wurde.

Der Fehler der Bestimmung des mittleren Kristallitdurchmessers beträgt mit dieser Methode etwa 20 - 30% [87].

4.2.10 Profilometrie

Die Untersuchung der Rauheit und Schichtdicke verdichteter Beschichtungen auf Natron-Kalk-Glas- und Al_2O_3 -Keramiks substraten erfolgte an Proben, deren beschichtete Fläche jeweils ca. 25 x 30 mm betrug und außerdem ein Teil des Substratmaterials unbeschichtet blieb. Die Messungen erfolgten mit einem Oberflächenprofilometer vom Typ Nanosurf 488 (Fa. SAS Technologies). Bei diesem Gerät wird die zu vermessende Beschichtung auf dem jeweiligen Substrat in horizontaler x/y-Richtung unter einem vertikal beweglichen nadelförmigen Tastkopf, welcher auf der Oberfläche aufliegt, hindurchbewegt. Mit Hilfe eines an den Tastkopf gekoppelten Wegaufnehmers und daran angeschlossenen Personal-Computers wird ein digitalisiertes Oberflächenprofil der Beschichtung erhalten.

Im Falle der Rauheitsmessungen wurde die Beschichtung an jeweils 3 verschiedenen quadratischen, ca. 1 x 1 mm großen Flächen mit einer Anzahl von 1000 x 1000 Datenpunkten abgescannt, wobei die Berechnung des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a mit Hilfe einer Auswertesoftware aus dem digitalisierten Oberflächenprofil entsprechend DIN 4768 erfolgte. Der dabei auftretende Fehler liegt im Meßbereich $R_a < 0,1 \mu\text{m}$ bei ca. 10% - 20%, darüber bei etwa 10%.

Die Messungen der Schichtdicke erfolgten ebenfalls an 3 unterschiedlichen Flächen einer Breite von ca. 2 mm und einer Länge von etwa 30 mm, wobei jeweils 50% dieser Länge auf dem Substrat sowie dem Beschichtungsmaterial lokalisiert war. In der Breite wurden hierbei 5 und in der Länge 3000 Datenpunkte aufgenommen. Die Berechnung der Schichtdicke erfolgte durch Differenzbildung zwischen beschichteter und unbeschichteter Substratoberfläche aus dem erhaltenen digitalisierten Oberflächenprofil, wobei ein Fehler von ca. 10% auftritt.

4.2.11 Gitterschnittprüfung

Die Beurteilung der Haftung von verdichteten Beschichtungsmaterialien auf Natron-Kalk-Glas- sowie Al_2O_3 -Keramiks substraten erfolgte durch eine Gitterschnittprüfung entsprechend DIN 53151. Dabei wurde ein Mehrschneidengerät vom Typ 295/I (Fa. Erichsen, Hemer-Sundwig) mit 6 Schneiden in einem Abstand von jeweils 1 mm verwendet und mit leichtem Druck und einer Geschwindigkeit von ca. $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ von Hand über das Substrat geführt, so daß ein Schnittband mit 6 Schnitten bis auf das Substrat entsteht. Ein weiteres Schnittband wurde gleichermaßen im rechten Winkel dazu gezogen, so daß ein Gitter mit 25 Quadraten resultiert. Im Anschluß daran wurde mit einer Handbürste (Polyamidborsten

mit Borstendicke von ca. 0,4 mm und Borstenlänge von ca. 13 mm) über die Gitterschnittfelder jeweils 5 mal parallel zu den Schnitten mit leichtem Druck hin und her gebürstet.

4.2.12 Bestimmung des elektrischen Schichtwiderstandes und des spezifischen Widerstandes stromlos abgeschiedener Cu-Schichten

Der elektrische Schichtwiderstand R_{Schicht} sowie der spezifische Widerstand ρ von stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten auf ausgewählten Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien wurde nach einem Verfahren von van der Pauw [39] ermittelt. Dabei wurde zunächst aus der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht durch Entfernen des übrigen Cu sowie des Beschichtungsmaterials eine quadratische Cu-Fläche mit einer Kantenlänge von 20 mm präpariert. An die Ecken einer Kante wurde dann über vergoldete Federkontakte mit Hilfe einer regelbaren Stromquelle (Source-Measure-Unit, Typ 236, KEITHLEY, Cleveland, Ohio) eine Gleichspannung derart angelegt, daß ein konstanter Strom I von 1 bzw. 10 mA (Abhängig von der Dicke der Cu-Schicht) floß. An den Ecken der gegenüberliegenden Kante wurde der Spannungsabfall U mit Hilfe eines digitalen Vielfachmeßgerätes (Typ Multimeter 2000, KEITHLEY) ermittelt (s. auch Bild 3 Abschnitt 2.2.5). Diese Prozedur erfolgte an jeder Kante einmal, so daß für jede Probe insgesamt 4 Strom-/Spannungspaare resultierten, woraus für jede Probe nach der Formel (18) in Abschnitt 2.2.5 jeweils 4 einzelne Werte für den elektrischen Schichtwiderstand $R_{\text{Schicht}}(i = 1,2,3,4)$ erhalten wurden.

Der elektrische Schichtwiderstand R_{Schicht} jeder der untersuchten Proben wurde dann durch Bildung des arithmetischen Mittelwertes aus den pro Probe erhaltenen $n = 4$ Werten $R_{\text{Schicht}}(i)$ gemäß Gleichung (21) berechnet.

$$R_{\text{Schicht}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n R_{\text{Schicht}}(i) \quad (21)$$

Der spezifische Widerstand ρ des abgeschiedenen Cu wurde gemäß Gleichung (22) unter Verwendung der Dicke d der Cu-Schicht berechnet (s. Abschnitt 2.2.5) [41].

$$\rho = R_{\text{Schicht}} \cdot d \quad (22)$$

Zur Fehlerbetrachtung der ermittelten elektrischen Kenndaten Schichtwiderstand R_{Schicht} und spezifischer Widerstand ρ der stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten wurden die im folgenden angegebenen Gleichungen verwendet.

Der elektrische Schichtwiderstand R_{Schicht} des abgeschiedenen Cu wurde an jeder Probe durch Mittelwertbildung aus $n = 4$ Einzelbestimmungen ermittelt, wobei sich die mittlere quadratische Abweichung des elektrischen Schichtwiderstandes $\Delta R_{\text{Schicht}}$ dabei nach Gleichung (23) ergibt.

$$\Delta R_{\text{Schicht}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (R_{\text{Schicht}}(i) - R_{\text{Schicht}})^2} \quad (23)$$

Der Größtfehler des spezifischen Widerstandes $\Delta \rho$ der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht ergibt sich dann mit Gleichung (22) aus dem Fehler des elektrischen Schichtwiderstandes $\Delta R_{\text{Schicht}}$ sowie dem Fehler der Cu-Schichtdicke Δd (Gleichung (24)) [88].

$$\Delta \rho = \rho \sqrt{\left(\frac{\Delta R_{\text{Schicht}}}{R_{\text{Schicht}}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2} \quad (24)$$

5 Ergebnisse und Diskussion

Im weiteren werden in Abschnitt 5.1 zunächst die Ergebnisse der grundlegenden Vorversuche (Screening-Phase) zu unterschiedlichen Verfahren der Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien an ausgewählten Modellsystemen beschrieben und deren Eignung zur weiteren Optimierung im Hinblick auf die in Kapitel 3 beschriebene Zielstellung beurteilt.

In Abschnitt 5.2 werden dann ausführlich die Ergebnisse der Untersuchungen an einem Pd-haltigen anorganisch-organischen Sol-Gel-Beschichtungsmaterial diskutiert, welches basierend auf den im Rahmen der Screening-Phase gewonnenen Erkenntnissen entwickelt wurde.

5.1 Vorversuche zu verschiedenen Verfahren der Herstellung unterschiedlicher Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien zur stromlosen Cu-Abscheidung (Screening-Phase)

Im folgenden werden in Abschnitt 5.1.1 zunächst die im Rahmen der Screening-Phase untersuchten unterschiedlichen Pd-haltigen Beschichtungssysteme durch Adsorption von Pd in Form von Pd-Kolloiden und Pd²⁺-Ionen an das Beschichtungsmaterial sowie durch den Einbau von Pd in Form von Pd-Kolloiden und Pd²⁺-Ionen in das jeweils speziell ausgewählte Beschichtungsmaterial beschrieben. Anschließend erfolgt in Abschnitt 5.1.2 eine vergleichende Darstellung der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen an den jeweiligen Systemen in Bezug auf die Topfzeit der Beschichtungssole, die Beständigkeit der Pd-freien verdichteten Beschichtungsmaterialien unter der Einwirkung des stark alkalischen Verkupferungsbades (Cuposit 328, Fa. SHIPLEY) sowie in Bezug auf eine selektive stromlose Cu-Abscheidung auf diesen Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien. Abschließend wird in Abschnitt 5.1.3 eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Screening-Phase mit einer Wertung für die weitere Vorgehensweise gegeben.

5.1.1 Auswahl und Beschreibung der im Rahmen der Screening-Phase untersuchten Beschichtungssysteme

Die Herstellung eines Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials durch Adsorption von Pd in Form von SnCl_3^- -stabilisierten Pd/Sn-Kolloiden in wässriger salzsaurer Lösung (Katalysatorlösung K125, Fa. Blasberg) sowie zur Adsorption von Pd^{2+} -Ionen aus wässriger salzsaurer Lösung an ein zunächst Pd-freies Beschichtungssystem wurde an einem Beschichtungsmaterial auf der Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO untersucht. Dieses Beschichtungssystem mit hohem Aminogruppengehalt aufgrund der TRIAMO-Komponente wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelt, da zu erwarten ist, daß die dort vorliegenden primären und sekundären Aminogruppen der TRIAMO-Komponente in der salzsauren kolloidalen Lösung protoniert vorliegen und die negativ-geladenen Pd/Sn-Kolloide sowie die in salzsaurer Lösung ebenfalls negativ geladenen $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ -Komplexe an diese adsorbieren können (s. auch Abschnitt 2.2.3.2). Tabelle 7 zeigt die Stoffmengen­zusammensetzung des Beschichtungssoles auf Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese.

Tabelle 7: Stoffmengen­zusammensetzung des Beschichtungssoles auf Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO zur Adsorption von Pd-Kolloiden sowie Pd^{2+} -Ionen entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese.

Stoffmengen­zusammensetzung in Mol%					
GPTS	TEOS	TRIAMO	BisGLY	H ₂ O	EtOH
4,2	1,2	8,3	4,2	21,1	61

Die untersuchten Beschichtungen gingen aus einer Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm/s}$) von Glassubstraten mit dem zunächst Pd-freien Beschichtungsmaterial auf der Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO hervor, wurden 3 Stunden bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft getrocknet und anschließend wie in Abschnitt 4.1.3.2 beschrieben einer Behandlung zur Adsorption von Pd-Kolloiden sowie von Pd^{2+} -Ionen unterzogen. Die Schichtdicke der getrockneten Beschichtungen betrug dabei $3,2 \text{ } \mu\text{m}$ bei einem arithmetischen Mittenrauhwert $R_a < 0,02 \text{ } \mu\text{m}$. Im Anhang zeigt Bild 53 eine REM-Aufnahme des verdichteten Beschichtungsmaterials nach Adsorption von Pd/Sn-Kolloiden, Bild 55 zeigt eine entsprechende REM-Aufnahme des verdichteten Beschichtungsmaterials nach Adsorption von Pd^{2+} -Ionen und Reduktion mit NaBH_4 -Lsg. wie in Abschnitt 4.1.3.2 beschrieben. Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen geben die Bedeckung mit Pd wieder, was durch entsprechende EDX-Messungen (Bild 54 bzw. Bild 56) bestätigt wird.

In ein weiteres Modellsystem auf der Basis von DIAMO/DGEBA, welches bereits als spülmaschinenresistentes und somit auch basenbeständiges Beschichtungssystem bekannt ist [89], wurden Pd-Kolloide eingebaut, indem im zunächst Pd-freien Beschichtungssol Pd(OAc)₂ aufgelöst wurde und die darin befindlichen Pd²⁺-Ionen anschließend durch Zugabe von NaBH₄-Lösung zu Pd-Kolloiden reduziert wurden. Tabelle 8 zeigt die Stoffmengenzusammensetzung des DIAMO/DGEBA-Beschichtungssoles zum Einbau von Pd-Kolloiden entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.3 beschriebenen Synthese.

Tabelle 8: Stoffmengenzusammensetzung des DIAMO/DGEBA-Beschichtungssoles zum Einbau von Pd-Kolloiden entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.3 beschriebenen Synthese.

Stoffmengenzusammensetzung in Mol%					
DIAMO	DGEBA	Pd(OAc) ₂	NaBH ₄	H ₂ O	ButoxyEtOH
8,2	13,2	1,4	0,7	24,6	51,9

Die untersuchten Beschichtungen gingen aus einer Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm/s}$) von Glassubstraten mit dem in Tabelle 8 beschriebenen Pd-kolloidhaltigen Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/DGEBA hervor und wurden 1 h lang bei 150 °C in Luft getrocknet. Die Schichtdicke der getrockneten Pd-kolloidhaltigen (2,5 Gew.-% Pd) Beschichtungen betrug dabei 4,7 µm bei einem arithmetischen Mittenrauhwert < 0,02 µm. Bild 59 in Anhang zeigt UV/VIS-Spektren des Systems DIAMO/Pd(OAc)₂/ButoxyetOH vor und nach der Zugabe einer wässrigen NaBH₄-Lösung sowie einer Lösung aus DIAMO in ButoxyetOH (Stoffmengenverhältnisse entsprechend der in 4.1.3.3 beschriebenen Synthese; gemessen in Kieselglasküvetten mit d= 2 mm, Referenz: Luft). Dabei zeigt eine, nach der Zugabe der NaBH₄-Lsg. auftretende und aus dem UV- in den sichtbaren Bereich ragende Schulter im UV-Spektrum die Bildung von kolloidalem Pd an.

Zur Erhöhung der Zugänglichkeit von kolloidalem Pd, welches sich unmittelbar unter der Beschichtungsoberfläche befindet wurde in vergleichenden Versuchen vor der Behandlung im stromlosen Verkupferungsbad eine 1-minütige Ätzung in 25%iger Chromschwefelsäure gefolgt von einer gleich langen Behandlungsdauer in 1%iger NaBH₄-Lsg. zur Reduktion möglicherweise durch die Chromschwefelsäure partiell oxidierter Pd-Kolloide durchgeführt.

Im Folgenden wird die Vorgehensweise zum Einbau von Pd²⁺-Ionen in unterschiedliche, ausgewählte Beschichtungsmaterialien beschrieben, welche, in Abhängigkeit von der Art der nachfolgenden thermischen Behandlung, zu rein anorganischen, glasartigen SiO₂-Beschichtungen bzw. zu anorganisch-organischen Beschichtungen bei gleichzeitiger Bildung von kolloidalem Pd aus dem eingesetzten ionischen Pd²⁺ führen, wobei die

Verdichtungstemperaturen jeweils über 205 °C gewählt wurden, da aus der Literatur [59] bekannt ist, daß sich Pd(OAc)₂ in einer Inertgasatmosphäre ohne zusätzliches Reduktionsmittel unter Bildung von metallischem Pd zersetzt. In allen Fällen wurden in den Beschichtungslösungen geeignete Komplexbildner wie Chloride oder Amine für Pd²⁺ eingesetzt, um im Sol eine vorzeitige Reduktion zu elementarem Pd durch die als Lösemittel verwendeten Alkohole zu vermeiden.

In Analogie zur Vorgehensweise von Schmidt et al. [59] wurden Pd-kolloidhaltige SiO₂-Beschichtungen durch Aufbringung eines Pd²⁺-ionenhaltigen Beschichtungssoles auf Glassubstrate mit einem Gehalt von 10 Gew.-% Pd in der verdichteten Beschichtung synthetisiert. Zur Synthese des Beschichtungsmaterials wurde zu einer DIAMO-komplexierten Pd²⁺-Salzlösung ein GPTS/TEOS-Vorhydrolysat zugefügt und diese Lösung zur Tauchbeschichtung von Glassubstraten eingesetzt. Tabelle 9 zeigt die Zusammensetzung des Beschichtungssoles.

Tabelle 9: Stoffmengenzusammensetzung des Pd²⁺-haltigen GPTS/TEOS/DIAMO-Beschichtungssoles zur Herstellung Pd-kolloidhaltiger SiO₂-Beschichtungen entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.4 beschriebenen Synthese.

Stoffmengenzusammensetzung in Mol%					
GPTS	TEOS	DIAMO	Pd(OAc) ₂	H ₂ O	EtOH
6,7	1,9	2,9	0,7	9,6	78,2

Die anschließende einstündige thermische Behandlung bei 500 °C wurde unter N₂ durchgeführt, um die Bildung von PdO in der Beschichtung zu verhindern [90]. Es resultierten dabei rißfreie, schwarzbraun gefärbte, glatte (R_a < 0,02 µm), 0,6 µm dicke Pd-kolloidhaltige SiO₂-Beschichtungen (zur Synthese s. Abschnitt 4.1.3.4). Bild 57 in Anhang zeigt eine HTEM-Aufnahme des Pd-haltigen SiO₂-Beschichtungsmaterials nach einstündiger thermischer Verdichtung bei 500 °C unter N₂ auf Glas entsprechend der in 4.1.3.4 beschriebenen Synthese. Die HTEM-Aufnahme zeigt deutlich das aus dem eingesetzten ionischen Pd²⁺-Ionen gebildete elementare kolloidale Pd, wobei ein eindeutiger Nachweis der Pd-Phase mit Hilfe einer EDX-Analyse erfolgte (s. Bild 58). Die zumeist isoliert vorliegenden Pd-Kolloide weisen dabei eine homogene Verteilung bei einem Durchmesser von 4-5 nm auf.

In weiteren Versuchen wurde der Einbau von Pd²⁺-Ionen in zwei anorganisch-organische Beschichtungsmaterialien auf der Basis von DIAMO/MPTS sowie DIAMO/MGE untersucht, welche im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen anorganischen Beschichtungsmaterial auf der Basis von SiO₂ niedrigere Verdichtungstemperaturen ermöglichen. Bei diesen beiden Systemen kann neben der Ausbildung eines anorganischen, silicatischen

Netzwerkes auch eine thermisch oder photochemisch induzierte Ausbildung eines organischen Netzwerkes durch Polymerisation der jeweiligen Methacrylatfunktionen erwartet werden.

Das Pd²⁺-ionenhaltige Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MPTS wurde wie in Abschnitt 4.1.3.5 beschrieben synthetisiert, wobei als Initiator der organischen Polymerisation in einem Fall ein Thermostarter (AIBN; Azobisisobutyronitril) und im anderen Fall ein Photostarter (IRGACURE 651; 2,2-Dimethoxy-1,2-diphenylacetophenon) zugegeben wurde. Das Stoffmengenverhältnis zwischen den jeweiligen Starter und den vorhandenen Methacrylatfunktionen betrug dabei 1:100. Tabelle 10 zeigt die Stoffmengen-zusammensetzung des Pd²⁺-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungssoles zur Herstellung von Pd-kolloidhaltigen Beschichtungen mit einem errechneten Gehalt von 4,5 Gew.-% Pd entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.5 beschriebenen Synthese.

Tabelle 10: Stoffmengen-zusammensetzung des Pd²⁺-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungssoles zur Herstellung von Pd-kolloidhaltigen Beschichtungen entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.5 beschriebenen Synthese.

Stoffmengen-zusammensetzung in Mol%					
DIAMO	MPTS	Pd(OAc) ₂	IRGACURE 651 bzw. AIBN	H ₂ O	EtOH
3,3	10,9	1,1	0,1	42,8	41,8

Nach Aufbringung des jeweiligen Beschichtungssoles auf Glas- sowie auf Al₂O₃-Keramiksubstrate (Rubalit 710, CeramTec) durch Tauchbeschichtung erfolgte im Falle der Verwendung des Photostarters zunächst eine UV-Bestrahlung der Beschichtung in einem kombinierten UV-Bestrahlungs-/IR-Trocknungsgerät (Fa. BELTRON, Bestrahlungsparameter: 100% UV, 150 °C IR, 0,5 m·min⁻¹ Förderbandgeschwindigkeit) bei gleichzeitiger Vortrocknung der Beschichtung. Die Gesamt-UV-Energie in dem zur Photolyse des IRGACURE 651-Photostarters notwendigen Bereich zwischen 320 und 380 nm betrug bei diesen Bestrahlungsparametern 6 J·cm⁻². Sowohl bei den photo- als auch bei den thermostarterhaltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen erfolgte anschließend eine einstündige thermische Behandlung bei 210 °C unter N₂ zur Verdichtung des anorganischen Netzwerkes, was zu braunefärbten, glatten (R_a < 0,02 µm) und rißfreien Beschichtungen mit einer Dicke von 5 µm führte. Bild 60 in Anhang zeigt die UV/VIS-Spektren von Pd-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen nach einstündiger Trocknung bei RT bzw. thermischer Behandlung bei 210 °C (N₂) sowie der Pd-freien Beschichtung nach 1h bei 210 °C. Zur Erhöhung der Zugänglichkeit des gebildeten kolloidalen Pd, welches sich unmittelbar unter der Beschichtungsoberfläche befindet wurde in vergleichenden Versuchen vor der Behandlung im stromlosen Verkupferungsbad eine 1-minütige Ätzung in 25%iger Chrom-

schwefelsäure gefolgt von einer gleich langen Behandlungsdauer in 1%iger NaBH₄-Lsg. zur Reduktion möglicherweise durch die Chromschwefelsäure partiell oxidierter Pd-Kolloide durchgeführt.

Neben diesem Beschichtungssystem wurde ein Pd-haltiges Beschichtungsmaterial durch Einbringen von Pd²⁺-Ionen in ein Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE hergestellt, welches ebenfalls organisch vernetzbare Methacrylatfunktionen besitzt. Hierbei wurde in einem ersten Syntheseschritt eine Umsetzung von MGE mit DIAMO im Stoffmengenverhältnis 2: 1 durchgeführt, wobei unter den gewählten Reaktionsbedingungen (s. Abschnitt 4.1.3.6) eine Reaktion zwischen den N-Atomen des DIAMO mit den Epoxidgruppen des MGE unter Ringöffnung des Epoxid-Ringes und Ausbildung einer chemischen Bindung erwartet werden kann. Die im späteren Abschnitt 5.2.1.1.1 ausführlich diskutierten Ergebnisse zur Umsetzung von DIAMO mit MGE bestätigen diese Annahme. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Beschichtungssystem auf der Basis von DIAMO/MPTS gelingt es auf diesem Wege, sowohl eine anorganische als auch eine organische Vernetzung des eingesetzten Matrixbildners zu erzielen, wenn man eine Methacrylatmodifizierung jedes einzelnen DIAMO-Precursors voraussetzt, wobei nach vollständiger Reaktion jedes DIAMO-Molekül zwei Methacrylatgruppen aufweisen muß. Aus diesem Grund kann eine im Vergleich zum DIAMO/MPTS-System gesteigerte Basenstabilität der Beschichtungen bei ansonsten gleicher Behandlung erwartet werden. Tabelle 11 zeigt die Stoffmengenzusammensetzung des Pd²⁺-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungssoles zur Herstellung von Pd-kolloidhaltigen Beschichtungen mit einem errechneten Gehalt von 6 Gew.-% Pd entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.6 beschriebenen Synthese.

Tabelle 11: Stoffmengenzusammensetzung des Pd²⁺-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungssoles zur Herstellung von Pd-kolloidhaltigen Beschichtungen entsprechend der in Abschnitt 4.1.3.6 beschriebenen Synthese.

Stoffmengenzusammensetzung in Mol%					
DIAMO	MGE	Pd(OAc) ₂	? IRGACURE 651 bzw. AIBN	H ₂ O	EtOH
4,8	9,9	1,3	0,1	14,7	69,2

Die Herstellung der Beschichtungen sowie deren weitere Behandlung erfolgte in entsprechender Weise wie bereits zuvor beim System auf der Basis von DIAMO/MPTS beschrieben, wobei braungefärbte, glatte (R_a < 0,02 µm) und rißfreien Beschichtungen mit einer Dicke von 5,1 µm resultierten (UV/VIS-Spektren der Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtung nach einstündiger Trocknung bei RT bzw. thermischer Behandlung bei 210 °C (N₂) sowie der Pd-freien Beschichtung nach 1 h bei 210 °C s. Bild 61 im Anhang).

Tabelle 12 zeigt eine Übersicht dieser unterschiedlichen im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten Pd-haltigen Beschichtungssysteme.

Tabelle 12: Übersicht der unterschiedlichen im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten Pd-haltigen Beschichtungssysteme.

Nr.	Beschichtungssystem	Verfahren ¹⁾	therm. Behandlung	Zusätzliche Behandlung der Beschichtung	Anmerkungen
1	GPTS/TEOS/ BisGLY/ TRIAMO	Ad-K (Synthese s. 4.1.3.2)	3 h 110°C (Luft)	30 s in Katalysatorlösung K125 spülen mit 12%iger HCl 30 s in Aktivator A2	/
2	GPTS/TEOS/ BisGLY/ TRIAMO	Ad-I (Synthese s. 4.1.3.2)	3 h 110°C (Luft)	10 min in PdCl ₂ gelöst in 5,6%iger HCl (1 Gew%. HCl), spülen in 5,6%iger HCl, 1 min 1%ige NaBH ₄	/
3	DIAMO/DGEBA	E-K (Synthese s. 4.1.3.3)	1 h 150°C (Luft)	/	/
3A	DIAMO/DGEBA	E-K (Synthese s. 4.1.3.3)	1 h 150°C (Luft)	1 min 25%ige Chromschwefelsäure, spülen mit Wasser, 1 min 1%ige NaBH ₄ -Lsg.	/
4	SiO ₂	E-I (Synthese s. 4.1.3.4)	1 h 500°C (N ₂)	/	/
5	DIAMO/MPTS	E-I (Synthese s. 4.1.3.5)	1 h 210°C (N ₂)	/	Enthält Thermo- starter (AIBN)
5A	DIAMO/MPTS	E-I (Synthese s. 4.1.3.5)	1 h 210°C (N ₂)	/	Enthält Photo- starter (IRGACURE 651)
5B	DIAMO/MPTS	E-I (Synthese s. 4.1.3.5)	1 h 210°C (N ₂)	1 min 25%ige Chrom- schwefelsäure, spülen mit Wasser, 1 min 1%ige NaBH ₄ -Lsg.	Enthält Photo- starter (IRGACURE 651)
6	DIAMO/MGE	E-I (Synthese s. 4.1.3.6)	1 h 210°C (N ₂)	/	Enthält Thermo- starter (AIBN)
6A	DIAMO/MGE	E-I (Synthese s. 4.1.3.6)	1 h 210°C (N ₂)	/	Enthält Photo- starter (IRGACURE 651)
6B	DIAMO/MGE	E-I (Synthese s. 4.1.3.6)	1 h 210°C (N ₂)	1 min 25%ige Chromschwefelsäure, spülen mit Wasser, 1 min 1%ige NaBH ₄ -Lsg.	Enthält Photo- starter (IRGACURE 651)

¹⁾ Erklärung der Abkürzungen: Ad-K: Adsorption von Pd-Kolloiden an das verdichtete Beschichtungsmaterial
Ad-I: Adsorption von Pd²⁺-Ionen an das verdichtete Beschichtungsmaterial
E-K: Einbringung von Pd-Kolloiden in das Beschichtungssol
E-I: Einbringung von Pd²⁺-Ionen in das Beschichtungssol

Neben den jeweiligen Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien wurden auch die entsprechenden Pd-freien Systeme synthetisiert und hinsichtlich ihrer Stabilität im alkalischen Verkupferungsbad untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden ebenso wie die Cu-Abscheidungscharakteristika im stromlosen Verkupferungsbad an diesen unterschiedlichen Beschichtungen sowie die Zeitdauern bis zur Gelbildung (sog. „Topfzeiten“) der jeweiligen Beschichtungssole im folgenden Abschnitt verglichen und diskutiert.

5.1.2 Ergebnisse der im Rahmen der Screening-Phase durchgeführten Untersuchungen an unterschiedlichen Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien

Um eine möglichst lange Verarbeitungszeit des Beschichtungssoles vor dem Hintergrund einer späteren Mikrostrukturierung im Tampondruckverfahren zu gewährleisten, wurden an den verschiedenen im Rahmen der Screening-Phase hergestellten Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien diejenige Zeiten gemessen, welche vergehen, bis eine Gelbildung des Beschichtungsmaterials eintritt („Topfzeit“). Eine vergleichende Übersicht der Topfzeiten während einer Aufbewahrung bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluß zeigt Bild 8.

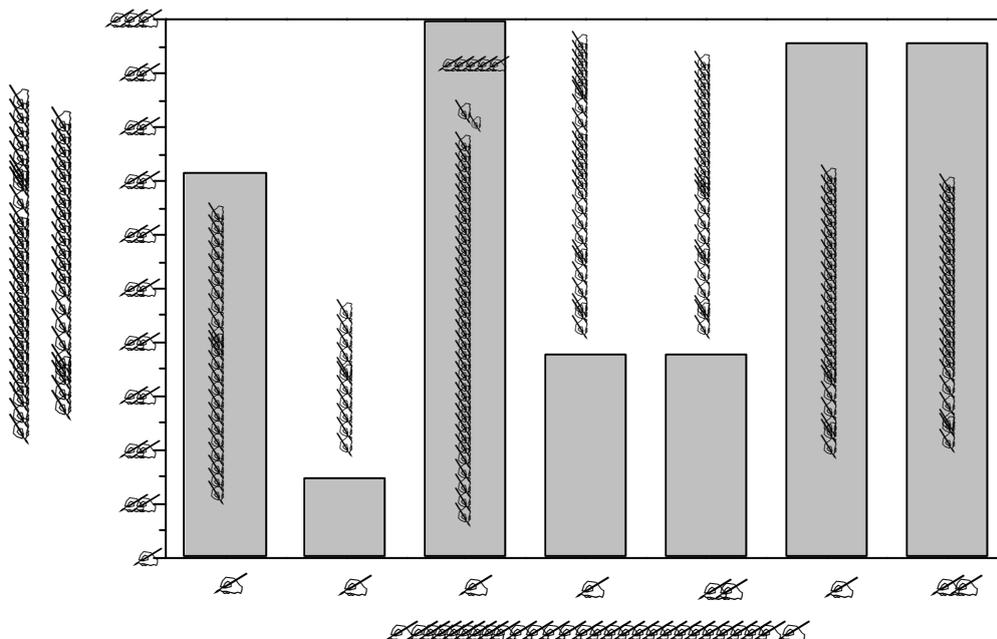


Bild 8: Vergleich der Topfzeiten der im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten unterschiedlichen Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien bei Aufbewahrung bei RT (zur Bezeichnung der Systeme s. Tabelle 12, Abschnitt 5.1.1).

Es zeigt sich, daß das GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtungssystem (Bild 8, System 1) eine Topfzeit von 70 h aufweist, während es bei dem untersuchten DIAMO/DGEBA-System (Bild 8, System 3) bereits nach 15 h zu einer Gelierung des Beschichtungssols kommt. Demgegenüber weist die den SiO₂-Beschichtungen zugrundeliegende Beschichtungslösung auf der Basis von GPTS/TEOS/DIAMO (Bild 8, System 4) eine Topfzeit von über 4 d auf. Bei den untersuchten Beschichtungssystemen auf der Basis von DIAMO/MPTS (Bild 8, System 5,5A) sowie von DIAMO/MGE (Bild 8, System 6,6A) wurde nach 35 h bzw. 96 h eine Gelierung beobachtet. Bei diesen beiden Systemen konnten jeweils keine Unterschiede in der Topfzeit bei der Verwendung eines Photo- (Bild 8, System 5A,6A) oder eines Thermostarters (Bild 8, System 5,6) festgestellt werden. Die im Vergleich zum DIAMO/MPTS-System mehr als verdoppelte Topfzeit des DIAMO/MGE-Sols läßt sich durch den niedrigeren Silan-Gruppengehalt in diesem Beschichtungssol erklären (vergl. Tabelle 10 und Tabelle 11 in Abschnitt 5.1.1), welche durch Kondensationsreaktionen der Siloxan- und Silanolgruppen zur Gelierung führen. Während bei diesen Systemen unter Lichtausschluß und bei Raumtemperatur keine Ausbildung eines organischen Netzwerkes durch Polymerisation der Methacrylatgruppen zu erwarten ist, kann die vergleichsweise geringe Topfzeit des DIAMO/DGEBA-Systems auf den hohen Anteil der vernetzbaren DGEBA-Komponente zurückgeführt werden. Deren Epoxid-Gruppen können bereits bei Raumtemperatur mit den Aminogruppen des DIAMO (s. späteren Abschnitt 5.2.1.1.1) unter Ausbildung eines organischen Netzwerkes reagieren.

Da eine spätere stromlose Cu-Abscheidung in einem stark alkalischen (pH ? 12) Verkupferungsbad erfolgt, ist eine möglichst hohe Basenbeständigkeit des Beschichtungsmaterials unbedingt erforderlich. Zu diesem Zweck wurden Untersuchungen zur Basenbeständigkeit der Matrixbildner der verschiedenen synthetisierten verdichteten Pd-freien Beschichtungsmaterialien durchgeführt, indem diese Beschichtungen der Einwirkung des stromlosen Verkupferungsbades Cuposit 328 bei einer Temperatur von 30 °C ausgesetzt wurden. Auf einen Gehalt an Pd in den für diese Untersuchungen verwendeten Beschichtungen wurde verzichtet, um eine möglichst genaue Bestimmung der Zeitdauer bis zu einer visuell erkennbaren Auf- bzw. Ablösung des Beschichtungsmaterials im Verkupferungsbad ohne eine Überdeckung durch stromlos abgeschiedenes Cu zu ermöglichen. Bild 9 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

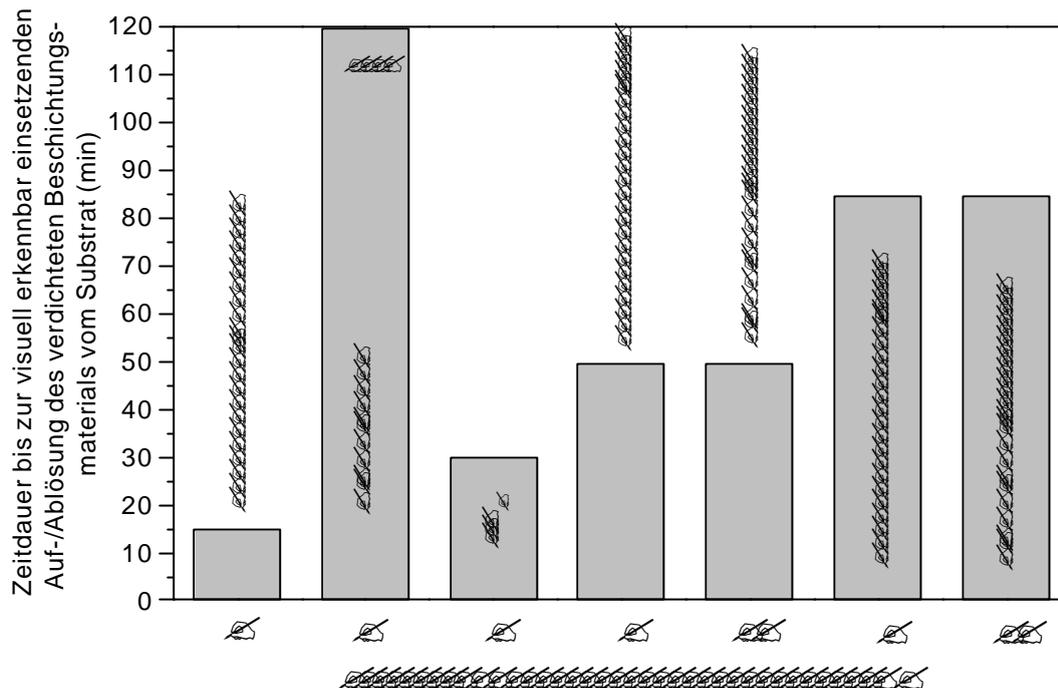


Bild 9: Vergleich der Basenbeständigkeiten der im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten unterschiedlichen verdichteten Pd-freien Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien auf Glassubstraten im Verkupferungsbad Cuposit 328, 30 °C durch visuelle Beurteilung (zur Bezeichnung der Systeme s. Tabelle 12, Abschnitt 5.1.1).

Dabei zeigt insbesondere das Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/DGEBA in einem Behandlungszeitraum von 2 h keinerlei visuell erkennbare Veränderungen (Bild 9, System 3). Bei den Systemen auf der Basis von DIAMO/MPTS (Bild 9, System 5,5A) sowie von DIAMO/MGE (Bild 9, System 6,6A) kommt es nach 50 min bzw. nach 85 min zu einer visuell erkennbar einsetzenden Auflösung des Beschichtungsmaterials an dessen Rändern. Dabei ist innerhalb des jeweiligen Beschichtungssystems kein Unterschied in der Basenstabilität zwischen der Verwendung eines Thermostarters (Bild 9, System 5,6) oder eines Photostarters (Bild 9, System 5A,6A) mit zusätzlicher UV-Bestrahlung der Beschichtung vor der thermischen Behandlung zur Polymerisation der Methacrylatfunktionen erkennbar. Die insgesamt höhere Basenbeständigkeit des DIAMO/MGE-Systems gegenüber dem DIAMO/MPTS-System deutet darauf hin, daß mit einem erhöhten organischen Vernetzungsgrad des Beschichtungsmaterials auch dessen Basenstabilität steigt. Das Verhalten dieser beiden methacrylatgruppenhaltigen Systeme auf Al₂O₃-Substraten entspricht dabei dem Verhalten auf Glassubstraten. Vergleichsweise niedrige Beständigkeiten im alkalischen Verkupferungsbad weisen die untersuchten Systeme auf der Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO (Bild 9, System 1) sowie SiO₂ (Bild 9, System 4) mit

Zeitdauern von 15 min bzw. 30 min bis zur erkennbar einsetzenden Auflösung des Beschichtungsmaterials auf.

Ein besonders wichtiges Kriterium zur Auswahl eines Ausgangssystems zur weiteren Materialentwicklung stellt dessen Cu-Abscheidungscharakteristik dar. In diesem Zusammenhang ist insbesondere die Zeitdauer bis zum Auftreten einer flächigen Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial während der Behandlung im stromlosen Verkupferungsbad sowie die Selektivität der Cu-Abscheidung ausschließlich auf dem Beschichtungs- und nicht auf dem ebenfalls entsprechend behandelten Substratmaterial vor dem Hintergrund einer geplanten Mikrostrukturierung von Cu-Schichten von großer Bedeutung. Bild 10 zeigt einen Vergleich der Cu-Abscheidungscharakteristika der im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten verdichteten Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien auf Glassubstraten im Verkupferungsbad Cuposit 328 bei einer Temperatur von 30 °C.

