



(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2020 123 633.6**

(22) Anmeldetag: **10.09.2020**

(43) Offenlegungstag: **10.03.2022**

(51) Int Cl.: **C23C 18/42** (2006.01)

**C23C 18/38** (2006.01)

**C23C 18/54** (2006.01)

**C23F 1/00** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Pac Tech - Packaging Technologies GmbH, 14641  
Nauen, DE**

(72) Erfinder:  
**Bejugam, Vinith, San Jose, CA, US; Teutsch,  
Thorsten, Dr., 10629 Berlin, DE**

(74) Vertreter:  
**advotec. Patent- und Rechtsanwaltspartnerschaft  
Tappe mbB, 97080 Würzburg, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum stromlosen Aufbringen einer Metallschicht auf ein Substrat**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum stromlosen Aufbringen einer Metallschicht auf ein Substrat, umfassend folgende chronologische Arbeitsschritte:

- a) Behandeln der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einer Ätzlösung;
- b) Behandeln der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einem Polyelektrolyten oder einer Organosilan-Verbindung;
- c) Behandeln der zu beschichtenden Oberfläche mit einer Lösung, enthaltend Metallpartikel;
- d) Behandeln der zu beschichtenden Oberfläche mit einer Lösung, enthaltend mindestens ein Salz des auf das Substrat aufzubringenden Metalls.

## Beschreibung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum stromlosen Aufbringen einer Metallschicht auf ein Substrat, um eine ökonomische Methode zur Verfügung zu stellen, mit welcher ohne Vakuum eine sehr dünne Metallschicht auf einem Substrat aufgebracht werden kann.

**[0002]** Aus dem Stand der Technik sind viele Verfahren bekannt, um Substrate mit einer Metallschicht zu versehen. So bieten sowohl stromlose Verfahren als auch Verfahren, die mit Elektrobeschichtung arbeiten, ökonomische Lösungen, während andere Verfahren, wie beispielsweise solche, welche mit Vakuum oder Dampf arbeiten, meist deutlich kostenintensiver sind.

**[0003]** Bei bekannten nasschemischen Verfahren wird eine zu beschichtende Oberfläche in der Regel zunächst einer Reinigungs-Vorbehandlung unterzogen. Danach wird die zu beschichtende Oberfläche oftmals mit Zinn- oder Palladiumpartikeln aktiviert. Eine palladiumbasierte Aktivierung wird seit den 1950er Jahren in der Industrie durchgeführt. Nach der Aktivierung wird die Oberfläche bei den bekannten Verfahren mit einer Metallsalzlösung behandelt, welche auf der Oberfläche reduziert wird. Ein galvanisches Beschichten wird verwendet, wenn dickere Metallschichten gewünscht werden. Dagegen wird ein stromloses Beschichten, insbesondere im Bereich der Halbleitertechnik, eingesetzt, um mit relativ geringem Aufwand sehr dünne Metallbeschichtungen zu erhalten.

**[0004]** Eine der Herausforderungen bei den genannten Verfahren ist und bleibt es, eine genügend starke Adhäsion der sogenannten Metall-Keimschicht zu schaffen. Die gängigste Methode um dies zu erreichen ist es, die Oberfläche einem Ätz-Prozess zu unterziehen. Dies wird insbesondere bei Oberflächen aus Glas durchgeführt, um eine mechanische Verbindung der Aktivierungsreagenzien auf der Substratoberfläche zu erreichen. Eine Glasoberfläche durch einen Ätzprozess anzurauen ist jedoch insbesondere für Hochfrequenzanwendungen nicht ideal. Auch Polymere werden vor einer Metallisierung oft einem Quell- und Ätzprozess unterzogen, da diese in der Regel bei Repassivierungsverfahren und Umverteilungsverfahren verwendet werden.

**[0005]** Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum stromlosen Aufbringen einer Metallschicht auf ein Substrat zur Verfügung zu stellen, mit welchem eine ultradünne und glatte Metallschicht möglichst kostengünstig auf ein Substrat aufgebracht werden kann, wobei die Metallschicht möglichst fest am Substrat haften soll.

