

12 **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: 86870135.0

51 Int. Cl.4: C25D 5/02

22 Date de dépôt: 25.09.86

Revendications modifiées conformément à la règle 86 (2) CBE.

43 Date de publication de la demande: 30.03.88 Bulletin 88/13

84 Etats contractants désignés: BE CH DE FR GB IT LI NL SE

71 Demandeur: **Biernaux, Alain**
Université de l'Etat Faculté des Sciences
(Prof. Laude) Avenue Maistriau 23
B-7000 Mons(BE)

Demander: **Laude, Lucien Diego**
Rue des Lilas, 64
Hautmont(FR)

72 Inventeur: **Biernaux, Alain**
Université de l'Etat Faculté des Sciences
(Prof. Laude) Avenue Maistriau 23
B-7000 Mons(BE)

Inventeur: **Laude, Lucien Diego**
Rue des Lilas, 64
Hautmont(FR)

54 **Appareillage pour le dépôt électrolytique ponctuel assisté par laser de métaux sur des solides.**

57 Un appareillage qui permet le dépôt électrolytique assisté par laser de métaux en circuit fermé est présenté. Ce dispositif comprend essentiellement un conduit capillaire souple (13) dans lequel l'électrolyte (8) est injecté et au centre duquel se trouve une fibre optique (6) qui canalise le faisceau laser (1). Le conduit capillaire souple d'injection (13) peut lui-même être centré dans un second conduit d'aspiration (32) qui permet la récupération et le recyclage de l'électrolyte. La source d'électrolyte (8) et la source de rayonnement (1) étant conjuguées à l'extrémité même du capillaire (13), la fonction de dépôt, peut être réalisée en tout endroit difficile d'accès, grâce à la flexibilité de l'ensemble capillaire/fibre.

De plus, plusieurs dépôts distincts peuvent être réalisés simultanément avec la même source laser (2) grâce à un réseau multifibres (30). L'invention est entièrement automatisable.

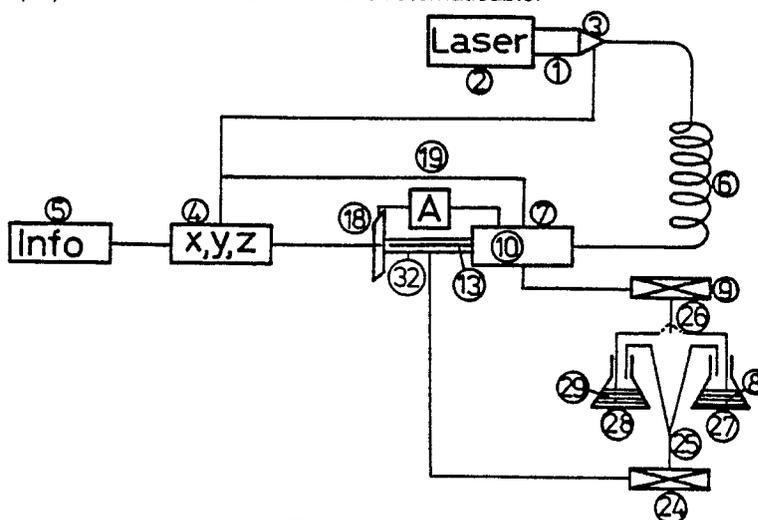


Fig. 5

Appareillage pour le dépôt électrolytique ponctuel assisté par laser de métaux sur de substrats solides

L'invention concerne un appareillage automatisable et flexible permettant le dépôt électrolytique à très haute définition de métaux. Il comprend un conduit capillaire dans lequel l'électrolyte est injecté et au centre duquel se trouve une fibre optique qui canalise le faisceau laser.

Les procédés classiques de déposition électrolytique sont limités en vitesse ($< 1000 \text{ \AA}/\text{sec}$) et en confinement ($> \text{mm}^2$). Il est indispensable aujourd'hui de déposer vite ($> \mu\text{m}/\text{sec}$) et sur de très petites surfaces (quelques $10^3 \mu\text{m}^2$ par exemple) pour réaliser l'interconnexion de circuits intégrés. Vitesse et confinement peuvent être éventuellement améliorés en pratiquant de manière simultanée l'électrolyse assistée par laser d'une part et l'électrolyse sous jet d'autre part.