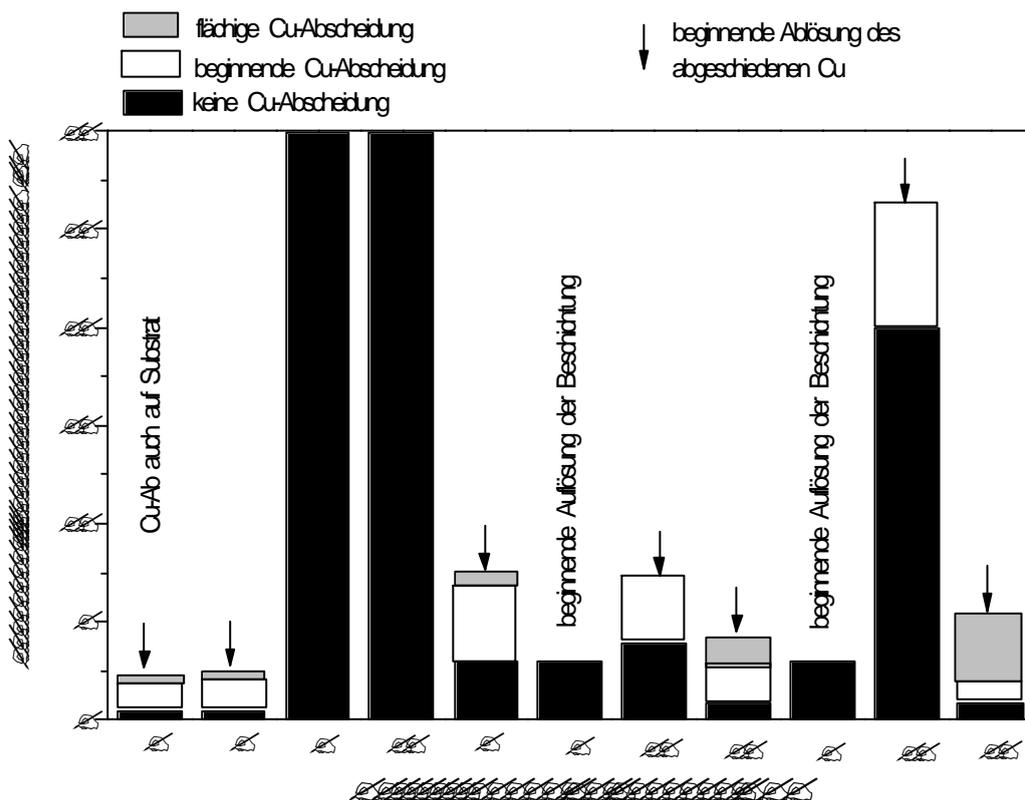


Bild 10: Darstellung der Cu-Abscheidungscharakteristika der im Rahmen der Screening-Phase synthetisierten verdichteten Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien auf Glassubstraten in Cuposit 328, 30 °C (zur Bezeichnung der Systeme s. Tabelle 12, Abschnitt 5.1.1).

Im stromlosen Verkupferungsbad Cuposit 328 bei einer Temperatur von 30 °C kommt es auf dem verdichteten GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtungsmaterial, sowohl nach Adsorption von Pd/Sn-Kolloiden (Bild 10, System 1) als auch nach Adsorption von Pd²⁺-Ionen gefolgt von einem Reduktionsschritt zur Bildung von Pd-Kolloiden (Bild 10, System 2), im Zeitraum von 2 min zu einer flächigen Cu-Abscheidung. In beiden Systemen erfolgt dann nach einer weiteren Minute eine Ablösung der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht vom Substrat. Während im Falle der Adsorption von Pd²⁺-Ionen eine selektive Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial gelang, kam es bei Verwendung von Pd/Sn-Kolloiden auch zu einer stellenweisen Metallisierung des Glassubstrates, was auf eine unspezifische Adsorption dieser Kolloide auch auf das unbeschichtete Substrat hindeutet.

Demgegenüber erfolgte weder am unbehandelten, Pd-kolloidhaltigen DIAMO/DGEBABeschichtungsmaterial (Bild 10, System 3) noch nach einer Ätzung mit Chromschwefelsäure und gefolgt von einer Behandlung in NaBH₄-Lösung (Bild 10, System 3A) eine Cu-Abscheidung im stromlosen Verkupferungsbad im Zeitraum von 30 min. Dieses Resultat kann auf eine zu geringe Pd-Dichte im Beschichtungsmaterial zurückgeführt werden (s. auch Abschnitt 2.2.1, [23]). Es gelang in diesen Vorversuchen nicht, den Pd-Gehalt dieses Beschichtungsmaterials durch Erhöhung des Pd-Kolloidgehaltes im Beschichtungssol weiter zu erhöhen, da bereits im beschriebenen System eine Präzipitation der Pd-Kolloide in der Beschichtungslösung im Zeitraum von 40 min nach deren Bildung auftrat. Zur Erhöhung des Pd-Gehaltes in der Beschichtungslösung ist somit eine verbesserte Stabilisierung der dort gebildeten Pd-Kolloide erforderlich, um deren Agglomeration und anschließende Präzipitation zu verhindern.

Bei dem Pd-kolloidhaltigen, rein anorganischen Beschichtungssystem auf der Basis von SiO₂ (Bild 10, System 4) ist nach 7 min Aufenthalt im Verkupferungsbad eine flächige Cu-Abscheidung selektiv auf dem Beschichtungsmaterial erkennbar, welche sich nach einer weiteren Minute Aufenthalt dort beginnt, vom Beschichtungsmaterial abzulösen.

Die Behandlung der Pd-kolloidhaltigen DIAMO/MPTS- (Bild 10, System 5) sowie der DIAMO/MGE-Beschichtungen (Bild 10, System 6), deren Beschichtungssole zur Initiierung der Polymerisation der Methacrylatgruppen einen Thermostarter enthielten und thermisch gehärtet wurden, führte im Verkupferungsbad zu einer nach 3 min einsetzenden Auflösung des Beschichtungsmaterials ohne vorherige Cu-Abscheidung. Dieses Ergebnis steht in Widerspruch zu den in Bild 9 beschriebenen Resultaten der Untersuchungen zur Basenbeständigkeit des entsprechenden Pd-freien Beschichtungsmaterials. Dabei kam es im Falle des DIAMO/MPTS-Systems erst nach 50 min und im Falle des DIAMO/MGE-Systems erst nach 85 min zu einer erkennbaren Auflösung des Beschichtungsmaterials. Demgegenüber kommt es an den entsprechenden, photostarterhaltigen

und UV-bestrahlten Beschichtungen (Bild 10, Systeme 5A und 6A) im Verkupferungsbad zu einer selektiven Cu-Abscheidung auf dem jeweiligen Beschichtungsmaterial, wobei sich das stromlos abgeschiedene Cu bereits vom Beschichtungsmaterial ablöst, noch bevor eine flächige Cu-Abscheidung vorliegt. Dies erfolgt im Falle der DIAMO/MPTS-Beschichtungen nach 5 min sowie im Falle der DIAMO/MGE-Beschichtungen 27 min, wobei nach diesen Behandlungsdauern im Verkupferungsbad keine visuell erkennbaren Auflösungserscheinungen des Beschichtungsmaterials vorliegen. Dieses Verhalten läßt den Schluß zu, daß bei einer ausschließlich thermischen Härtung unter Verwendung eines Thermostarterts möglicherweise eine Reduktion der eingesetzten Pd²⁺-Ionen durch den Thermostarter erfolgt, so daß es zu keiner Startreaktion einer Methacrylatpolymerisation kommt. Im Vergleich dazu kann bei Verwendung eines Photostarterts durch eine UV-Bestrahlung vor der thermischen Behandlung offenbar eine Polymerisation der Methacrylatfunktionen des Beschichtungsmaterials induziert werden, was sich in der gesteigerten Basenstabilität widerspiegelt. Auf weitere Untersuchungen hinsichtlich des Gehaltes an freien Methacrylatgruppen etwa durch IR-Spektroskopie wurde im Rahmen der Screening-Phase verzichtet. Die vorliegenden Untersuchungen zeigen außerdem, daß sowohl beim DIAMO/MPTS (Bild 10, System 5B) als auch beim DIAMO/MGE-System (Bild 10, System 6B) ein Vorbehandlungsschritt durch Anätzen mit Chromschwefelsäure gefolgt von einem Reduktionsschritt in NaBH₄ zur Reduktion möglicherweise durch die Chromschwefelsäure (partiell) oxidiertes Pd-Kolloide im Verkupferungsbad zu einer flächigen Cu-Abscheidung selektiv auf dem Beschichtungsmaterial führt. Das stromlos abgeschiedene Cu löst sich jedoch spätestens nach einem 6-minütigen Aufenthalt im Verkupferungsbad vom Beschichtungsmaterial ab. Im Vergleich zum Pd-kolloidhaltigen Beschichtungssystem auf der Basis von SiO₂ (Bild 10, System 4) kann bei den beiden letztgenannten Systemen, insbesondere auf der Basis von DIAMO/MGE (Bild 10, System 6B) nach einer Vorbehandlung mit Chromschwefelsäure und einem Reduktionsschritt mit NaBH₄-Lösung eine länger andauernde Cu-Abscheidung beobachtet werden, bevor es zu einer Ablösung des abgeschiedenen Cu kommt. Dieses Verhalten kann mit der erhöhten Basenstabilität der beiden anorganisch-organischen Beschichtungssysteme im Vergleich zum SiO₂-System erklärt werden (s. Bild 9), wobei als Ursache für die nach spätestens 6min Aufenthalt im Verkupferungsbad eintretende Ablösung des abgeschiedenen Cu bei allen Systemen auch die zu geringe Rauheit dieser Beschichtungsmaterialien ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) in Betracht gezogen werden muß. Aus dem Stand der Technik (s. Abschnitt 2.2.3.1) bekannt ist, daß sich eine raue, poröse Oberfläche mit Porendurchmessern um 1 μm positiv auf die Haftung stromlos abgeschiedener Cu-Schichten auswirkt [30].

Es konnte hierbei an den DIAMO/MGE-Beschichtungen nach Ätzung mit Chromschwefelsäure und Behandlung in NaBH_4 -Lösung nach einem 6-minütigen Aufenthalt im Verkupferungsbad Cuposit 328 (30 °C) eine Cu-Abscheidung mit einem elektrischen Schichtwiderstand R_{Schicht} von $3400 \pm 200 \text{ m}^2$ erhalten werden, wobei dieser Wert noch um 2 Größenordnungen über dem angestrebten elektrischen Schichtwiderstand von 10 m^2 liegt. Das Verhalten dieses Systems auf Al_2O_3 -Substraten entspricht dabei in Bezug auf die Cu-Abscheidungscharakteristik dem Verhalten auf Glassubstraten.

5.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Screening-Phase

Die zuvor beschriebenen, orientierenden Untersuchungen zeigen deutlich die Vor- und Nachteile der verschiedenen Verfahren und Beschichtungssysteme zur Herstellung von Pd-haltigen Beschichtungen für eine nachfolgende selektive stromlose Cu-Abscheidung auf dem jeweiligen Beschichtungsmaterial. Bild 11 gibt eine Übersicht über die verschiedenen betrachteten Verfahren zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien.

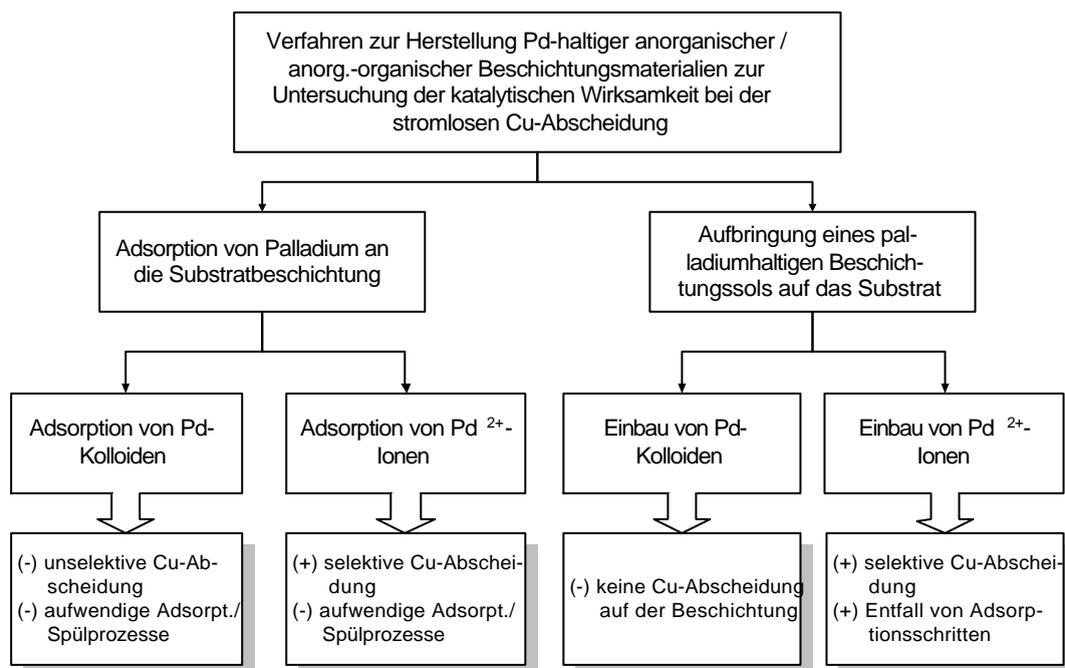


Bild 11: Übersicht über die verschiedenen Verfahren zur Herstellung Pd-haltiger Beschichtungsmaterialien und deren Vor- und Nachteile (die Beurteilung erfolgte anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 5.1.2).

Im Falle einer Adsorption von SnCl_3^- -stabilisierten Pd-Kolloiden an ein Pd-freies aminogruppenhaltiges Beschichtungsmaterial auf der Basis von GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO zeigte sich das Problem einer ebenfalls auftretenden geringen, unselektiven Adsorption auch an das Glassubstrat. Dies führte im stromlosen Verkupferungsbad neben einer flächigen Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial auch zu einer stellenweisen Metallisierung des Substrates. Demgegenüber konnte im Falle einer Adsorption von Pd^{2+} -Ionen aus salzsaurer PdCl_2 -Lösung an das gleiche Beschichtungsmaterial nach einem Spülprozeß eine vollkommene Selektivität hinsichtlich der Cu-Abscheidung ausschließlich auf dem Beschichtungsmaterial verbunden mit einer flächigen Cu-Abscheidung erreicht werden. Bei Verwendung solcher Adsorptionsverfahren ist jedoch zu erwarten, daß für unterschiedliche Substrate individuelle aufwendige Spülprozesse notwendig sind, um eine selektive Cu-Abscheidung zu gewährleisten. Aus diesem Grund erscheint ein solches Verfahren zu aufwendig für eine technische Anwendung.

Eine größtmögliche Selektivität hinsichtlich der stromlosen Cu-Abscheidung ausschließlich auf dem Beschichtungsmaterial ohne zusätzliche Spülprozesse ermöglichen Beschichtungen, deren Sole schon Pd-Kolloide bzw. Ionen enthalten, so daß eine Adsorption von Pd-Kolloiden oder Pd^{2+} -Ionen mit nachfolgend notwendigen Spülschritten entfällt. Im Falle des untersuchten Pd-kolloidhaltigen Beschichtungsmaterials auf der Basis von DIAMO/DGEBA (2,5 Gew.-% Pd in der verdichteten Beschichtung), bei dem Pd-Kolloide durch Reduktion von Pd^{2+} -Ionen im Beschichtungssol erzeugt wurden, erfolgte ohne zusätzliche Vorbehandlungsschritte im Verkupferungsbad keine Cu-Abscheidung. Ein Anätzen der verdichteten Beschichtungen mit Chromschwefelsäure und Behandlung im NaBH_4 -Reduktionsbad führte im Verkupferungsbad im Zeitraum von 2h zum gleichen Ergebnis. Dieses Resultat läßt auf eine zu geringe Pd-Dichte an der Oberfläche des untersuchten Beschichtungsmaterials für eine stromlose Cu-Abscheidung schließen. Es gelang hierbei in den beschriebenen Vorversuchen nicht, den Pd-Gehalt dieses Beschichtungsmaterials durch Erhöhung des Pd-Kolloidgehaltes im Beschichtungssol weiter zu erhöhen, da bereits im beschriebenen System eine Präzipitation der Pd-Kolloide in der Beschichtungslösung im Zeitraum von 40 min nach deren Bildung auftrat. Zur Erhöhung des Pd-Gehaltes in der Beschichtungslösung ist somit eine verbesserte Stabilisierung der dort gebildeten Pd-Kolloide erforderlich, um deren Agglomeration und anschließende Präzipitation zu verhindern.

Demgegenüber konnte gezeigt werden, daß sich Beschichtungen mit höherem Pd-Gehalt (bis zu 10 Gew.% im Falle des SiO_2 -Systems) durch einen Einbau von Pd^{2+} -Ionen in verschiedene Beschichtungssole erhalten lassen. Die Stabilisierung der Pd^{2+} -Ionen gelang dabei durch Komplexbildung mit Aminogruppen organischer Komponenten. Katalytisch aktive Pd-Kolloide wurden dann während des thermischen Verdichtungsprozesses des

jeweiligen Beschichtungsmaterials gebildet. Nach geeigneter Vorbehandlung konnte bei allen untersuchten Pd-haltigen Beschichtungsmaterialien die nach diesem Verfahren hergestellt wurden, eine selektive, flächige Cu-Abscheidung erhalten werden.

Aus den gewonnenen Erkenntnissen wird deutlich, daß vor dem Hintergrund einer möglichen späteren technologischen Umsetzung eine Aufbringung des Pd gemeinsam mit dem Beschichtungsmaterial aufgrund des Verzichts auf aufwendige Adsorptions- und Spülschritte besonders geeignet erscheint. Die Untersuchungen haben darüber hinaus gezeigt, daß aufgrund besserer Stabilisierungsmöglichkeiten für Pd²⁺-Ionen gegenüber Pd-Kolloiden im Sol ein höherer Pd-Gehalt dort und somit auch in den resultierenden Beschichtungen erzielt werden konnte, was zu einer zu einer erheblich verbesserten (flächigen) Cu-Abscheidung führte.

Die Versuche haben außerdem gezeigt, daß das System auf der Basis von SiO₂ unter den Bedingungen des alkalischen Verkupferungsbades bereits nach wenigen Minuten Aufenthalt dort angelöst wird, was auf die Bildung alkalilöslicher Silicate zurückgeführt werden kann; ein weiterer Nachteil dieses anorganischen Beschichtungsmaterials liegt in der notwendigen hohen Behandlungstemperatur von ca. 500 °C, um eine Verdichtung der Matrix durch Ausbrennen der organischen Bestandteile zu erzielen.

Im Falle von anorganisch-organischen Beschichtungsmaterialien zeigte sich, daß durch einen hohen organischen Vernetzungsgrad eine ausreichende Beständigkeit im alkalischen Verkupferungsbad erreicht werden kann. Die untersuchten Pd-haltigen anorganisch-organischen Beschichtungsmaterialien auf Methacrylat-Basis (DIAMO/MPTS bzw. DIAMO/MGE) deren Methacrylatfunktionen in der Beschichtung mit Hilfe eines Photostarters UV-induziert polymerisiert wurden zeigten darüber hinaus nach einer Vorbehandlung eine Eignung zur stromlosen Cu-Abscheidung im Verkupferungsbad; die abgeschiedenen Cu-Schichten begannen jedoch in allen Fällen, sich nach kurzer Zeit (ca. 5 min nach Einsetzen der Cu-Abscheidung) im Verkupferungsbad vom Beschichtungsmaterial abzulösen. Dieses Verhalten kann in erster Linie auf die geringe Rauheit dieser Beschichtungen ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) zurückgeführt werden, da aus dem Stand der Technik (s. Abschnitt 2.2.3.1) bekannt ist, daß sich eine rauhe, poröse Oberfläche mit Porendurchmessern um 1 μm positiv auf die Haftung stromlos abgeschiedener Cu-Schichten auswirkt [30].

Das Pd-haltige Methacrylat-System auf der Basis von DIAMO/MGE wies hierbei gegenüber dem Pd-haltigen System auf der Basis von DIAMO/MPTS neben einer erhöhten Basenbeständigkeit, bedingt durch einen höheren organischen Vernetzungsgrad auch eine längere Topfzeit aufgrund des niedrigeren Silicatgehaltes im Beschichtungssol auf. Demgegenüber wiesen entsprechende Beschichtungen, welche unter Verwendung eines

Thermostarter zur Initiierung der Polymerisation der Methacrylatfunktionen ausschließlich thermisch gehärtet wurden im Vergleich zu den gleichen Beschichtungen, welche photochemisch durch UV-Bestrahlung und nachfolgend thermisch verdichtet wurden eine nur geringe Basenbeständigkeit im alkalischen Verkupferungsbad auf. Dieses Verhalten wurde auf eine Reduktion der im Beschichtungsmaterial enthaltenen Pd²⁺-Ionen durch den Thermostarter während der thermischen Behandlung zurückgeführt, wodurch keine hinreichende Menge Thermostarter zur Initiierung der organischen Polymerisation der Methacrylatfunktionen zur Verfügung stand. Auf weiterführende Untersuchungen insbesondere durch IR-Spektroskopie zur Klärung dieses Sachverhaltes wurde im Rahmen der Screening-Phase verzichtet.

Aus diesen orientierenden Untersuchungen wird somit deutlich, daß zur Entwicklung eines strukturierbaren Pd-haltigen Beschichtungsmaterials für Glas- und Keramiksubstrate mit nachfolgender Eignung zur selektiven stromlosen Cu-Abscheidung ein Einbau von Pd²⁺-Ionen in ein anorganisch-organisches System besonders geeignet erscheint. Hierbei konnte insbesondere an Matrices mit photochemisch vernetzbaren Methacrylaten aufgrund ihrer Stabilität im Verkupferungsbad sowie ihrer hinreichend langen Topzeit für den Tampondruck das größte Entwicklungspotential aufgezeigt werden. Aus diesem Grund wurde die Optimierung eines solchen Methacrylat-Systems auf der Basis von DIAMO/MGE mit einer definierten Rauheit der verdichteten Beschichtung zur Erzielung stromlos abgeschiedener Cu-Schichten mit elektrischen Schichtwiderständen um 10 m² sowie zur Strukturierung im Tampondruck durchgeführt.

5.2 Das Pd-haltige anorganisch-organische Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE//Pd-Acetat

Ausgehend von den Erkenntnissen der im vorangegangenen Abschnitt 5.1 beschriebenen Untersuchungen im Rahmen der Screening-Phase sowie unter Berücksichtigung des Standes der Wissenschaft und Technik wurde ein Pd-haltiges, durch UV-Bestrahlung organisch vernetzbares, anorganisch-organisches Sol-Gel-Beschichtungsmaterial speziell für Glas- und Keramiksubstrate entwickelt, um dem in der Zielsetzung in Kapitel 3 genannten Anforderungsprofil gerecht zu werden.

Dabei ist zur Erzielung einer selektiven Cu-Abscheidung ausschließlich auf dem Beschichtungsmaterial sowie zur Vermeidung zusätzlicher Adsorptionsschritte eine Aufbringung von Pd gemeinsam mit dem Beschichtungsmaterial erforderlich (s. Abschnitt 5.1.3). Um eine gute Haftung des stromlos abgeschiedenen Cu zu gewährleisten, ist es darüber hinaus wichtig, eine Rauheit des Beschichtungsmaterials im Bereich eines arithmetischen Mittenrauhwertes um $0,5\ \mu\text{m}$ zu erzielen [73]. Dies kann durch Zugabe von Diethylentriamin (DETA) zum Beschichtungssol erreicht werden (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.3).

Als Ausgangssystem der Solsynthese dient hierbei ein Pd-haltiges Beschichtungssol auf der Basis von DIAMO/MGE, dessen Herstellung und Cu-Abscheidungsverhalten bereits in vorangegangenen Versuchen in Abschnitt 5.1.2 beschrieben wurde. Als zusätzliche Komponenten werden methacrylatmodifiziertes DETA sowie reines DETA eingesetzt. Das methacrylatmodifizierte DETA geht aus der Umsetzung von DETA mit MGE im Stoffmengenverhältnis 1:2 hervor. Diese Komponente eignet sich, wie das entsprechende Addukt aus DIAMO und MGE (Stoffmengenverhältnis ebenfalls 1:2), als Komplexbildner für Pd^{2+} -Ionen und kann durch Vernetzung der Methacrylatfunktionen mit diesem copolymerisiert werden. Der zusätzliche Einbau dieser silicatreien, organisch quervernetzbaaren Komponente senkt den Silicatgehalt dieses Beschichtungsmaterials gegenüber dem in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen DIAMO/MGE-System, was zu einer Steigerung der Topfzeit des Beschichtungsmaterials führt (s. späteren Abschnitt 5.2.1.1.4).

Das Syntheschema dieses Beschichtungsmaterials ist in Bild 12 angegeben, wobei die jeweiligen Syntheseschritte in den folgenden Abschnitten im einzelnen untersucht und diskutiert werden.

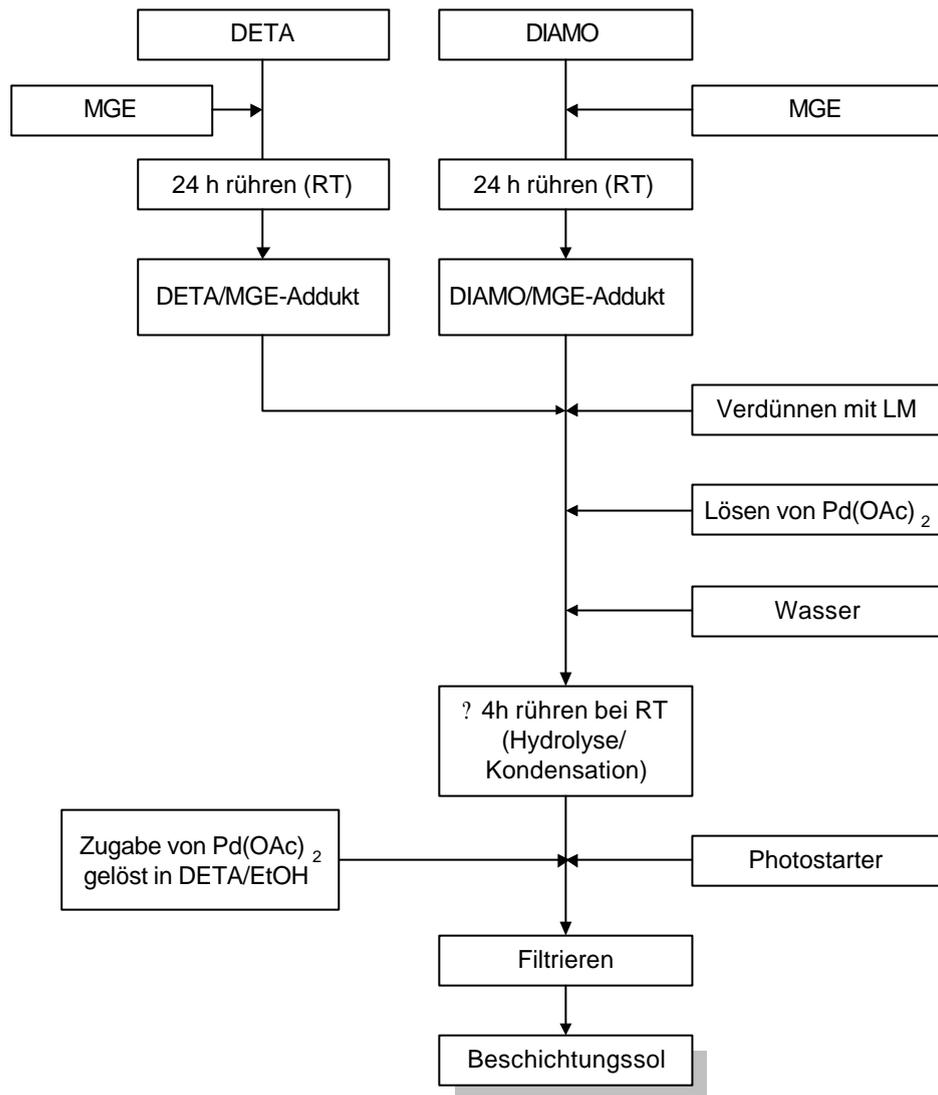


Bild 12: Syntheschema zur Herstellung des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssols.

Das in Bild 12 dargestellte Syntheschema zeigt, daß zunächst eine 24-stündige Umsetzung zwischen DETA bzw. DIAMO mit MGE bei Raumtemperatur unter Rühren durchgeführt wird, wobei eine Methacrylatmodifizierung dieser Amin-Komponenten erfolgt (s. späteren Abschnitt 5.2.1.1.1). Im Anschluß daran erfolgt die Zugabe eines Lösungsmittels, die Auflösung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ unter Komplexbildung (s. späteren Abschnitt 5.2.1.1.2) sowie die Zugabe von Wasser, um den Hydrolyse-/Kondensationsprozeß einzuleiten (s. späteren Abschnitt 5.2.1.1.3). Anschließend wird nach 4-stündigem Rühren eine Lösung von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in einer Mischung aus DETA und EtOH zugefügt, wobei die gewählte Menge DETA die Rauheit des verdichteten Beschichtungsmaterials beeinflusst (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.3). Nach der Zugabe des Photostarters, welcher eine Ver-

netzung der Methacrylatfunktionen des Beschichtungsmaterials nach der Aufbringung auf das Substrat während der UV-Bestrahlung bewirkt (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.1) und einer Filtration ist das Sol beschichtungsfertig.

Das Schema der weiteren Verarbeitung dieses Beschichtungsols zur Herstellung von Leiterbahnstrukturen aus Cu zeigt Bild 13.

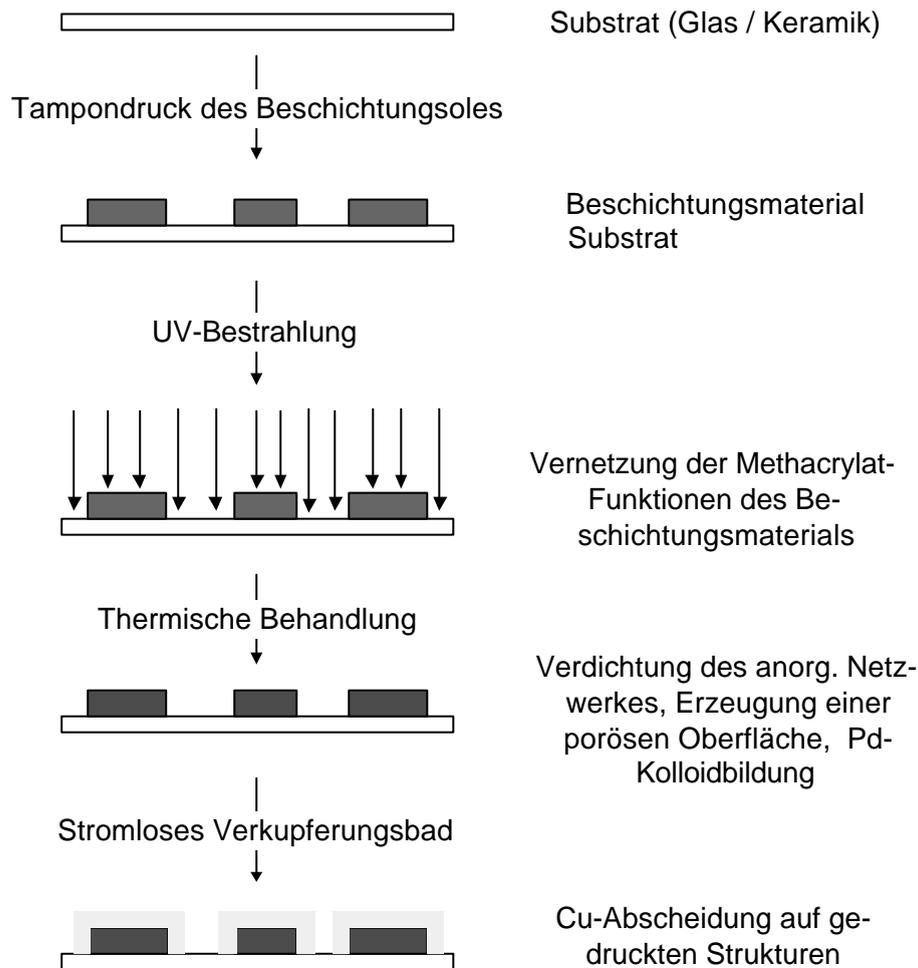


Bild 13: Schema der Verarbeitung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE//Pd-Acetat zur Herstellung von Leiterbahnstrukturen aus Cu.

Das Syntheschema in Bild 13 zeigt, daß zur Herstellung von Leiterbahnstrukturen aus Cu auf Glas-/Keramiksubstraten zunächst eine Strukturierung des Beschichtungsmaterials auf diesen Substraten im Tampondruck erfolgt (s. späteren Abschnitt 5.2.2), gefolgt von einer UV-Bestrahlung zur Vernetzung der Methacrylatfunktionen des Beschichtungsmaterials (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.1). Eine sich anschließende thermi-

sche Behandlung führt zur Verdichtung des anorganischen Netzwerkes (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.5), zur Erzeugung einer porösen Oberfläche (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.3) sowie zur Bildung von kolloidalem Pd aus den eingesetzten Pd²⁺-Ionen (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.4). Im stromlosen Verkupferungsbad wird schließlich die Cu-Abscheidung auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial untersucht (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.8).

Zur Untersuchung der einzelnen Schritte der Solsynthese sowie zur Charakterisierung des verdichteten Beschichtungsmaterials und der stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten wurden folgende analytische Techniken angewandt: GC, FTIR, UV/VIS, Rheometrie, ¹³C-/²⁹Si-NMR, DTA/TG, Profilometrie, Lichtmikroskopie, HREM, HTEM, elektrische Schichtwiderstandsmessung.

Die Untersuchungen fanden, soweit nicht anders angegeben, an einem Pd-haltigen DIAMO/ MGE//DETA/MGE-Beschichtungssystem der im folgenden in Tabelle 13 angegebenen Zusammensetzung statt:

Tabelle 13: Stoffmengenzusammensetzung des Pd-haltigen DIAMO/ MGE//DETA/MGE-Beschichtungssoles zur Beschichtung von Glas-/ Keramiks substraten.

	Zusammensetzung in Mol-%						
	DIAMO/MGE-Addukt ¹⁾	DETA/MGE-Addukt ¹⁾	DETA (unvernetz.)	Pd(OAc) ₂	? IRGA-CURE 651	H ₂ O	EtOH
Sol	2,5	2,5	6,2	3,3 ²⁾	0,1	7,7	78,8

¹⁾ Stoffmengenverhältnis DIAMO bzw. DETA zu MGE = 1 : 2

²⁾ entsprechend 14,5 Gew.-% Pd in der verdichteten Beschichtung

Im weiteren erfolgt in Abschnitt 5.2.1 eine Charakterisierung des Beschichtungssoles sowie des unstrukturiert auf Glas- und Keramiks substrate aufgetragenen Beschichtungsmaterials einschließlich der Fähigkeit zur stromlosen Cu-Abscheidung. Daran schließen sich in Abschnitt 5.2.2 Untersuchungen zur Strukturierung Pd-haltiger anorganisch-organischer Beschichtungsmaterialien an.

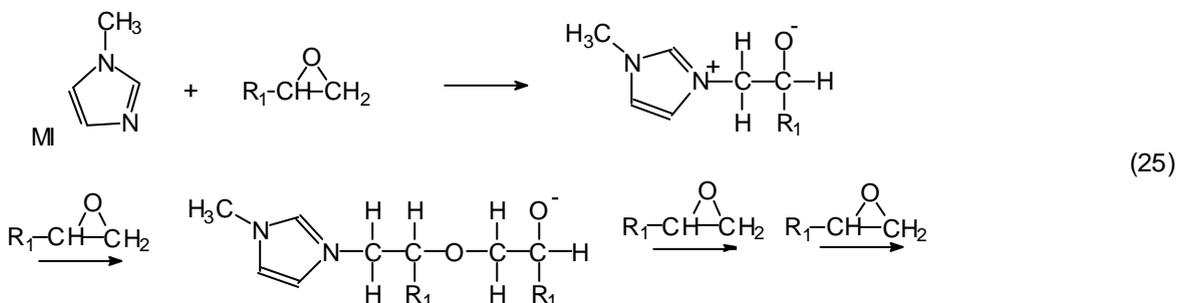
5.2.1 Eigenschaften des Beschichtungssoles sowie des unstrukturierten Beschichtungsmaterials

5.2.1.1 Eigenschaften des Beschichtungssoles

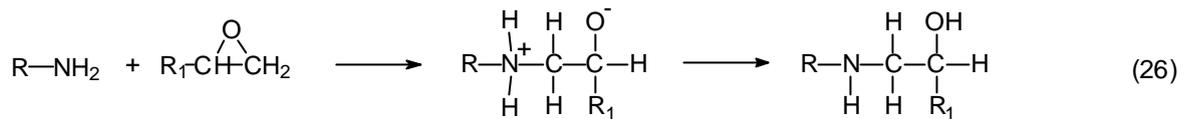
5.2.1.1.1 Reaktion von DIAMO mit MGE sowie von DETA mit MGE

Der erste Schritt der Solsynthese gemäß des in Bild 12 dargestellten Syntheschemas besteht in der Methacrylatmodifizierung der aliphatischen Amine DIAMO und DETA, wodurch nach Aufbringung des Beschichtungsmaterials auf das Substrat eine organische Vernetzung dieser Komponenten ermöglicht wird. Um eine Methacrylatmodifizierung dieser Amine zu erzielen, wurde eine Lösung von MGE, welches sowohl eine Epoxid- als auch eine Methacrylatfunktion besitzt, in EtOH zu einer Lösung des jeweiligen Amins, ebenfalls gelöst in EtOH, zugegeben und 24 h gerührt. Es ist bekannt, daß primäre und sekundäre Amine mit Epoxiden unter Ausbildung von C-N-Bindungen bei gleichzeitiger Öffnung des Epoxid-Ringes reagieren [92].

Solche epoxidgruppenhaltige Beschichtungssysteme werden in der Sol-Gel-Technologie häufig verwendet, um entweder eine organische Vernetzung der Epoxidgruppen untereinander (Homopolymerisation) oder aber eine Reaktion dieser Gruppen mit aminogruppenhaltigen Komponenten zu erzielen. Im ersteren Falle werden zur Initiierung der Epoxid-Polymerisation Starter wie (1-Methyl)-2-imidazol (MI) eingesetzt, welche die nucleophile Öffnung des Epoxid-Ringes durch das freie Elektronenpaar des Amin-Stickstoff-Atoms bewirken. Die negative Ladung des Sauerstoffatoms des geöffneten Epoxid-Ringes kann dann in nucleophiler Reaktion weitere Epoxide öffnen, so daß sich eindimensionale Ketten bilden können, wie in Formel (25) gezeigt wird [91].



Die Reaktion von primären Aminen mit Epoxiden ist in Formel (26) dargestellt.



Es besteht in diesem Fall nach einer nucleophilen Öffnung des Epoxid-Ringes durch den Amin-Stickstoff die Möglichkeit einer Umprotonierung vom nunmehr positiv geladenen Stickstoffatom zum negativ-geladenen Sauerstoffatom des geöffneten Epoxidringes. Eine entsprechende Umsetzung kann auch mit sekundären Aminen erfolgen, wobei aufgrund einer größeren sterischen Hinderung eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit zu erwarten ist. Solche Reaktionen erfolgen bereits bei Raumtemperatur [92]. Die zuvor beschriebene Homopolymerisation nach Formel (26) tritt bei der Reaktion von primären und sekundären Aminen mit Epoxiden nach Untersuchungen von Williams et al. [93] erst bei Umsetzungstemperaturen > 150 °C signifikant auf.

Zur Untersuchung der bei der Umsetzung der verwendeten Amine (DIAMO bzw. DETA) mit MGE im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 entstandenen Reaktionsprodukte und zur Beurteilung der Vollständigkeit der angestrebten Methacrylatmodifizierung der Amine wurden GC, FTIR- sowie ¹³C-NMR-spektroskopische Methoden angewandt.

Die schematisierte Darstellung der Gaschromatogramme der einzelnen Komponenten gelöst in EtOH sowie der Reaktionsmischungen von DIAMO und MGE bzw. DETA und MGE nach 24-stündiger Umsetzung in EtOH bei Raumtemperatur zeigt Bild 14 auf der folgenden Seite.