**[0006]** Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

**[0007]** Nach einem Behandeln der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einer Ätzlösung wird die zu beschichtende Substratoberfläche zunächst mit einem Polyelektrolyten oder einer Organosilan-Verbindung behandelt. Anschließend wird eine Behandlung mit Metallpartikeln, insbesondere mit Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platinpartikel, zur Aktivierung der Substratoberfläche durchgeführt. Diese Metallpartikel werden durch den vorher aufgetragenen Polyelektrolyten bzw. der Organosilan-Verbindung auf dem Substrat immobilisiert. Dadurch wird die Adhäsion der aktivierenden Metallpartikel auf der Substratoberfläche deutlich erhöht. Bei dem sich anschließenden Behandeln der zu beschichtenden Oberfläche mit einer Lösung, welche ein Salz des auf das Substrat aufzubringenden Metalls enthält, kann eine ultradünne und glatte Metallschicht mit einer Stärke von 50 bis 1000 nm kostengünstig auf ein Substrat aufgebracht werden. In der Regel enthält die Lösung in Arbeitsschritt d) Kupfer-Ionen, zum Beispiel Kupfersulfat. Es hat sich herausgestellt, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders dünne und glatte Kupferschichten auf Substrate aufgebracht werden können.

**[0008]** Die zu beschichtende Substratoberfläche wird in Arbeitsschritt b) vorzugsweise mit einem Polyelektrolyten, ausgewählt aus der Gruppe von Polydiallyldimethylammonium (PDDA), Polyethylenimin (PEI), Polyacrylsäure (PAA), Polystyrolsulfonat (PSS), Polyethylenoxid PEO und Polylysin behandelt. Diese Polyelektrolyten haben sich als besonders effektiv für eine Immobilisierung von Metallpartikeln, insbesondere von Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platinpartikeln, erwiesen.

**[0009]** Bei einer besonders bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Lösung in Arbeitsschritt d) mindestens ein Polysaccharid, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 % oder weniger. Es hat sich herausgestellt, dass Polysaccharide in der Beschichtungslösung ionische Interaktionen sowie die Größe der aufgetragenen Partikel modulieren können, wodurch eine Verbesserung der Adhäsion der aufzubringenden Metallschicht erreicht wird. Zudem wurde beobachtet, dass mit Polysacchariden ein gleichmäßiges Schichtwachstum beim stromlosen Aufbringen der Metallschicht erreicht wird. Zudem hat sich herausgestellt, dass Polysaccharide als Stabilisatoren für die Beschichtungslösung dienen. Es wird angenommen, dass die Partikelgröße des aufzubringenden Metalls, insbesondere die Größe von Kupferpartikeln durch Polysaccharide reduziert wird. Durch die Verwendung von Polysacchariden in der Beschichtungslösung wurde ferner erreicht, dass ein Ätzen von

Glassubstraten reduziert werden konnte. Als Polysaccharidquelle kann zum Beispiel Agar Agar verwendet werden.

**[0010]** Mit Vorteil liegen die oben genannten Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platinpartikel in Arbeitsschritt c) als Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platin-Nanopartikel vor, wobei die Nanopartikel vorzugsweise einen Durchmesser von circa 5 bis 100 nm aufweisen und vorzugsweise geladene funktionelle Gruppen aufweisen. Mit geladenen funktionellen Gruppen kommt es zu besonders vorteilhaften elektrostatischen ionischen Interaktionen zwischen den Nanopartikeln und dem vorher aufgebrachtene Polyelektrolyten bzw. der vorher aufgebrachtene Organosilan-Verbindung, wodurch die Nanopartikel besonders stabil auf der Oberfläche des zu beschichtenden Substrats immobilisiert werden. Mit Vorteil enthält der Arbeitsschritt c) Gold-Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel mit Goldchlorid und Zitronensäure, und vorzugsweise mindestens ein Tensid, zum Beispiel Triton-X<sup>®</sup>. Bei Triton-X<sup>®</sup> handelt es sich um ein Tensid auf Polyethylenglykol-Basis. Insbesondere solche Tenside reduzieren die Aggregationsneigung der Partikel um den Faktor 2. Eine Sterische Hinderung stabilisiert die Nanopartikel, wobei Polyethylenglykol zusätzlich die Benetzung verbessert. Optional kann auch Natriumcitrat zur Erhöhung der Stabilität zugesetzt werden.