On connaît déjà aujourd'hui un système d'électrolyse assistée par laser accompagné d'un jet. Dans ce système, un liquide électrolytique est comprimé dans un réservoir. Une ouverture pratiquée dans la paroi de ce dernier permet au liquide de s'échapper sous forme d'un jet. Dans l'axe de ce jet, le faisceau laser traverse la solution et suit le chemin parcouru par l'électrolyte.

L'ensemble, jet électrolytique et faisceau laser rencontre une surface d'arrêt sur laquelle se déposent les atomes métalliques.

La surface d'arrêt peut se déplacer dans les trois directions de l'espace (x,y,z).

Le déplacement s'effectue à l'aide de moteurs pas à pas synchrones, par exemple, dont la vitesse peut être variée suivant les trois axes (x,y,z) et commandé par ordinateur.

Un tel système présente plusieurs inconvénients.

a) La qualité du dépôt (homogénéité de structure, adhérence au substrat, profil) dépend de la géométrie relative jet/faisceau laser. Le dépôt est polycristallin, très adhérent avec un profil fiable quand la canalisation du rayonnement est bien assurée dans l'écoulement. Ceci n'est le cas que lorsque ce dernier est laminaire. Or, il est impossible de contrôler cette caractéristique avec fiabilité en pratiquant une ouverture ponctuelle dans le réservoir contenant l'électrolyte.

En général, l'écoulement est turbulent et l'impact du faisceau sur la cible s'en trouve perturbé. Il s'ensuit une instabilité dans les paramètres du dépôt : positionnement, linéarité dans le cas d'un traçage, constitution du matériau déposé et un manque de fiabilité dans le procédé. Ceci est d'autant plus critique dans le cas de dépôt ponctuel à très fort confinement ou de tracés linéaires de faible section en circuit fermé (exemple : fermeture d'une piste sur elle-même).

b) Le rayonnement étant partiellement absorbé par le bain électrolytique, l'indice optique de celui-ci se trouve modifié dans la zone traversée (qui est alors chauffée) par rapport au reste du liquide.

En effet, liquide froid et liquide chaud ont des densités atomiques différentes (et par conséquent des indices différents) ce qui est en partie compensé par des mouvements convectifs entre les parties chaudes et froides du liquide. Ces mouvements provoquent la diffusion du rayonnement laser et, par la suite, réduisent la densité d'énergie optique à l'impact du faisceau sur la cible.

c) Le système manque de flexibilité, il est en effet impossible de déposer des métaux dans des endroits hors de vue directe de la source de rayonnement.

d) Il est également impossible de réaliser plusieurs dépôts distincts simultanément avec la même source laser.

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients. L'invention, telle qu'elle est caractérisée dans les revendications résout le problème consistant à créer un appareillage permettant de réaliser des dépôts métalliques d'excellente qualité de manière rapide et précise dans des endroits difficiles d'accès et de manière multiple. Suivant la présente invention, l'appareillage pour le dépôt ponctuel de métaux sur des substrats solides à l'aide de rayonnement laser avec ou sans source extérieure électrique est caractérisé par l'utilisation d'un rayonnement laser canalisé au cœur d'une fibre optique que l'on centre dans un conduit capillaire souple. Dans celui-ci circule l'électrolyte contenant en dissolution le métal à déposer, qui est ainsi projeté sur le substrat à la sortie du conduit capillaire dans la zone irradiée par le rayonnement laser. Un second capillaire contenant le précédent capillaire et sa fibre optique recueille par aspiration le liquide contenant les ions métalliques non déposés. De par ce procédé, seule la zone irradiée est soumise à l'action du bain électrolytique et il n'y a pas d'écoulement de liquide en dehors du point d'impact du jet.

Suivant une variante de l'invention, le rayonnement laser est scindé en plusieurs rayons qui sont canalisés au cœur de plusieurs fibres optiques, chacune d'elles étant centrée dans un conduit capillaire souple dans lequel circule la solution électrolytique qui est ainsi a) projetée sur le substrat à la sortie du capillaire dans la zone irradiée par le rayonnement laser et b) récupérée par le second capillaire enveloppant l'ensemble

formé par le capillaire d'injection et la fibre y contenu .