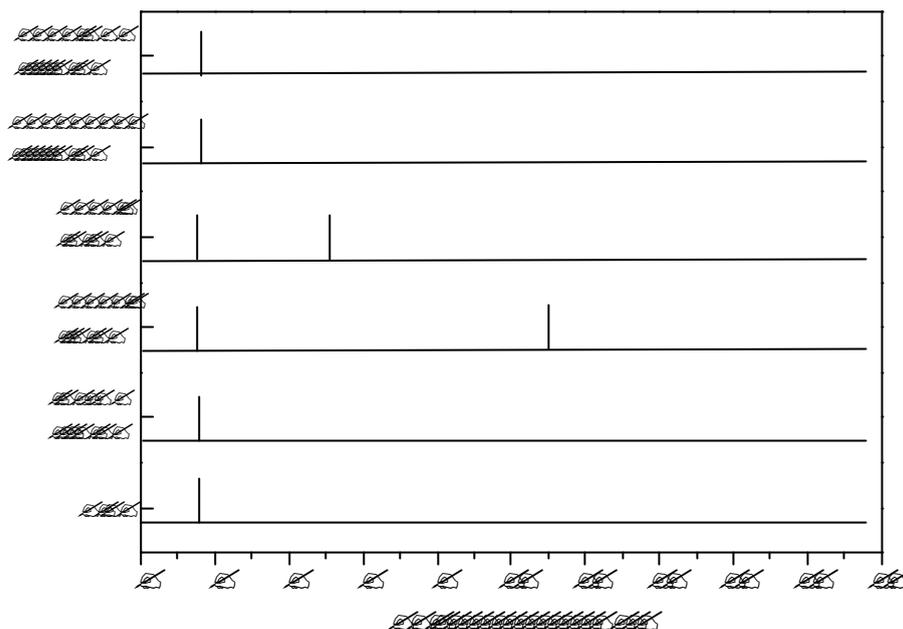


Bild 14: Schematisierte Darstellung der Gaschromatogramme von reinem MGE, DETA und DIAMO jeweils gelöst in EtOH sowie von Reaktionsmischungen aus DIAMO bzw. DETA mit MGE (Stoffmengenverhältnis 1:2) in EtOH nach 24-stündigem Rühren bei RT (mittelpolare Säule $R_{t,50}$, orig. Spektren s. Anhang 7.3).

Das bei allen Messungen auftretende Signal bei einer Retentionszeit (R_t) von 1,58 bis 1,60 min entspricht dem Lösemittel EtOH, was durch einen Vergleich mit der Retentionszeit von reinem EtOH sichergestellt ist. Das im Fall einer Lösung aus MGE in EtOH zusätzlich auftretende Signal bei $R_t = 4,94$ min entspricht somit dem reinen MGE. Demgegenüber tritt in beiden Reaktionsmischungen (DIAMO/MGE sowie DETA/MGE) zu dieser Retentionszeit kein Signal mehr auf, was bedeutet, daß kein freies MGE mehr vorliegt. Gleichzeitig kann bei der DETA/MGE-Reaktionsmischung nach der Retentionszeit von DETA (11,03 min) kein Signal mehr nachgewiesen werden, so daß es hierbei zu einer Umsetzung zwischen DETA und MGE derart kommt, daß jedes DETA-Molekül mindestens einfach (nach der Statistik zweifach), methacrylatmodifiziert ist. Im Falle einer Umsetzung von DIAMO mit MGE ist es mit dem vorliegenden Analysenverfahren nicht möglich, eine Aussage darüber zu treffen, ob auch jedes DIAMO-Molekül methacrylatmodifiziert ist, da weder reines DIAMO noch ein Reaktionsprodukt gaschromatographisch nachgewiesen werden konnte.

Aus den gaschromatographischen Untersuchungen wird deutlich, daß in beiden Reaktionsmischungen eine vollständige Umsetzung des MGE stattfindet, wobei dieses Ergebnis durch FTIR-spektroskopische Untersuchungen bestätigt wird. Bild 15 sowie Bild 16 zeigt die FTIR-Spektren beider Reaktionsmischungen im Bereich zwischen 1000 und 800 cm^{-1} .

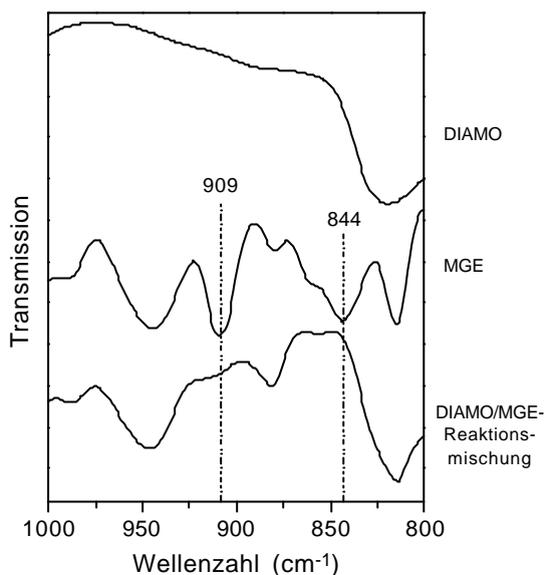


Bild 15: FTIR-Spektren von reinem MGE und DIAMO sowie der Reaktionsmischung beider Komponenten (Stoffmengenverhältnis DIAMO : MGE = 1 : 2) in EtOH nach 24-stündigem Rühren bei RT.

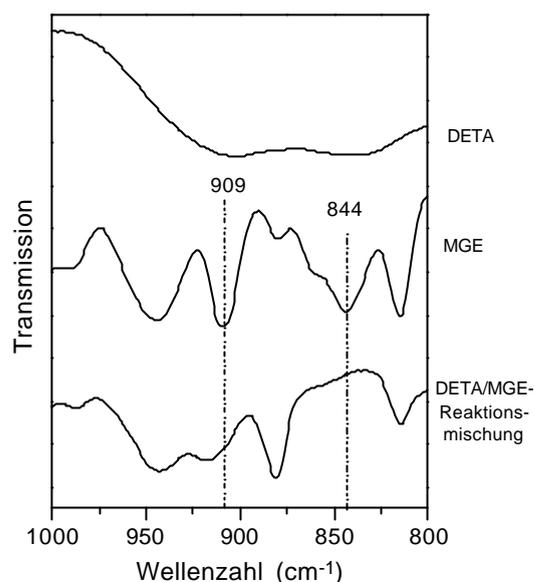


Bild 16: FTIR-Spektren von reinem MGE und DETA sowie der Reaktionsmischung beider Komponenten (Stoffmengenverhältnis DETA : MGE = 1 : 2) in EtOH nach 24-stündigem Rühren bei RT.

Ein Vergleich der FTIR-Spektren beider Reaktionsmischungen mit den jeweiligen Edukten zeigt, daß nach 24-stündigem Rühren der Reaktionsmischungen die charakteristischen C-O-Schwingungen des Epoxid-Ringes von MGE bei 909 cm^{-1} sowie 844 cm^{-1} vollständig verschwunden sind. Die Messungen erfolgten dabei jeweils zwischen 2 KBr-Platten.

Die Reaktionsprodukte der Umsetzung von DIAMO bzw. DETA mit MGE wurden darüber hinaus gemäß dem in Tabelle 13 angegebenen Solansatz auch ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, um Aufschluß über deren Struktur zu erhalten. Als Locksubstanz (LS) wurde bei allen Messungen Deuteroacetone verwendet (Bild 17), dessen beide ^{13}C -NMR-spektroskopisch unterscheidbare C-Atome C_1 und C_2 in den aufgenommenen Spektren zu erkennen sind. Als Standard diente jeweils Tetramethylsilan (TMS).

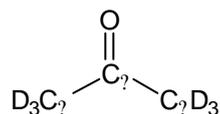


Bild 17: Strukturformel der Locksubstanz (LS) Deuteroacetone und Beschriftung der erhaltenen C-Atome zur eindeutigen Zuordnung auftretender ^{13}C -NM-Resonanzen.

In Bild 18 sowie Bild 19 sind die ^{13}C -NMR-Spektren der einzelnen Edukte sowie der jeweiligen Reaktionsmischung nach 24-stündigem Rühren bei RT gezeigt.

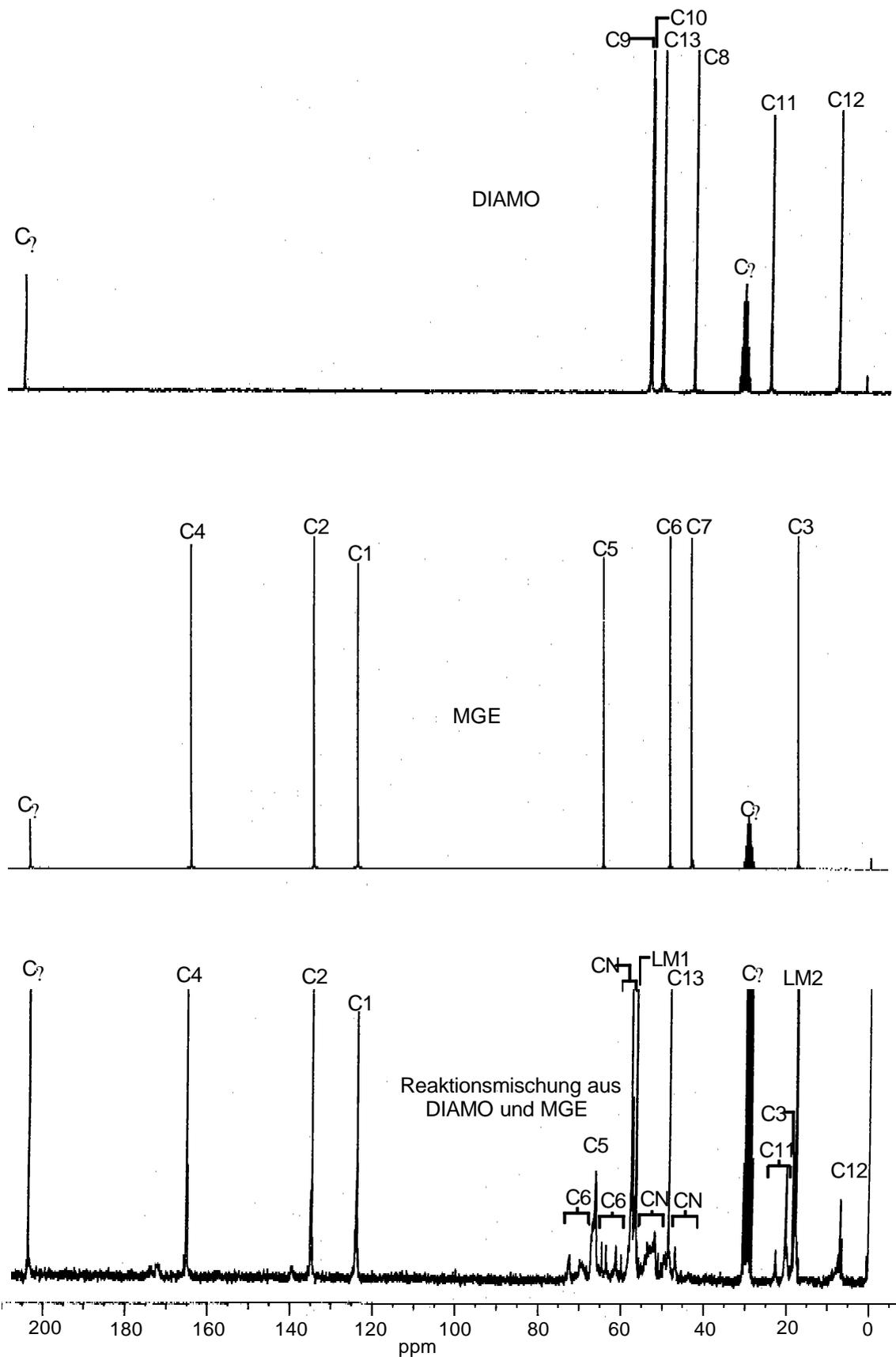


Bild 18: ^{13}C -NMR-Spektren von DIAMO und MGE sowie einer Reaktionsmischung beider Substanzen im Stoffmengenverhältnis 1:2 in EtOH nach 24-stündigem Rühren bei RT gemäß Bild 12 (Locksubstanz Deuteroacetone, Standard: TMS).

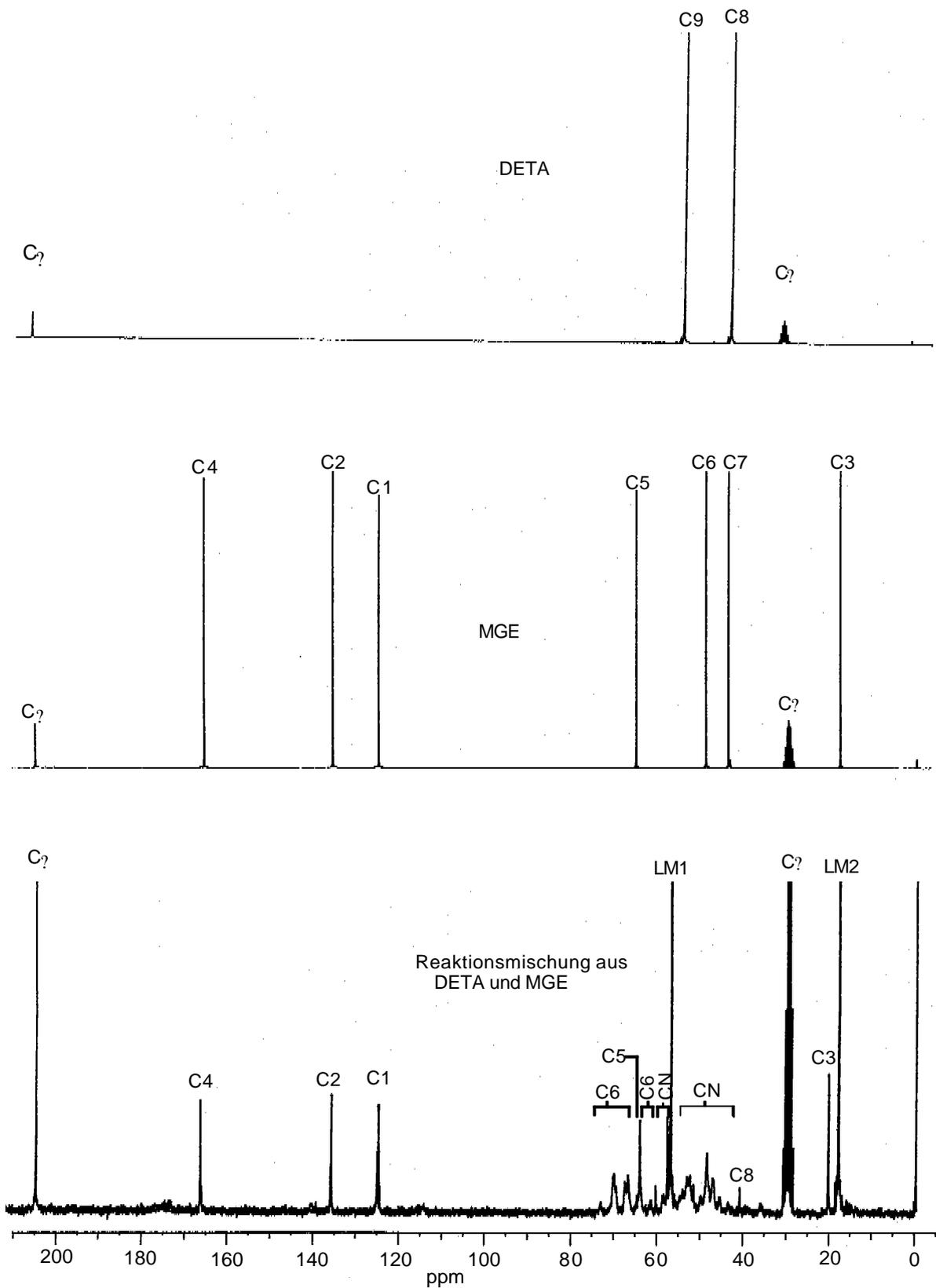


Bild 19: ^{13}C -NMR-Spektren von DETA und MGE sowie einer Reaktionsmischung beider Substanzen im Stoffmengenverhältnis 1:2 in EtOH nach 24-stündigem Rühren bei RT gemäß Bild 12 (Locksubstanz Deuteroacetone, Standard: TMS).

Neben einer zusätzlichen Beschriftung der C-Atome der Locksubstanz (Bild 17) wurden auch die C-Atome der Edukte numeriert (Bild 20), um eine eindeutige Zuordnung der auftretenden ^{13}C -NM-Resonanzen zu ermöglichen.

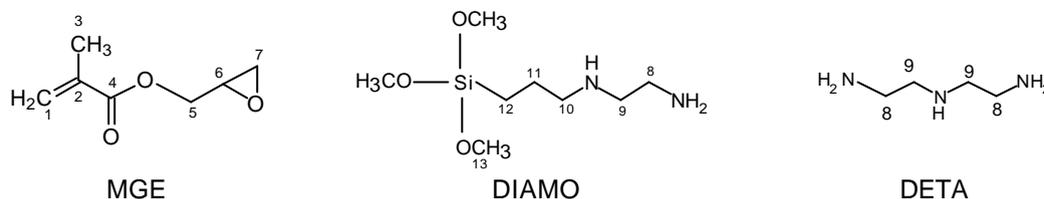


Bild 20: Numerierung der C-Atome der eingesetzten Edukte MGE, DIAMO und DETA zur eindeutigen Zuordnung auftretender ^{13}C -NM-Resonanzen.

Die Zuordnungen der gemessenen ^{13}C -NMR-Signale der reinen Edukte DIAMO, DETA und MGE sowie der Locksubstanz Deuteroacetone zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14: Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Edukte MGE, DIAMO und DETA sowie der Locksubstanz Deuteroacetone (Standard: TMS) gemäß Bild 17 sowie Bild 20.

MGE							
Chemische Verschiebung in ppm	166,6	136,4	125,7	65,5	49,2	44,0	17,9
C-Atom	C4	C2	C1	C5	C6	C7	C3

DIAMO						
Chemische Verschiebung in ppm	53,1	52,8	50,0	42,2	23,5	6,8
C-Atom	C9	C10	C13	C8	C11	C12

DETA		Deuteroacetone		
Chemische Verschiebung in ppm	53,1	42,1	205,9	29,4
C-Atom	C9	C8	C? (LS)	C? (LS)

Der Interpretation der ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen kann die Annahme zugrundegelegt werden, daß bei der Reaktion zwischen der Epoxidgruppe des MGE und den Aminogruppen von DIAMO bzw. DETA die neuentstehende C-N-Bindung ausschließlich mit dem terminalen C-Atom (C7) des MGE gebildet wird, da aus der organischen

Chemie bekannt ist, daß die Ringöffnung einer Epoxidgruppe durch nucleophilen Angriff regioselektiv am niedriger substituierten C-Atom des Oxacyclopropanringes erfolgt [94].

Tabelle 15 zeigt die Zuordnung der gemessenen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der untersuchten Reaktionsmischung aus MGE und DIAMO nach 24 h Rühren in EtOH bei RT.

Tabelle 15: Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Reaktionsmischung aus MGE und DIAMO gemäß Bild 18 (Stoffmengenverhältnis 2:1) nach 24 h Rühren in EtOH bei RT.

Chemische Verschiebung in ppm	Relative Signalintensität	Bezeichnung des Signals / der Signalgruppe	Zuordnung
205,9		C ₇	C=O von Deuteroacetone (Locksubstanz)
167,1	102	C4	C=O der Methacrylatgruppe
136,7	100	C2	C=CH ₂ der Methacrylatgruppe
125,5	97,2	C1	C=CH ₂ der Methacrylatgruppe
74-69 / 66-60	93	C6	C-O nach Epoxidringöffnung
67,2	139	C5	CH ₂
60-58 56,5-50 50-46	286	CN	C-Atome, welche an C-N-Bindungen beteiligt sind (C7, C8, C9, C10)
57		LM1	C-OH von EtOH (Lösungsmittel)
50	148	C13	Si-O-CH ₃
29,4		C?	CD ₃ von Deuteroacetone (Locksubstanz)
23,4 20,3	11 56	C11	Si-CH ₂ -CH ₂ -
18,8	43	C3	-CH ₃ der Methacrylatgruppe
18,1		LM2	CH ₃ von EtOH (Lösungsmittel)
7,0	53	C12	Si-CH ₂ -

Ein Vergleich des ^{13}C -NMR-Spektrums der Reaktionsmischung mit dem Spektrum von reinem MGE zeigt, daß sowohl das Carbonyl-C-Atom C4 als auch die beiden olefinischen C-Atome (C1 und C2) der Methacrylatfunktion die jeweils die gleiche chemische Verschiebung aufweisen. Da auch die relativen Signalintensitäten dieser C-Atome untereinander unverändert gleich sind, ist davon auszugehen, daß diese C-Atome unverändert vorliegen. Ein deutlicher Unterschied ergibt sich hinsichtlich des C-Atoms C7 des Epoxid-Ringes. Im reinen MGE zeigt sich eine Resonanz bei 44,0 ppm, während in der DIAMO/MGE Reaktionsmischung in diesem Bereich kein Signal mehr nachzuweisen ist. Das vollständige Verschwinden dieses Signals ist die Folge einer Reaktion zwischen der Epoxidgruppe des MGE mit einem Amin-Stickstoff des DIAMO unter Öffnung des Oxacyclopropanringes. Die im ^{13}C -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zusätzlich

auftretenden Resonanzen im Bereich von 74 bis 60 ppm können, mit Ausnahme des Signals bei 67,2 ppm, welches C5 zuzuordnen ist, auf das C-Atom C6 von MGE nach Öffnung des Epoxid-Ringes und Bildung von C-O-R bzw. C-OH-Gruppen zurückgeführt werden. Gleichzeitig kommt es im Bereich von 60-58, 56,5-50 sowie 50-46 ppm zu einer Vielzahl einzelner Signale und Banden unterschiedlicher Intensität. Diese Signale werden von C-Atomen verursacht, die an neugebildeten C-N-Bindungen infolge Amin/Epoxid-Reaktion beteiligt sind (C7) bzw. aus DIAMO (C8, C9, C10) stammen. Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum von reinem DIAMO deutet das fehlende Signal im Bereich von 42 ppm (C8 von DIAMO) in der Reaktionsmischung darauf hin, daß alle terminalen Aminogruppen MGE-modifiziert sind, was zu einem Tieffeldshift (größere chemische Verschiebung) der kernmagnetischen Resonanz dieses Atoms führt. Diese Interpretation wird durch Modellrechnungen mithilfe eines Inkrementsystems unterstützt [95]. Solche Berechnungen zeigen, daß sich die chemische Verschiebung von C8 unter Annahme einer ausschließlichen Methacrylatmodifizierung der internen (sekundären) Aminogruppe des DIAMO nur geringfügig ändert (Hochfeldshift um ca. 2 ppm).

Weitere Aussagen über die Bindungsverhältnisse der an der Epoxid-Amin-Reaktion beteiligten C-Atome C6 und C7 des MGE können nicht sicher getroffen werden. Ein direkter Vergleich der ^{13}C -Verschiebungen der C-Atome im NMR-Spektrum der Reaktionsmischung mit berechneten Verschiebungen möglicher Reaktionsprodukte ist nicht möglich, da bereits bei den Reinsubstanzen der Unterschied zwischen gemessenen und berechneten Verschiebungen größer ist als der Abstand einzelner Signale in der Reaktionsmischung im interessierenden Bereich. Die Vielzahl unterschiedlicher Signale und Banden im Bereich der C-Atome C6-C10 läßt jedoch den Schluß zu, daß es zur Bildung unterschiedlicher Reaktionsprodukte der folgenden, in Bild 21 gezeigten allgemeinen Struktur kommt.

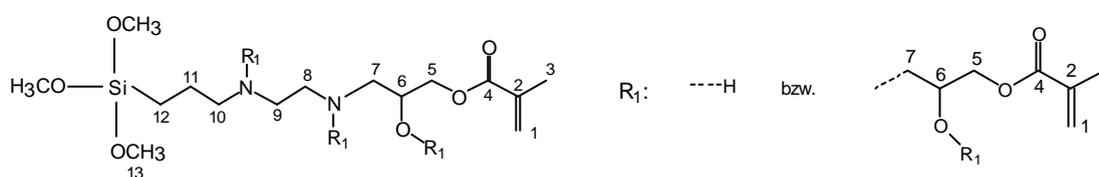


Bild 21: Reaktionsprodukte der Umsetzung von DIAMO mit MGE (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) nach 24 h Rühren bei RT.

Neben einer sicher nachgewiesenen (und sterisch begünstigten) einfachen Methacrylat-modifizierung der zunächst primären (terminalen) Aminogruppe des DIAMO kann dann im weiteren von einer statistischen Methacrylatmodifizierung der beiden nunmehr sekundären Aminogruppen des DIAMO ausgegangen werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung aus DETA und MGE (Bild 19) weist nach 24-stündigem Rühren in EtOH deutliche Parallelen mit dem zuvor diskutierten Spektrum der Reaktionsmischung aus DIAMO und MGE (Bild 18) auf. Tabelle 16 zeigt die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen dieser Reaktionsmischung.

Tabelle 16: Zuordnung der gemessenen chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR-Signale der Reaktionsmischung aus MGE und DETA gemäß Bild 19 (Stoffmengenverhältnis 2:1) nach 24 h Rühren in EtOH bei RT.

Chemische Verschiebung in ppm	Relative Signalintensität	Bezeichnung des Signals / der Signalgruppe	Zuordnung
205,9		C ₇	C=O von Aceton (Locksubstanz)
167,2	179	C4	C=O der Methacrylatgruppe
136,4	181	C2	C=CH ₂ der Methacrylatgruppe
125,6	176	C1	C=CH ₂ der Methacrylatgruppe
74-64,4 64,4-60	224	C6	C-O nach Epoxidringöffnung
64,4	160	C5	CH ₂
60-57 57-46	582	CN	C-Atome von C-N-Verknüpfungen (2x C7, 2x C8, 2x C9)
57		LM1	C-OH von EtOH
41,5	20	C8	C-NH ₂
29,4		C ₇	CD ₃ von Deuteroaceton (Locksubstanz)
20,3	140	C3	CH ₃ der Methacrylatgruppe
18		LM2	CH ₃ von EtOH

Wie schon bei der Umsetzung von DIAMO mit MGE beobachtet werden konnte, treten auch in der vorliegenden Reaktionsmischung die ^{13}C -Signale des Carbonyl-C-Atoms C4 sowie der beiden olefinischen C-Atome C2 und C1 der Methacrylatgruppe des MGE bei unveränderter Verschiebung im Vergleich zum reinen Edukt auf und zeigen untereinander gleiche Intensitäten. Darüber hinaus kann auch hier davon ausgegangen werden, daß in der Reaktionsmischung keine Epoxidgruppen mehr vorhanden sind, da im Bereich der Verschiebung von C7 des reinen MGE um 44 ppm kein Signal mehr nachgewiesen werden kann. Die gleichzeitig in der Reaktionsmischung auftretenden ^{13}C -Signale im Bereich von 74-65. und 64-60 ppm können auf die Resonanzen des C-Atoms C6 nach Epoxidringöffnung zurückgeführt werden. Außerdem auftretende Signale im Bereich von 60-57 und 57-46 ppm gehören zu C-Atomen aus neugebildeten C-N-Bindungen aufgrund nucleophiler Öffnung des Oxacyclopropanringes (C7) sowie zu den an C-N-Bindungen im

DETA beteiligten C-Atomen C8 und C9. Die vergleichsweise niedrige Intensität des ^{13}C -Signals bei 41,5 ppm (C8 in reinem DETA) deutet darauf hin, daß die Epoxid-Amin-Reaktion hauptsächlich an terminalen NH_2 -Gruppen des DETA erfolgt, so daß C8 im Reaktionsprodukt nicht mehr eine Bindung zu einer primären, sondern zu einer sekundären oder möglicherweise auch tertiären Aminogruppe aufweist, was mit einem Tieffeldshift der Resonanz dieses Atoms verbunden ist.

Auch in diesem Falle zeigen Berechnungen von chemischen Verschiebungen mithilfe eines Inkrementsystems, daß bei Erhalt einer terminalen primären Aminogruppe im DETA und einer Methacrylatmodifizierung der internen (sekundären) und/oder der zweiten (primären) Aminogruppe nur eine geringe Änderung der Verschiebung von C8, welches mit der primären Aminogruppe verbunden ist, beobachtet wird.

Da im vorliegenden Fall die Signalintensität von C8 im Reaktionsprodukt lediglich ca. 11% der Signalintensität der olefinischen C-Atome bzw. des Carbonyl-C-Atoms beträgt ist davon auszugehen, daß nach der Umsetzung mit MGE ca. 90% aller terminalen Aminogruppen des eingesetzten DETA methacrylatmodifiziert sind. Aufgrund des Stoffmengenverhältnisses zwischen DETA und MGE von 1:2 kann somit gefolgert werden, daß hauptsächlich die in Bild 22 gezeigte Spezies als Reaktionsprodukt der Umsetzung hervorgeht.

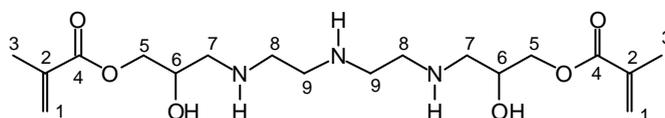


Bild 22: Reaktionsprodukt der Umsetzung von DETA mit MGE (Stoffmengenverhältnis 1:2) nach 24 h Rühren bei RT.

Die Folgerungen der GC, FTIR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Untersuchungen stimmen mit den allgemeinen Erkenntnissen aus der Literatur [96] überein, wonach es bei der Umsetzung von primären und sekundären Aminen mit Epoxiden unter Öffnung des Oxacyclopropanringes zur Bildung von β -Hydroxyaminen kommt.

Im Falle der Umsetzung von DIAMO mit MGE konnte gezeigt werden, daß unter den gewählten Bedingungen an allen terminalen Aminogruppen des DIAMO eine Reaktion mit der Epoxidgruppe des MGE erfolgt, wodurch alle DIAMO-Moleküle methacrylatmodifiziert werden; darüber hinaus kann die Bildung tertiärer Amine angenommen werden. Die Umsetzung von DETA mit MGE unter gleichen Reaktionsbedingungen führt ebenfalls dazu, daß alle DETA-Moleküle methacrylatmodifiziert vorliegen, wobei es hauptsächlich zu einer Reaktion der terminalen Aminogruppen des DETA mit der Epoxidgruppe des MGE

kommt. In beiden Reaktionsmischungen konnte kein reines MGE mehr nachgewiesen werden, so daß der Stoffumsatz unter den gewählten Reaktionsbedingungen vollständig ist.

Der eindeutige Nachweis der vollständigen Methacrylatmodifizierung der eingesetzten Amine DIAMO und DETA durch eine Umsetzung mit MGE ist hinsichtlich einer später folgenden Polymerisation der Methacrylatgruppen zur Ausbildung eines organischen Netzwerkes von großer Bedeutung. In Abschnitt 5.1.2 wurde bereits auf den Zusammenhang zwischen hohem organischen Vernetzungsgrad und der Basenbeständigkeit der untersuchten anorganisch-organischen Beschichtungsmaterialien hingewiesen.

5.2.1.1.2 Komplexierung der Pd²⁺-Ionen im Beschichtungssol

Zur Untersuchung der Komplexierung der im Beschichtungssol enthaltenen Pd²⁺-Ionen durch die Aminofunktionen der methacrylatmodifizierten Komponenten DIAMO und DETA sowie des unvernetzbaeren DETA wurden vergleichende UV/VIS-spektroskopische Messungen an 4 Lösungen durchgeführt, deren Stoffmengenverhältnisse nachfolgend in Tabelle 17 angegeben sind.

Tabelle 17: Zusammensetzungen der UV/VIS-spektroskopisch untersuchten Lösungen.

Lösung	Stoffmengenverhältnis in mol					H ₂ O	EtOH
	Pd(OAc) ₂	HCl	DIAMO/MGE-Addukt	DETA/MGE-Addukt	DETA _{unvernetzt}		
A	1	4				221	1777
B (4 h alt)	1	4	0,76	0,76	1,88	221	1711
C (7 d alt)	1	4	0,76	0,76	1,88	221	1711
D		4	0,76	0,76	1,88	221	1711

Bild 23 zeigt die UV/VIS-Spektren der in Tabelle 17 angegebenen Lösungen.

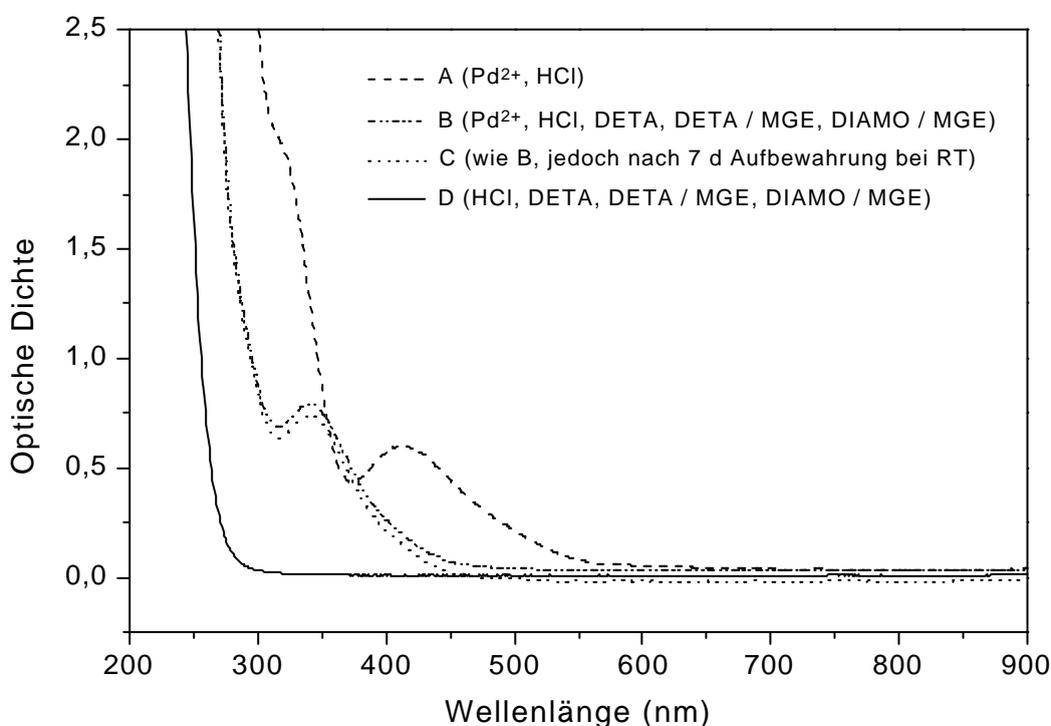


Bild 23: UV/VIS-Spektren des Pd-freien und des Pd-haltigen Beschichtungssoles mit Zusatz von 1-molarer HCl sowie einer salzsauren Lösung von Pd(OAc)₂ in EtOH (Stoffmengenverhältnisse s. Tabelle 17; gemessen in Kieselglasküvetten mit d = 2 mm bei RT; Referenz: Luft).

Im UV/VIS-Spektrum einer in der Durchsicht gelb-orange gefärbten Lösung aus Pd(OAc)₂ in einer Mischung aus 1 molarer HCl und EtOH (Lösung A, Pd²⁺ : Cl⁻ = 1 : 4) kann eine Absorptionsbande mit einem Maximum λ_{\max} bei 413 nm beobachtet werden, welches auf die Bildung von Chloro-Komplexen der Pd²⁺-Ionen zurückzuführen ist [97]. Zum Vergleich dazu wurde eine Lösung B mit dem gleichen Gehalt an Pd²⁺ und HCl, jedoch mit einem Zusatz an methacrylatmodifizierten DIAMO und DETA sowie unvernetzbaarem DETA UV/VIS-spektroskopisch untersucht, wobei die Stoffmengenverhältnisse zwischen Pd²⁺ und den verschiedenen aminogruppenhaltigen Komponenten den Verhältnissen im Beschichtungssol nach Tabelle 13 entsprachen. Gegenüber dem Beschichtungssol nach Tabelle 13 wurde bei Lösung B auf die Zugabe des Photostarters verzichtet, außerdem liegt eine höhere Verdünnung mit EtOH sowie Wasser vor. Es zeigt sich bei dieser schwach gelblich gefärbten Lösung B eine Verschiebung des Maximums der Absorptionsbande gegenüber Lösung A zu kürzeren Wellenlängen hin ($\lambda_{\max} = 342 \text{ nm}$). Daraus kann geschlossen werden, daß eine Komplexierung der vorhandenen Pd²⁺-Ionen durch die Aminogruppen des Beschichtungssols erfolgt, was durch einen Vergleich mit Literaturdaten bestätigt wird [98]. Im Vergleich dazu sind im UV/VIS-Spektrum des farblosen, Pd²⁺-freien und HCl-haltigen Beschichtungsmaterials keinerlei Absorptionsmaxima erkennbar (Lösung D).

Ein Vergleich des UV/VIS-Spektrums des frisch hergestellten, erst 4 h alten Pd-haltigen Beschichtungsmaterials (Lösung B) mit der gleichen Lösung nach 7-tägiger lichtgeschützter Aufbewahrung bei RT (Lösung C) führt zu keiner signifikanten Veränderung der Absorption im UV/VIS-Bereich oder der visuell erkennbaren schwach gelblichen Färbung der Lösung in der Durchsicht.

Diese Langzeitmessung zeigt, daß es zu einer Komplexierung der im Beschichtungssol enthaltenen Pd²⁺-Ionen durch die Aminogruppen des Beschichtungssols kommt, so daß diese vor einer Reduktion zu elementarem Pd durch das Lösungsmittel EtOH geschützt werden. Auf diese Weise wird eine Pd-Kolloidbildung oder auch Präzipitation von metallischem Pd im Beschichtungssol verhindert.

5.2.1.1.3 Hydrolyse-/Kondensationsverhalten der methacrylatfunktionalisierten DIAMO-Komponente im Beschichtungssol

Um Aussagen über das Hydrolyse-/Kondensationsverhalten der Silankomponente im Beschichtungssol gemäß Tabelle 13 zu erlangen, wurde an diesem Sol zunächst nach unterschiedlichen Rührdauern zur Erzielung verschiedener Hydrolysegrade der Silankomponente die Eignung zur Tauchbeschichtung von Glas- und Keramiksubstraten untersucht. Anschließend erfolgten weiterführende ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesem System, um die stattfindenden Hydrolyse-/Kondensationsprozesse näher zu charakterisieren.

Tabelle 18 zeigt die Ergebnisse der Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm s}^{-1}$) von gereinigten Glas- und Keramiksubstraten (s. Abschnitt 4.1.2) mit dem Beschichtungssol gemäß Tabelle 13 nach unterschiedlich langen Rührzeiten des frisch hergestellten Sols.

Tabelle 18: Ergebnisse der Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm s}^{-1}$) von gereinigten Glas- und Keramiksubstraten (s. Abschnitt 4.1.2) mit dem Beschichtungssol gemäß Tabelle 13 nach unterschiedlich langen Rührzeiten des frisch hergestellten Sols.

Rührdauer	Beschichtungsverhalten bei Tauchbeschichtung von Glas/ Keramiksubstraten
5 min	nahezu vollständiges Abfließen des Sols von den eingesetzten Substraten beim Herausziehen aus dem Sol
30 min	nahezu vollständiges Abfließen des Sols von den eingesetzten Substraten beim Herausziehen aus dem Sol
1 h	Abfließen des Beschichtungssoles von ca. 50% der in das Sol eingetauchten Fläche der Substrate beim Herausziehen aus dem Sol
3 h	nahezu vollständige Beschichtung der eingesetzten Substrate
4 h	vollständige Beschichtung der eingesetzten Substrate
10 h	vollständige Beschichtung der eingesetzten Substrate

Diese Voruntersuchungen zeigen, daß ein 4-stündiges Rühren des frisch hergestellten Beschichtungssoles bei Raumtemperatur zur Erzielung fehlerstellenfreier Beschichtungen auf Glas- und Keramiksubstraten im Tauchbeschichtungsverfahren erforderlich ist. Da dieses Verhalten auf die im Sol stattfindenden Hydrolyse-/Kondensationsprozesse zurückgeführt wurde, wurden ^{29}Si -NMR-spektroskopische Untersuchungen an diesem System durchgeführt.