**[0011]** Mit Vorteil liegt das Metallsalz in Arbeitsschritt d) in Form von Mikropartikeln, insbesondere mit einem Durchmesser von circa 100 bis 1.000 nm, vor. Auf diese Art und Weise können Übergangsschichten aus Polyelektrolyten, Nanopartikeln und Mikropartikeln erzeugt werden, mit deren Hilfe letztlich ultradünne und äußerst glatte Metallbeschichtungen erzeugt werden können.

**[0012]** Das Substrat kann aus Polymer oder auf Siliziumbasis gefertigt sein. Vorzugsweise ist das Substrat jedoch aus Glas gefertigt, wobei das Substrat vorzugsweise ein Interposer mit Aussparungen ist. Glas-Interposer finden insbesondere im Halbleitersektor Anwendung. So erlauben Glas-Interposer ein direktes Anpassen des thermischen Expansionskoeffizienten an einen Siliziumchip. Des Weiteren bieten Interposer aus Glas bessere elektrische Eigenschaften im Vergleich zu Silizium. Zudem sind derartige Interposer in Panelgröße erhältlich und bieten eine hohe Vernetzungsdichte. Metallkeimschichten auf Glas-Interposern bieten zudem vielversprechende Lösungen für Hochtransmissions- und Speicherbandbreitenanwendungen.

**[0013]** In der Regel wird das Substrat in Arbeitsschritt a) mit Säure behandelt.

**[0014]** Vorzugsweise wird ein Kunststoffsubstrat vor dem Arbeitsschritt b) mit Dimethylsulfoxid (DMSO)

oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei circa 25 bis 60° C und anschließend mit einem Quellmittel, wie beispielsweise DMSO, einem Polyethylenglykol-basierendem Tensid, wie beispielsweise Triton-X, Ammonium- und/oder Natriumhydroxid sowie einem Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Isopropanol oder Ethanol behandelt. Ein Glassubstrat wird in der Regel mit mindestens einer Säure, wie beispielsweise Salpetersäure, Schwefelsäure, Piranha-Lösung, Salzsäure oder Aqua regia oder mit Kalium-, Natrium- und/oder Ammoniumbiflorsalzen behandelt.

**[0015]** Bei einer Weiterentwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird nach Arbeitsschritt d) ein galvanisches Beschichten der beschichteten Substratoberfläche durchgeführt. Durch eine derartige Kombination aus stromlosem Beschichten und galvanischem Beschichten kann ein Auffüllen von Aussparungen in einem Interposer erreicht werden. Durch diese Kombination können Beschichtungsdicken von größer als 1 µm erzielt werden.

**[0016]** Mit Vorteil wird das Substrat vor und nach jedem Arbeitsschritt mit Wasser, insbesondere destilliertem Wasser, gespült, wobei das Substrat nach Arbeitsschritt d) vorzugsweise mit Wasser und Säure behandelt wird.

**[0017]** Bei einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält die Lösung in Arbeitsschritt d) ferner ein Reduktionsmittel, insbesondere Formaldehyd, Hydrazin und/oder Glyoxylsäure. Dieses Reduktionsmittel reduziert die Metallkationen des Metallsalzes des Arbeitsschritts d) zu elementarem Metall. Dadurch wird eine ultradünne Metallschicht mit einer Dicke von 50 bis 1.000 nm erhalten.

**[0018]** Sollte als Immobilisierungsreagenz in Arbeitsschritt b) eine Organosilan-Verbindung zum Einsatz kommen, ist diese vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe von Alkylen-, Chloropropyl-, Aminopropyl-, Thiopropyl- und/oder Cyanoethylsilanen und/oder Ether-, Ester- und/oder Epoxy-substituierte Alkylsilanen.

**[0019]** In der Regel weist die Lösung in Arbeitsschritt d) einen pH-Wert von circa 10 bis 12 auf.

**[0020]** Mit Vorteil enthält die Lösung in Arbeitsschritt d) mindestens einen Komplexbildner, zum Beispiel EDTA, N, N, N', N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl) ethylendiamin (Quadrol) oder Kalium- Natrium- Tartrat.