Le rayonnement laser est délivré par un laser continu, par exemple de type Argon (Ar⁺) ou Krypton (Kr⁺) suivant le type de matériau à déposer. La puissance délivrée se situe entre 10² W/cm² et 10⁶ W/cm² au point où se situe le dépôt. La fibre optique canalisant le faisceau laser est d'un type connu fonctionnant en monomode ou en multimode. La partie utile de la fibre optique, appelée aussi coeur de la fibre optique, canalise le faisceau laser. Le diamètre du coeur de la fibre est choisi en fonction du confinement voulu (1 μm → 500 μm). D'autre part, plusieurs dépôts distincts peuvent être réalisés simultanément avec la même source laser. A cette fin, le faisceau laser d'origine est scindé suivant une procédure décrite dans le brevet US 4.469.551, en plusieurs faisceaux, chacun est canalisé par une fibre jusqu'à la zone de travail.

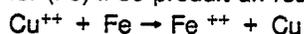
Par conduit capillaire souple, on comprend une canalisation en matériau inerte, par exemple en Téflon®, de diamètre extérieure par exemple 1000 μm et de diamètre intérieure par exemple 500 μm, dans laquelle est introduite une fibre optique de diamètre extérieure par exemple 125 μm. Le choix d'un capillaire souple résulte de la nécessité de conduire la solution électrolytique préférentiellement sur une zone de la cible sous une jet; zone éventuellement difficile d'accès ou hors de vue directe de la source de rayonnement, d'où la souplesse de l'appareillage. L'électrolyte circulant dans le conduit capillaire souple contient en solution le métal à déposer. Parmi les métaux susceptibles d'être déposés sur un substrat solide, citons à titre d'exemple Au, Cu, Ni, Pd, Ag, Cr, Zn, Dans le cas de par exemple Au, Cu, ... , l'électrolyte choisi est par exemple du type respectivement cyanure et sulfate. Tout autre type d'électrolyte existant sur le marché peut être choisi sans sortir du cadre de la présente invention. Le choix de l'électrolyte dépend de la nature du film métallique que l'on souhaite fabriquer.

Suivant une variante de l'appareillage, la cible ou le dispositif propulseur comprenant la chambre contenant le liquide et le capillaire souple contenant la fibre optique peut être manipulé par ordinateur. L'automatisation du système par ordinateur comprend : a) le contrôle de l'électrolyte (concentration des ions, acidité et température) par prélèvement continu, b) le tracé automatique du dépôt par déplacement programmé de la cible en regard du jet ou du jet par rapport à la cible (si celle-ci est de volume trop important), c) le contrôle de la stabilité de la source de rayonnement par diode photoélectrique. Cette automatisation permet de réaliser des dépôts homogènes, d'épaisseur constante et de géométrie pré-établie.

Selon une autre variante de l'invention et sans changer les éléments de l'appareillage décrit précédemment, il est possible de déposer des métaux à partir d'une solution électrolytique sans source extérieure de courant (méthode "electroless"). Suivant l'état des connaissances établies dans ce domaine, les dépôts peuvent se développer suivant deux modes chimiques distincts.

a) Dépôt par immersion

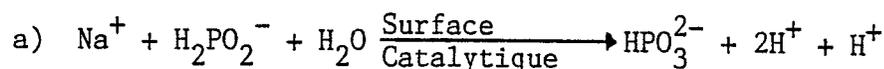
Par projection, à travers un conduit capillaire, d'un électrolyte contenant des ions métalliques plus nobles par exemple : le sulfate de cuivre (CuSO₄), sur un substrat métallique moins noble par exemple le fer (Fe) il se produit une réaction d'échange, par exemple :



entraînant le dépôt du métal initialement dans la solution sur le substrat solide.

b) Dépôt catalytique

Conjointement à la solution contenant les ions métalliques par exemple des ions Nickel (Ni²⁺) à déposer, on ajoute dans celle-ci une substance réductrice par exemple (l'hypophosphite de Na : NaH₂PO₂) que apporte des électrons au système d'ions suivant les réactions (a) et (b). La substance réductrice joue alors le même rôle que la source extérieure de courant dans le procédé avec tension électrique décrit précédemment:



Dans le cas d'un substrat de type non catalytique, (citons à titre d'exemple les plastiques ou les céramiques), il faut préalablement activer la surface par des substances comme par exemple le PdCl_2 et le SnCl_2 . Dans les deux modes cités plus haut, le système proposé comprenant capillaire d'aspiration, capillaire d'injection et fibre optique, remplit les mêmes fonctions que le système précédent (avec source de courant), c'est-à-dire un appareillage qui réalise des dépôts métalliques d'excellent qualité, de manière rapide et précise dans des endroits difficiles d'accès et de manière multiple.