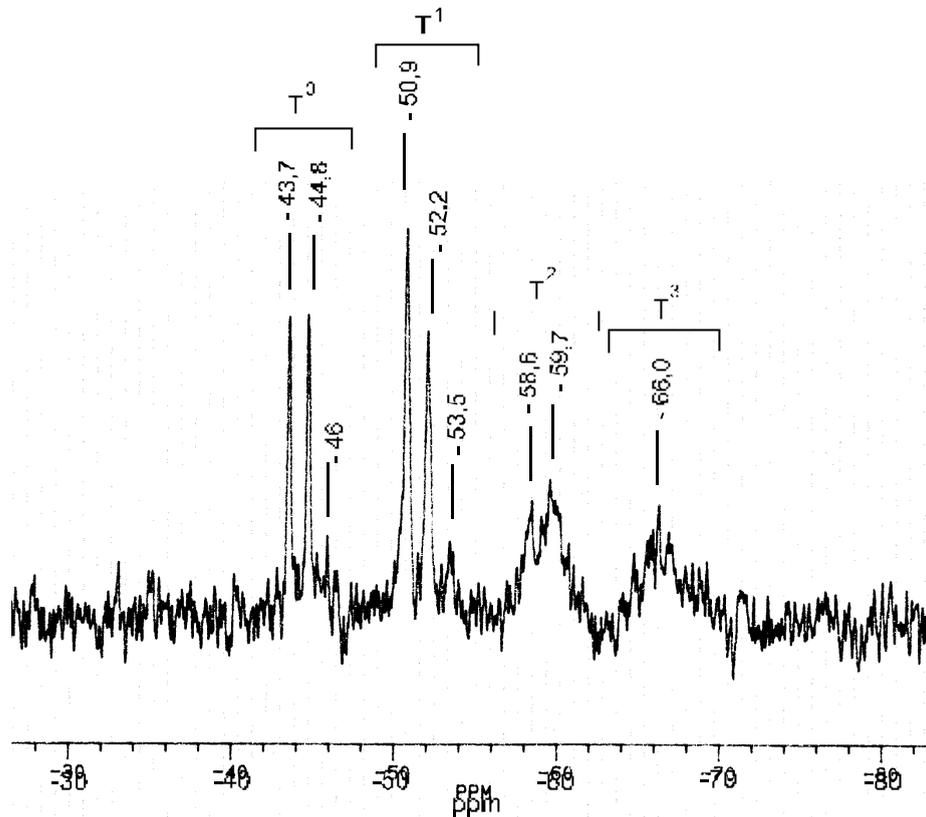


Bild 24: ^{29}Si -NMR-Spektrum der methacrylatmodifizierten DIAMO-Komponente im Beschichtungssol nach 4-stündiger Rührdauer bei RT.

Bild 24 zeigt das ^{29}Si -NMR-Spektrum des Beschichtungssoles nach Tabelle 13 mit den ^{29}Si -Resonanzen der methacrylatmodifizierten DIAMO-Komponente nach 4-stündiger Rührdauer bei RT. Aufgrund der hierfür benötigten langen Meßzeiten bei den vorliegenden ^{29}Si -NMR-Messungen von ca. 3h bedingt durch die niedrige Si-Konzentration im Beschichtungssol konnte kein Vergleichsspektrum mit einem frisch hergestellten Sol aufgenommen werden. Aufgrund der Tatsache, daß zum Zeitpunkt der Zugabe des Wassers ausschließlich unhydrolysiertes, MGE-modifiziertes DIAMO als Silankomponente vorliegt, kann die Verbesserung der Beschichtungseigenschaften auf Glas- und Keramiksubstraten auf den fortschreitenden Hydrolyse-/Kondensationsprozeß zurückgeführt werden, wie er durch die Vielzahl der verschiedenen auftretenden ^{29}Si -NMR-Signale in Bild 24 dokumentiert wird, während, unhydrolysiertes DIAMO lediglich ein einziges ^{29}Si -NMR-Signal aufweist (s. auch späteres Bild 25).

Die genaue Zuordnung der in Bild 24 gemessenen Resonanzen erfolgte dabei durch Vergleich mit den ^{29}Si -NMR-Spektren von reinem DIAMO sowie Mischungen aus DIAMO und Wasser im Stoffmengenverhältnis 1: 0,15 in MeOH bzw. EtOH nach unterschiedlichen Rührdauern bei RT.

Die dabei verwendete T-Nomenklatur beschreibt dabei die Zahl der Siloxan-Bindungen, welche ein betrachtetes Si-Atom der methacrylatmodifizierten DIAMO-Komponente zu weiteren Si-Atomen über Sauerstoff-Verbrückungen aufweist. T^n ($n = 0,1,2,3$) steht dabei für folgende allgemeine Struktur:

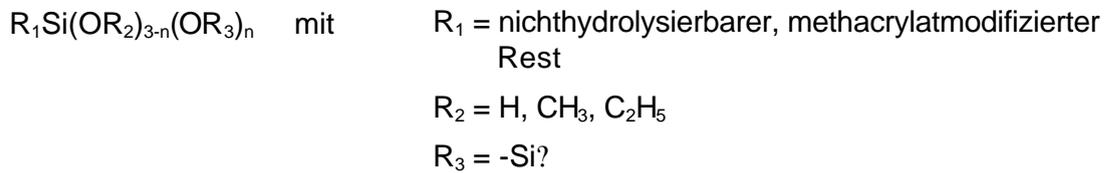


Bild 25 zeigt die ^{29}Si -NMR-Spektren von reinem DIAMO (A), einer Mischung aus DIAMO und Wasser in MeOH (1 : 0,15 : 5) nach 5 min Rühren (B) sowie nach 30 min Rühren (C) und einer Mischung aus DIAMO und Wasser in EtOH (1 : 0,15 : 5) nach 5 min. Rühren (D).

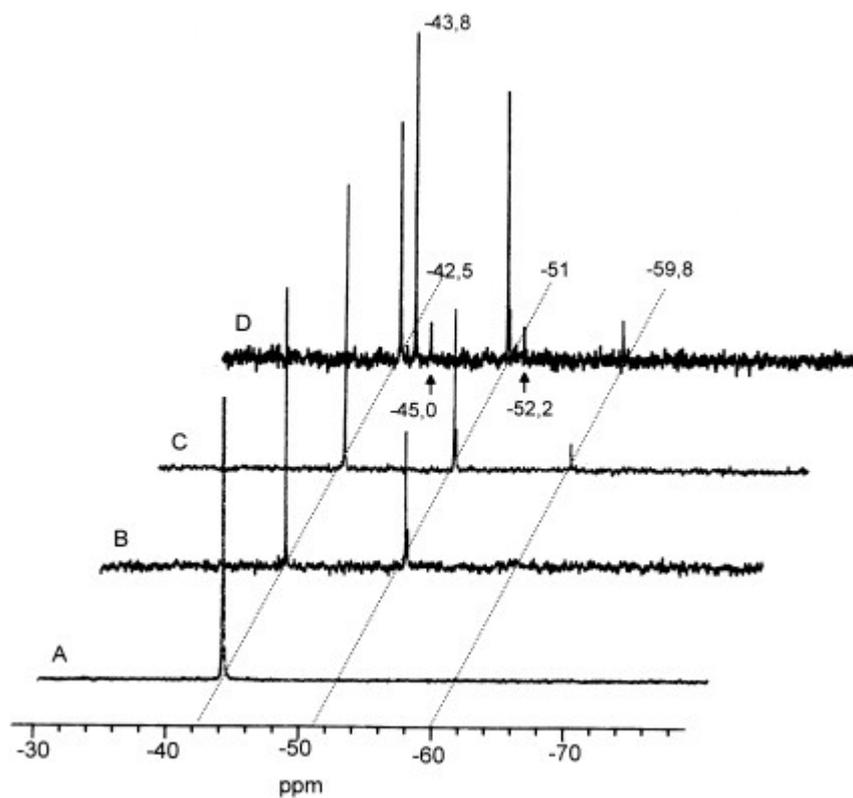


Bild 25: ^{29}Si -NMR-Spektren von reinem DIAMO (A), einer Mischung aus DIAMO und Wasser in MeOH (1 : 0,15 : 5) nach 5 min Rühren (B) sowie nach 30 min Rühren (C) und einer Mischung aus DIAMO und Wasser in EtOH (1 : 0,15 : 5) nach 5 min. Rühren (D).

Aus Bild 25 wird deutlich, daß das Si-Atom in reinem DIAMO eine Resonanz bei -42,5 ppm aufweist (Spektrum A). Eine 5 minütige Reaktion von DIAMO mit Wasser in MeOH führt zu einem zusätzlichen Signal bei -51 ppm aufgrund der Entstehung von T¹-Strukturelementen infolge von Kondensationsreaktionen (Bild 25, Spektrum B), während bei längerer Reaktionsdauer (30 min) ein weiteres Signal bei -59,8 ppm nachgewiesen werden kann (Spektrum C), welches von T²-Strukturelementen herrührt. Beide letztere Signale treten auch im Beschichtungssol gemäß Tabelle 13 auf. Wird die Reaktion des DIAMO mit Wasser anstelle von MeOH in EtOH als Lösungsmittel durchgeführt, so sind im ²⁹Si-NMR-Spektrum nach 5 min weitere Signale bei -43,8, -45,0 und -52,2 ppm erkennbar (Bild 25, Spektrum D). Diese zusätzlichen Signale resultieren aus Umesterungsprozessen zwischen den Methoxy-Gruppen des DIAMO und dem Lösungsmittel EtOH. Entsprechende Austauschprozesse sind auch im vorliegenden Beschichtungssol mit EtOH als Lösungsmittel zu beobachten, wie die ²⁹Si-Resonanzen bei -43,8, -44,8 und -46 ppm im Falle der Kondensationsstufe T⁰ sowie bei -52,2 und -53,5 ppm im Falle der Kondensationsstufe T¹ in Bild 24 zeigen. Aufgrund solcher Umesterungsprozesse kann bei dem 4 h gerührten Beschichtungssol keine ²⁹Si-NMR-Resonanz bei -42,5 ppm, entsprechend dem Signal von reinem DIAMO, erhalten werden, obwohl zu erwarten ist, daß nach einer Methacrylatmodifizierung des DIAMO keine erkennbare Veränderung der Signallage des Si-Atoms auftritt.

Während bei den untersuchten Umsetzungen von DIAMO mit Wasser keine Hydrolyseprodukte zu erkennen sind, kann im Beschichtungssol lediglich im Bereich der Kondensationsstufe T² bei -58,6 ppm auch ein Hydrolyseprodukt nachgewiesen werden (Bild 24). Der Grund hierfür ist darin zu finden, daß bei den untersuchten Systemen aufgrund der vorhandenen Aminogruppen eine basenkatalysierte Hydrolyse-/Kondensationsreaktion stattfindet, wobei die Kondensation in einem solchen Fall mit höherer Geschwindigkeit als die Hydrolyse erfolgt [99]. Im Falle der Kondensationsstufen T⁰ und T¹ reagieren die Hydrolyseprodukte sofort unter Kondensation weiter, so daß deren Konzentration für eine ²⁹Si-NMR-spektroskopische Detektierung zu niedrig ist.

Aus Tabelle 19 kann die Zuordnung der auftretenden ²⁹Si-Signale sowie die prozentuale Verteilung der unterschiedlichen Kondensationsprodukte im Beschichtungssol nach 4 stündiger Rührdauer nach graphischer Integration der auftretenden Signalgruppen entnommen werden.

Tabelle 19: Zuordnung der gemessenen ^{29}Si -NMR-Signale des Beschichtungssoles und deren relativer Intensitäten aus graphischer Integration nach 4 h Rühren bei RT.

Resonanz in ppm	Rel. Intensität in %	Kondensationsstufe	Zuordnung
-43 bis -47	19	T^0	-43,7 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{OMe})_2(\text{OEt})^*)$ -44,8 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{OMe})(\text{OEt})_2^*)$ -46,0 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{OEt})_3^*)$
-48 bis -54	31	T^1	-50,9 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?) (\text{OMe})_2$ -52,2 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?) (\text{OMe})(\text{OEt})^*)$ -53,5 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?) (\text{OEt})_2^*)$
-56 bis -62	26	T^2	-58,6 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?)_2(\text{OH})$ -59,7 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?)_2(\text{OMe})$
-63 bis -74	24	T^3	-66,0 ppm: $\text{R}_1\text{-Si}(\text{O-Si}?)_3$

^{*)} aus Umesterung mit dem Lösemittel EtOH

Bild 26 zeigt die zeitliche Veränderung der T^n - ^{29}Si -NMR-Signalgruppen des Beschichtungssoles in einem Zeitraum von 6 d bei RT.

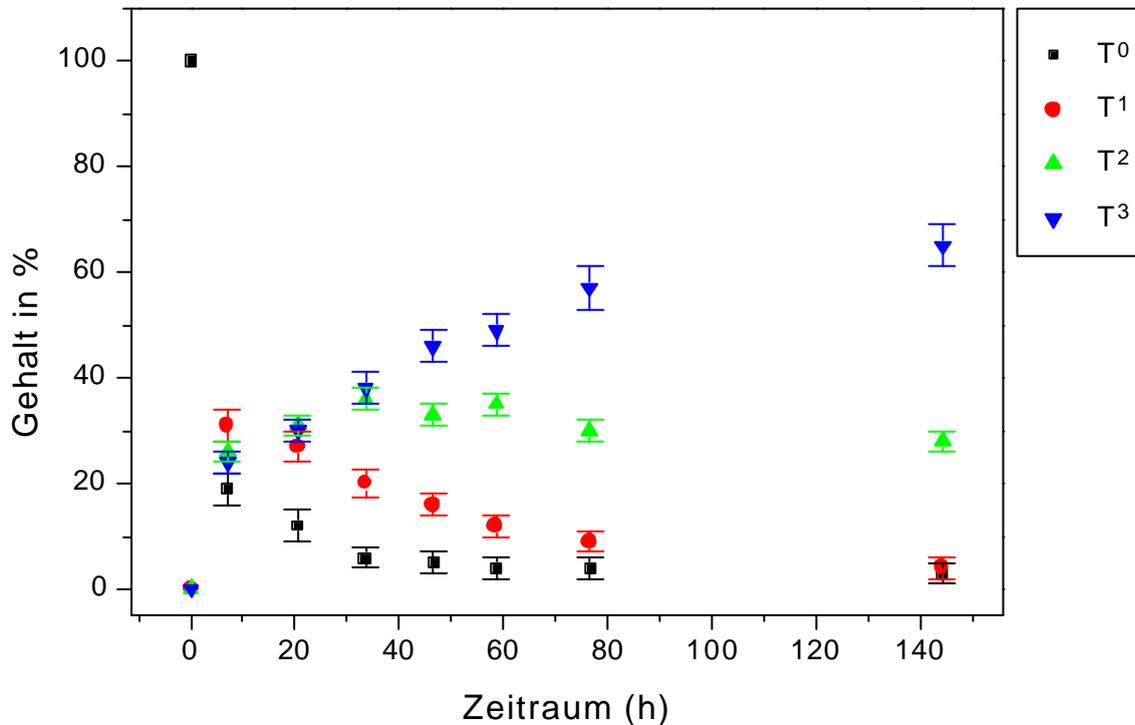


Bild 26: Zeitliche Veränderung der T^n - ^{29}Si -NMR-Signalgruppen des Beschichtungssoles in einem Zeitraum von 6 d bei RT.

Aus Bild 26 wird deutlich, daß es im Beschichtungssol zu einer monotonen Abnahme der Kondensationsstufe T^0 im Beobachtungszeitraum kommt, während der Gehalt an T^1 in den ersten 15 h ein ausgeprägtes Maximum und T^2 ein weniger deutliches Maximum innerhalb von 40 h durchläuft. Demgegenüber erfolgt ein stetiger Anstieg des Gehaltes an T^3 -Vernetzungen im Beschichtungssol.

Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Untersuchungen zeigen somit, daß in dem frisch hergestellten Sol gemäß Tabelle 13 nach einer 4-stündigen Rührdauer die Hydrolyse-/Kondensationsprozesse soweit fortgeschritten sind, daß dieses System zur Beschichtung von Glas- und Keramiksubstraten eingesetzt werden kann, wobei nach diesem Zeitraum die Hydrolyse/Kondensation noch nicht abgeschlossen ist.

Um zu prüfen, inwiefern sich das Beschichtungssol nach diesem Zeitraum in seiner Viskosität verändert, was vor dem Hintergrund einer geplant Mikrostrukturierung im Tampondruckverfahren von großer Bedeutung ist, wurden entsprechende rheologische Untersuchungen durchgeführt, deren Ergebnisse im nachfolgenden Abschnitt 5.2.1.1.4 diskutiert werden.

5.2.1.1.4 Viskositäts-/Zeitverlauf des Beschichtungssols

Im Hinblick auf eine spätere Strukturierung des Beschichtungsmaterials im Tampondruckverfahren ist eine hohe Konstanz der Viskosität des Sols während der Verarbeitungsdauer unbedingt erforderlich. Bild 27 zeigt die zeitliche Abhängigkeit der Viskosität des Beschichtungssols gemäß Tabelle 13 sowie zum Vergleich die entsprechende Abhängigkeit der Viskosität des bereits früher in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Beschichtungssols auf der Basis von methacrylatmodifiziertem DIAMO ohne Zusatz von DETA/MGE-Addukt sowie von unvernetzbarem, reinem DETA.

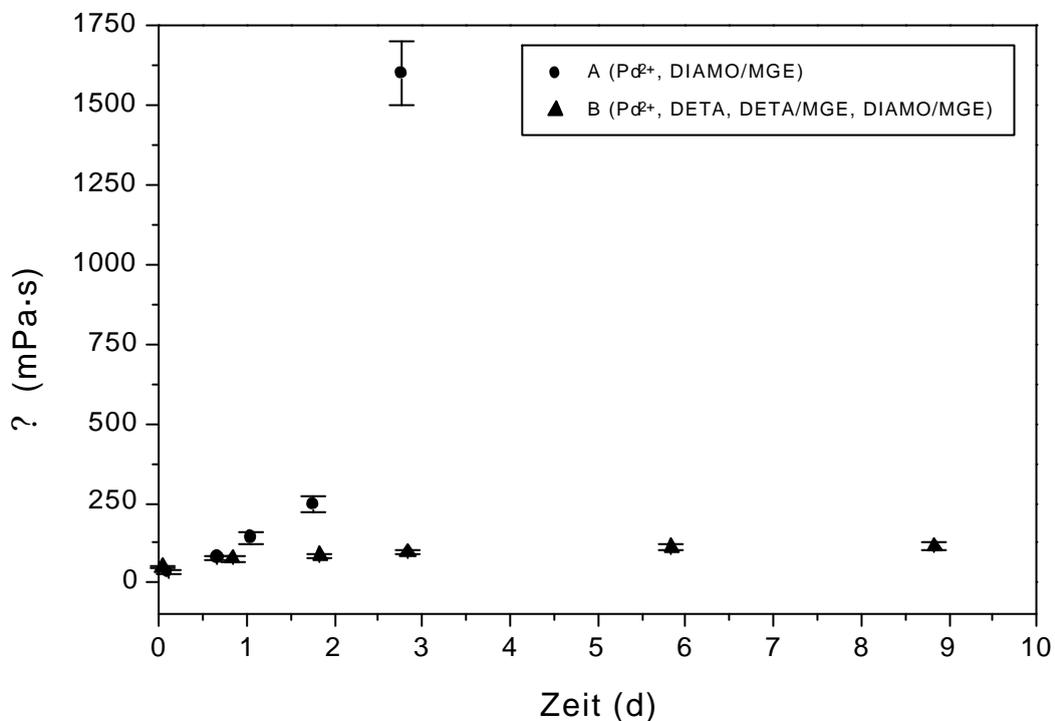


Bild 27: Abhängigkeit der Viskosität des Beschichtungssols nach Tabelle 13 (B) von der Zeit im Vergleich zum früher diskutierten Pd-haltigen Beschichtungsmaterial (A, s. auch Abschnitt 5.1.2) auf der Basis von methacrylatmodifiziertem DIAMO bei RT (Messung mit Rotationsviskosimeter bei 20 °C; Scherrate: 250 cm⁻¹).

Die Messungen am Beschichtungssol nach Tabelle 13 zeigen, daß die Viskosität im Zeitraum vom 9 d bei RT nahezu unverändert bleibt (Bild 27, B), während bei dem früher in Abschnitt 5.1.2 beschriebenen Beschichtungssol auf der Basis von methacrylatmodifiziertem DIAMO ohne Zusatz von DETA/MGE-Addukt sowie von unvernetzbarem, reinem

DETA, innerhalb der ersten 3 Tage ein starker Anstieg der Viskosität erfolgte, verbunden mit einer Gelierung am 4. Tag (Bild 27, A).

Tabelle 20 gibt die Stoffmengenverhältnisse beider Solsysteme wieder.

Tabelle 20: Stoffmengenzusammensetzung der viskosimetrisch untersuchten Beschichtungssysteme A und B aus Bild 27.

System	Stoffmengenverhältnis der einzelnen Komponenten						H ₂ O	EtOH
	Pd(OAc) ₂	DIAMO/MGE-Addukt ¹⁾	DETA/MGE-Addukt ¹⁾	DETA _{unvernetzt}	[?] IRGA-CURE 651			
A	2,8	10	/	/	0,2	30	87	
B	3,3	2,5	2,5	6,2	0,1	7,6	79	

¹⁾ Stoffmengenverhältnis DIAMO bzw. DETA : MGE = 1 : 2

Das Beschichtungssol B enthält gegenüber Sol A lediglich noch 25% der Stoffmenge an methacrylatmodifiziertem DIAMO, während die übrigen 75% zu 1/3 durch methacrylatmodifiziertes DETA sowie zu ca. 2/3 durch unvernetzbares DETA ersetzt wurden. Der Grund dafür, daß sich die Viskosität des Beschichtungssols A im Zeitraum von 9 d nur geringfügig erhöht, während es bei System B bei nahezu gleicher Viskosität zum Zeitpunkt t = 0 von ca. 60 mPa·s innerhalb von 3 d zu einer Erhöhung der Viskosität um den Faktor 25 kommt kann daher auf den erheblich reduzierten Silangehalt dieses Beschichtungssoles zurückgeführt werden.

Das gefundene Ergebnis stellt eine wichtige Voraussetzung für eine spätere Strukturierung des Beschichtungssols im Tampondruck dar, da bei diesem Verfahren eine hohe Konstanz der Viskosität der Druckpaste erforderlich ist, um zu gleichbleibenden Druckergebnissen über einem Zeitraum von einem Arbeitstag zu gelangen.

5.2.1.2 Eigenschaften der Beschichtung

Im folgenden werden die Ergebnisse der weiteren Charakterisierung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 nach Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) von Glas- und Keramiksubstraten (soweit nicht anders angegeben) beschrieben.

5.2.1.2.1 Organische Vernetzung der Methacrylatgruppen durch UV-Bestrahlung

Nach Aufbringung des beschichtungsfähigen Soles auf das Substratmaterial erfolgt eine UV-Bestrahlung der Beschichtungen, welche zur Initiierung des radikalischen Vernetzungsprozesses der Methacrylatfunktionen den Photostarter [?] IRGACURE 651 enthalten. Dieser Photostarter besitzt im UV-Bereich eine Absorptionsbande zwischen 325 und 370 nm mit einem Maximum bei 340 nm (gemessen in Ethanol). Die Lichtabsorption bewirkt einen $n\pi^*$ -Übergang im Aryl-C=O-Chromophor. Dabei geht ein Elektron des nichtbindenden π -Elektronenpaares am Sauerstoff in ein antibindendes Orbital des π^* -Elektronensystems über, woraus ein Diradikal resultiert. Das so entstehende Intermediat besitzt eine Reihe von Reaktionsmöglichkeiten, welche in Bild 28 zusammengefaßt sind.

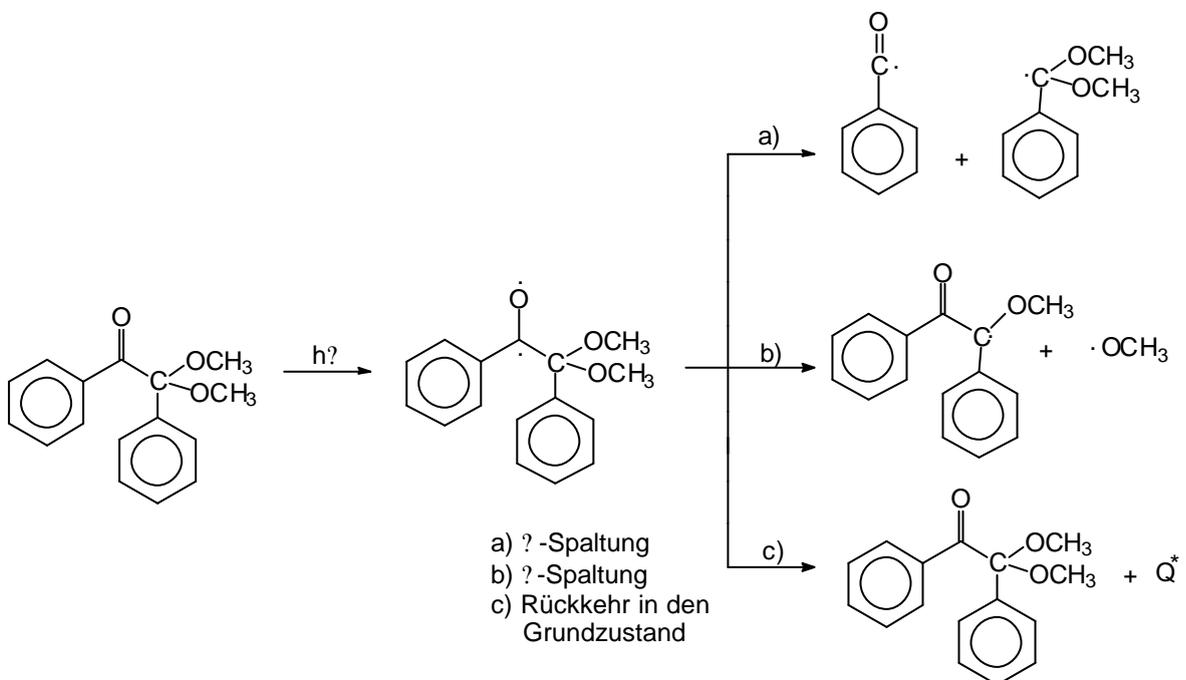
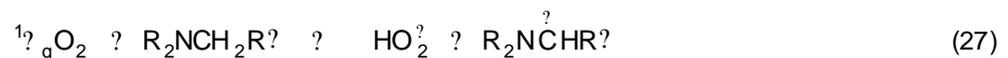


Bild 28: Übersicht der wesentlichen Reaktionsmöglichkeiten von [?] IRGACURE 651 bei UV-Bestrahlung nach [63].

Aus der obigen Übersicht wird deutlich, daß sowohl die α -Spaltung (Norrish-Typ I-Spaltung) als auch die β -Spaltung des angeregten Photostarters zur Bildung von Radikalen führt, d.h. daß hierbei die absorbierte Lichtenergie zur homolytischen Dissoziation genutzt wird. Die dabei gebildeten Radikale können als Initiator einer radikalischen Polymerisation der Methacrylatfunktionen des MPTS dienen. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit des angeregten Photostarters besteht in einer Rückkehr in den Grundzustand durch Energieübertragung

Die UV-Bestrahlung erfolgt in einem kombinierten UV-Bestrahlungs-/IR-Trocknungsgerät (Fa. Beltron), bei dem die beschichteten Substrate auf einem Förderband unter UV-/ bzw. IR-Lichtquellen hindurchbewegt werden. Die Bestrahlung kann dabei aufgrund des hohen Aminogruppengehaltes des Beschichtungsmaterials unter Luftatmosphäre und ohne vorherige Entgasung des Beschichtungssoles zur Entfernung darin gelösten Sauerstoffs stattfinden, wobei keine Inhibierung der radikalischen Polymerisation der Methacrylatfunktionen durch Sauerstoff zu erwarten ist.

Aus der Literatur [100] ist bekannt, daß der während der UV-Bestrahlung zur Polymerisation aminogruppenhaltiger Acrylat-Systeme aus gelöstem bzw. in der Luft befindlichem Triplett- O_2 gebildete Singulett- O_2 ($^1\text{O}_2$) gemäß Formel (27) durch Abstrahlung eines H-Radikals vom α -ständigen C-Atom einer Aminogruppe unter Bildung eines HOO_2 -Radikals abreagiert.



Das gebildete organische Radikal kann, neben dem eigentlichen Photostarter, als Initiator zur Polymerisation fungieren, rekombinieren oder auch disproportionieren, wobei diesen Folgereaktionen aufgrund des niedrigen zu erwartenden Gehaltes an gelöstem O_2 in der Beschichtung keine große Bedeutung zukommt.

Um Aussagen über die optimalen UV-Bestrahlungsbedingungen zur Vernetzung der Methacrylatfunktionen treffen zu können wurde das Beschichtungsol einseitig auf Si-Wafer aufgebracht und nach UV-Bestrahlung unterschiedlicher Energie entsprechend der in Tabelle 21 angegebenen Bestrahlungsparameter FTIR-spektroskopisch untersucht. Im untersuchten Beschichtungsmaterial beträgt dabei das Stoffmengenverhältnis zwischen Photostarter und Methacrylatgruppen 1 : 100.

Tabelle 21: Bestrahlungsparameter und resultierende UV-Strahlungsenergien zur FTIR-spektroskopischen Untersuchung der photochemischen Vernetzung von Methacrylatfunktionen des Beschichtungssols gemäß Tabelle 13 auf Si-Substraten.

V _{Band} in m·min ⁻¹	Parameter des Bestrahlungsgerätes			UV- Strahlungs- energie ^{*)} in J·cm ⁻² ^{**)}
	Bestrahlungs- dauer in min	UV-Leistung in % der Maximalleistung	Strahlungsleistung ^{*)} in J·cm ⁻² ·min ⁻¹	
0,7	1	0	0	0
0,7	1	50	2,6	2,6
0,7	1	100	5,2	5,2
0,35	2	100	5,2	10,4

^{*)} im Bereich zwischen 320 und 380 nm

^{**)} aus Strahlungsleistung x Bestrahlungsdauer

Die FTIR-Spektren des Beschichtungsmaterials nach den in Tabelle 21 genannten UV-Bestrahlungsintensitäten im Bereich der Absorptionen von (C=C)-Valenzschwingungen zeigt Bild 29, die der Absorptionen von (C-H)-Deformationsschwingungen der (C=CH₂)-Gruppe zeigt Bild 30.

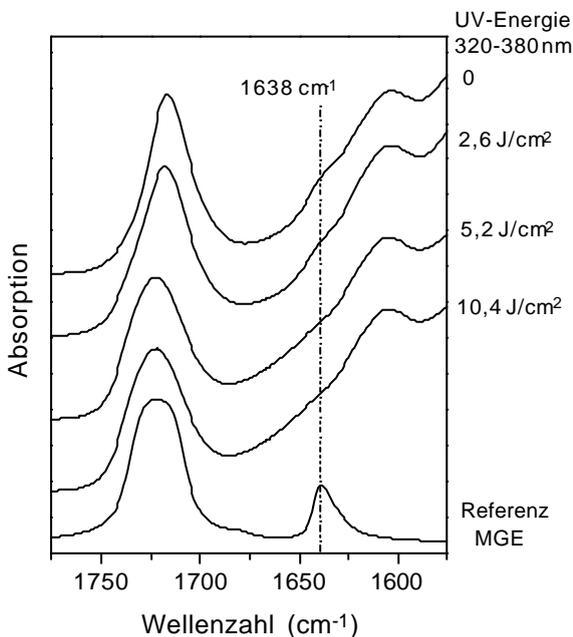


Bild 29: FTIR-Spektren des Beschichtungsmaterials nach Tabelle 13 auf Si nach UV-Bestrahlung unterschiedlicher Energie im Bereich der Absorption von (C=C)-Valenzschwingungen.

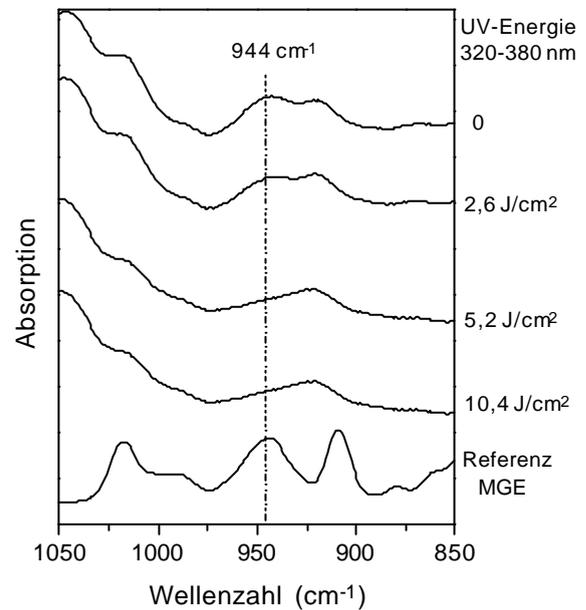


Bild 30: FTIR-Spektren des Beschichtungsmaterials nach Tabelle 13 auf Si nach UV-Bestrahlung unterschiedlicher Energie im Bereich der Absorption von (C-H)-Deformationsschwingungen der (C=CH₂)-Gruppe.

Vor einer UV-Bestrahlung ist im FTIR-Spektrum des Beschichtungsmaterials bei 1638 cm^{-1} (Bild 29) eine schwache Schulter einer starken Absorptionsbande bei geringerer Wellenzahl erkennbar, welche durch Vergleich mit dem FTIR-Spektrum von reinem MGE der (C=C)-Absorption der Methacrylatgruppe zugeordnet wird. Darüber hinaus kann die im Beschichtungsmaterial auftretende, schwache Bande bei 944 cm^{-1} (Bild 30) durch Vergleich mit dem FTIR-Spektrum von reinem MGE der Anregung von (C-H)-"out-of-plane"-Deformationsschwingungen der $\text{C}=\text{CH}_2$ -Gruppen zugeordnet werden. Nach UV-Bestrahlung mit einer UV-Energie von $2,6\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Bereich zwischen 320 und 380 nm ist die Schulter bei 1638 cm^{-1} aufgrund der Polymerisation der Methacrylatgruppen nur noch andeutungsweise erkennbar, ebenso wie die schwache Bande bei 944 cm^{-1} . Eine UV-Bestrahlung mit einer höheren UV-Energie von $5,2\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ führt zum vollständigen Verschwinden der Schulter bei 1638 cm^{-1} , sowie der Bande bei 944 cm^{-1} . Eine weitere Erhöhung der UV-Energie ($10,4\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) führt in beiden Wellenzahlbereichen zu keiner Veränderung des FTIR-Spektrums. Somit ist eine UV-Bestrahlung mit einer Gesamt-UV-Energie von $5,2\text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Bereich zwischen 320 und 380 nm am Beschichtungsmaterial nach Tabelle 13 hinreichend, um eine vollständige Vernetzung der C=C-Doppelbindungen der Methacrylatfunktionen im Beschichtungsmaterial zu bewirken.

5.2.1.2.2 Thermisches Verhalten des Beschichtungsmaterials in Luft- sowie N₂-Atmosphäre

Im Anschluß an die UV-Bestrahlung zur Vernetzung der Methacrylatfunktionen erfolgt eine thermische Behandlung des Beschichtungsmaterials, um eine Verdichtung des anorganischen Netzwerkes unter Ausbildung von Si-O-Si-Bindungen (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.5) sowie die Bildung von katalytisch wirksamem, kolloidalem Pd (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.4) zu erzielen. Darüber hinaus wird in diesem Schritt das im Beschichtungsmaterial noch vorliegende, reine DETA, dessen Siedetemperatur 200 °C beträgt, durch Ausheizen entfernt, worauf eine rauhe, poröse Oberfläche zurückbleibt (s. folgenden Abschnitt 5.2.1.2.3), welche für eine haftfeste Verankerung der später darauf stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht sorgen soll (s. späteren Abschnitt 5.2.1.2.8).

Zur Klärung der Frage, ob die thermische Verdichtung des Beschichtungsmaterials in Luftatmosphäre ohne oxidative Degradation der Matrix durchgeführt werden kann oder eine Inertgasatmosphäre erforderlich ist, sowie zur Beurteilung der thermischen Beständigkeit dieses Materials wurden thermoanalytische Untersuchungen mit Hilfe der DTA und TG-Methodik durchgeführt. Bild 31 zeigt den DTA/TG-Verlauf des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials nach Tabelle 13 im Temperaturbereich zwischen 25 und 600 °C unter N₂ bzw. Luftatmosphäre sowie zum Vergleich den DTA/TG-Verlauf des Pd-freien Beschichtungsmaterials unter Luft.

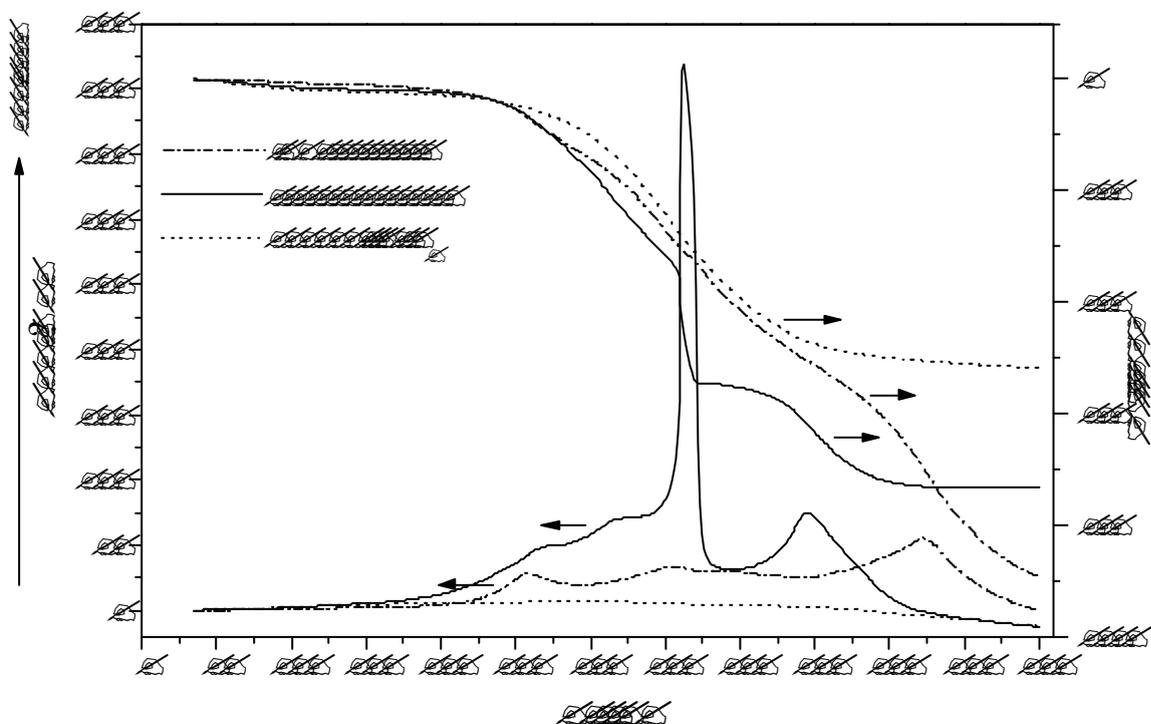


Bild 31: DTA/TG-Verlauf des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials (14,5 Gew.% Pd) nach Tabelle 13 zwischen 25 und 600 °C unter N₂ bzw. Luft sowie der Pd-freien Beschichtung unter Luft jeweils nach UV-Bestrahlung (5,2 J·cm⁻² zwischen 320 und 380 nm) und einstündiger thermischer Behandlung bei 210 °C unter N₂.

In allen Fällen erfolgte vor der thermoanalytischen Untersuchung zur Entfernung aller flüchtiger Bestandteile des Beschichtungsmaterials (EtOH, MeOH, DETA_{unvernetzbar}) nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) eine einstündige thermische Behandlung bei 210 °C unter N₂, wobei unter diesen Bedingungen noch keine Degradation der Matrix zu erwarten ist. Die Entfernung der flüchtigen Bestandteile wurde durchgeführt, um starke endotherme Signale und relativ hohe Massenverluste dieser Komponenten während der Messungen zu vermeiden, welche schwächere Signale und Massenveränderungen des Beschichtungsmaterials überlagern. Darüber hinaus wird aus dem später folgenden Abschnitt 5.2.1.2.4 deutlich, daß nach einer einstündigen thermischen Behandlung bei 200 °C (unter N₂) die Bildung von Pd-Kolloiden im Beschichtungsmaterial nahezu abgeschlossen ist, so daß die auftretenden DTA/TG-Signale Veränderungen der Matrix zugeordnet werden müssen.