**[0021]** In der Regel wird Arbeitsschritt b) bei einer Temperatur von 25° C bis 90° C durchgeführt.

**[0022]** Das erfindungsgemäße Verfahren, mit welchem eine Metallschicht auf einer mit Edelmetallpar-

tikeln versehenen Oberfläche gebildet werden kann, ist auch für Oberflächenplasmaresonanz-Anwendungen (OPR) sowie für wärmesensitive photonische und optoelektronische Anwendungen geeignet. Die Größe der verwendeten Nanopartikel, die Beschichtungsrate, der pH-Wert sowie die Nanopartikeldichte beeinflussen die morphologischen und mechanischen Eigenschaften der zu erzeugenden Metallschicht.

#### Beispiele

##### Beispiel 1:

**[0023]** Glassubstrate wurden mit Aceton und Piranha-Lösung eine Stunde lang gereinigt und dann für zwei Stunden in 10 - 20 %iger PDDA-Lösung inkubiert. Anschließend wurden die Proben mit destilliertem Wasser gespült und in eine Lösung mit Gold-Nanopartikeln gegeben, welche gemäß dem Turkevich-Verfahren hergestellt wurde, wobei die Partikelgröße < 100 nm betrug. Die Lösung enthielt 1 % Goldchlorid, 0,01 % Triton-X und 0,3 g/l Trinatriumcitrat. Nachdem die Nanopartikel mindestens zwei Stunden auf dem Substrat immobilisiert wurden, wurden die Proben erneut gespült und in ein Beschichtungsbad mit 0,05 % Agar Agar, 3,2 g/l Kupfersulfat-Pentahydrat, 11,3 g/l Kalium-Natrium-Tartrat, 5 g Natriumhydroxid (pH-Wert 10 bis 12) und 32 ml/l Formaldehyd gegeben. In diesem Fall wurde das Agar Agar als Polysaccharid-Quelle verwendet. Durch Variieren der Beschichtungszeiten von 2 bis 20 Minuten bei Raumtemperatur wurden Keimschichten mit einer Dicke von 30 µm bis 150 µm erhalten. Ein Tape-Test gemäß ASTM ergab einen 5B-Grad, was eine starke Adhäsion zeigte.

##### Beispiel 2

**[0024]** Beispiel 2 wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass PDDA durch 1 g/l verzweigtes Polyethylen (Molekulargewicht 25.000 bis 750.000, PEI) ersetzt wurde.

##### Beispiel 3

**[0025]** Beispiel 3 wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass PDDA durch 0,946 g/l (3-Aminopropyl)triethoxysilan oder APTES ersetzt wurde.

##### Beispiel 4

**[0026]** Beispiel 4 wurde gemäß Beispiel 1 durchgeführt, mit der Ausnahme, dass die Glassubstrate durch photoreaktive, gehärtete Polyimid- oder Trockenschicht-Epoxy-Substrate, aufgebracht auf ein Silicium- oder Glassubstrat, ersetzt wurden. Zusätzliche Quell- und Ätzbehandlungen wurden als Teil der Vorbehandlung in das Verfahren integriert,

bevor eine Inkubation in PDDA/APTES durchgeführt wurde. Ein Quellen in einem aprotischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Dimethylsulfoxid (DMSO), bei 25° bis 60° C für eine Minute wurde durchgeführt. Danach folgte ein Mikroätzen in einer Lösung, enthaltend 0,5 bis 1 % eines wasserlöslichen Quellmittels, wie beispielsweise DMSO, 0,5 bis 1 % polyethylenglykol-basierte Tenside, wie beispielsweise Triton-X®, 1 bis 3 % Ammonium- und Natriumhydroxid-Verbindungen und 10 bis 30 % alkoholische Verbindungen, wie beispielsweise Methanol, Isopropanol und Ethanol, für 20 Minuten bis 1 Stunde. Danach wurden die Substrate mit 10 %iger Schwefelsäure behandelt, bevor diese gespült und in eine Polyelektrolyt-Lösung getaucht wurden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum stromlosen Aufbringen einer Metallschicht auf ein Substrat, umfassend folgende chronologische Arbeitsschritte:

- Behandeln der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einer Ätzlösung;
- Behandeln der zu beschichtenden Substratoberfläche mit einem Polyelektrolyten oder einer Organosilan-Verbindung;
- Behandeln der zu beschichtenden Oberfläche mit einer Lösung, enthaltend Metallpartikel;
- Behandeln der zu beschichtenden Oberfläche mit einer Lösung, enthaltend mindestens ein Salz des auf das Substrat aufzubringenden Metalls.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt c) Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platinpartikel, insbesondere kolloidales Gold, enthält.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt d) Kupfer-Ionen, zum Beispiel Kupfersulfat, enthält.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zu beschichtende Substratoberfläche in Arbeitsschritt b) mit einem Polyelektrolyten, ausgewählt aus der Gruppe von Polydiallyldimethylammonium (PDDA), Polyethylenimin (PEI), Polyacrylsäure (PAA), Polystyrolsulfonat (PSS), Polyethylenoxid PEO und Polylysin, behandelt wird.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt d) mindestens ein Polysaccharid enthält, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,05 % oder weniger.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platin-Partikel in Arbeitsschritt c)

als Gold-, Silber-, Kupfer- und/oder Platin-Nanopartikel vorliegen, wobei die Nanopartikel vorzugsweise einen Durchmesser von circa 5 bis 100 nm aufweisen und vorzugsweise geladene funktionelle Gruppen aufweisen.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt c) Gold-Nanopartikel, insbesondere Nanopartikel mit Goldchlorid und Zitronensäure, und vorzugsweise mindestens ein Tensid, z.B. Triton-X®, enthält.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Metallsalz in Arbeitsschritt d) in Form von Mikropartikeln, insbesondere mit einem Durchmesser von circa 100 bis 1.000 nm, vorliegt.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat aus Glas, Polymer oder auf Siliziumbasis gefertigt ist, wobei das Substrat vorzugsweise ein Interposer mit Aussparungen ist.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat in Arbeitsschritt a) mit Säure behandelt wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein Kunststoffsubstrat vor dem Arbeitsschritt b) mit Dimethylsulfoxid (DMSO) oder N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) bei circa 25 bis 60° C und anschließend mit einem Quellmittel, wie beispielsweise DMSO, einem Polyethylenglykol-basierendem Tensid, wie beispielsweise Triton-X®, Ammonium- und/oder Natriumhydroxid sowie einem Alkohol, wie beispielsweise Methanol, Isopropanol oder Ethanol behandelt wird; oder wobei ein Glassubstrat mit mindestens einer Säure, wie beispielsweise Salpetersäure, Schwefelsäure, Piranha-Lösung, Salzsäure oder Aqua regia oder mit Kalium-, Natrium- und/oder Ammoniumbiflouridsalzen behandelt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach Arbeitsschritt d) ein galvanisches Beschichten der beschichteten Substratoberfläche durchgeführt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Substrat vor und nach jedem Arbeitsschritt mit Wasser, insbesondere destilliertem Wasser, behandelt wird, wobei das Substrat nach Arbeitsschritt d) vorzugsweise mit Wasser und Säure behandelt wird.

14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt d) ferner ein Reduktionsmittel, insbesondere Formaldehyd, Hydrazin und/oder Glyoxylsäure, enthält.

15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Organosilan-Verbindung Alkyl-, Chloropropyl-, Aminopropyl-, Thiopropyl- und/oder Cyanoethylsilane und/oder Ether-, Ester- und/oder Epoxy-substituierte Alkylsilane verwendet werden.

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt d) einen pH-Wert von circa 10 bis 12 aufweist.

17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lösung in Arbeitsschritt d) mindestens einen Komplexbildner, zum Beispiel EDTA, N, N, N', N'-Tetrakis(2-hydroxypropyl) ethylendiamin (Quadrol) oder Kalium- Natrium- Tartrat, enthält.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass Arbeitsschritt b) bei einer Temperatur von 25° C bis 90° C durchgeführt wird.

Es folgen keine Zeichnungen