Les avantages obtenus grâce à cette invention consistent en l'utilisation conjuguée de la très grande flexibilité du système de propulsion électrolytique obtenue par l'utilisation d'un conduit capillaire et de la très grande maniabilité du système optique grâce à la canalisation du faisceau laser dans une fibre optique. L'inertie du précédent système est ainsi évitée. En effet, le boîtier contenant l'électrolyte et le faisceau laser est ici extrêmement maniable. Il permet de plus et sans autre adjonction d'écrire des pistes métalliques miniaturisées et diversifiées. Dans des endroits difficiles d'accès, sa géométrie permet de la miniaturiser et de le monter conjointement avec d'autres boîtiers identiques sur un même châssis. Enfin, la source d'électrolyte et la source de rayonnement étant conjuguées à l'extrémité-même du capillaire, la fonction de dépôt peut-être réalisée en tout endroit difficile d'accès, grâce à la flexibilité de l'ensemble capillaire/fibre.

L'invention est exposée ci-après plus en détail à l'aide des figures 1,2,3,4,5,6.

Les figures 1 et 5 représentent le schéma général de l'appareillage conformément à la présente invention.

Les figures 2, 3 et 6 représentent respectivement la cellule électrolytique, le positionnement de la fibre dans le capillaire d'injection, le capillaire d'aspiration.

La figure 4 montre comment l'appareillage peut s'intégrer dans un système à multifibres.

Un faisceau de lumière (1) fourni par un laser (2) est concentré à l'aide d'un dispositif optique (3) piloté dans les trois directions par un manipulateur (4) commandé par un ordinateur (5). Le faisceau concentré est canalisé par l'intermédiaire d'une fibre optique (6) à l'intérieur de la cellule d'électrolyse (7). Le liquide électrolytique (8), contenant les métaux à déposer est amené par l'intermédiaire d'une première pompe (9) dans la cellule d'électrolyse (7). La cellule d'électrolyse (7) est composée de 3 parties. Une première partie comprend une chambre (10) à volume constant qui permet d'obtenir, un débit constant de liquide. D'autre part, une première électrode circulaire (11) assure le contact électrique dans le liquide et crée les ions nécessaires au bon fonctionnement de l'électrolyse. La seconde partie consiste en un cône de propulsion électrolytique (12) servant pour la mise en forme du jet. Sur ce cône (12) deux modèles de conduit capillaire peuvent venir se fixer: a) conduit capillaire d'injection (13) simple, b) un double conduit capillaire (33) qui comprend un conduit d'injection (13) et sa fibre (6) lui-même contenu dans un second conduit capillaire d'aspiration (32). Différentes sections (14) de conduit capillaire (13) sont disponibles. Cela dépend du confinement voulu du dépôt. La troisième partie (15) assure d'une part la fixation de la fibre optique (6) à la cellule d'électrolyse et d'autre part, elle permet de comprimer un joint torique (16) qui maintient la parfaite étanchéité de l'ensemble du système.

Le jet (17), comprenant le liquide électrolytique (8) et le faisceau laser (1), est arrêté par la surface (18) sur laquelle se dépose le métal à électrolyser. Cette surface (18) sert de seconde électrode pour refermer le circuit électrique. La tension électrique fournie aux deux électrodes (11) et (18) est délivrée par une alimentation (19).

La formation de pistes métalliques sur la surface d'arrêt (18) est assurée par le déplacement; soit de cette même surface (18) par rapport au jet (17); soit par celui de la cellule d'électrolyse (7) par rapport à la surface (18). Le déplacement x-y est obtenu par un manipulateur x-y-z (4) commandé par ordinateur (5). L'écoulement laminaire à la sortie du conduit capillaire souple (13) est obtenu par le positionnement (20) de la fibre optique (6) par rapport à l'extrémité du conduit capillaire souple (13). De même, le domaine (21) du jet (17) dans lequel l'écoulement reste laminaire jusqu'à l'impact sur la cible (18) est contrôlé par un manipulateur (4) suivant l'axe z. Après impact sur la cible (18) l'électrolyte (8) ou (29) est récupéré selon deux schémas distincts (figure 1 et figure 5). L'un et l'autre dépendent de la géométrie de la cible (18) sur laquelle on veut déposer des métaux. Dans un premier cas (figure 1), le liquide (22) contenant les ions métalliques non déposés est recueilli dans un bac (23). Une seconde pompe (24) assure le retour du liquide (22) à l'origine. Dans une seconde situation, figure 5 et figure 6, le liquide (22) contenant les ions métalliques non déposés est récupéré par aspiration par l'intermédiaire d'un second conduit capillaire (32) enrobant le conduit (13) contenant la fibre optique (16). L'aspiration s'effectue par la pompe (24). Un système de vannes (25) et (26) permet de commuter les récipients (27) et (28). Alors que dans l'un (27), se trouvent les ions métalliques, le second récipient (28) contient une solution de nettoyage (29). Cette solution de nettoyage (29) permet par la suite de déposer à l'aide du même appareillage d'autres métaux sans risque de contamination.