Der Verlauf des DTA-Signals des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials mit zunehmender Behandlungstemperatur unter N₂-Atmosphäre weist im Bereich von 50 bis 600 °C weder exo- noch endotherme Signale auf; ab einer Behandlungstemperatur von 280 °C wird bis zu einer Temperatur von 450 °C ein Massenverlust aufgrund einer angenommenen Zersetzung organischer Bestandteile beobachtet. Dabei kommt es jedoch, wie auch bei den beiden anderen beschriebenen DTA/TG-Untersuchungen zu keinem erkennbaren endothermen Verhalten, was möglicherweise auf eine Überlagerung mit exothermen Prozessen zurückgeführt werden kann, wobei auf eine endgültige Klärung dieser Fragestellung im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet wurde.

Demgegenüber zeigt sich bei einer thermischen Behandlung unter Luft, daß im Temperaturbereich zwischen 200 und 350 °C ein in Stufen ansteigendes DTA-Signal auftritt, worauf es zu einem stark exothermen Signal mit einem Maximum bei einer Temperatur von 360 °C kommt. Ein weiteres, jedoch weniger intensives exothermes Signal tritt bei einer Temperatur von 440 °C auf. Gleichzeitig wird hierbei bereits ab einer Temperatur von 240 °C ein kontinuierlicher, geringer Massenverlust beobachtet, welcher bei der Temperatur des stärksten exothermen Signals (bei 360 °C) deutlich stärker ausgeprägt ist. Im Vergleich dazu zeigt sich bei einer thermischen Behandlung des Pd-freien Beschichtungsmaterials unter Luft, daß es bei einer Temperatur von 255 °C zu einem ersten und bei einer Temperatur von 525 °C zu einem weiteren exothermen Signal kommt. Beide Signale sind jedoch deutlich schwächer ausgeprägt als beim Pd-haltigen Beschichtungsmaterial während einer entsprechenden thermischen Behandlung. Im Bereich von 360 °C kann hierbei lediglich ein äußerst intensitätsschwaches, exothermes Signal detektiert werden. Ab einer Behandlungstemperatur von 240 °C beginnt darüber hinaus ein kontinuierlicher Massenverlust.

Aus dem Vergleich zwischen den DTA/TG-Signalen des Pd-freien mit dem Pd-haltigen Beschichtungsmaterial während der thermischen Behandlung unter Luft wird deutlich, daß es bei einer Temperatur von 360 °C zu einer katalytischen Oxidation des Beschichtungsmaterials verbunden mit einem hohen Massenverlust durch Bildung flüchtiger Oxidationsprodukte kommen muß.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen zeigen nun, daß eine Inertgasatmosphäre während der einstündigen thermischen Behandlung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials bei 230 °C erforderlich ist, um eine beginnende oxidative Degradation der organischen Bestandteile des Materials zu vermeiden. Es wird darüber hinaus deutlich, daß das Beschichtungsmaterial nach einer einstündigen thermischen Behandlung bei 230 °C kein unvernetzbares DETA mehr enthält, da in diesem Falle neben einem Massenverlust auch ein endothermes Signal des verdampfenden DETA zu erwarten ist.

5.2.1.2.3 Verhalten des Beschichtungsmaterials während der thermischen Verdichtung

Bild 32 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen des Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas nach UV-Bestrahlung und zusätzlicher einstündiger thermischer Behandlung bei 50, 100, 150, 200, 230 sowie 270 °C in N₂-Atmosphäre.

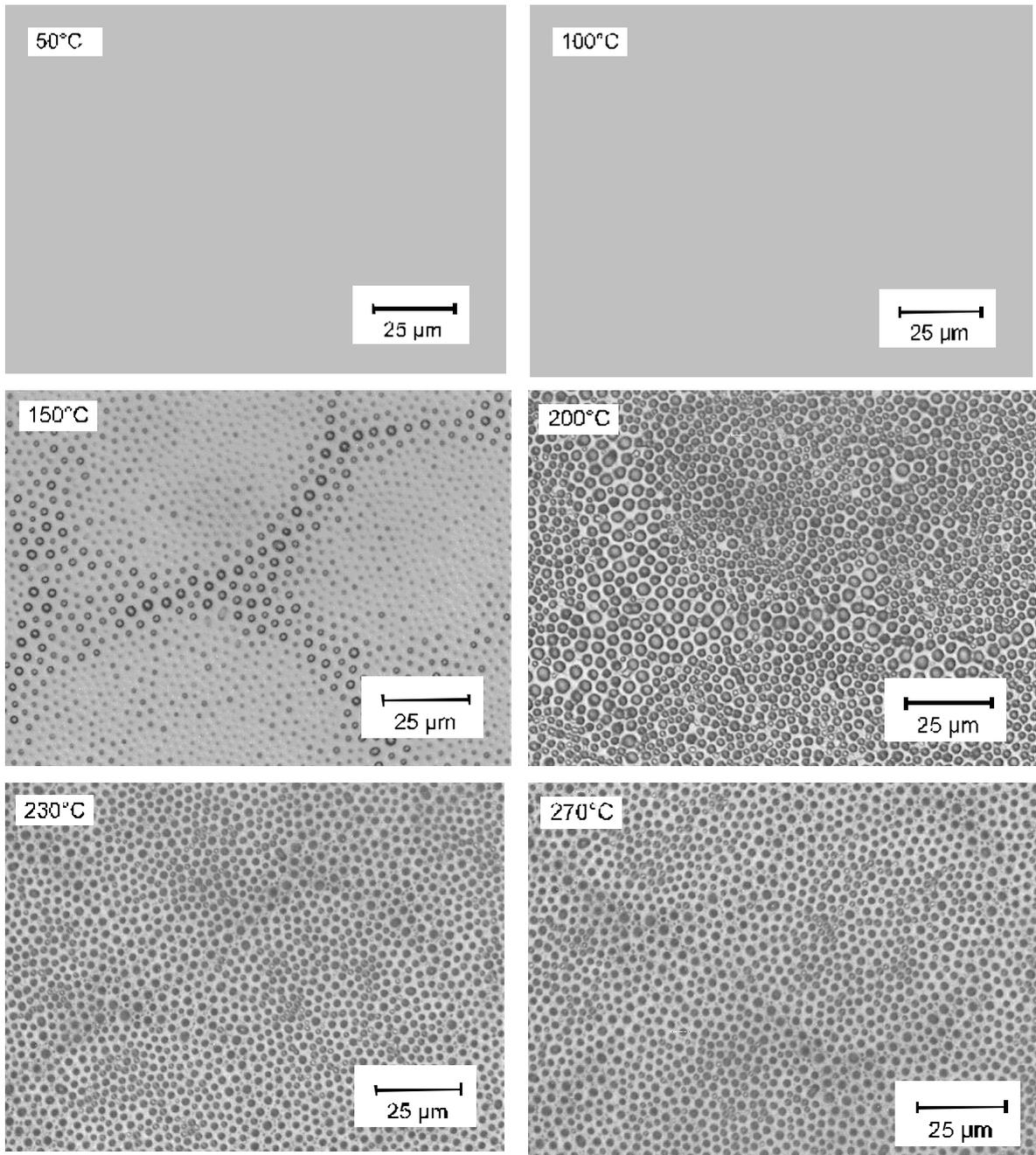


Bild 32: Lichtmikroskopische Aufnahmen (Auflicht) des Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und jeweils einstündiger thermischer Behandlung bei Temperaturen zwischen 50 °C und 270 °C unter N₂.

Die Beschichtungen weisen unmittelbar nach der UV-Bestrahlung sowie nach einer zusätzlichen einstündigen thermischen Behandlung bis zu 100 °C eine strukturlose, glatte Oberfläche auf, während nach einer Erhöhung der Temperatur auf 150 °C die stellenweise Bildung glänzender Tröpfchen von nahezu kreisrundem Querschnitt an der Oberfläche beobachtet werden kann. Bei einer weiteren Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 200 °C kommt es zu einer gleichmäßigen Verteilung der gebildeten Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. 3 µm über die gesamte Beschichtungsoberfläche. Nach einer Temperaturbehandlung bei 230 °C werden keine Tröpfchen mehr beobachtet, stattdessen befinden sich an den Stellen, an denen zuvor diese Tröpfchen lokalisiert waren, Poren mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2,5 µm. Eine weitere Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 270 °C führt zu keiner weiteren Änderung der Oberflächenmorphologie.

Als Grund für dieses Verhalten des untersuchten Systems kann angenommen werden, daß die an der Oberfläche beobachteten Tröpfchen nach Temperaturbehandlung im Bereich zwischen 150 und 200 °C durch eine Phasenseparation zwischen unvernetzbarem, reinen DETA und der sich verdichtenden Matrix entstanden sind. Bei höherer Temperatur im Bereich zwischen 200 und 230 °C erfolgt dann ein Ausgasen dieser Komponente, wobei in der Matrix Hohlräume, welche zuvor mit unvernetzbarem DETA ausgefüllt waren, zurückbleiben und die Porosität des Beschichtungsmaterials bewirken. Entsprechende, dort jedoch unerwünschte, Effekte sind aus der Chemie und Technologie der Epoxidharze bekannt; hierbei kann es bei Verwendung kurzkettiger Ethylenamine als Härter, aufgrund deren oftmals schlechter Mischbarkeit mit Epoxid-Harzen, während des Härtings-/Trocknungsprozesses zu einem "Ausschwitzten" dieser Komponente und einer Veränderung der Oberflächenmorphologie kommen [92].

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Rauheit der resultierenden, verdichteten Beschichtungen von der zuvor zugesetzten Menge an unvernetzbarem DETA zum Beschichtungssol wurden profilometrische Rauheitsmessungen durchgeführt. Bild 33 auf der folgenden Seite zeigt diesen Zusammenhang, wobei die eingesetzte Stoffmenge an unvernetzbarem DETA in Bezug zur Masse des verdichteten Beschichtungsmaterials gesetzt wurde.

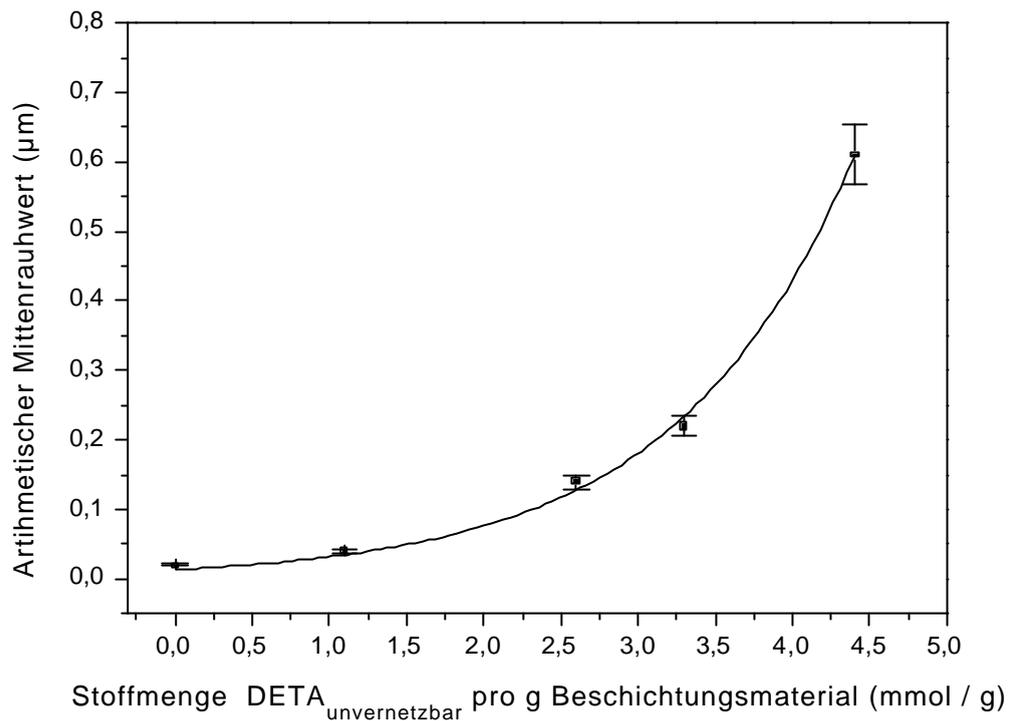


Bild 33: Abhängigkeit des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a des UV-bestrahlten ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und verdichteten (1h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) Beschichtungsmaterials von der Stoffmenge an unvernetzbarem DETA pro Masseneinheit Beschichtung (Fit-Funktion: $y = 0,0135\cdot\exp(x/1,15594)$).

Es zeigt sich dabei, daß es mit steigendem DETA-Gehalt zu einem nichtlinearen, überproportionalen Anstieg des arithmetischen Mittenrauhwertes R_a des verdichteten Beschichtungsmaterials kommt. Neben Rauheitsmessungen wurden an diesen verdichteten Beschichtungen auch Schichtdickenmessungen mit dem Profilometer durchgeführt. Dabei ergab sich in allen Fällen eine Schichtdicke von $12 \pm 1 \text{ } \mu\text{m}$.

Um zu klären, wie sich ein zunehmender Gehalt an unvernetzbarem DETA im Beschichtungssol auf die Oberflächenmorphologie der resultierenden Beschichtungen auswirkt, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bild 34 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

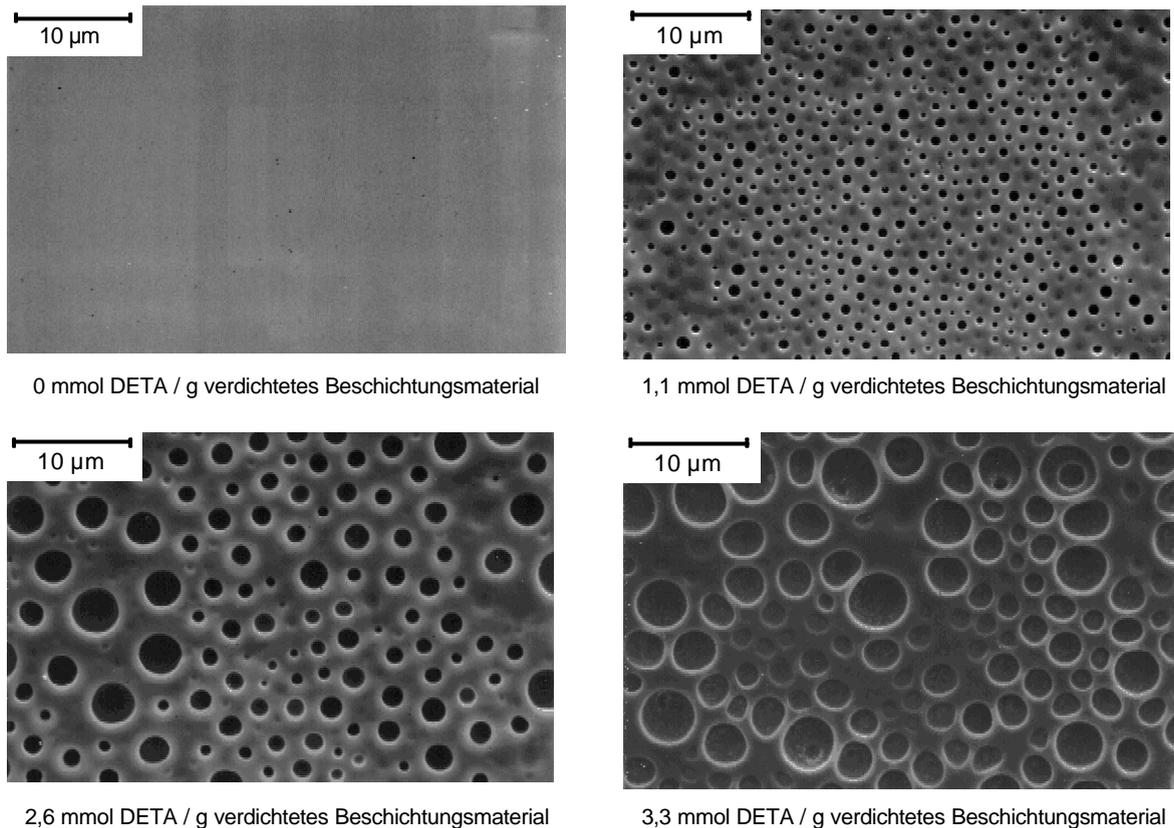


Bild 34: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 mit unterschiedlichen Gehalten an unvernetzbarem DETA im Beschichtungssol auf Glas nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und einstündiger thermischer Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (N_2).

Es wird dabei deutlich, daß der Grund für die Zunahme des arithmetischen Mittenrauwertes R_a mit steigendem Gehalt an unvernetzbarem DETA im Beschichtungssol nach thermischer Behandlung ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) in der Zunahme der mittleren Porengröße an der Oberfläche der Beschichtungen liegt.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß eine definierte Rauheit der Oberfläche für eine nachfolgende haftfeste stromlose Cu-Abscheidung von großer Bedeutung ist (s. auch Abschnitt 2.2.3.1). Auf die Bedeutung der Rauheit des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE für die Haftung des stromlos darauf abgeschiedenen Cu in einen Verkupferungsbad wird im späteren Abschnitt 5.2.1.2.8 ausführlich eingegangen.

5.2.1.2.4 Pd-Kolloidbildung im Beschichtungsmaterial während der thermischen Behandlung

Zur Untersuchung der Bildung von metallischem (kolloidalem) Pd im Beschichtungsmaterial in Abhängigkeit von der Verdichtungstemperatur wurden die verschiedenen Stadien nach unterschiedlichen Behandlungstemperaturen röntgendiffraktometrisch verfolgt. Eine Untersuchung mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie ist hierbei nicht möglich, da bereits bei einer Temperatur von 150 °C eine Trübung des Beschichtungsmaterials aufgrund einer Phasenseparation zwischen unvernetzbarem DETA und Matrix auftritt; nach dem Ausgasen des unvernetzbaren DETA bei Temperaturen >200 °C entsteht darüber hinaus eine raue, stark lichtstreuende Beschichtungsfläche (Abschnitt 5.2.1.2.3).

Bild 35 zeigt die Röntgendiffraktogramme des Beschichtungsmaterials jeweils nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) sowie einstündiger thermischer Behandlung bei Temperaturen zwischen 100 und 300 °C unter N_2 . Auf entsprechende Untersuchungen mit thermischer Behandlung unter Luft- bzw. Formiergasatmosphäre wurde verzichtet, da sich bei den im späteren Abschnitt 5.2.1.2.7 diskutierten Untersuchungen zur Basenstabilität des Beschichtungsmaterials zeigt, daß die so verdichteten Beschichtungen nur eine geringe Beständigkeit im alkalischen Verkupferungsbad besitzen.

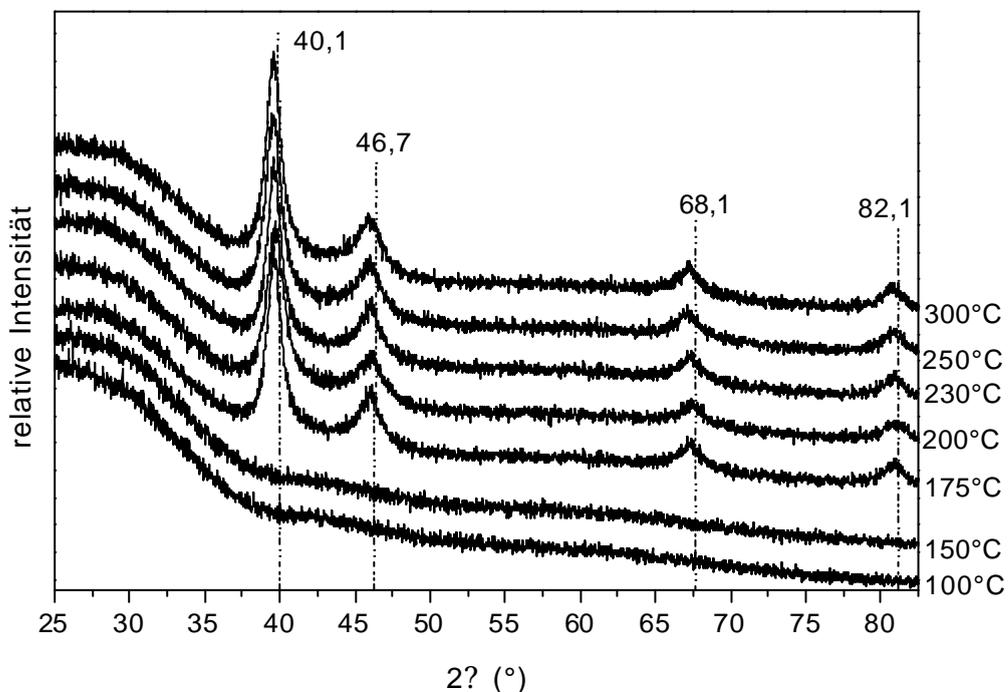


Bild 35: Röntgendiffraktogramme des Beschichtungsmaterials auf Glassubstraten jeweils nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) sowie einstündiger thermischer Behandlung bei verschiedenen Temperaturen zwischen 100 und 300 °C unter N_2 .

Aus Bild 35 wird deutlich, daß nach einstündiger Behandlung bei 150 °C noch keinerlei Reflexe metallischen Palladiums nachzuweisen sind. Erst nach einer Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 175 °C kommt es im analysierten Meßbereich zu insgesamt 4 Reflexen, wobei der Reflex bei $2\theta = 40,1^\circ$ die größte Intensität aufweist. Eine Behandlung der Beschichtungen bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C führt zu Röntgen-Reflexen höherer Intensität, wobei deren Lage unverändert bleibt. Die Lage der gemessenen Reflexe und deren relative Intensitäten entsprechen dabei den in Tabelle 22 angegebenen Literaturdaten.

Tabelle 22: Literaturdaten der Röntgen-Reflexe und relativen Intensitäten von kubischem Pd [101].

2θ	relative Intensität	Netzebene (hkl)
40,1°	100	1 1 1
46,7°	42	2 0 0
68,1°	25	2 2 0
82,1°	24	3 1 1

Um eine Aussage darüber zu erhalten, ab welcher Verdichtungstemperatur unter den gewählten Bedingungen die Bildung von metallischem Pd aus dem eingesetzten ionischen Pd abgeschlossen ist, wurde in Bild 36 die relative Peakfläche des Röntgenreflexes von Pd bei $2\theta = 40,1^\circ$ gegen die Behandlungstemperatur aufgetragen.

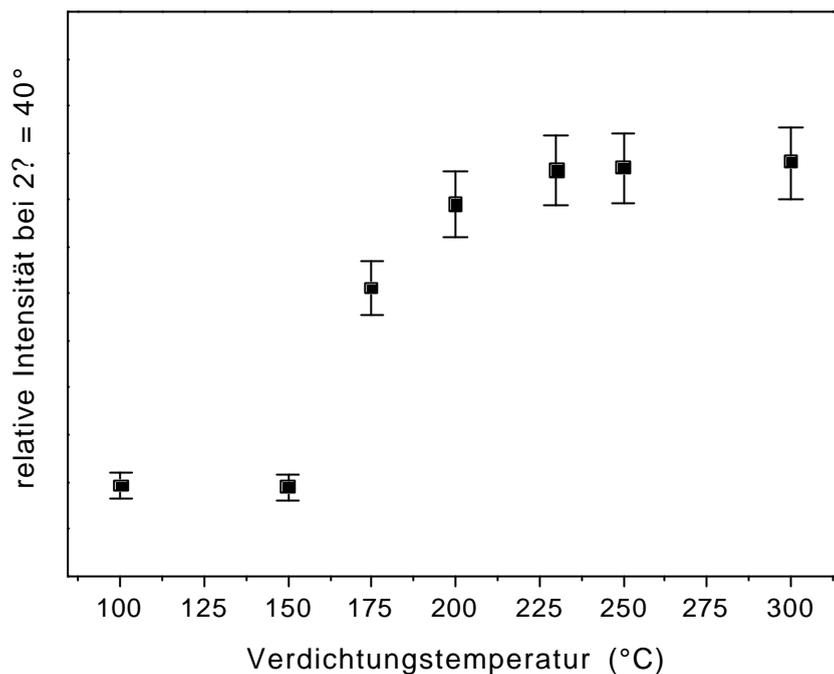


Bild 36: Abhängigkeit der relativen Peakfläche des Röntgenreflexes bei $2\theta = 40^\circ$ im Pd-haltigen Beschichtungsmaterial von der Verdichtungstemperatur (jeweils 1h) bei einer Verdichtung unter N_2 nach vorheriger UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm).

Diese Auftragung zeigt, daß die Bildung metallischen, kolloidalen Palladiums aus dem eingesetzten $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ im wesentlichen im Temperaturbereich zwischen 175 und 230 °C erfolgt. Bei höherer Temperatur kann zwischen 230 und 300 °C nur noch eine sehr geringe Zunahme der Intensität des Röntgenreflexes von Pd bei $2\theta = 40,1^\circ$ in den Beschichtungen detektiert werden. Eine einstündige thermische Behandlung bei einer Temperatur von 230 °C ist somit ausreichend, um eine Umwandlung der zunächst vorliegenden Pd^{2+} -Ionen zu metallischem Pd zu bewirken.

Eine Berechnung des mittleren Kristallitdurchmessers des metallischen Palladiums in den zwischen 175 und 300 °C thermisch behandelten Beschichtungen mit Hilfe der Scherrer-Gleichung (s. Abschnitt 4.2.9) führt im Falle einer einstündigen thermischen Behandlung bei 175 °C zu einem mittleren Kristallitdurchmesser von ca. 4 nm. Die Erhöhung der Behandlungstemperatur auf 200 °C bewirkt ein Wachstum der Pd-Kolloide, wobei der mittlere Kristallitdurchmesser ca. 7nm beträgt. Im Temperaturbereich zwischen 200 und 300 °C erfolgt dann keine weitere Veränderung des mittleren Kristallitdurchmessers der Pd-Kolloide mehr.

Um darüber hinaus Aussagen über die Form und Verteilung der gebildeten Pd-Kolloide zu erhalten, wurde das Beschichtungsmaterial transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Bild 37 zeigt eine HTEM-Aufnahme des Pd-kolloidhaltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 nach einstündiger thermischer Behandlung bei 230 °C unter N₂.

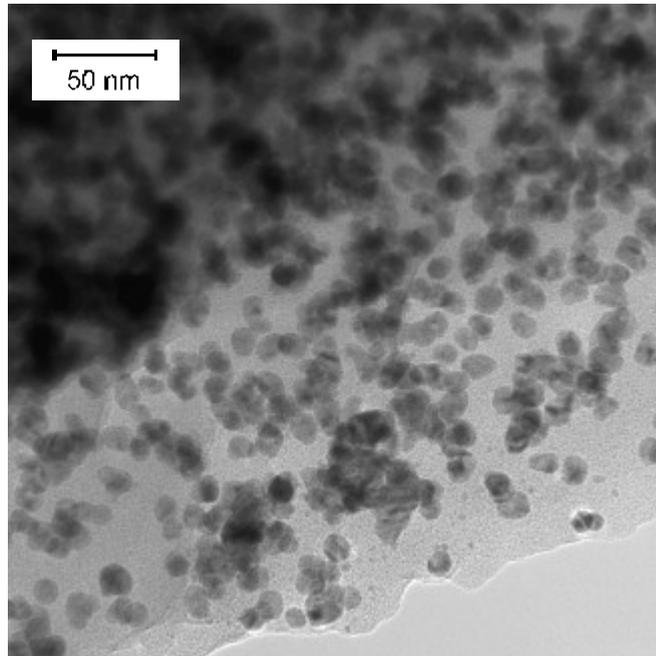


Bild 37: HTEM-Aufnahme des Pd-kolloidhaltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) sowie einstündiger thermischer Behandlung bei 230 °C unter N₂.

Es zeigt sich dabei, daß im Beschichtungsmaterial homogen verteilte, nahezu sphärische Kolloide einheitlicher Größe mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von ca. 7 nm vorliegen. Die im HTEM erkennbare Teilchengröße korreliert somit gut mit der röntgen-diffraktometrisch bestimmten mittleren Kristallitgröße. Neben isolierten Kolloiden sind hierbei auch Zwillings- und Mehrfachverwachsungen sowie Agglomerate erkennbar. Eine EDX-Analyse der gebildeten Kolloide erbringt eindeutig den Nachweis, daß es sich hierbei um eine Pd-Phase handelt, wie Bild 38 zeigt.

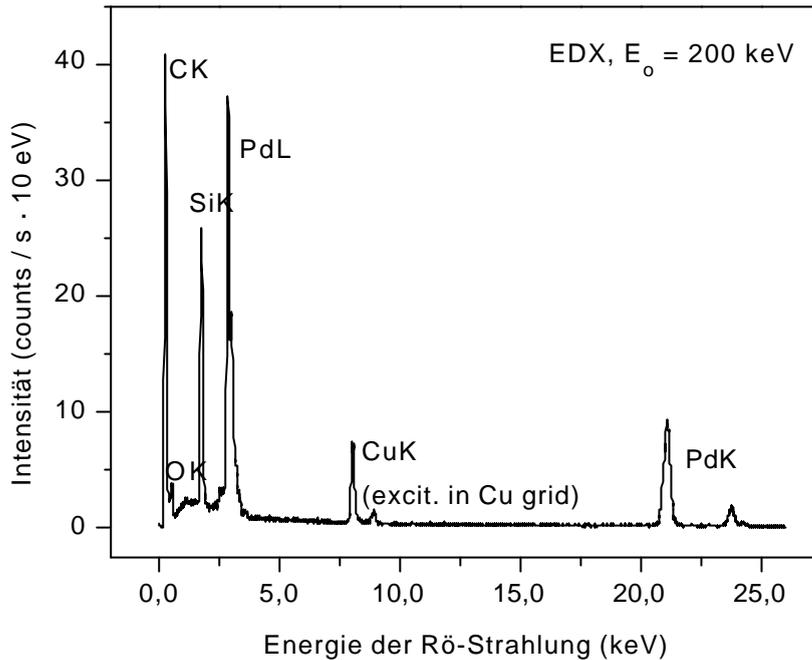


Bild 38: Energiedispersives Röntgenspektrum des UV-bestrahlten ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) sowie einstündig bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 thermisch behandelten Pd-kolloidhaltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas bei Fokussierung auf ein Kolloid.

Neben der intensitätsstarken, aufgrund der hohen Anregungsenergie von 200 keV nicht energetisch auflösbaren Pd-L-Serie und den ebenfalls erfaßten energiereichen Pd-K_α und K_β-Linien ist auch eine Anregung von C-K_α, O-K_α und Si-K_α-Linien zu erkennen, welche aus der organischen Umgebung der Pd-Phase sowie im Falle der C-K_α-Linie auch aus dem zur elektronenmikroskopischen Probenpräparation verwendeten Kohle-Trägerfilm stammen. Die auftretenden Cu-K-Linien können Artefaktpeaks zugeordnet werden, welche im kupfernen Objektträgernetz des HTEM durch vagabundierende Elektronen ausgelöst wurden [102].

5.2.1.2.5 Anorganische (silicatische) Vernetzung des Beschichtungsmaterials nach thermischer Behandlung

Zur Untersuchung des anorganischen Vernetzungsgrades im verdichteten Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 wurden ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurde die Beschichtungslösung nach Wasserzugabe 4 h bei RT gerührt und anschließend in einer Schichtdicke von ca. 1 mm in eine flache Schale aus Duran-Glas eingegossen, um nach einer UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) sowie einer einstündigen thermischen Behandlung ($230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) zu einer ausreichenden Probenmenge für die Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung zu gelangen. Nach der Verdichtung des Beschichtungsmaterials wurde dieses durch mechanische Behandlung aus der Schale entfernt und in einer Kugelmühle feinst pulverisiert.

Trotz einer verhältnismäßig langen NMR-Meßdauer von 12 h konnten hierbei im Beschichtungsmaterial keine ^{29}Si -Resonanzen detektiert werden, was auf die niedrige Si-Konzentration in diesem System und das daraus resultierende ungünstige Signal : Rausch-Verhältnis zurückzuführen ist. Um dennoch eine näherungsweise Aussage über den anorganischen Vernetzungsgrad zu erhalten, wurde das Beschichtungssol derart modifiziert, daß die silicاتفreie methacrylatmodifizierte DETA-Komponente im Verhältnis 1 : 1 durch das DIAMO/MGE-Addukt ersetzt wurde, so daß sich die Si-Konzentration in der Beschichtung verdoppelt. Gleichzeitig wurde auch der Wassergehalt im Beschichtungssol verdoppelt, um ein gleiches Verhältnis zwischen Si-OCH₃-Funktionen und Wasser wie im System gemäß Tabelle 13 zu gewährleisten. Die übrigen Stoffmengenverhältnisse wurden beibehalten. Tabelle 23 zeigt die Stoffmengenverhältnisse des für die ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopischen Untersuchungen modifizierten Beschichtungssystems im Sol sowie in der verdichteten Beschichtung.

Tabelle 23: Stoffmengenzusammensetzung des Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungssoles sowie der Beschichtung für ^{29}Si -Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen nach einstündiger thermischer Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (N_2).

	Zusammensetzung in Mol-%						
	DIAMO/MGE-Addukt ¹⁾	DETA/MGE-Addukt	DETA (unvernetzbar)	Pd(OAc) ₂ bzw. Pd	? IRGA-CURE 651	H ₂ O	EtOH
Sol	5	/	6,2	3,3	0,1	15	78,8
Beschichtung	60,1	/	/	39,7 ²⁾	1,2	/	/

¹⁾ Stoffmengenverhältnis DIAMO zu MGE = 1 : 2

²⁾ entsprechend 14,5 Gew.-% Pd in der Beschichtung

Bild 39 zeigt das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des verdichteten und pulverisierten Beschichtungsmaterials entsprechend Tabelle 23.

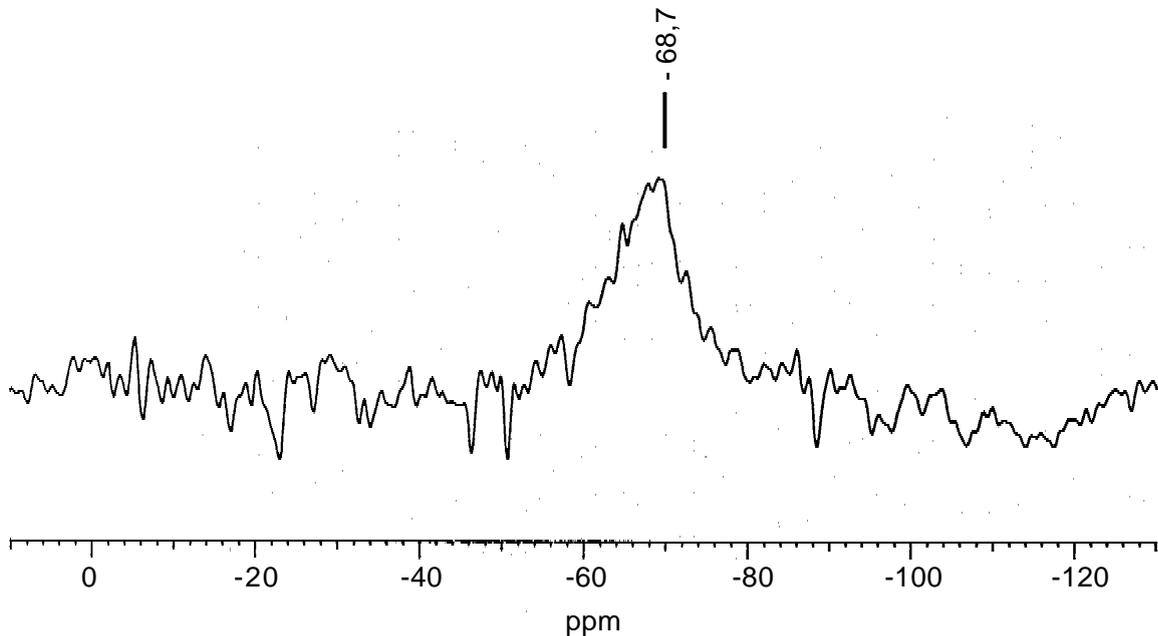


Bild 39: ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum des verdichteten und pulverisierten Beschichtungsmaterials entsprechend Tabelle 23.

Das ^{29}Si -Festkörper-NMR-Spektrum nach 12 h Meßdauer zeigt nach einer Linien-Simulation mit dem Programm Linesim (Fa. Bruker, Karlsruhe) lediglich ein einziges breites Signal mit einem Maximum bei einer Verschiebung von -68,7 ppm, welches T^3 -verknüpften, organisch modifizierten Silicaten zugeordnet werden kann [103]. Im untersuchten Modellsystem liegt somit eine vollständige anorganische Vernetzung vor.

Ein entsprechendes Verhalten kann auch für das Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 angenommen werden, so daß das beschriebene Synthese- und Verarbeitungsverfahren zu einer vollständigen Hydrolyse und Kondensation der ursprünglich in der Beschichtungslösung vorhandenen Si-OCH_3 -Funktionen führt.

5.2.1.2.6 Haftung des Beschichtungsmaterials auf Glas- und Keramiksubstraten

Zur Beurteilung der Haftung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas- und Al_2O_3 -Keramiksubstraten nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und thermischer Verdichtung (1 h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) wurde eine Gitterschnittprüfung gemäß DIN 53151 mit einem Mehrschneidengerät (Typ 295/l, Fa. Erichsen, Hemmer-Sundwig) durchgeführt. Bild 40 zeigt die lichtmikroskopische Aufnahme eines Gitterschnittes am Beschichtungsmaterial auf einem Al_2O_3 -Keramiksubstrat (Rubalit 710, Fa. CeramTec), Bild 41 den entsprechenden Gitterschnitt am Beschichtungsmaterial auf einem Natron-Kalk-Glassubstrat.

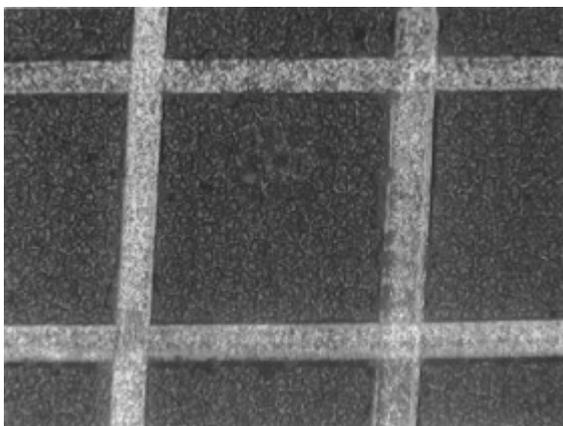


Bild 40: Lichtmikroskopische Aufnahme (Auflicht) eines Gitterschnittes am Beschichtungsmaterial auf Al_2O_3 -Keramik entsprechend DIN 53151 nach 1 h bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (N_2).

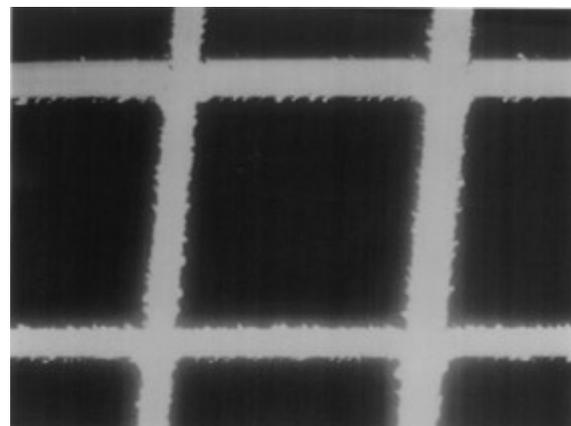


Bild 41: Lichtmikroskopische Aufnahme (Durchlicht) eines Gitterschnittes am Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 auf Glas entsprechend DIN 53151 nach 1 h bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ (N_2).

Das verdichtete Beschichtungsmaterial auf Al_2O_3 -Keramik zeigt glatte Schnittkanten ohne erkennbare Abplatzungen (Bild 40), was einem Gitterschnitt-Kennwert von Gt 1B nach DIN 53151 entspricht. Auf Glas ist das Beschichtungsmaterial längs der Schnitttränder und an den Schnittpunkten geringfügig abgeplatzt (Bild 41). Die abgeplatzte Fläche wird zu 5 bis 15% der isolierten viereckigen Flächen abgeschätzt, was einem Gitterschnitt-Kennwert von Gt 2B bis Gt 3B nach DIN 53151 entspricht. Die nach dem Gitterschnitt resultierenden glatten (Al_2O_3 -Substrat) bzw. geringfügig mit Abplatzungen versehenen Schnittkanten (Glassubstrat) machen die gute Haftung des Materials auf den untersuchten oxidischen Substraten deutlich.

5.2.1.2.7 Basenstabilität des Beschichtungsmaterials

Vor der Behandlung im Verkupferungsbad zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften hinsichtlich der stromlosen Cu-Abscheidung wurde die Basenstabilität des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas- und Keramiksubstraten nach UV-Bestrahlung und einstündiger thermischer Behandlung bei 230 °C unter N₂, darüber hinaus zum Vergleich auch unter Luft sowie Formiergas (FG), geprüft. Dabei ist die Untersuchung des unter FG verdichteten Beschichtungsmaterials von besonderem Interesse, da unter dieser reduzierenden Atmosphäre im Vergleich zu N₂ und Luft ein besonders leichter Umsatz des eingesetzten ionischen Pd²⁺ zu metallischem Pd erwartet werden kann.

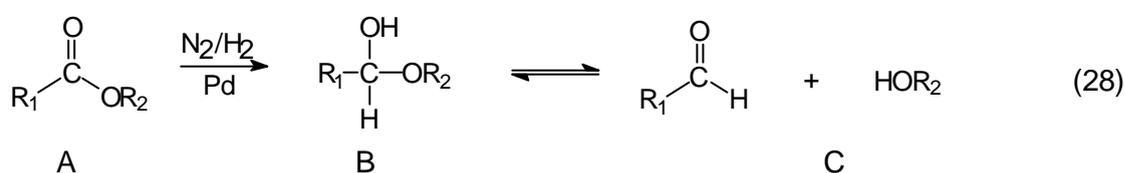
Die Beschichtungen wurden dazu bis zu 1h lang der Einwirkung einer 0,01 n NaOH-Lösung bei einer Temperatur von 35 °C ausgesetzt, wobei der pH-Wert ca. 12 beträgt, entsprechend den Verhältnissen im Verkupferungsbad. Für die Dauer der Behandlung wurde ein Zeitraum von 60 min gewählt, da nach spätestens 30 min Aufenthalt im Verkupferungsbad eine vollständig flächige Cu-Abscheidung angestrebt wird und diese das Beschichtungsmaterial vor weiterem alkalischen Angriff schützt. Weitere 30 min Aufenthalt in der alkalischen Lösung sollen dazu dienen, nach den ersten 30 min beginnende und noch nicht erkennbare Auflösungserscheinungen weiterzuführen und zu verdeutlichen. Tabelle 24 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Tabelle 24: Ergebnisse der bis zu einstündigen Behandlung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials auf Glas-/Keramiksubstraten in 0,01 n NaOH-Lösung bei 35 °C nach UV-Bestrahlung (5,2 J·cm⁻² zwischen 320 und 380 nm) und einstündiger thermischer Behandlung unter N₂, Luft sowie FG bei 230 °C.

Behandlungsdauer in min	Verhalten des Beschichtungsmaterials in 0,01 n NaOH (35 °C) nach einstündiger thermischer Behandlung bei 230 °C unter		
	N ₂	Luft	FG (92 Vol% N ₂ / 8 Vol% H ₂)
30	keine Veränderung	beginnende Quellung der Beschichtung	beginnende Quellung der Beschichtung
60	keine Veränderung	vollständige Ablösung des Beschichtungs- materials	vollständige Ablösung des Beschichtungsmaterials

Die unter N₂ verdichteten Beschichtungen weisen im Zeitraum von 60 min keine visuell erkennbare Veränderung in der stark alkalischen Lösung auf, während es sowohl bei einer thermischen Behandlung unter Luft als auch unter FG nach 30 min zu einer Quel-

lung, gefolgt von einer nahezu vollständigen Auflösung des Beschichtungsmaterials nach insgesamt 60 min kommt. Als Quellung wird im vorliegenden Fall der visuell und haptisch beurteilte Zustand des Beschichtungsmaterials verstanden, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß die Beschichtung in einen gelartigen, verformbaren Zustand übergeht. Diese Ergebnisse gelten gleichermaßen für Glas- und Keramiksubstrate. Als Grund für dieses Verhalten kann angenommen werden, daß es bei einer thermischen Behandlung unter Inertgas (N_2) zu keiner Veränderung der organischen Bestandteile des Beschichtungsmaterials kommt, während bei einer Verdichtung unter Luft eine teilweise oxidative Degradation des organischen Netzwerkes des Beschichtungsmaterials erfolgt. Eine solche Vermutung wird durch die Ergebnisse der zuvor beschriebenen DTA/TG-Messungen bestätigt, wobei es bereits bei einer Temperatur von 230 °C in Luftatmosphäre zu exothermen Reaktionen am Pd-haltigen Beschichtungsmaterial kommt, welche bei einer entsprechenden thermischen Behandlung unter N_2 nicht auftreten. Aufgrund eines verringerten organischen Vernetzungsgrades bei einer Verdichtung unter Luft gegenüber der Behandlung unter N_2 kommt es dann zu der beobachteten unzureichenden Basenbeständigkeit. Im Falle einer thermischen Behandlung unter Formiergas ist eine katalytische Hydrierung der Carbonyl-Funktionen der vorhandenen Ester-Gruppen der MGE-Komponente anzunehmen [96], wobei gemäß Reaktionsgleichung (28)



das nach der Hydrierung der Estergruppen (A) entstehende Halbacetal (B) im Verkupferungsbad zerfällt (C), wobei auch hierbei der organische Vernetzungsgrad des Beschichtungsmaterials erniedrigt wird.

Die vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß die Verdichtung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials bei einer Temperatur von 230 °C unter einer Inertgasatmosphäre (N_2) erfolgen muß, da nur hierbei eine hinreichende Basenstabilität im Verkupferungsbad gewährleistet ist. Demgegenüber kommt es sowohl nach einer Verdichtung in oxidierender (Luft) als auch in reduzierender Atmosphäre (FG) zu einer Ablösung des Beschichtungsmaterials vom Substrat im Verkupferungsbad bei einer Badtemperatur von 35 °C in einem Zeitraum von 60 min.

5.2.1.2.8 Stromlose Cu-Abscheidung auf dem Beschichtungsmaterial

Die Eignung des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials zur stromlosen Cu-Abscheidung nach einer Tauchbeschichtung von Glas- und Keramiksubstraten ($v_{zieh} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$), einer UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) zur organischen Vernetzung der Methacrylatgruppen und einer einstündigen thermischen Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 wurde mit Hilfe des kommerziell erhältlichen, chemischen Verkupferungsbades Cuposit 328 (SHIPLEY GmbH, Esslingen) bei einer Badtemperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ geprüft. Hierbei wurde zunächst das Cu-Abscheidungsverhalten von Beschichtungen unterschiedlicher Rauheit entsprechend Bild 33, resultierend aus unterschiedlichen Gehalten an unvernetztem DETA im Beschichtungssol, im Zeitraum von 30 min im Verkupferungsbad untersucht. Proben gleicher Rauheit wurden jeweils sowohl ohne weitere Vorbehandlung als auch nach einer zusätzlichen einminütigen Behandlung in 1%iger wässriger NaBH_4 -Lösung und anschließendem Waschen in entionisiertem Wasser in das Verkupferungsbad eingebracht. Es ergeben sich dabei die in Bild 42 dargestellten Cu-Abscheidungscharakteristika.

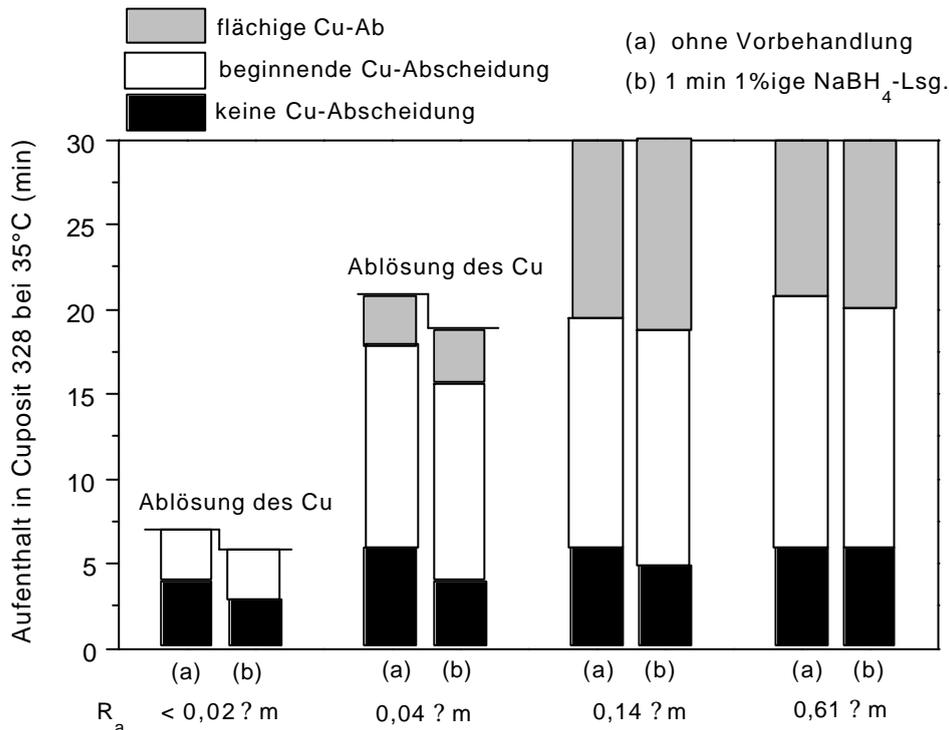


Bild 42: Cu-Abscheidungscharakteristika des Beschichtungsmaterials unterschiedlicher Rauheit auf Glas-/Keramiksubstraten nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm), thermischer Behandlung (1 h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) ohne sowie nach einminütiger Vorbehandlung in 1%iger wässriger NaBH_4 -Lösung in Cuposit 328 ($35 \text{ }^\circ\text{C}$) innerhalb von 30 min.

Ohne zusätzliche Vorbehandlung kommt es auf dem glatten Beschichtungsmaterial ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) nach 4 min Aufenthalt im Verkupferungsbad zu einer stellenweise einsetzenden Cu-Abscheidung, wobei nach weiteren 2,5 min das abgeschiedene Cu beginnt, sich abzulösen. Bei geringfügig erhöhter Rauheit ($R_a = 0,04 \mu\text{m}$) des Beschichtungsmaterials setzt die Cu-Abscheidung nach 6 min stellenweise ein und es kommt nach 18 min zu einer flächigen Cu-Schicht, welche jedoch nach insgesamt 21 min Aufenthalt im Verkupferungsbad beginnt, sich abzulösen. Demgegenüber ist bei einer Rauheit des Beschichtungsmaterials von $R_a = 0,14 \mu\text{m}$ im Zeitraum von 30 min im Verkupferungsbad keine Ablösung der nach 6 min einsetzenden und nach 19 min flächigen Cu-Abscheidung zu beobachten. Ein analoges Verhalten zeigt sich bei einer Rauheit von $R_a = 0,61 \mu\text{m}$, wobei die Cu-Abscheidung nach 21 min flächig ist. Eine einminütige Vorbehandlung der Beschichtungen mit 1%iger, wässriger NaBH_4 -Lösung führt, mit Ausnahme von $R_a = 0,61 \mu\text{m}$, zu einer nur unwesentlich früher einsetzenden Cu-Abscheidung bei ansonsten unveränderter Cu-Abscheidungscharakteristik.

Um zu klären, inwiefern ein zunehmender arithmetischer Mittenrauhwert R_a des Beschichtungsmaterials sich auf die Haftung sowie das Aussehen stromlos abgeschiedener Cu-Schichten auswirkt, wurden Verkupferungsversuche an unterschiedlich rauhen Beschichtungen durchgeführt. Bild 43 gibt diesen Sachverhalt wieder.

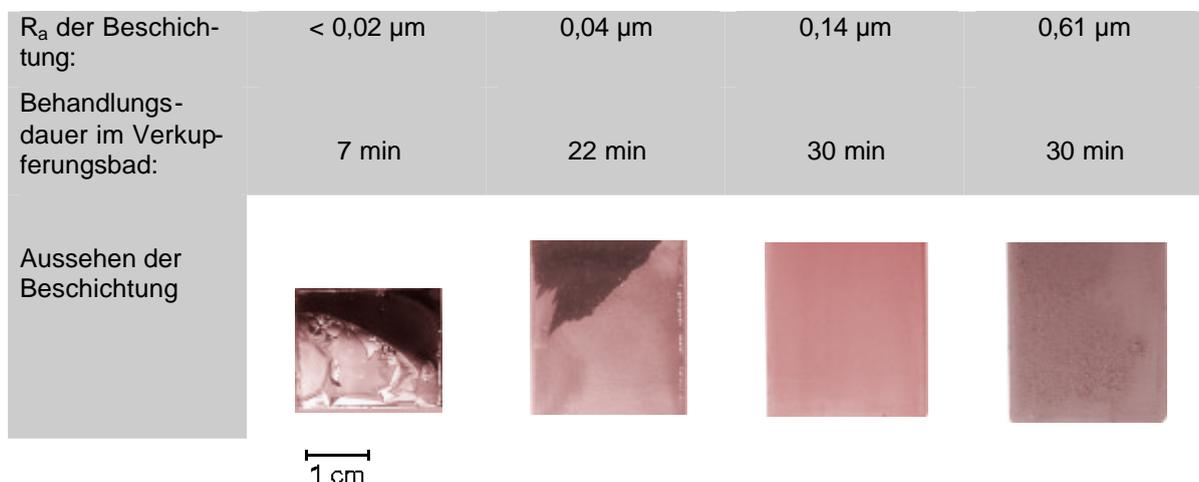


Bild 43: (Außen-)stromlose Cu-Abscheidungen am Pd-haltigen Beschichtungsmaterial unterschiedlicher Rauheit nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und thermischer Behandlung (1 h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) ohne zusätzliche Vorbehandlung nach bis zu 30 min Aufenthalt in Cuposit 328 ($35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Während es bei einer glatten Beschichtung ($R_a < 0,02 \mu\text{m}$) zu einer Cu-Abscheidung in Form eines ebenen Cu-Spiegels kommt, erfolgt mit zunehmender Rauheit des Beschichtungsmaterials zunächst eine helle, matte ($R_a = 0,04 - 0,14 \mu\text{m}$), bei noch höherer Rauheit

($R_a = 0,61 \mu\text{m}$) eine teilweise grobkörnige, dunklere Cu-Abscheidung. Es zeigt sich somit, daß sich die Morphologie des Beschichtungsmaterials in gewissem Umfang in der abgeschiedenen Cu-Schicht wiederfindet.

Da bei einem arithmetischen Mittenrauhwert von $R_a = 0,14 \mu\text{m}$ eine gute Haftung des abgeschiedenen Cu im Verkupferungsbad bei gleichzeitig sehr feinkörniger Cu-Abscheidung beobachtet wird, wurden weitere Untersuchungen zur Erzielung von Cu-Schichten mit möglichst niedrigem elektrischen Schichtwiderstand durch längere Verkupferungszeiten an solchen Beschichtungen durchgeführt. In Bild 44 ist die Änderung des elektrischen Schichtwiderstandes stromlos abgeschiedener Cu-Schichten auf dem Pd-haltigen Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 sowie die jeweilige Cu-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Verkupferungsdauer (Cuposit 328, 35 °C) aufgetragen.

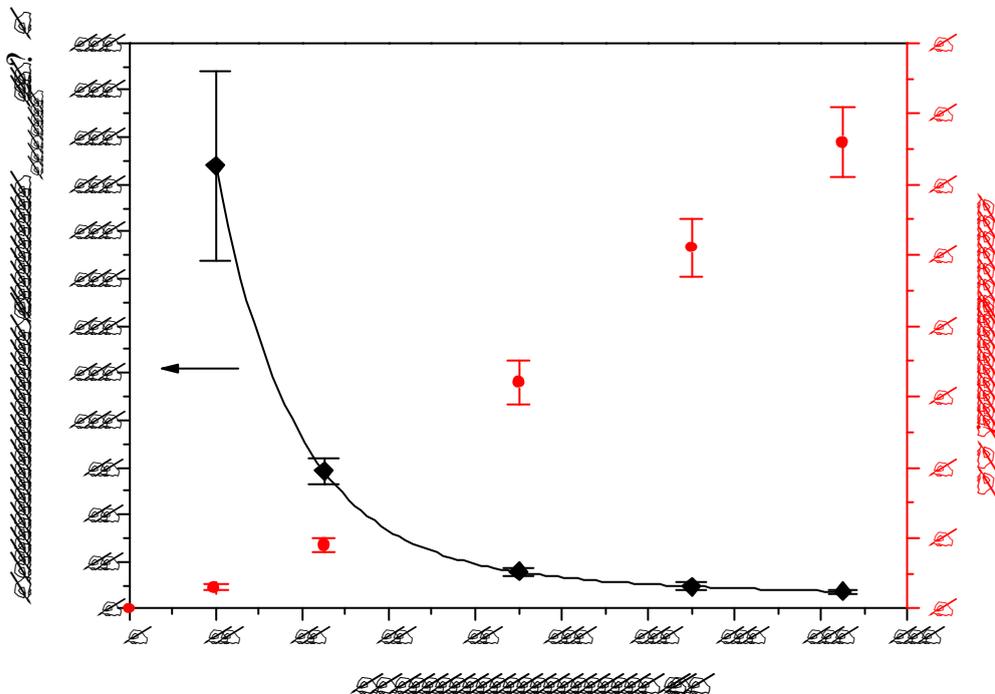


Bild 44: Abhängigkeit des elektrischen Schichtwiderstandes (s. Abschnitt 2.2.5, Gleichung (18)) sowie der Schichtdicke stromlos abgeschiedener Cu-Schichten auf Pd-haltigem Beschichtungsmaterial ($R_a = 0,14 \mu\text{m}$) nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und thermischer Behandlung (1 h 230 °C, N_2) von der Verkupferungsdauer (Cuposit 328, 35 °C); Fit-Funktion: $y = 148,1 \cdot \exp(-(x-26,24)/18) + 23,82 \cdot \exp(-(x-26,24)/141,3)$.

Innerhalb der ersten 45 min Aufenthalt im Verkupferungsbad kommt es zu einer starken Verringerung des elektrischen Schichtwiderstandes der abgeschiedenen Cu-Schicht von $235 \pm 46 \text{ m}\Omega$ nach 20 min bis auf $73 \pm 2 \text{ m}\Omega$, während innerhalb weiterer 120 min Verkupferungsdauer der Schichtwiderstand nur noch vergleichsweise wenig bis auf einen

Wert von $9 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$ sinkt. Der angestrebte Wert von 10 m^2 wird dabei nach ca. 150 min Aufenthalt im Verkupferungsbad erzielt. Am unverkupferten Beschichtungsmaterial konnte aufgrund einer zu geringen elektrischen Leitfähigkeit mit dem verwendeten Meßverfahren kein elektrischer Schichtwiderstand ermittelt werden, so daß die in Bild 44 angegebenen elektrischen Schichtwiderstände ausschließlich von den stromlos abgeschiedenen Cu-Schichten resultieren.

Die Abhängigkeit des elektrischen Schichtwiderstandes von der Verkupferungsdauer entspricht dabei dem theoretisch erwarteten Verlauf, der sich aus Formel (18) nach Substitution der Cu-Schichtdicke d durch das Produkt aus der (konstanten) Cu-Abscheidungsrate r_{Cu} und der Cu-Abscheidungszeit t zu

$$R_{\text{Schicht}} = \frac{\rho}{d} = \frac{\rho}{r_{\text{Cu}} \cdot t} \quad (29)$$

r_{Cu} : Cu-Abscheidungsrate [m·h⁻¹]
 t : Cu-Abscheidungsdauer [h]
 ρ : spez. Widerstand Cu [Ω·m]

ergibt, wonach der elektrische Schichtwiderstand proportional zur reziproken Cu-Abscheidungsdauer ist.

Die an Querschnitten des Beschichtungsmaterials rasterelektronenmikroskopisch bestimmten Cu-Schichtdicken weisen einen linearen Anstieg mit zunehmender Verkupferungsdauer auf, was auf eine konstante Cu-Abscheidungsrate hindeutet. Bild 45 zeigt eine solche HREM-Aufnahme an einem Querschnitt des verdichteten Beschichtungsmaterials nach 165 min Aufenthalt im Verkupferungsbad.

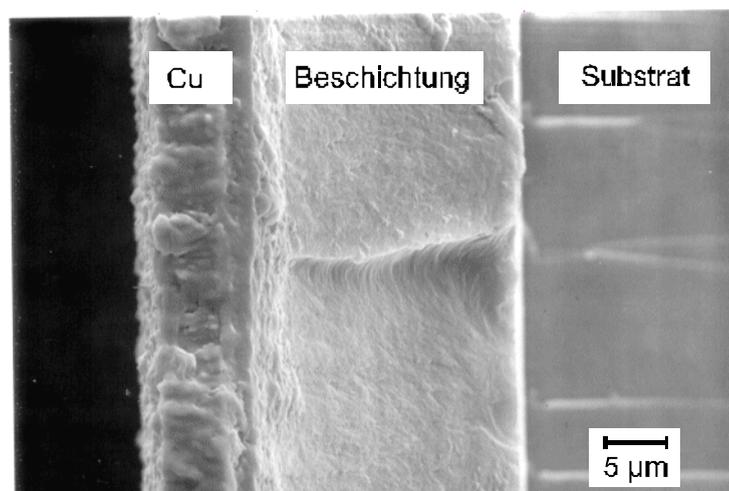


Bild 45: HREM-Aufnahme des Querschnitts der Cu-Abscheidung auf dem verdichteten Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 auf Glassubstrat nach UV-Bestrahlung ($5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ zwischen 320 und 380 nm) und thermischer Behandlung (1 h 230 °C, N₂) sowie 165 min Verkupferungsdauer in Cuposit 328 (35 °C).

Mithilfe dieser, zu $6,6 \pm 0,5 \mu\text{m}$ bestimmten Cu-Schichtdicke ergibt sich nach Formel (29) für das in den vorliegenden Versuchen stromlos abgeschiedene Cu ein spezifischer Widerstand ρ von $6 \pm 1 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$. Dieser Wert liegt erwartungsgemäß über dem Literaturwert von Bulk-Cu mit $1,75 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ und bewegt sich in der Größenordnung, welche für stromlos abgeschiedenes Cu typisch ist (s. Abschnitt 2.2.4).

Aus Bild 45 wird darüber hinaus deutlich, daß zwischen dem Substrat und dem Beschichtungsmaterial eine klar definierte Grenzfläche existiert, während der Übergang zwischen dem Beschichtungsmaterial und der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht fließend erscheint. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß in diesem Bereich Cu auch stromlos in den Poren des Beschichtungsmaterials abgeschieden wird, so daß es zu Ausbildung einer Übergangsphase zwischen der stromlos abgeschiedenen Cu-Schicht und dem Sol-Gel-Beschichtungsmaterial kommt, was für eine gute Haftung des abgeschiedenen Cu von großer Bedeutung ist (s. auch Bild 43).

5.2.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Untersuchungen am Pd-haltigen anorganisch-organischen Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE

Die zuvor beschriebenen Untersuchungen zeigen, daß das neuentwickelte Pd-haltige Beschichtungsmaterial gemäß der Zusammensetzung nach Tabelle 13 und Herstellung entsprechend Bild 12 nach einer Tauchbeschichtung von Glas-/Keramiks substraten, einer UV-Bestrahlung mit einer UV-Energie von $5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Bereich zwischen 320 und 380 nm sowie einer einstündigen thermischen Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 die Cu-Abscheidung in einem stromlosen Verkupferungsbad ermöglicht.

Als Matrixbildner werden zwei aminogruppenhaltige, über Methacrylatfunktionen organisch copolymerisierbare Komponenten eingesetzt, welche aus der Umsetzung von DIAMO bzw. DETA mit MGE jeweils im Stoffmengenverhältnis 1 : 2 nach 24-stündigem Rühren hervorgehen und in EtOH löslich sind. Aus den Ergebnissen der GC, FTIR- sowie ^{13}C -NMR-Untersuchungen wird deutlich, daß nach dieser Zeit einerseits kein freies MGE mehr nachweisbar ist und andererseits beide Amine vollständig methacrylatmodifiziert werden. Im Falle der Methacrylatmodifizierung des DIAMO kann zunächst eine vollständige Reaktion zwischen den endständigen, primären Aminogruppen des DIAMO mit den Epoxidgruppen des MGE und anschließend eine Reaktion des übrigen MGE mit den dann existierenden 3 sekundären Aminogruppen des DIAMO bei statistischer Verteilung der Reaktionsprodukte angenommen werden. Demgegenüber entsteht im Falle der Umsetzung von DETA mit MGE hauptsächlich ein Reaktionsprodukt, bei dem beide endständigen, primären Aminogruppen des DETA durch Reaktion mit dem Epoxidring des MGE methacrylatmodifiziert werden. Nach der Methacrylatmodifizierung der Komponenten DIAMO und DETA werden beide Lösungen zusammengefügt, verdünnt und $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ darin gelöst. Im Anschluß an ein 4-stündiges Rühren bei RT unter Lichtausschluß nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Wasser zur Hydrolyse/Kondensation der Silan-komponente und der Zugabe einer Lösung aus $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ in einer Mischung aus unvernetzba rem DETA und EtOH sowie des Photostarters ist das Beschichtungssol zur Tauchbeschichtung ($v_{\text{zieh}} = 2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) von Glas-/Keramiks substraten geeignet.

Die Viskosität des fertigen Beschichtungssoles bleibt in einem Zeitraum von 9 d bei Aufbewahrung bei RT unter Lichtausschluß bei einer Anfangsviskosität von $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ nahezu unverändert. Außerdem wird in diesem Zeitraum keine Reduktion des gelösten Pd^{2+} zu elementarem Pd durch das LM EtOH beobachtet. Eine solche Reaktion wird aufgrund einer vollständigen Komplexierung der vorliegenden Pd^{2+} -Ionen durch die Aminogruppen der matrixbildenden Komponenten sowie des unvernetzba ren DETA verhindert.

Nach der Aufbringung des Beschichtungssoles auf das Substrat kommt es während der UV-Bestrahlung der Beschichtungen mit einer UV-Energie von $5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Bereich zwischen 320 und 380 nm zu einer organischen Vernetzung der Methacrylatfunktionen. Die anschließende thermische Behandlung zur Verdichtung des anorganischen Netzwerkes, zur Entfernung des unvernetzbares DETA sowie zur Bildung von Pd-Kolloiden muß unter N_2 durchgeführt werden, um eine beginnende oxidative Degradation des Beschichtungsmaterials bei Temperaturen oberhalb von $200 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luftatmosphäre zu vermeiden. Dabei kommt es im Temperaturbereich von 150 bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ zu einer Phasenseparation zwischen der sich verdichtenden Matrix und dem unvernetzbares DETA in Form von DETA-Tröpfchen mit einem mittleren Durchmesser von ca. $3 \mu\text{m}$. Nach einstündiger thermischer Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ist das unvernetzbares DETA verdampft und die Oberfläche des Beschichtungsmaterials weist eine Vielzahl kleinster Poren mit einem mittleren Durchmesser von ca. $2,5 \mu\text{m}$ bei etwa gleichem Abstand voneinander auf, wobei ein arithmetischer Mittenrauhwert R_a von $0,14 \mu\text{m}$ gemessen wird. Weitere Untersuchungen zeigen, daß mit zunehmendem Gehalt an unvernetzbares DETA im Beschichtungsmaterial die mittlere Porengröße an der Oberfläche und somit auch der arithmetische Mittenrauhwert zunimmt, wobei R_a zwischen $< 0,02 \mu\text{m}$ und $0,6 \mu\text{m}$ eingestellt werden kann. Gleichzeitig kommt es während der thermischen Behandlung im Temperaturbereich zwischen 150 und $230 \text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung von kolloidalem Pd durch Zersetzung des eingesetzten $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, wobei die nach einer einstündigen thermischen Behandlung bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 entstandenen Kolloide eine nur geringe Größenverteilung mit einem mittleren Primärteilchendurchmesser von $7 \pm 2 \text{ nm}$ aufweisen.

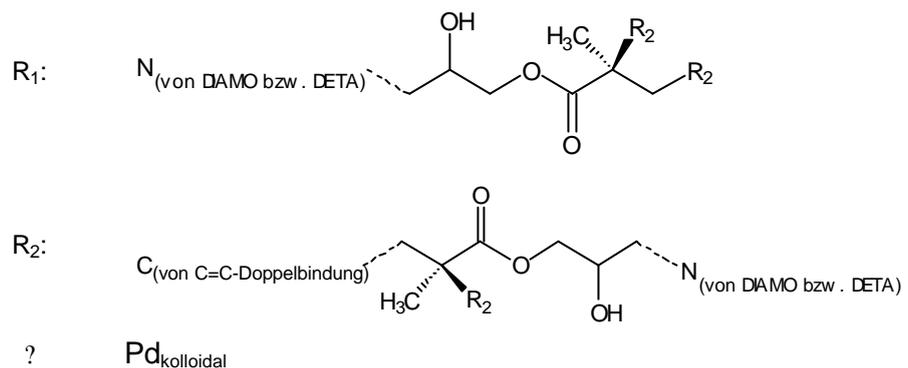
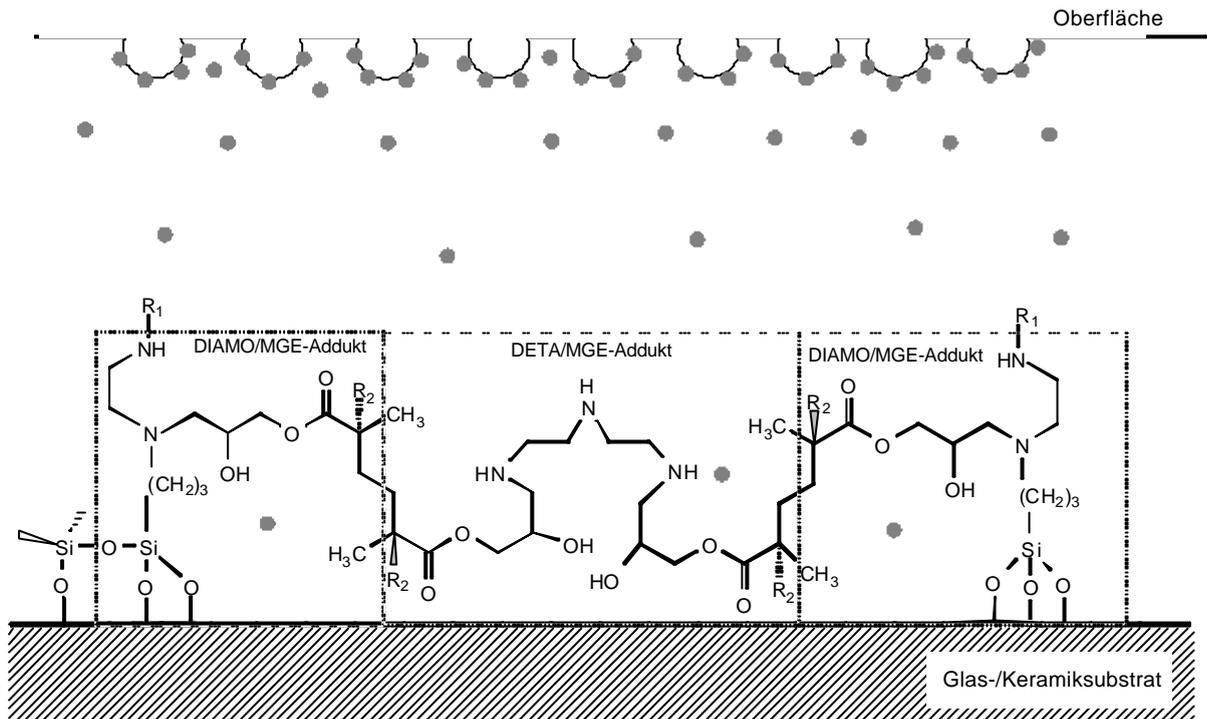


Bild 46: Schematische Darstellung des Aufbaus des Pd-haltigen Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 auf Glas-/Keramiksubstraten nach UV-Bestrahlung und thermischer Behandlung.

Nach einstündiger thermischer Verdichtung des Beschichtungsmaterials bei 230 °C unter N₂ kann von einer vollständigen Vernetzung der vorhandenen Si-Atome über Siloxan-Bindungen ausgegangen werden (T³-Vernetzung). Das verdichtete Beschichtungsmaterial weist darüber hinaus mit einem Gitterschnitts-Kennwert von Gt 2B bis Gt 3B auf Natron-Kalk-Glas und Gt 1B auf Keramik nach DIN 53151 eine gute Haftung auf diesen Substratmaterialien auf. Es ergibt sich somit der in Bild 46 dargestellte schematische Aufbau des verdichteten Pd-haltigen Beschichtungsmaterials.

Das Beschichtungsmaterial erweist sich nach thermischer Behandlung unter N₂ in 0,01 n NaOH bei einer Temperatur von 35 °C im Zeitraum von 60 min als basenstabil, während

es nach entsprechender thermischer Behandlung unter Luft bzw. Formiergas (92 Vol% N₂, 8 Vol% H₂) innerhalb von 30 min zu einer Quellung, gefolgt von einer Auflösung der Beschichtung kommt. Der pH-Wert von 12 der verwendeten NaOH-Lösung sowie die Temperatur der Lauge entsprechen dabei den Parametern des für die Verkupferungsversuche verwendeten Bades Cuposit 328 (SHIPLEY).

In diesem Verkupferungsbad (Badtemperatur: 35 °C) kommt es an den unter N₂ verdichteten Beschichtungen auf Glas- und Keramiksubstraten ohne zusätzliche Vorbehandlung nach spätestens 7 min zu einer erkennbaren Cu-Abscheidung, wobei sich das abgeschiedene Cu an Beschichtungen mit R_a < 0,02 µm nach max. 4 min und mit R_a = 0,04 µm nach 21 min Aufenthalt beginnt, sich abzulösen. Demgegenüber erfolgt bei R_a = 0,14 µm und 0,61 µm im Untersuchungszeitraum von 30 min keine Ablösung des flächig abgeschiedenen Cu im Verkupferungsbad. Mit zunehmender Rauheit des Beschichtungsmaterials erfolgt die Cu-Abscheidung jedoch in immer größerer Form. Während bei R_a < 0,02 µm ein Cu-Spiegel und bei R_a zwischen 0,04 und 0,14 µm eine helle, matte Cu-Schicht abgeschieden wird, kommt es bei R_a = 0,61 µm zu einer grobkörnigen, rauhen, dunklen Cu-Abscheidung. Eine Rauheit des Beschichtungsmaterials mit R_a = 0,14 µm stellt einen guten Kompromiß zwischen der Haftung des stromlos abgeschiedenen Cu im Verkupferungsbad und der Qualität der Cu-Schicht dar; an Beschichtungen mit dieser Rauheit wird nach einer Verkupferungsdauer von 165 min unter den gewählten Verkupferungsbedingungen eine Cu-Schichtdicke von 6,6 ± 0,5 µm bei einem elektrischen Schichtwiderstand R_{Schicht} = 9 ± 1 mΩ erreicht. Der spezifische Widerstand dieses abgeschiedenen Cu beträgt dabei 6 ± 1 · 10⁻⁸ Ω · m.

5.2.2 Strukturierung des Beschichtungsmaterials

Im folgenden werden zunächst die Untersuchungen zur Mikrostrukturierung des anorganisch-organischen Beschichtungssystems auf der Basis von DIAMO/MGE mit DETA/MGE im Tampondruck beschrieben. Anschließend wird eine Übersicht über erste Ergebnisse zur UV-Strukturierung dieses Beschichtungsmaterials gegeben.

5.2.2.1 Tampondruckversuche

5.2.2.1.1 Zusammensetzung des Drucksols

Die Untersuchung der Strukturierungseigenschaften im Tampondruck erfolgte an einem Drucksol (DS 2), dessen Zusammensetzung in Tabelle 25 angegeben ist.

Tabelle 25: Zusammensetzung und Viskosität der für die Tampondruckversuche verwendeten Beschichtungslösung.

Druck- sol	Stoffmengenverhältnis in der Beschichtungslösung					Beschichtungs- lösung		Beschichtung	
	DIAMO/ MGE	DETA/ MGE	DETA (unvernetzt)	H ₂ O	? IRGA- CURE 651	Lösungs- mittel	? in mPa·s	Gew.- % Pd	R _a in µm
DS 2	1 : 2	1 : 2	2,2	3	0,04	n-BuOH/ i- PropOH	80	14,5	0,1

Die Zusammensetzung der für die Druckversuche verwendeten Beschichtungslösung entsprach im wesentlichen dem in Abschnitt 5.2 diskutierten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-System. Zum Drucken wurde jedoch der Lösemittelgehalt des Beschichtungssols reduziert, um in einen für den Tampondruck gewöhnlich verwendeten höheren Viskositätsbereich zu gelangen (s. Abschnitt 2.3). Darüber hinaus wurde EtOH als Lösungsmittel durch ein Gemisch aus weniger flüchtigem i-PropOH und n-BuOH ersetzt, um Verdunstungsverluste des Lösungsmittels im Beschichtungssolvorrat zu verringern. Durch den Einsatz von i-PropOH als LM-Bestandteil ist jedoch aufgrund des verhältnismäßig niedrigen Siedepunktes dieses Alkohols von 82 °C noch gewährleistet, daß ein Teil dieser LM-Komponente bei der Übertragung des Druckbildes vom Klischee auf das Substrat bereits auf dem Drucktampon verdunstet, was für ein gutes Druckergebnis wichtig ist (Abschnitt 2.3).

5.2.2.1.2 Ergebnisse der Druckversuche

Die Druckversuche erfolgten an einem Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssol mit einem Gehalt vom 2,2 mmol unvernetzbaarem DETA / g Beschichtungsmaterial (DS 2, Tabelle 25) nach 6 h Rühren, wobei die Viskosität des Drucksols zu diesem Zeitpunkt 80 mPa·s betrug. Während mit den Standardeinstellungen der Tampondruckmaschine (s. Tabelle 3) nur eine unvollständige Druckbildübertragung erfolgte, gelang bei erhöhtem Tamponanpreßdruck während des Aushebens des Drucksols aus dem Klischee (ca. 150 N·cm⁻²) eine nahezu vollständige Übertragung des Druckbildes auf die eingesetzten Al₂O₃-Keramiksubstrate. Nach 1 min UV-Bestrahlung (UV-S 400, Fa. Panacol, entsprechend einer UV-Gesamtenergie von 4,3 J·cm⁻² im Bereich zwischen 320 und 400 nm) aus 20 cm Abstand bei gleichzeitiger Vortrocknung der auf 150 °C erwärmten Substrate erfolgte anschließend eine thermische Behandlung (1 h 230 °C, N₂). Die Oberflächenmorphologie des solchermaßen strukturierten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials entspricht dabei derjenigen, welche am unstrukturiert aufgetragenen Beschichtungsmaterial auf Glassubstraten erhalten wurde, wie die rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer 100 µm breiten strukturierten Bahn in Bild 47 zeigt (vergl. mit Bild 34).

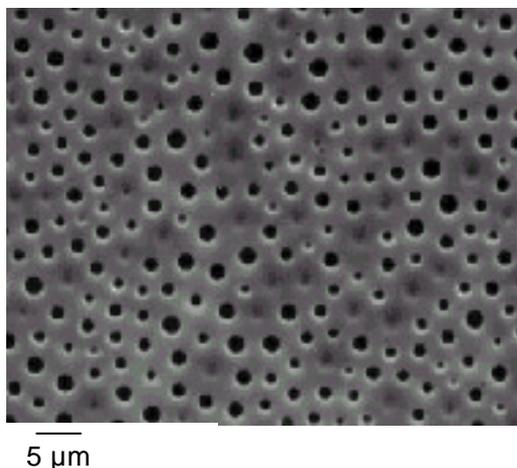


Bild 47: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme des Beschichtungsmaterials DS 2 gemäß Tabelle 25 auf Al₂O₃-Keramik nach Mikrostrukturierung im Tampondruck und UV-Bestrahlung (1 min UV-S 400, 20 cm Abstand bei 150 °C) und thermischer Behandlung (1 h 230 °C, N₂)

Die Versuche zur Strukturierung zeigen, daß es mit Ausnahme der feinsten 50 und 65 µm breiten Strukturen zu einer vollständigen Übertragung des Druckbildes kam. Geringfügige Fehler traten darüber hinaus lediglich in Form weniger Haarlinsen quer über das Substrat entlang der Rakelrichtung (Bild 48 (a,b)) auf.