Grâce à un réseau multifibre (30) semblable à celui développé par L.D. Laude dans son brevet US 4469551, un faisceau de lumière (1) fourni par un seul laser (2) peut être canalisé dans plusieurs fibres (30). Il est ainsi possible de réaliser plusieurs dépôts identiques ou différents (en qualité et/ou en forme) simultanément avec la même source laser (2) en disposant plusieurs postes d'électrolyse (31) semblables à celui décrit précédemment.

Revendications

1) Appareillage pour le dépôt électrolytique ponctuel de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure (19) électrique, caractérisé par l'utilisation d'un rayonnement laser (2) canalisé au coeur d'une fibre optique (6) que l'on centre dans un conduit capillaire souple (13). Dans celui-ci circule l'électrolyte, contenant en dissolution le métal à déposer, qui est ainsi projeté sur le substrat (18) à la sortie du conduit capillaire (13) dans la zone irradiée par le rayonnement laser (2).

2) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure électrique (19) suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, après son impact sur le substrat (18), l'électrolyte (8) ou (29) est dans un premier temps récupéré par l'intermédiaire d'un second conduit capillaire (32) enrobant le conduit capillaire (13) contenant la fibre optique (6), le conduit capillaire (32) aspirant l'électrolyte (8) ou (29) projeté après impact sur la cible (18). Dans un deuxième temps, l'électrolyte (8) et (29) est recyclé.

3) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure électrique (19) suivant les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le rayonnement laser (2) est scindé en plusieurs rayons qui sont canalisés au coeur de plusieurs fibres optiques (30), chacune d'elles étant centrée dans un conduit capillaire souple (13) dans lequel circule la solution électrolyte qui est ainsi projetée sur le substrat (18) à la sortie du conduit capillaire souple (13) dans la zone irradiée par le rayonnement laser (2). L'électrolyte (8) ou (29) est récupéré par un conduit capillaire aspirant (32).

4) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source électrique extérieure (19) suivant les revendications 1,2, et 3 caractérisé en ce que la cible (18) ou le dispositif propulseur comprenant la chambre (10) contenant le liquide (8) et le capillaire souple (13) contenant la fibre optique (6) et le conduit capillaire aspirant (32) peuvent être manipulés par l'ordinateur (5).

Revendications modifiées conformément à la règle 86(2) CBE.

1) Appareillage pour le dépôt électrolytique ponctuel de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure (19) électrique, caractérisé par l'utilisation d'un rayonnement laser (2) canalisé au coeur d'une fibre optique (6) que l'on centre dans un conduit capillaire souple (13). Dans celui-ci circule l'électrolyte, contenant en dissolution le métal à déposer, qui est ainsi projeté sur le substrat (18) à la sortie du conduit capillaire (13) dans la zone irradiée par le rayonnement laser (2).

2) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure électrique (19) suivant la revendication 1, caractérisé en ce que, après son impact sur le substrat (18), l'électrolyte (8) ou (29) est dans un premier temps récupéré par l'intermédiaire d'un second conduit capillaire (32) enrobant le conduit capillaire (13) contenant la fibre optique (6), le conduit capillaire (32) aspire l'électrolyte (8) ou (29) projeté après impact sur la cible (18). Dans un deuxième temps, l'électrolyte (8) et (29) est recyclé.

3) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source extérieure électrique (19) suivant les revendications 1 et 2 caractérisé en ce que le rayonnement laser (2) est scindé en plusieurs rayons qui sont canalisés au coeur de plusieurs fibres optiques (30), chacune d'elles étant centrée dans un conduit capillaire souple (13) dans lequel circule la solution électrolyte qui est ainsi projetée sur le substrat (18) à la sortie du conduit capillaire souple (13) dans la zone irradiée par le rayonnement laser (2). L'électrolyte (8) ou (29) est récupéré par un conduit capillaire aspirant (32).

4) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser (2) avec ou sans source électrique extérieure (19) suivant les revendications 1,2, et 3 caractérisé en ce que la cible (18) ou le dispositif propulseur comprenant la chambre (10) contenant le liquide (8) et le capillaire souple (13) contenant la fibre optique (6) et le conduit capillaire aspirant (32) peuvent être manipulés par l'ordinateur (5).

5) Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser suivant les revendications 1, 2, 3, 4 caractérisé en ce que la polarisation électrique de la solution électrolytique par l'électrode 11 est l'inverse de celle utilisée pour le dépôt permettant ainsi le décapage du substrat.

6. Appareillage pour le dépôt électrolytique de métaux sur des substrats solides (18) à l'aide de rayonnement laser suivant les revendications 1, 2, 3, 4, 5 caractérisé en ce que l'extrémité du conduit capillaire aspirant 32 est adaptée à la géométrie du substrat en sa zone à recouvrir sélectivement.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

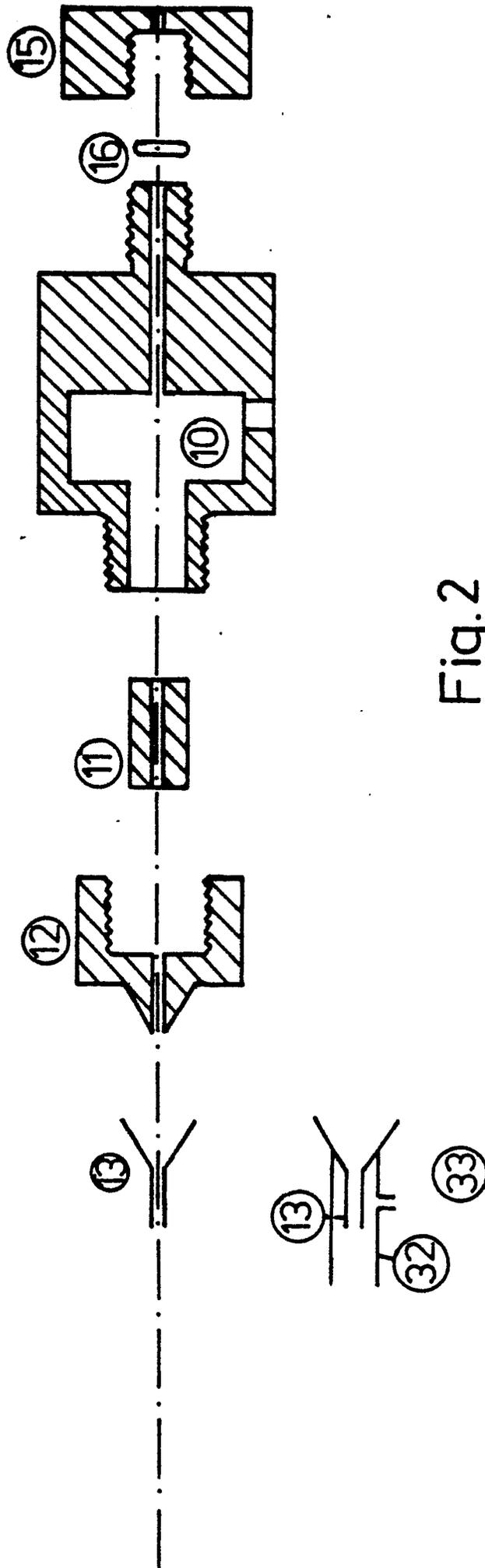


Fig. 2

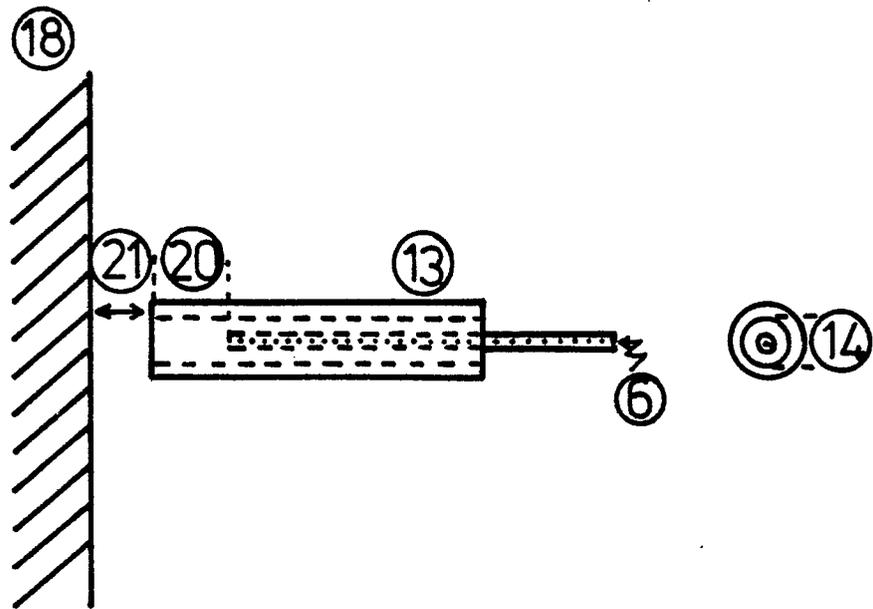


Fig. 3

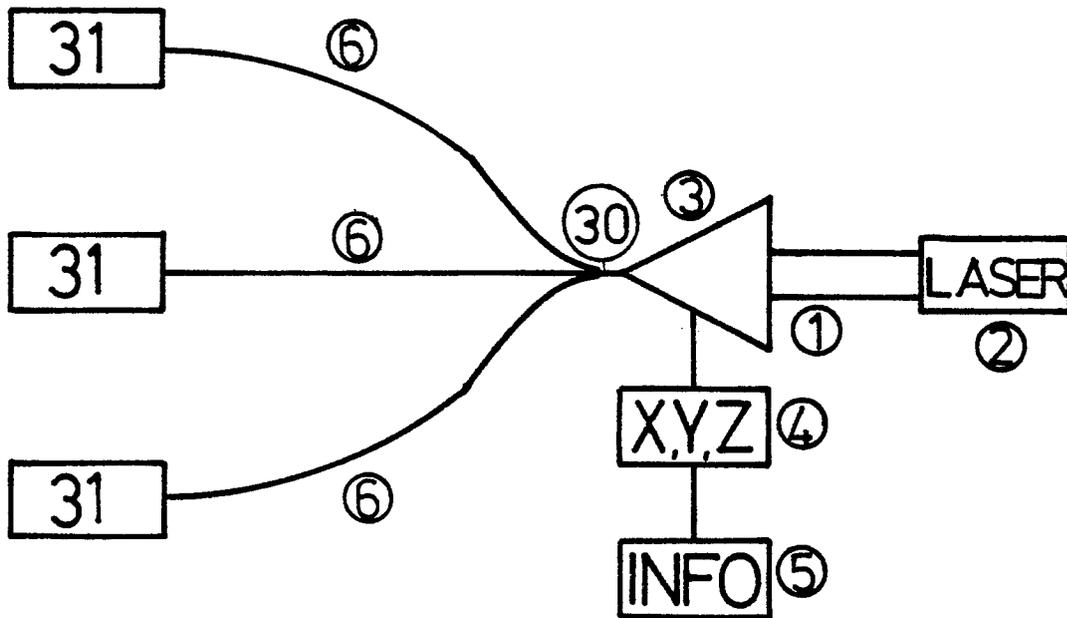