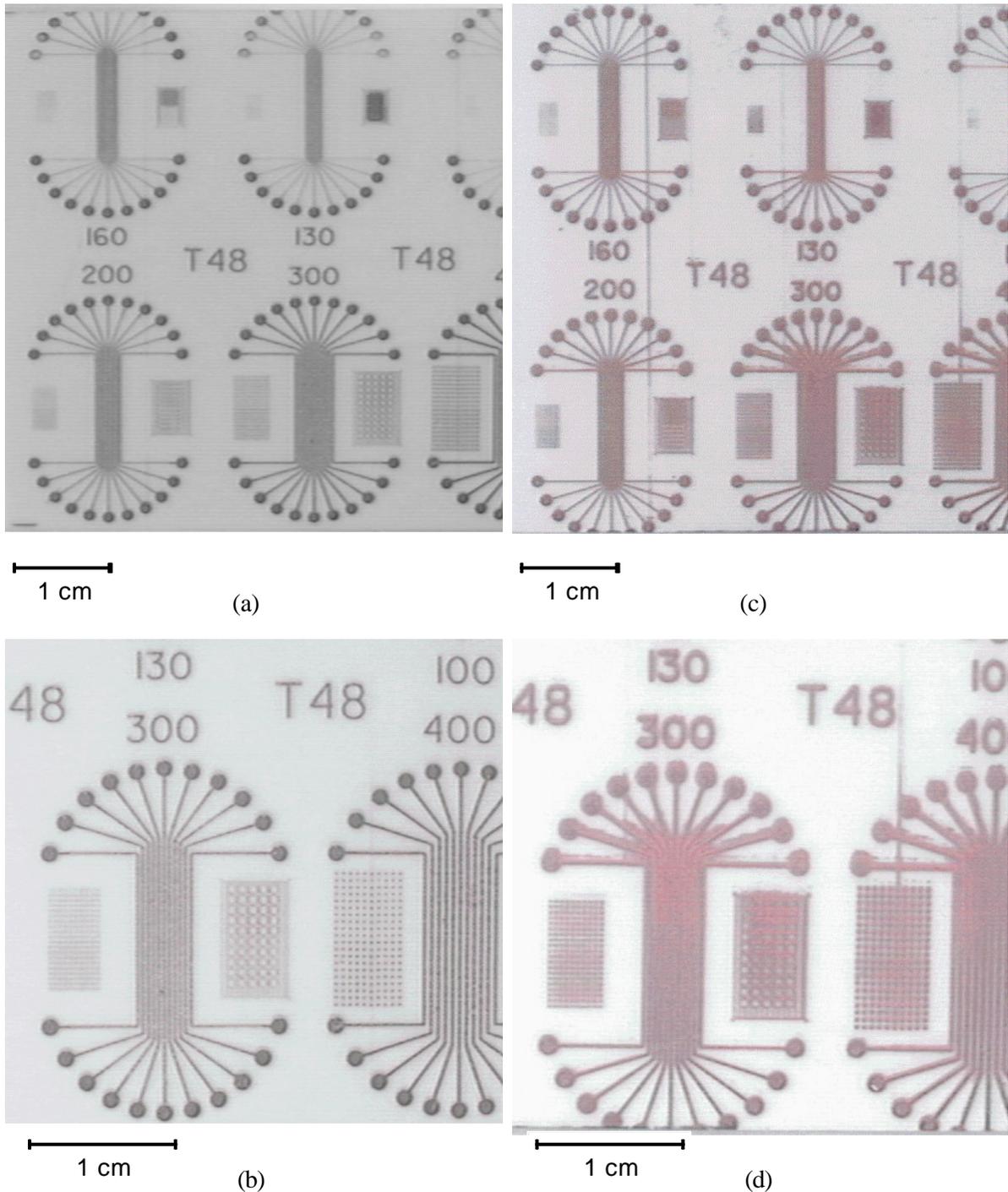


Bild 48: Pd-haltiges DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterial (DS 2) auf Al_2O_3 -Keramik nach Mikrostrukturierung im Tampondruck und UV-Bestrahlung (1 min UV-S 400, 20 cm Abstand bei 150 °C) und thermischer Behandlung (1 h 230 °C, N_2) (a, b) vor, (c, d) nach NaBH_4 -Behandlung und 80 min Aufenthalt im Verkupferungsbad (Cuposit 328, 30 °C).

Tabelle 26 zeigt das Cu-Abscheidungsverhalten dieser strukturierten Beschichtungen nach zusätzlicher 1-minütiger Behandlung in 1%iger wässriger NaBH_4 -Lösung.

Tabelle 26: Cu-Abscheidungsverhalten der mit DS 2 gedruckten Mikrostrukturen auf Al₂O₃-Keramiksubstraten im Verkupferungsbad nach UV-Bestrahlung (UV-S 400 bei 150 °C, 4,3 J·cm⁻²), thermischer Behandlung (1 h 230 °C, N₂) sowie 1-minütiger Behandlung in 1%iger wäßriger NaBH₄-Lösung.

Aufenthaltsdauer im Verkupferungsbad	Verhalten im Verkupferungsbad (Cuposit 328, 30 °C)
4 min	beginnende, stellenweise Cu-Abscheidung, sowohl auf gedruckten Strukturen als auch auf haarlinienartigen Fehlern
18 min	flächige Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen, darüber hinaus auch flächig auf den haarlinienartigen Fehlern;
80 min	flächige Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen, darüber hinaus teilweise dünne Cu-Abscheidung auch in den Zwischenräumen der Leiterbahnen

Nach 4 min Aufenthalt im Verkupferungsbad kommt es nach UV-Bestrahlung und thermischer Behandlung sowie Behandlung im Reduktionsbad zu einer beginnenden Cu-Abscheidung auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial sowie den haarlinienartigen Fehlern, wobei diese Cu-Abscheidung nach weiteren 14 min auf diesen Bereichen flächig ist. Darüber hinaus erfolgt in diesem Zeitraum keine weitere ungewünschte Metallisierung des Substrates. Erst nach insgesamt 80 min Aufenthalt im Verkupferungsbad kommt es neben der flächigen Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen und den haarlinienartigen Fehlern stellenweise auch zu einer dünnen Cu-Abscheidung in den Zwischenräumen der Leiterbahnen (Bild 48 (c, d)), ohne daß eine Ablösung des stromlos abgeschiedenen Cu erfolgt.

Die Druckversuche mit DS 2 zeigen somit, daß eine Strukturierung dieses Systems im Tampondruckverfahren möglich ist. Die noch immer in geringem Umfang auftretenden Strukturierungsfehler in Form von unerwünschten haarlinienartigen Solübertragungen quer über das Substrat in Rakelrichtung sind auf ein unvollständiges Abrakeln des Sols vom Klischee zurückzuführen. Als Grund für das stellenweise Zusammenwachsen des stromlos abgeschiedenen Cu in der Nähe der parallel verlaufenden Leiterbahnstrukturen (Bild 48 (c, d)) muß zum einen in Betracht gezogen werden, daß aufgrund des gewählten erhöhten Tampon-Anpressdruckes bei der Aushebung des Drucksols aus dem Klischee die Strukturen auf dem Drucktampon geringfügig verbreitert werden oder daß zum anderen möglicherweise ein geringfügiges Verlaufen des Sols nach Aufbringung auf das Substratmaterial erfolgt, wodurch ebenfalls eine Verbreiterung der Strukturen erfolgen kann. Zur Beseitigung dieser noch auftretenden geringfügigen Fehler ist eine weitere Optimierung in der Zukunft erforderlich.

In weiteren Verkupferungsversuchen wurde untersucht, in welchem Zeitraum eine Cu-Abscheidung auf den mikrostrukturierten Beschichtungen des Drucksols DS 2 im Verkupferungsbad ohne Ablösung des abgeschiedenen Cu möglich ist. Um dabei einen Ver-

gleich mit den in Abschnitt 5.2.1.2.8 beschriebenen Verkupferungen am unstrukturierten, flächig aufgetragenen Beschichtungsmaterial zu gewährleisten, wurden die mit DS 2 strukturierten Beschichtungen in gleicher Weise UV-bestrahlt und vorgetrocknet (Beltron-Bestrahlungsgerät, UV-Strahlungsenergie $5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Bereich zwischen 320 und 380 nm, gleichzeitige Vortrocknung bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durch IR-Strahler) sowie 1 h bei $230 \text{ }^\circ\text{C}$ unter N_2 thermisch verdichtet. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen wurde vor der Verkupferung auf eine Vorbehandlung mit NaBH_4 -Lösung verzichtet, da sich in Abschnitt 5.2.1.2.8 bereits gezeigt hat, daß der Verzicht auf diesen Behandlungsschritt bei dem vorliegenden System zu keiner signifikanten Änderung des Cu-Abscheidungsverhaltens führt. Darüber hinaus wurde in Analogie zu den Verkupferungsversuchen auf den unstrukturierten Beschichtungen die Cu-Abscheidung bei einer Verkupferungsbadtemperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Tabelle 27 zeigt das Cu-Abscheidungsverhalten auf den mit DS 2 gedruckten Mikrostrukturen.

Tabelle 27: Cu-Abscheidungsverhalten der gedruckten Mikrostrukturen (DS 2) auf Al_2O_3 -Keramiksubstraten im Verkupferungsbad nach UV-Bestrahlung (Beltron-Bestrahlungsgerät, UV-Gesamtenergie: $5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$) und thermischer Behandlung (1 h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2).

Aufenthaltsdauer im Verkupferungsbad	Verhalten im Verkupferungsbad (Cuposit 328, $35 \text{ }^\circ\text{C}$)
5 min:	beginnende, stellenweise Cu-Abscheidung, sowohl auf gedruckten Strukturen als auch auf haarlinienartigen Fehlern
18 min:	flächige Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen, darüber hinaus auch flächig auf den haarlinienartigen Fehlern;
65 min:	flächige Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen und teilweise dünne Cu-Abscheidung auch in den Zwischenräumen der Leiterbahnen
110 min:	wie zuvor
120 min:	wie zuvor, jedoch beginnende stellenweise Ablösung des abgeschiedenen Cu an den feinsten ($50\text{-}80 \mu\text{m}$ breiten) Strukturen

Im Verkupferungsbad kommt es, wie auch bei den vorherigen Untersuchungen an diesem Beschichtungsmaterial, nach 18 min Aufenthalt zu einer flächigen Cu-Abscheidung auf den gedruckten Strukturen sowie den haarlinienartigen Fehlern, wobei sich nach weiteren 47 min auch zwischen den Leiterbahnstrukturen in geringem Umfang Cu abscheidet. In einem Zeitraum von insgesamt 110 min erfolgt hierbei eine Cu-Abscheidung ohne Ablösung des abgeschiedenen Cu im Verkupferungsbad. Erst nach insgesamt 120 min Aufenthalt im Verkupferungsbad beginnt eine geringfügige (ca. 5%ige) Ablösung des stromlos abgeschiedenen Cu an den feinsten (50 bis $80 \mu\text{m}$ breiten) Strukturen.

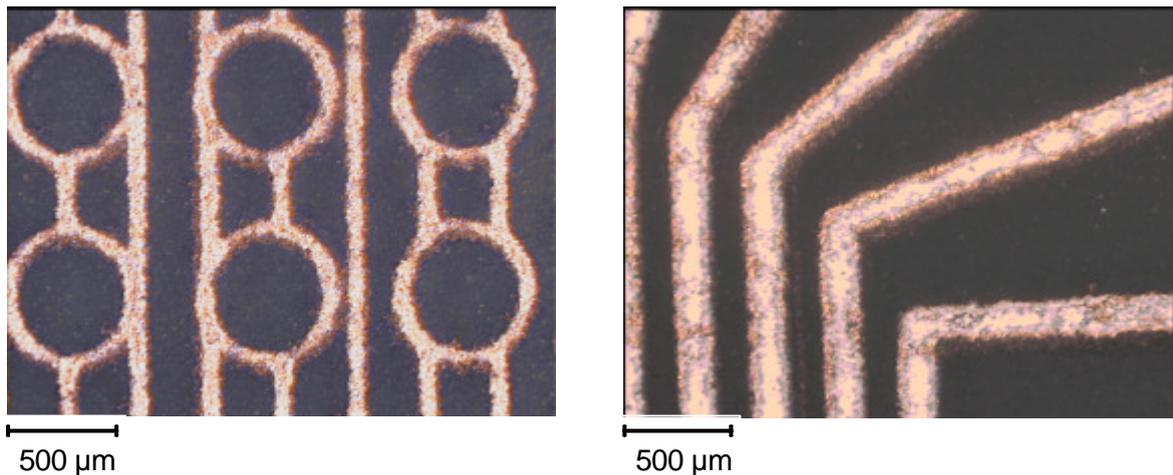


Bild 49: Lichtmikroskopische Detailaufnahmen des im Tampondruck mikrostrukturierten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials (DS 2) auf Al_2O_3 -Keramik nach UV-Bestrahlung (Beltron-Bestrahlungsgerät, $5,2 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$) und thermischer Behandlung (1 h $230 \text{ }^\circ\text{C}$, N_2) sowie 110 min Aufenthalt im Verkupferungsbad (Cuposit 328, $35 \text{ }^\circ\text{C}$).

Lichtmikroskopische Detailaufnahmen in Bild 49 zeigen, daß das Drucksol DS 2 eine Strukturierung mit Strukturbreiten im Bereich von $100 \text{ }\mu\text{m}$ mit einer nachfolgenden selektiven stromlosen Cu-Abscheidung in einem Zeitraum von 110 min ohne Ablösung des stromlos abgeschiedenen Cu ermöglicht. Dabei ist die für eine Strukturierung von Leiterbahnen unbedingt notwendige Kantenschärfe der stromlos abgeschiedenen Leiterzüge gegeben, wie insbesondere im Falle der abknickenden Leiterbahnen deutlich wird.

Da das strukturierte Beschichtungsmaterial DS 2, mit Ausnahme des geringfügig niedrigeren Gehaltes an unvernetzbarem DETA, dem in Abschnitt 5.2.1.2.8 hinsichtlich seines Cu-Abscheidungsverhaltens untersuchten, unstrukturierten Beschichtungsmaterial entspricht, und zur UV-Bestrahlung sowie thermischen Behandlung die gleichen Parameter wie dort angewendet wurden, kann man annehmen, daß in beiden Fällen nach der gleichen Cu-Abscheidungszeit der gleiche elektrische Schichtwiderstand resultiert. Auf diese Weise gelingt eine Aussage über diesen wichtigen elektrischen Kennwert, da an den gedruckten und verkupferten Mikrostrukturen keine direkte Messung des elektrischen Schichtwiderstandes mit der in Abschnitt 2.2.5 beschriebenen Meßgeometrie möglich ist. Nach einer 110 min dauernden Behandlung des unstrukturierten Beschichtungsmaterials gemäß Tabelle 13 in Cuposit 328 bei einer Temperatur von $35 \text{ }^\circ\text{C}$ resultiert bei einer flächigen Cu-Abscheidung ein elektrischer Schichtwiderstand von $14 \text{ }\Omega \cdot \text{m}^2$. Aufgrund der Tatsache, daß die Cu-Abscheidungscharakteristik am unstrukturierten Beschichtungsmaterial gemäß Tabelle 13 von der am mikrostrukturierten Drucksol DS 2 hinsichtlich des Beginns der Cu-Abscheidung und des Erreichens einer flächigen Cu-Schicht kaum unterscheidet, kann bei den in Bild 49 dargestellten defektfreien Strukturen angenommen werden, daß

dieser Wert dem elektrischen Schichtwiderstand des auf den Mikrostrukturen abgeschiedenen Cu entspricht.

5.2.2.1.3 Zusammenfassung der Ergebnisse der Tampondruckversuche

Die zuvor beschriebenen Druckversuche am Pd-haltigen anorganisch-organischen Beschichtungsmaterial auf der Basis von DIAMO/MGE und DETA/MGE zeigen, daß eine Mikrostrukturierung dieses Systems im Tampondruck mit Strukturbreiten und -abständen bis herab zu 100 µm und nachfolgender stromloser Cu-Abscheidung auf dem photochemisch vernetzten und thermisch verdichteten Beschichtungsmaterial gelingt. Bei den vorliegenden Versuchen konnte unter Verwendung des strukturierten Soles DS 2 im Verkuperungsbad bis zu 110 min lang Cu auf den Leiterbahnstrukturen abgeschieden werden, ohne daß es zu einer Ablösung des Cu vom Beschichtungsmaterials kommt. Dies entspricht bei einer flächigen Cu-Abscheidung einem elektrischen Schichtwiderstand R_{Schicht} von $14 \cdot 10^{-3} \Omega$.

In den vorliegenden Druckversuchen wurde der prinzipielle Nachweis der Machbarkeit einer Strukturierung Pd-haltiger Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien im Tampondruck mit nachfolgender stromloser Cu-Abscheidung auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial erbracht. Für eine weitere Optimierung des gesamten Druckvorganges hinsichtlich eines vollständig fehlerfreien Druckbildes sind zusätzliche, umfangreiche Untersuchungen erforderlich, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht möglich waren. Aufgrund der bisherigen Ergebnisse der Untersuchungen besteht jedoch die begründete Aussicht der Realisierung eines fehlerfreien Druckergebnisses mit einer nachfolgenden selektiven stromlosen Cu-Abscheidung auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial unter Verwendung des neuentwickelten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssols nach einer Endoptimierung.

5.2.2.2 Ergebnisse der UV-Strukturierungsversuche

Neben den zuvor beschriebenen Untersuchungen zur Strukturierung im Tampondruck wurde das neuentwickelte Pd-haltige DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterial hinsichtlich seiner Eignung zur Strukturierung in einem photolithographischen Prozeß mit nachfolgender Prüfung der selektiven, stromlosen Cu-Abscheidung untersucht. Bild 50 zeigt schematisch die Vorgehensweise dieser Untersuchungen.

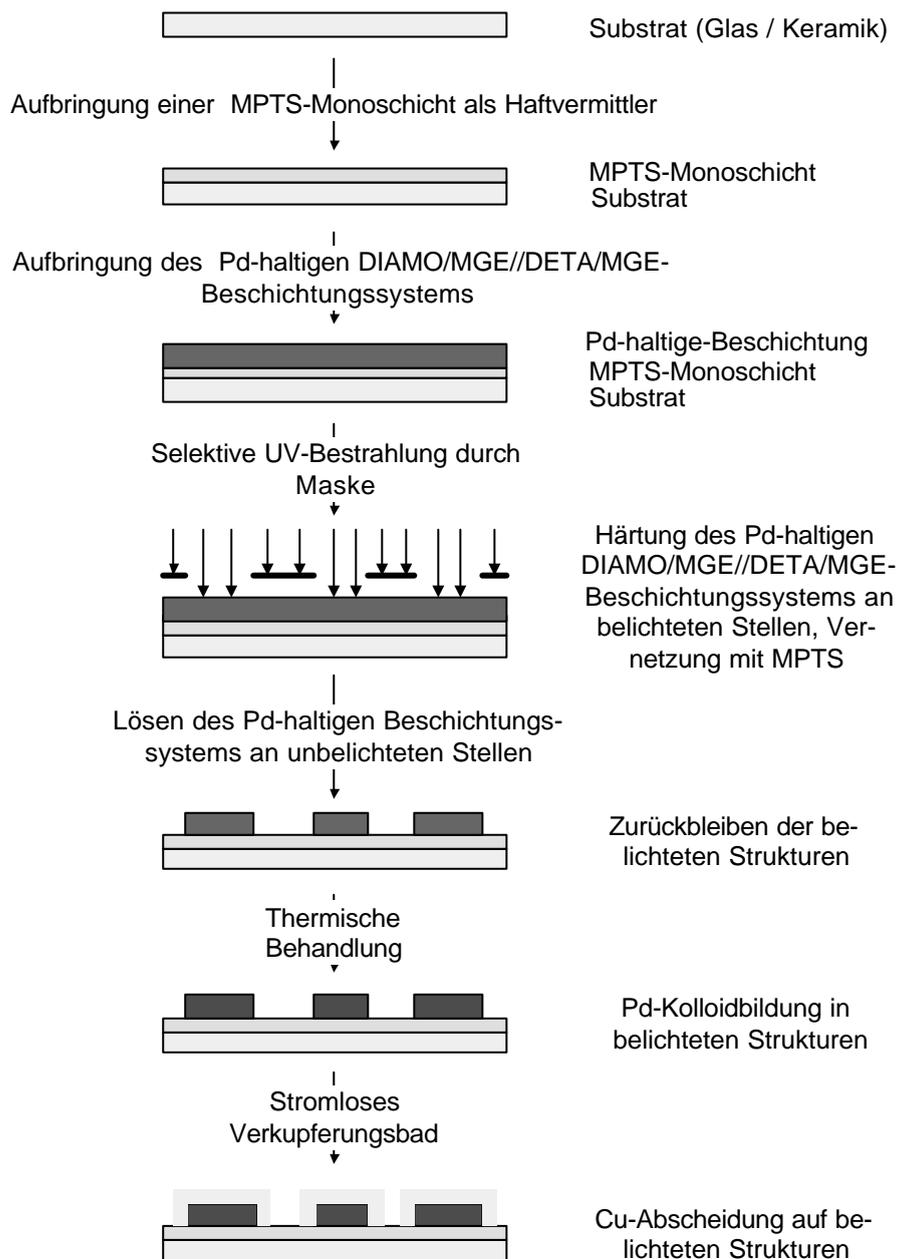


Bild 50: Schematische Darstellung des gesamten Prozesses zur Untersuchung der photolithographischen Strukturierung des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterials auf Glassubstraten.

Ausgehend von gereinigten und durch Behandlung in $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung hydrophilierten, luftgetrockneten Glassubstraten wurden diese mit einer Lösung von 3-Methacryloxypropyltrichlorsilan (MPTCIS) in einer Mischung aus Decalin/ $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$, entsprechend der Vorgehensweise in [104], behandelt, wobei es zu einer Reaktion zwischen den OH-Gruppen an der Oberfläche des Glassubstrates und den Chlorsilan-Gruppen des MPTCIS kommt. Diese Reaktion wird in Bild 51 schematisch dargestellt.

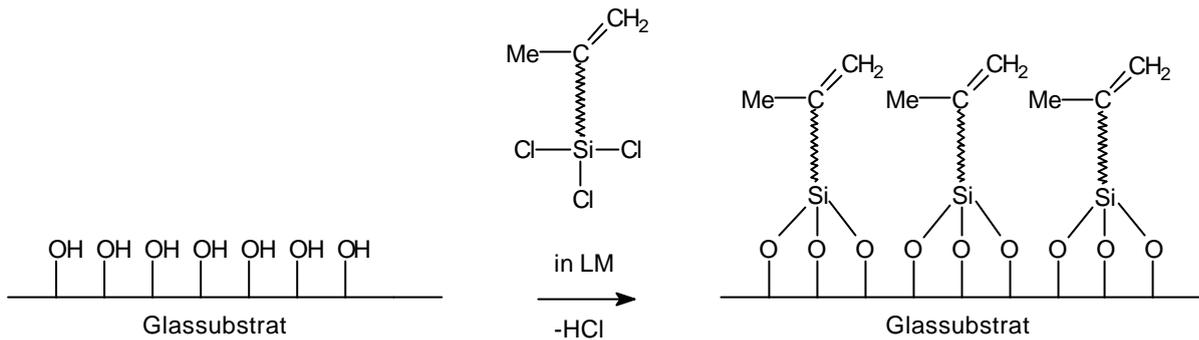


Bild 51: Schema der Silanisierung eines hydrophilierten Glassubstrates mit MPTCIS unter Ausbildung einer MPTS-Monoschicht auf dessen Oberfläche.

Es ist zu erwarten, daß sich dabei lediglich eine MPTS-Monoschicht auf dem Glassubstrat ausbildet, da nach Abreaktion aller OH-Gruppen des hydrophilierten Glassubstrates keine weiteren Reaktionen des MPTCIS im vorliegenden wasserfreien Medium mehr möglich sind, so daß die Dicke dieser MPTS-Monoschicht um 1 nm beträgt. Die Aufbringung einer solchen MPTS-Monoschicht ist einerseits notwendig, um zu verhindern, daß bei der nachfolgenden flächigen Aufbringung des Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssoles unkontrolliert Siloxan-Bindungen zwischen dem Beschichtungsmaterial und dem Substrat ausgebildet werden. In diesem Fall wäre eine nachfolgende Photostrukturierung unmöglich. Andererseits dient diese MPTS-Monoschicht aufgrund der vorhandenen Methacrylatfunktionen als haftvermittelnde Zwischenschicht zum nachfolgend durch Tauchbeschichtung aufgebrauchten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungsmaterial, indem dessen Methacrylatfunktionen mit denen der MPTS-Monoschicht gezielt photochemisch vernetzt werden können. Untersucht wurden zwei Beschichtungslösungen UV-1 und UV-2, deren Stoffmengenverhältnisse in Tabelle 28 angegeben sind. Beide Beschichtungssole unterscheiden sich dadurch, daß UV-2 im Gegensatz zu UV-1 kein unvernetzbares DETA enthält. Darüber hinaus ist in UV-1 der Pd-Gehalt erhöht, da durch das unvernetzbares DETA zusätzlich eingebrachte Pd^{2+} -Ionen im Sol unter Komplexbildung stabilisiert werden können.

Tabelle 28: Stoffmengenverhältnisse der untersuchten Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssysteme hinsichtlich ihrer Eignung zur photolithographischen Strukturierung und nachfolgenden stromlosen Cu-Abscheidung.

Beschichtungssystem	Stoffmengenverhältnis					
	DIAMO : MGE	DETA : MGE	DETA _{unvernetzt}	? IRGA-CURE 651	H ₂ O	Gew.-% Pd ^{*)}
UV-1	1 : 2	1 : 2	2	0,039	3	15,4
UV-2	1 : 2	1 : 2	/	0,039	3	9,6

^{*)} bezogen auf die verdichtete Beschichtung

Die mit den Pd-haltigen DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssystemen UV-1 bzw. UV-2 versehenen Glasobjektträger wurden anschließend zur Polymerisation der Methacrylatfunktionen und Anbindung an das mit MPTS silanisierte Glassubstrat durch eine Schlitzmaske mit Schlitzbreiten von ca. 260 µm bei einem Abstand von ca. 180 µm mit einer UV-Lampe (Typ UV-S 400, Fa. Panacoll, UV-Strahlungsleistung im Bereich von 320 bis 400 nm: 4,3 J·cm⁻²·min⁻¹) aus 20 cm Entfernung 5min lang bestrahlt. Danach erfolgte ein Spülprozeß mit EtOH, um das unvernetzte, unbestrahlte Beschichtungsmaterial zu entfernen, worauf ausschließlich die belichteten Strukturen zurückbleiben. Nach einer thermischen Verdichtung der Beschichtungen (1 h 230 °C, N₂) wurde das Cu-Abscheidungsverhalten im Verkupferungsbad untersucht.

Das Verhalten der beiden betrachteten Beschichtungssole mit (UV-1) bzw. ohne (UV-2) Zusatz an unvernetzbaarem DETA nach Aufbringung des jeweiligen Beschichtungsmaterials auf silanisierte Glassubstrate sowie nach UV-Bestrahlung zeigt Tabelle 29.

Tabelle 29: Ergebnisse der weiteren Behandlungsschritte der beiden auf MPTS-silanisierte Glassubstrate aufgetragenen Beschichtungssole UV-1 sowie UV-2 gemäß Tabelle 28 nach einer selektiven UV-Bestrahlung (21,5 J·cm⁻², mit UV-S 400-Lampe, Fa. Panacoll) durch eine Schlitzmaske.

Verfahrensschritt	Pd-haltiges Beschichtungsol	
	UV-1 (DIAMO/MGE//DETA/MGE, DETA _{unvernetzbar})	UV-2 (DIAMO/MGE//DETA/MGE)
Entwicklung (Spülen mit EtOH)	erkennbare Strukturen entsprechend der Maske	erkennbare Strukturen entsprechend Maske
Therm. Behandlung (1 h 230 °C, N ₂)	Strukturen gelblich gefärbt, rauh	Strukturen braungefärbt; glatt
Verkupferung (Cuposit 328, 30 °C)	30 min: spurenweise Cu-Abscheidung, auch auf dem Substrat	1 min: selektive flächige, helle Cu-Abscheidung; beginnende Ablösung des abgeschiedenen Cu

In beiden Fällen sind nach dem Spülen mit EtOH transparente, farblose Strukturen des organisch vernetzten Beschichtungsmaterials, entsprechend der verwendeten Maske, auf den silanisierten Glassubstraten erkennbar. Nach der einstündigen thermischen Behandlung bei 230 °C unter N_2 kommt es bei Verwendung des Sols UV-1 mit Zusatz an unvernetzbaarem DETA zu schwach gelblich gefärbten, rauhen Beschichtungen. Im Verkupferungsbad zeigt sich in einem Zeitraum von 30 min lediglich eine spurenweise Cu-Abscheidung, welche unselektiv z.T. auch auf dem Substrat erfolgt. Demgegenüber kommt es bei Verwendung des Sols UV-2, welches kein unvernetzbares DETA enthält, nach der gleichen thermischen Behandlung wie zuvor bei UV-1 zu einer Braunfärbung des strukturierten Beschichtungsmaterials infolge Pd-Kolloidbildung, wie aus Bild 52 (a) ersichtlich ist.

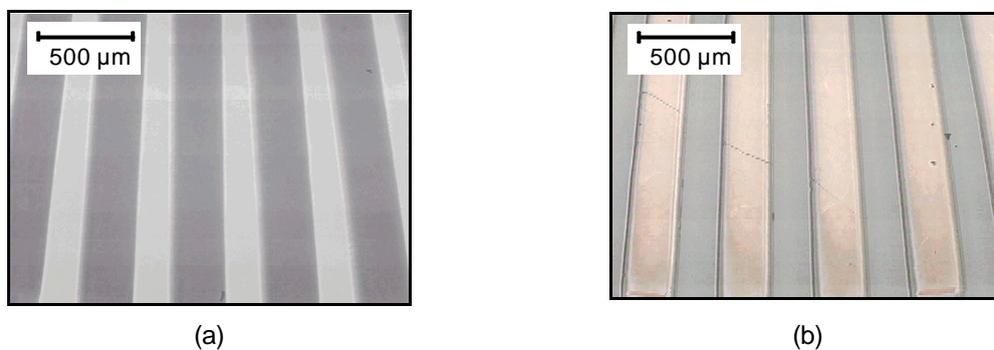


Bild 52: Photolithographische Strukturierungen auf MPTS-silanisierten Glassubstraten mit dem Pd-haltigen Beschichtungssol UV-2 (Tabelle 28) nach (a) thermischer Behandlung bei 230 °C und (b) zusätzlich 1 min Verkupferung in Cuposit 328 (30 °C).

Während 1 min Aufenthalt im Verkupferungsbad kommt es unter Verwendung des Systems UV-2 zu einer flächigen Cu-Abscheidung, wobei sich das abgeschiedene Cu nach dieser Zeit bereits an einigen Stellen beginnt, vom Beschichtungsmaterial abzulösen. Bild 52 (b) zeigt die photolithographisch erzeugten Strukturierungen mit Sol UV-2 nach der thermischen Behandlung sowie einer einminütigen Verkupferung in Cuposit 328 bei 30 °C.

Die Ursache dafür, daß bei Sol UV-1 mit Zusatz von unvernetzbaarem DETA zwar eine photolithographische Strukturierung des Beschichtungsmaterials möglich ist, im Verkupferungsbad jedoch nur eine spurenweise Cu-Abscheidung stattfindet, kann darauf zurückgeführt werden, daß nach UV-Bestrahlung während des Spülens mit EtOH ein Teil des Pd^{2+} aus der Beschichtung gemeinsam mit dem unvernetzbaaren DETA als $Pd^{2+}/DETA$ -Komplex ausgewaschen wird. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, daß nach thermischer Behandlung an diesem System lediglich eine schwach gelbe Färbung des struktu-

rierten Beschichtungsmaterials zu beobachten ist, während es bei Verwendung des entsprechenden Sols ohne Zusatz von unvernetzbarem DETA (UV-2) nach UV-Bestrahlung, waschen mit EtOH und thermischer Behandlung zu einer Braunfärbung des Beschichtungsmaterials aufgrund einer Pd-Kolloidbildung kommt. Der Pd-Gehalt dieser Beschichtung ist ausreichend für eine stromlose Cu-Abscheidung, wobei sich das abgeschiedene Cu jedoch aufgrund der glatten Oberfläche des Beschichtungsmaterials nach 1 min Aufenthalt im Verkupferungsbad ablöst.

Es zeigt sich somit, daß das Pd-haltige Beschichtungssystem auf der Basis von DIAMO/MGE//DETA/MGE mit unvernetzbarem DETA zur Rauheitserhöhung nicht zur photolithographischen Strukturierung auf dem zuvor beschriebenen Weg geeignet ist, da nach der UV-Bestrahlung während des Spülschrittes mit EtOH zur Entwicklung der Strukturen eine Auswaschung eines großen Teils des Pd²⁺ in Form von Pd²⁺/DETA-Komplexen aus dem Beschichtungsmaterial angenommen werden muß. Aufgrund des resultierenden niedrigen Pd-Gehaltes erfolgt dann nach einer thermischen Behandlung dieses Beschichtungsmaterials im Verkupferungsbad lediglich eine spurenweise Cu-Abscheidung. Demgegenüber ist bei dem gleichen Beschichtungsmaterial, jedoch unter Verzicht des unvernetzbaren DETA, und entsprechender Vorgehensweise eine flächige Cu-Abscheidung im Zeitraum von 1 min auf den strukturierten Beschichtungen möglich. In zukünftigen Entwicklungsschritten müssen Alternativmechanismen zur Erhöhung der Rauheit des Beschichtungsmaterials ohne Verwendung von unvernetzbarem DETA oder anderer Amine untersucht werden, um die Haftfestigkeit des abgeschiedenen Cu zu erhöhen und dadurch die Verkupferungsdauern zu verlängern, so daß die gewünschten elektrischen Schichtwiderstände erzielt werden. Im Hinblick auf eine solche Weiterentwicklung erscheint das vorliegende Pd-haltige DIAMO/MGE//DETA/MGE-Beschichtungssystem als Ausgangsmaterial besonders geeignet, da dessen photolithographische Strukturierbarkeit und katalytischen Eigenschaften zuvor bereits nachgewiesen wurden.

6 Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit lag in der Entwicklung und Charakterisierung eines Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungsmaterials für oxidische Glas- und Keramiksubstrate, auf dem eine katalytische Abscheidung von Cu in einem handelsüblichen stromlosen (chemischen) Verkupferungsbad möglich ist. Darüber hinaus sollte das Beschichtungsmaterial hinsichtlich einer Mikrostrukturierung von Leiterbahnzügen im Tampondruck untersucht werden, um auf diese Weise im Verkupferungsbad einen vollständig additiven Aufbau von Leiterbahnen aus Cu auf dem strukturierten Beschichtungsmaterial mit Strukturbreiten und -abständen bis herab zu jeweils 100 µm zu erzielen. Der Vorteil dieses Verfahrens zur Strukturierung von Leiterbahnen gegenüber herkömmlichen, industriell angewandten subtraktiven bzw. semiadditiven Verfahren liegt darin, daß es bei einer solchen Vorgehensweise nur dort zu einer Cu-Abscheidung kommt, wo es zum Aufbau der Leiterbahnen benötigt wird. Demgegenüber sind bei subtraktiven und semiadditiven Verfahren abtragende Ätzschritte erforderlich, welche einerseits eine seitliche Unterätzung der Leiterbahnen bewirken und somit die Feinstrukturierbarkeit limitieren und andererseits zu großen Mengen unerwünschter, umweltgefährdender Cu-haltiger Abwässer führen.

Um die zuvor beschriebenen Ziele zu erreichen, muß das Beschichtungssystem eine ganze Reihe besonderer Anforderungen erfüllen; Zunächst muß im Solzustand neben einer möglichst langen Verarbeitungs-/Lagerzeit (? 8 h, entsprechend einem Arbeitstag) auch die Mikrostrukturierbarkeit im Tampondruck gewährleistet sein. Nach der Härtung/Verdichtung der Beschichtung ist eine gute Haftung auf dem jeweiligen Substratmaterial notwendig. Darüber hinaus muß das Beschichtungsmaterial im alkalischen Verkupferungsbad (pH ? 12, T = 35 °C) stabil sein, gleichzeitig ist eine Belegung der Oberfläche der Beschichtung mit katalytisch wirksamen Pd-Kolloiden erforderlich, um eine stromlose Cu-Abscheidung zu initiieren. Für Anwendungen in der Mikroelektronik wird dabei ein elektrischer Schichtwiderstand der abgeschiedenen Cu-Schichten um 10 m? angestrebt.

Das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Pd-haltige Sol-Gel-Beschichtungssystem auf der Basis von methacrylatmodifiziertem DIAMO und methacrylatmodifiziertem DETA mit einem Zusatz von unvernetzbarem DETA im Sol und einem Gehalt von 14,5 Gew.-% Pd im verdichteten Beschichtungsmaterial wird den oben genannten Anforderungen in allen Punkten gerecht. So bleibt die Viskosität des Beschichtungssoles innerhalb von 7 d nahezu unverändert, außerdem wird in diesem Zeitraum keine Reduktion der im Sol vorhandenen Edelmetallionen des gelösten Pd(OAc)₂ zu metallischem Pd beobachtet. Nach Aufbringung des Beschichtungsmaterials auf das jeweilige Glas- bzw. Keramiksubstrat erfolgt durch UV-Bestrahlung (5,2 J·cm⁻²) eine vollständige organische Ver-

netzung der Methacrylatgruppen. Die darauffolgende einstündige thermische Behandlung bei 230 °C führt zur Verdichtung des anorganischen Teils der Matrix in Form einer vollständigen T³-Vernetzung der vorhandenen Si-Atome über Siloxan-Bindungen in der Beschichtung. Da gleichzeitig eine Ausbildung von Siloxan- bzw. Si-O-Al-Bindungen zum Glas- bzw. Al₂O₃-Keramikssubstrat erwartet werden kann, resultiert eine gute Haftung des verdichteten Beschichtungsmaterials auf Glas- und Al₂O₃-Keramiks substraten, was durch die guten Gitterschnitt-Kennwerte von Gt 1B (Al₂O₃-Substrat) bzw. Gt 2B bis Gt 3B (Natron-Kalk-Glas-Substrat) nach DIN 53151 dokumentiert wird. Während der thermischen Behandlung erfolgt außerdem die Bildung von kolloidalem Pd aus dem eingesetzten Pd(OAc)₂ mit Primärteilchendurchmessern von 7 ? 2 nm. Darüber hinaus wird dabei das unvernetzbar e DETA aus dem Beschichtungsmaterial entfernt, worauf eine rauhe, poröse Oberfläche zurückbleibt, deren arithmetischer Mittenrauhwert R_a mit dem Gehalt an unvernetzbar em DETA im Sol zunimmt. Die Rauheit des Beschichtungsmaterials ist vor dem Hintergrund einer nachfolgenden stromlosen Cu-Abscheidung von großer Bedeutung, um eine Ablösung des abgeschiedenen Cu im Verkupferungsbad zu vermeiden. Dabei hat sich ein arithmetischer Mittenrauhwert R_a von 0,14 µm bei einem mittleren Porendurchmesser von ca. 2 µm als optimal erwiesen. Im Verkupferungsbad Cuposit 328 bei einer Temperatur von 35 °C kommt es auf diesem Beschichtungsmaterial auf Glas- und Keramiksubstraten im Zeitraum von 165 min zu einer flächigen Cu-Abscheidung mit einem elektrischen Schichtwiderstand von 9 ? 1 m? .

Tampondruckversuche zeigen, daß, mit Ausnahme von geringfügigen haarlinienartigen Fehlern bei den vorliegenden Untersuchungen, eine Strukturierung des Beschichtungsmaterials mit diesem Verfahren möglich ist und nach UV-Bestrahlung und thermischer Verdichtung eine selektive stromlose Cu-Abscheidung gelingt. Dabei konnten Leiterbahnstrukturen mit Strukturbreiten und -abständen bis herab zu 100 µm mit einem elektrischen Schichtwiderstand von 14 ? 1 m? realisiert werden.

Darüber hinaus zeigen weitere, erste Untersuchungen, daß eine photolithographische Strukturierung des neuentwickelten Pd-haltigen Beschichtungsmaterials bei einem Verzicht auf die unvernetzbar e DETA-Komponente auf Glassubstraten ebenfalls möglich ist, wenn diese zuvor mit einer MPTS-Monoschicht versehen wurden. Da bei einem Verzicht auf das unvernetzbar e DETA im Beschichtungssol nach thermischer Behandlung glatte Beschichtungen (R_a < 0,02 µm) resultieren, beginnt nach einer zunächst flächigen Cu-Abscheidung bereits nach insgesamt 1 min Aufenthalt im Verkupferungsbad die Ablösung des abgeschiedenen Cu.

Es wurde somit ein Pd-haltiges Sol-Gel-Beschichtungsmaterial entwickelt, welches sowohl zur unstrukturierten (flächigen) als auch zur strukturierten Aufbringung (Tampondruck) auf Glas- und Keramiksubstrate geeignet ist und nach UV-Bestrahlung und thermi-

scher Verdichtung eine selektive stromlose Cu-Abscheidung auf dessen Oberfläche ermöglicht. Aufbauend auf den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zur umweltfreundlichen Herstellung von Leiterbahnen sowie für EM-Abschirmungszwecke insbesondere auf oxidischen, dielektrischen Substratmaterialien. Darüber hinaus wurde ein Ansatzpunkt zur Weiterentwicklung des geringfügig modifizierten Beschichtungsmaterials hinsichtlich einer Strukturierung in einem photolithographischen Verfahren gegeben, wobei eine weitere Miniaturisierung der Strukturen zu erwarten ist.

7 Anhang

7.1 HREM/HTEM-Aufnahmen von Beschichtungssystemen aus Untersuchungen während der Screening-Phase

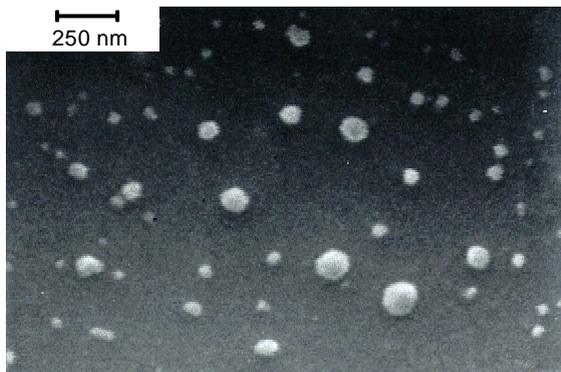


Bild 53: REM-Aufnahme der Oberfläche einer GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtung auf Glas nach Adsorption von stabilisierten Pd/Sn-Kolloiden entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese.

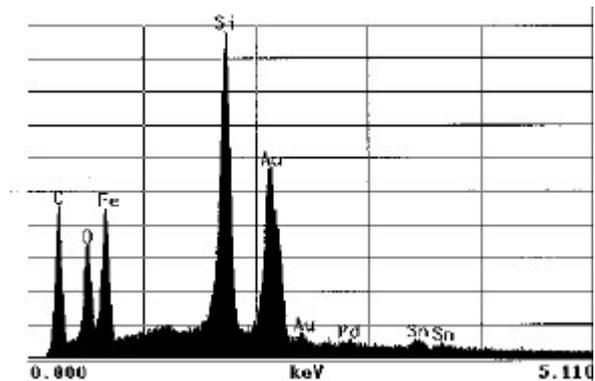


Bild 54: Energiedispersives Röntgenspektrum der Oberfläche einer GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtung auf Glas nach Adsorption von stabilisierten Pd/Sn-Kolloiden entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese (s. auch Bild 53).

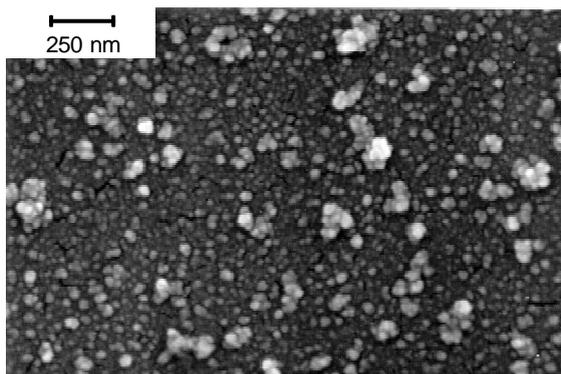


Bild 55: REM-Aufnahme der Oberfläche einer GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtung auf Glas nach Adsorption von Pd²⁺-Ionen aus salzsaurer PdCl₂-Lsg. und Reduktion mit NaBH₄-Lsg. entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese.

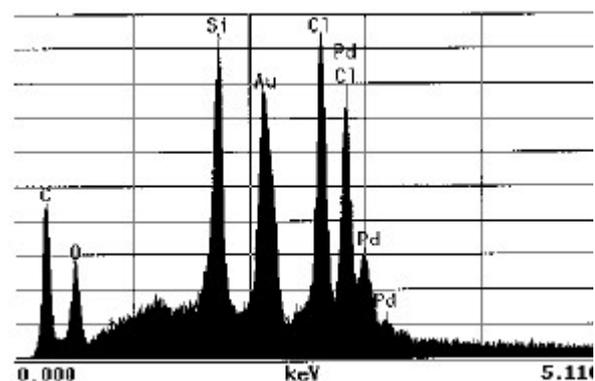


Bild 56: Energiedispersives Röntgenspektrum der Oberfläche einer GPTS/TEOS/BisGLY/TRIAMO-Beschichtung auf Glas nach Adsorption von Pd²⁺-Ionen aus salzsaurer PdCl₂-Lsg. und Reduktion mit NaBH₄-Lsg. entsprechend der in 4.1.3.2 beschriebenen Synthese (s. auch Bild 53).

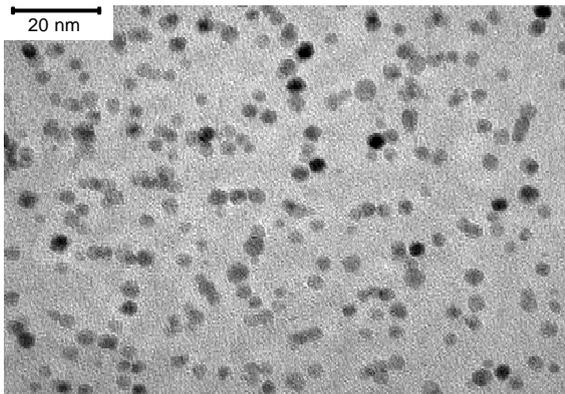


Bild 57: HRTEM-Aufnahme des Pd-haltigen SiO_2 -Beschichtungsmaterials nach einstündiger thermischer Verdichtung bei 500 °C unter N_2 auf Glas entsprechend der in 4.1.3.4 beschriebenen Synthese.

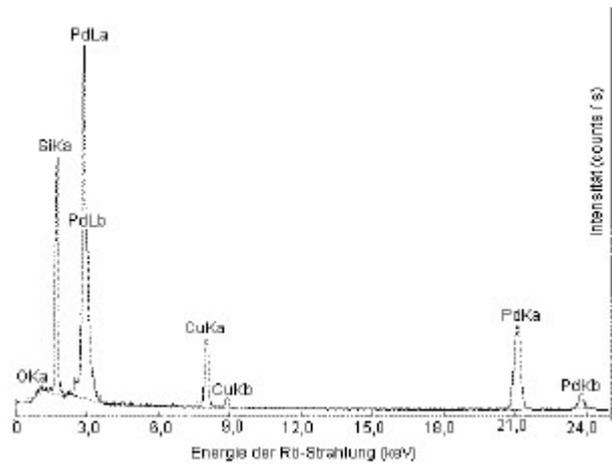


Bild 58: Energiedispersives Röntgenspektrum des Pd-haltigen SiO_2 -Beschichtungsmaterials entsprechend der in 4.1.3.4 beschriebenen Synthese bei Fokussierung auf ein Pd-Kolloid (s. auch Bild 57).

7.2 UV/VIS-Spektren von Systemen aus Untersuchungen während der Screening-Phase

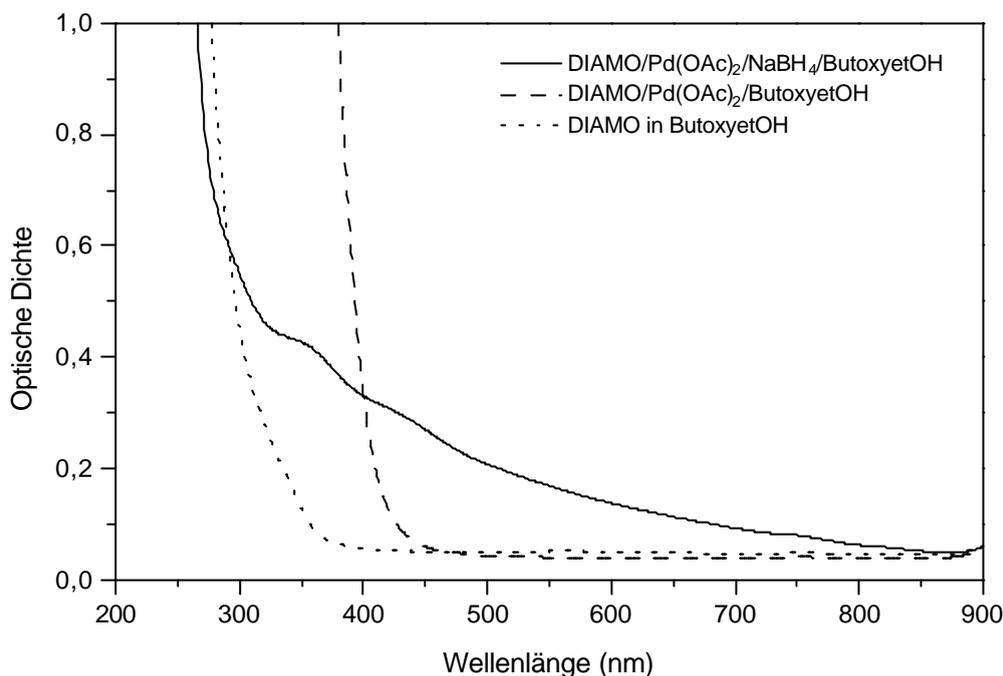


Bild 59: UV/VIS-Spektren des Systems DIAMO/Pd(OAc)₂/ButoxyetOH vor und nach der Zugabe einer wässrigen NaBH₄-Lösung sowie einer Lösung aus DIAMO in ButoxyetOH (Stoffmengenverhältnisse entsprechend der in 4.1.3.3 beschriebenen Synthese; gemessen in Kieselglasküvetten mit d = 2 mm, Referenz: Luft).

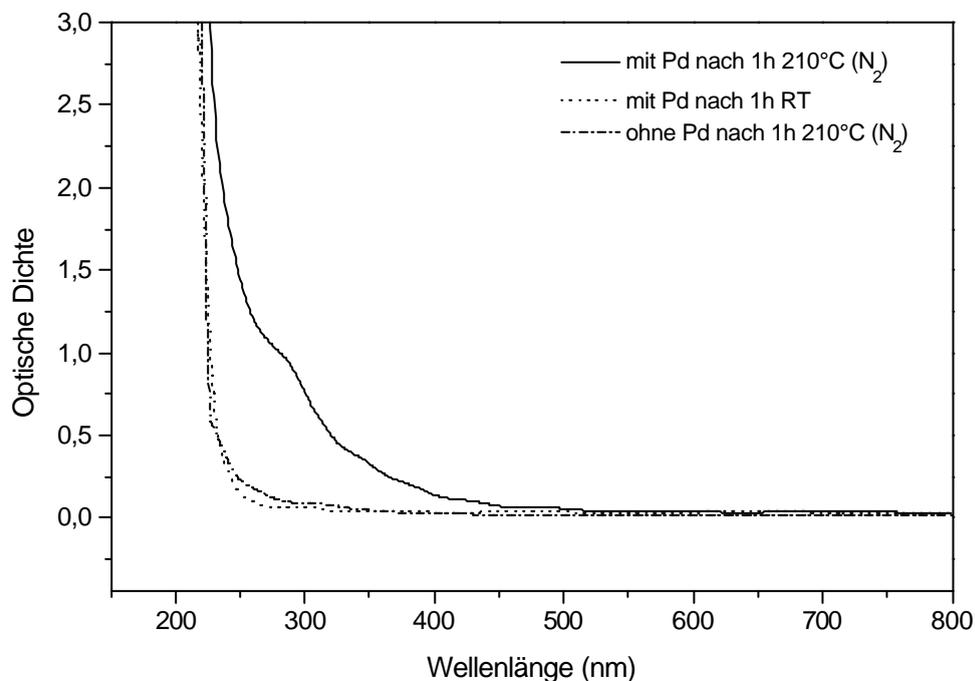


Bild 60: UV/VIS-Spektren von Pd-haltigen DIAMO/MPTS-Beschichtungen nach einstündiger Trocknung bei RT bzw. thermischer Behandlung bei 210 °C (N₂) sowie der Pd-freien Beschichtung nach 1h bei 210 °C (Beschichtungen auf Kieselglas, Synthese nach 4.1.3.5, jedoch ohne Photostarter, Ref.: Luft).

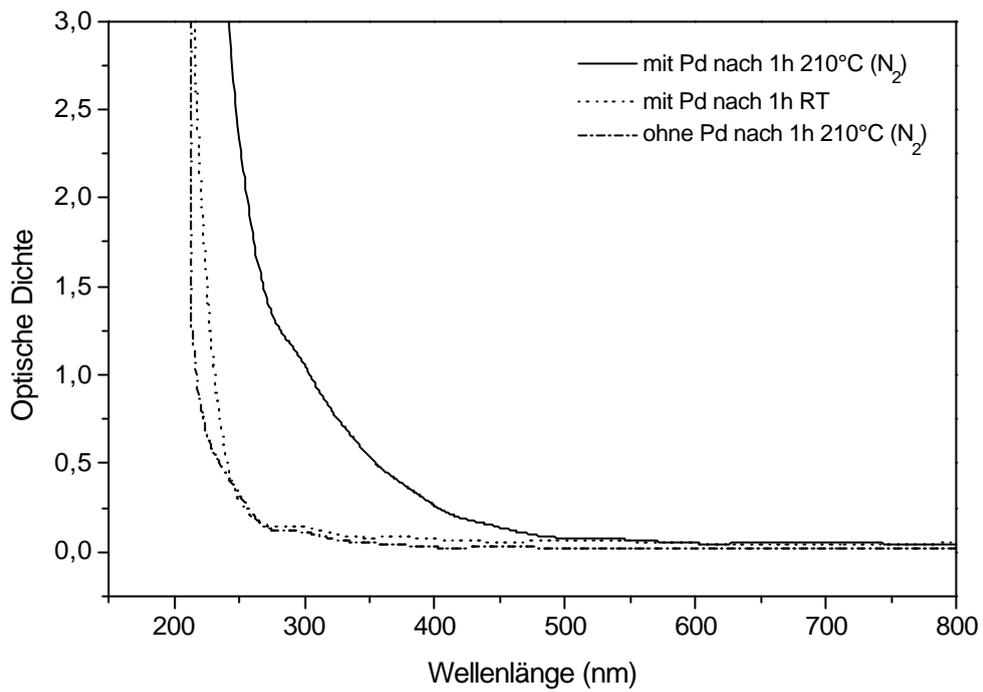


Bild 61: UV/VIS-Spektren von Pd-haltigen DIAMO/MGE-Beschichtungen nach einstündiger Trocknung bei RT bzw. thermischer Behandlung bei 210 °C (N₂) sowie der Pd-freien Beschichtung nach 1h bei 210 °C (Beschichtungen auf Kieselglas, Synthese nach Abschnitt 4.1.3.6, jedoch ohne Photostarter, Ref.: Luft).

7.3 Gaschromatogramme

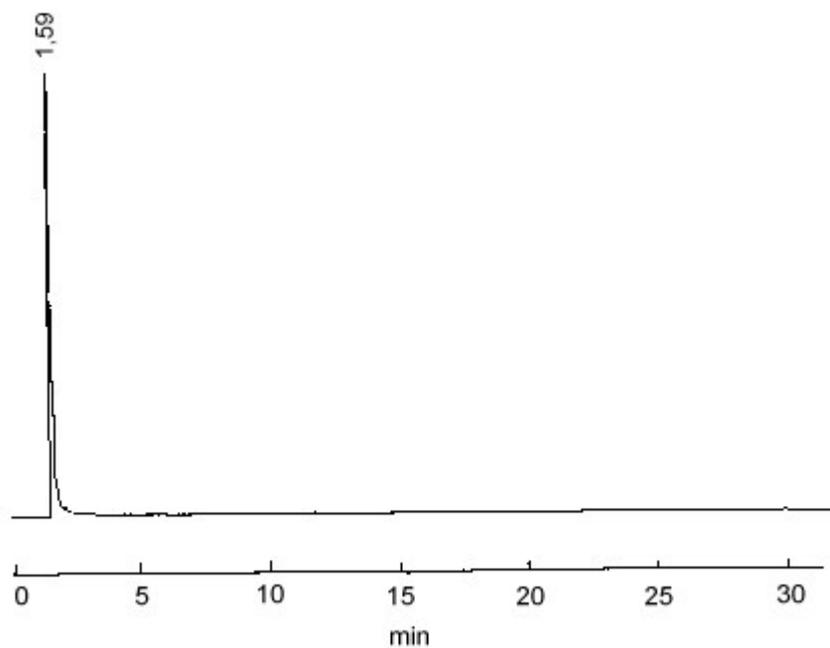


Bild 62: Gaschromatogramm von reinem EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

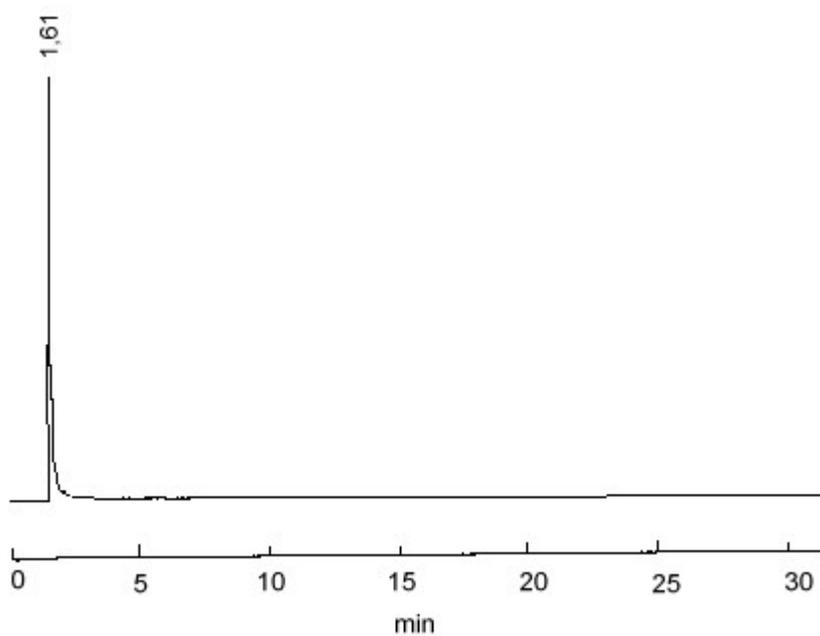


Bild 63: Gaschromatogramm einer 1%igen Lösung von DIAMO in EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

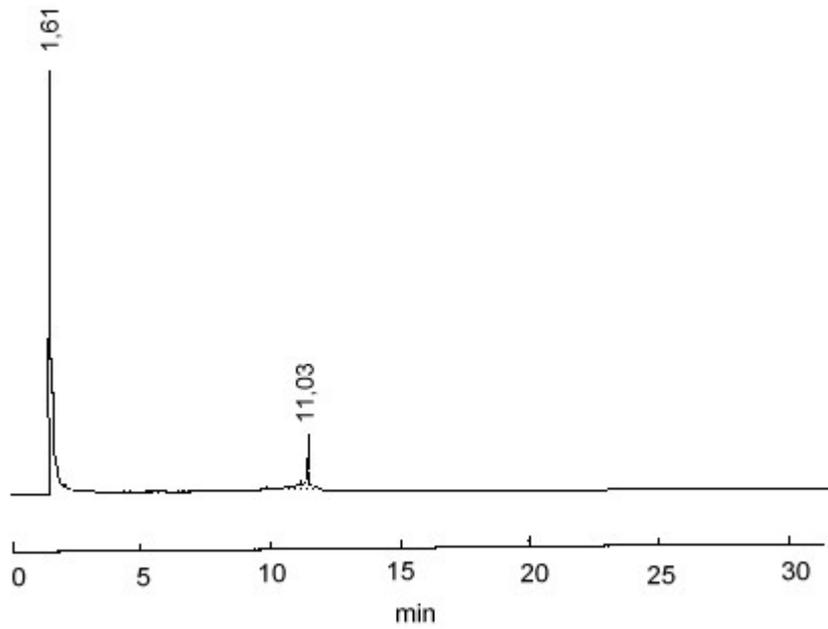


Bild 64: Gaschromatogramm einer 1%igen Lösung von DETA in EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

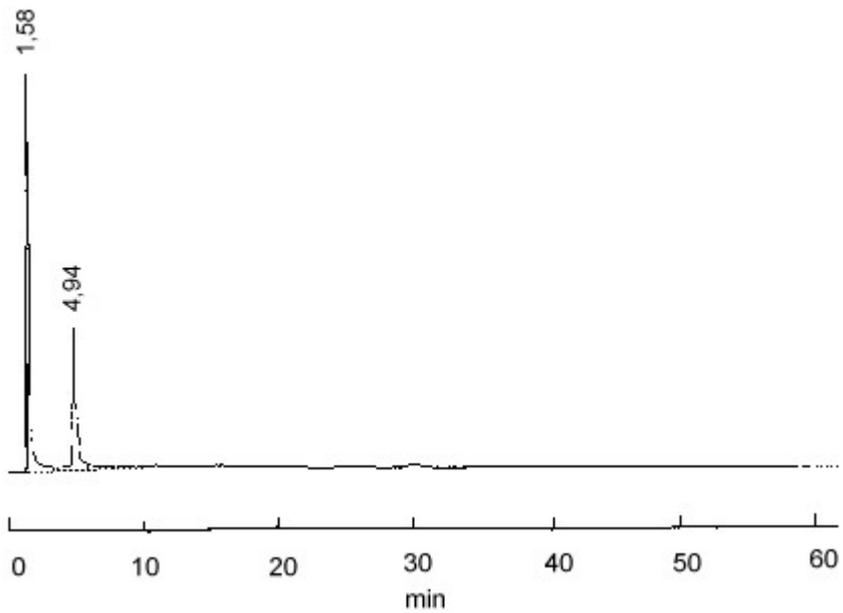


Bild 65: Gaschromatogramm einer 1%igen Lösung von MGE in EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

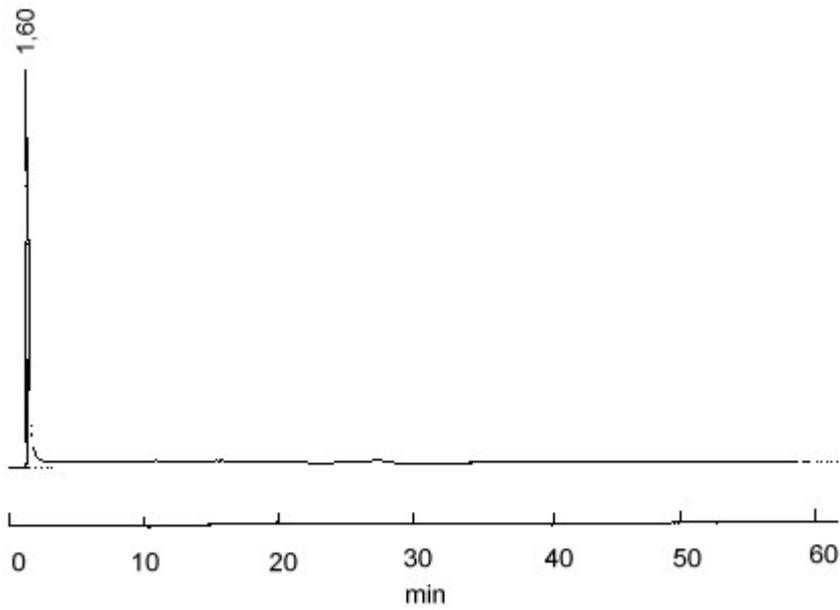


Bild 66: Gaschromatogramm einer 1%igen Reaktionsmischung von DIAMO und MGE (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) nach 24-stündigem Rühren bei RT in EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

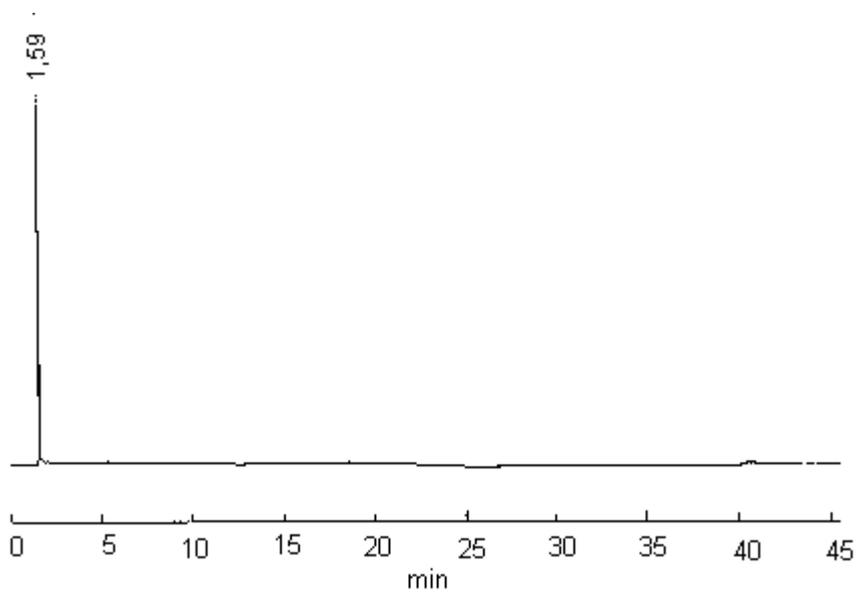


Bild 67: Gaschromatogramm einer 1%igen Reaktionsmischung von DETA und MGE (Stoffmengenverhältnis 1 : 2) nach 24-stündigem Rühren bei RT in EtOH (GC/MS 2000, Fa. Shimadzu, mittelpolare Säule Rt_x50, Trägergas N₂, FID).

8 Literatur

- [1] H. Schmidt, Thin Films, the Chemical Processing upto Gelation; in: Chemistry, spectroscopy and applications of sol-gel glasses, ed. by R. Reisfeld u. a., Berlin, Springer, 1992
- [2] C.J. Brinker, W.G. Scherer, Sol-Gel Science, Academic Press Inc., London, 1990
- [3] W. Noll, Chemie und Technologie der Silicone, 2. Aufl., Verl. Chemie Weinheim, 1968
- [4] M. G. Voronkov, V. P. Mileshekevich, Y. A. Yuzhelevskii, The Siloxane Bond, Plenum Publ. Co., New York, London 1978
- [5] B.E. Yoldas, J. Mater. Science 12 (1977) 1203-1208
- [6] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1985
- [7] D. Levy, J. Non-Cryst. Sol. 147&148 (1992) 508-517
- [8] L. Hou, J. Mat. Sci. 31 (13), (1996) 3427-3434
- [9] L. Hou, H. Schmidt, Mat. Lett. 27 (1996) 215-218
- [10] H. Schmidt, VDI Berichte 1198 (1995) 59-76
- [11] H. Schmidt, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 68 C1 (1995) 21-32
- [12] H. Schmidt, M. Mennig, Th. Burkhart, Cl. Fink-Straube, G. Jonschker, M. Schmitt, A.. Bauer, Offenlegungsschrift DE 43 38 360 A1, Anmeldetag: 10.11.93
- [13] S.P. Mukherjee, W.H. Lowdermilk, J. Non-Cryst. Sol. 48 (1982) 177-184
- [14] H. Dislich, E. Hussmann, Thin Solid Films 77 (1981) 129-139
- [15] H. Krug, B. Zeitz, P. Oliveira, H. Schmidt, Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies; Ed.: P. Vincenzini - Faenza: Techna (1995) 501-508
- [16] H. Schmidt, H. Krug, R. Kasemann, N. Merl, V. Gerhard, F. Tiefensee, S. Brück, Optical materials produced by sol-gel reactions in: Homage to Galileo: Collection of invited papers; International Conference, Padova, 9.-14. Juni 1992; Ed.: P. Mazzoldi, S. 303-313
- [17] H. Schmidt, H. Krug, Verbindungstechnik in der Elektronik 3 (1992) 106-111
- [18] M. Mennig, U. Becker, M. Schmitt, H. Schmidt, Advanced Materials in Optics, Electro-Optics and Communication Technologies; Ed.: P. Vincenzini - Faenza: Techna (1995) 39-46
- [19] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, Functional coatings on glass surfaces by the sol-gel process, Boletin de la Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio 31C (7), (1992) 75-80
- [20] H. Schmidt, Sol-Gel Sci. Technol. Ceram. Trans. 55 (1995) 253-265
- [21] R. R. Thomas, J. M. Park, J. Electrochem. Soc. 136 (6), (1989) 1661-1666
- [22] R. L. Jackson, J. Electrochem. Soc. 137 (1), (1990) 95-101
- [23] B.K.W. Baylis, N.E. Hedgecock, M. Schlesinger, A. van Wijngaarden, J. Electr. Chem. Soc., 126 (10), (1979) 1671-1674
- [24] R. Sard, J. Electrochem. Soc. 117 (7), (1970) 864-870
- [25] H. Wiese, K. G. Weil, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 91 (1987) 619-626
- [26] B. J. Feldman, O. R. Melroy, J. Electrochem. Soc. 136 (3), (1989) 640-643
- [27] H. Wiese, K. G. Weil, Electrochemical Society: Proceedings ; 88-12 (1988) 53-60

-
- [28] M. Wanner and K. G. Weil in C. Morterra, A. Zecchina and G. Costa (Editors), *Structure and Reactivity of Surfaces*, Elsevier Science Publ. 1989, 911-917
- [29] W.J. Dressick et al., *J. Electrochem. Soc.* 141 (1), (1994) 210-220
- [30] Chr. Petrow, Al. Lirkow, D. Wabner, *Metalloberfläche* 34 (11), (1980) 475-477
- [31] N.V. Mandich, G.A. Krulik, *Plating and Surface Finishing* 79 (12), (1992) 56-61
- [32] D. W. Himler, J.A. Alzapiedi, *SPE Journal* 29 (1973) 57-60
- [33] Chr.B. Petrow et al., *Metalloberfläche* 45 (8), (1991) 363-368
- [34] Chr.B. Petrow, M. Entschewa, Al. Lirkow, *Metalloberfläche* 30 (7), (1976) 309-314
- [35] J. Horkans, J. Kim, C. McGrath, *J. Electrochem. Soc.* 134 (2), (1987) 300-304
- [36] I.-J. Yang, *J. Electrochem. Soc.* 138 (7), (1991) 2086-2090
- [37] SHIPLEY GmbH, Esslingen, persönliche Mitteilung
- [38] M. G. Marinov, M. A. Entschewa, E. D. Dobрева, *Metalloberfläche* 43 (1), (1989) 21-23
- [39] L.J. van der Pauw, A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape, *Philips Research Reports* 13 (1958) 1-9
- [40] M. Shur, *GaAs Devices and Circuits*, Plenum Press, New York
- [41] H. Schaumburg (Hrsg.), *Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*, Teubner, Stuttgart 1990
- [42] Persönliche Mitteilung des Auftraggebers aus der Industrie
- [43] H. Grob, *Plastics Engineering* 43 (6) (1987) 39-41
- [44] J. Kroschwitz, *Encyclopedia of polymer science and engineering*, New York: Wiley, Vol. 4 (1985) 599-606
- [45] P. Kiddell, *British Plastics & Rubber*, Jan (1996) 21-27
- [46] W. Krause, *Kunststoffberater* 3 (1992) 37-41
- [47] H. Teschner, *Offsetdrucktechnik*, Fellbach: Fachschriften-Verlag GmbH, 9. Auflage 1995
- [48] Th. Burkhart, Dissertation (INM), Saarbrücken, September 1993
- [49] R. Kasemann, Th. Burkhart, H. Schmidt, *Sol-Gel Science and Technology*, *Ceram. Trans.* 55 (1995) 307-314
- [50] J. F. McCormack, M. A. DeLuca, *Offenlegungsschrift DE 3421989 A1*, Anmeldetag: 8.6.84
- [51] M. A. DeLuca, J. F. McCormack, P. J. Oleske, *Offenlegungsschrift DE 3543615 A1*, Anmeldetag: 6.12.1985
- [52] M. A. DeLuca, J. F. McCormack, *US Patent 4,574,094*, Anmeldetag: 21.5.84
- [53] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.* 142 (2), (1995) 428-432
- [54] T. Ertunc, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken 1994
- [55] M. Mennig, T. Burkhart, *Feasibility-Studie zur Entwicklung von Pd-haltigen Sol-Gel-Beschichtungen auf Glas, Keramik und Epoxidharz zur stromlosen Abscheidung von Kupfer*, Institut für Neue Materialien, Saarbrücken, 1993
- [56] G. Wolf, K. Sirinyan, W. Henning, R. Merten, U. v. Gizycki, B. Benda, *Offenlegungsschrift DE 40 36 591 A1*; Anmeldetag : 16.11.90
- [57] G. Reichert, F. Kobelka, G.-D. Wolf, U. von Gizycki, *Offenlegungsschrift DE 4111817 A1*, Anmeldetag: 11.4.91
- [58] G. Reichert, *Offenlegungsschrift DE 4202705 A1*, Anmeldetag: 31.1.92

-
- [59] T. Burkhart, M. Mennig, H. Schmidt, A. Licciulli, MRS Spring Meeting, San Francisco (1994) 779-784
- [60] M. Toyonaga, Proceedings of the 2nd International Symp. on Technology Applications in Electronics 2 (1993) 46-58
- [61] N. Kanani, B. Bressel, Congress of the International Union for Electrodeposition and Surface Finishing, Sao Paulo, 3 (1992) 1260-1275
- [62] S. P. Murarka, St. W. Hymes, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences 20 (2), (1995) 87-124
- [63] H.-J. Timpe u. H. Baumann: Photopolymere-Prinzipien und Anwendungen, 1. Aufl. Leipzig: Dt. Verl. für Grundstoffind. 1988
- [64] H. Steppan, G. Buhr, H.-J. Vollman, Angew. Chem. 94 (1982) 471-485
- [65] G. Herrmann: Handbuch der Leiterplattentechnik - Laminate Manufacturing Assembly Test, 2. Auflage, E.G. Leuze Verlag, Saulgau 1982
- [66] P. Walker, J. appl. fotogr. Eng.4 (1) (1978) 33-37
- [67] H. Akahoshi, K. Murakami, M. Wajima, S. Kawakubo, IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, CHMT-9 (2), (1986) 181-187
- [68] R.L. Jackson, J. Electrochem. Soc. 135 (1988) 3172-3173
- [69] G. S. Calabrese, J. M. Calvert, M.-S. Chen, W. J. Dressick, Ch.S. Dulcey, J. H. Georger, J. F. Bohland, Patentschrift US 5510216, Anmeldetag: 23.04.1996
- [70] S. V. Russell, Patentschrift GB 1304387, Anmeldetag: 30.07.1971
- [71] Ch. R. Brummett, R. N. Shaak, R. Dewey, Offenlegungsschrift DE 3241579 A1, Anmeldetag: 10.11.82
- [72] H. Giesecke, G. D. Wolf, J. Probst, K. Schuster, Europäische Patentschrift EP 0255012 B1, Anmeldetag : 20.07.87
- [73] H. Giesecke, G. D. Wolf, D. Meier, Galvanotechnik 84 (2), (1993) 570-575
- [74] D. Meier, Metalloberfläche 48 (4), (1994) 266-267
- [75] H. Giesecke, G. D. Wolf, H. P. Müller, U. v. Gyzicki, M. Wienkenhöver, Europ. Patentschrift 0256395 B1, Anmeldetag: 31.07.1987
- [76] H. Giesecke, G. D. Wolf, W. Zecher, Europ. Patentschrift 0322641 B1, Anmeldetag: 14.12.1988
- [77] J. Asrar, US-Patentschrift US 5424009, Anmeldetag: 24.05.1994
- [78] W.J. Dressick, Ch. S. Dulcey, J. H. Georger, J. M. Calvert, Chem. Mater. 5 (2), (1993) 148-150
- [79] Ch. S. Dulcey et al., Patentschrift US 5648201, Anmeldetag: 15.07.1997
- [80] Th. H. Baum, D. C. Miller, Chem. Mater. 3 (4), (1991) 714-720
- [81] R. B. Amin, Patentschrift DT 2333318 C3; Ausgabetag: 06.11.75
- [82] S. J. Potochnik, P. E. Pehrsson, D. S. Y. Hsu, J. M. Calvert, Langmuir 11 (6), (1995) 1841-1845
- [83] S.-Y. Chiu, H. S. Huang, R. W. Peters, S. Y. Tsai, S. Liu, C.-T. Peng, Hazardous Waste & Hazardous Materials 8 (2), (1991) 99-114
- [84] L.-Y. Chang, B. J. McCoy, Hazardous Waste & Hazardous Materials 7 (3), (1990) 293-318
- [85] M. Achternbosch, D. Brune in: Wissenschaftliche Berichte FZKA 5854, Forschungszentrum Karlsruhe, Technik und Umwelt, 1996
- [86] A.R. West, Solid state chemistry and its application, John Wiley & Sons, New York, 1984

-
- [87] I. Grobelsek, INM, persönliche Mitteilung
- [88] H.G. Zachmann, Mathematik für Chemiker, 4. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1987
- [89] E. Arpac, W. Glaubitt, K. Greiwe, Offenlegungsschrift DE 4025215 A1, Anmeldetag: 9.08.1990
- [90] M. Catalano, E. Carlino, M. A. Tagliente, A. Licciulli, L. Tapfer, *Microsc. Microanal. Microstruct.* 6 (5/6), (1995) 611-619
- [91] H. Schirra, Diplomarbeit (INM), Saarbrücken, September 1994
- [92] B. Ellis (Editor), *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*, Blackie Academic & Professional, London, New York, Tokyo, Melbourne, 1992
- [93] C. C. Riccardi, R. J. J. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32 (1986) 3445-3456
- [94] K. P. C. Vollhardt: *Organische Chemie*, 1. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- [95] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987
- [96] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3. Auflage 1985, Wiley, New York
- [97] W. M. MacNevin, O. H. Kriege, *J. Am. Chem. Soc.* 77 (5), (1955) 6149-6151
- [98] A. Bonivardi, M. Baltanas, *J. Catal.*, 125 (1990) 243259
- [99] R. W. Jones, *Fundamental Principles of Sol-Gel Technology*, The Institute of Metals, London, 1989
- [100] R.S. Davidson, J. W. Goodin, *Eur. Pol. J.* 18 (1982) 597-606
- [101] Swanson, Tatge, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539 (1), (1953) 21-22
- [102] Hr. Dr. Krajewski, INM, persönliche Mitteilung
- [103] A. Lee Smith, *The Analytical Chemistry of Silicones*, Wiley, & Sons, (1991) 403-409
- [104] U. Sohling, Dissertation, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, Institut für physikalische Chemie, 1992