Fig. 4

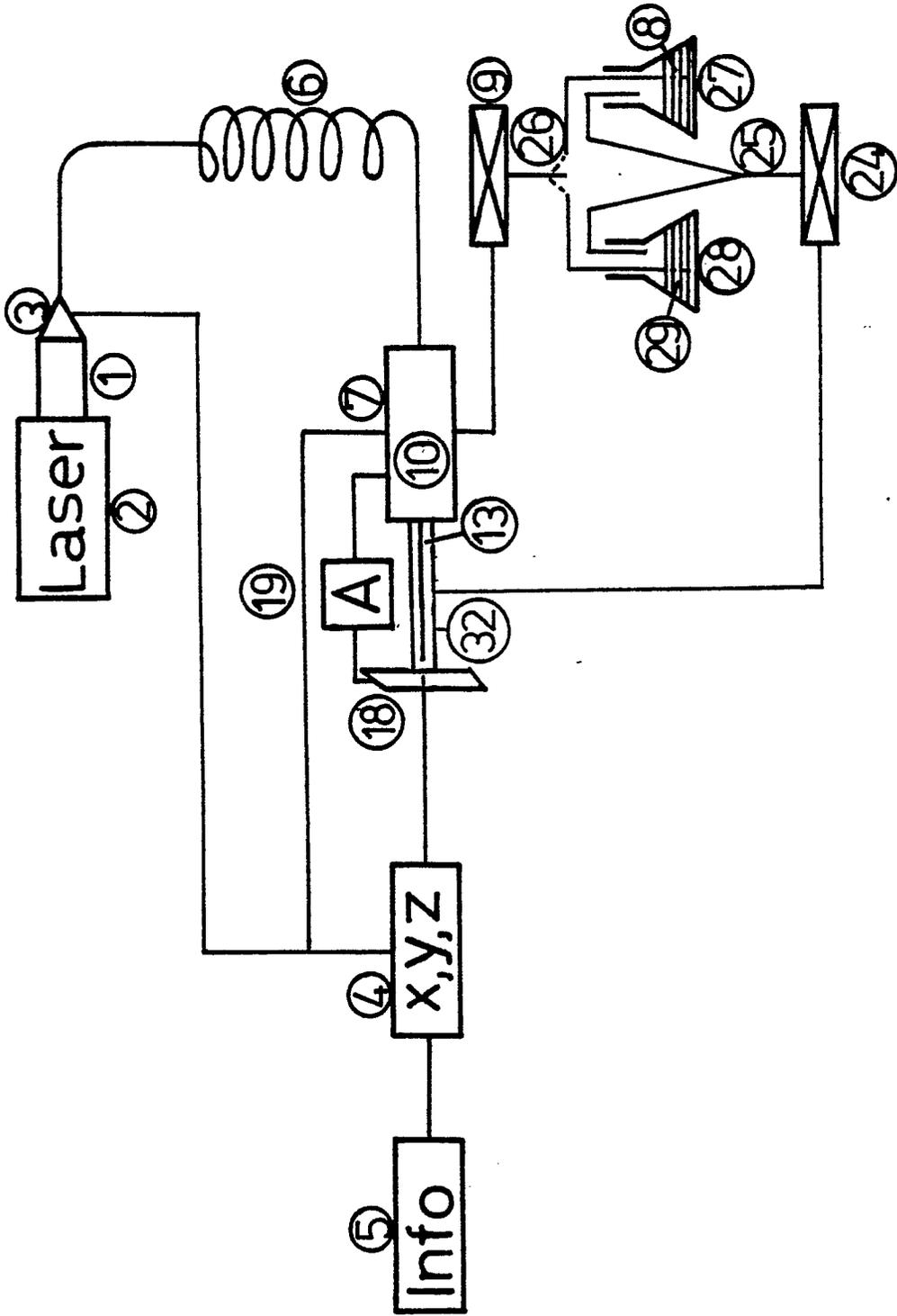
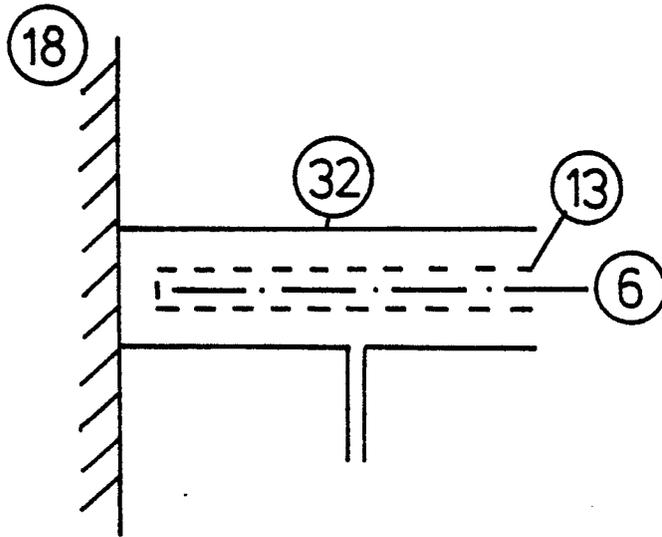


Fig. 5

Fig. 6





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 8, no. 251 (C-252)[1688], 16th November 1984; & JP-A-59 129 780 (HITACHI SEISAKUSHO K.K.) 26-07-1984 * Abrégé *	1	C 25 D 5/02
A	GB-A-2 154 017 (GENERAL ELECTRIC) ----- -----		
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 25 D B 23 K
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26-05-1987	Examineur NGUYEN THE NGHIEP
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

OEB Form 1503 03 82