

*Б.А. Безуглый, М.М. Денисов, О.А. Тарасов, А.Б. Шабаров*

Тюменский государственный университет, Россия

## ТЕРМОТЕНЗОГРАФИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ СОЕДИНИТЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ

### АННОТАЦИЯ

Предложен новый подход к формированию соединительных линий на печатных платах. Линии получены проецированием их негативного изображения на тонкий слой дибромид меди в этаноле на стеклянной подложке. Из-за неравномерного облучения слоя возникают концентрационно-капиллярные течения, переносящие раствор в облучаемые участки, где после испарения растворителя остаются линии из дибромид меди. Эти линии превращены в чисто медные путем отжига в токе водорода при 450 °С.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Сегодня, как и 50 лет назад, фотолитографию используют как основной способ получения проводящего рисунка печатных плат [1, 2]. Благодаря ее развитию имеется возможность получать наномасштабные объекты [3], однако затраты на изготовление обычных соединительных линий по этой технологии оказываются неоправданно высокими. Фотолитография имеет и другие серьезные недостатки. Для нее необходимы различные вещества (фоторезисты, растворители, кислоты) [4]; медь используется неэкономично (до 75% меди с текстолита вытравливают [4], а затем восстанавливают из раствора [5]); известные технологии очистки сточных вод от ее производства не удовлетворяют современным экологическим требованиям [6].

Недостатки фотолитографии вынуждают искать новые методы изготовления проводящих дорожек. Сейчас самые узкие дорожки шириной 50 мкм используют для монтажа микросхем в корпусах с шариковыми выводами (Ball Grid Array) [7], а, учитывая тенденцию к увеличению числа выводов у интегральных схем [4], альтернативная технология должна обеспечить изготовление дорожек шириной в несколько микрометров.

В [8] предложен процесс, в котором дорожки из раствора гексаноата меди в летучем растворителе наносят на стеклянную подложку с помощью струйного принтера либо капилляра и превращают в медные путем отжига.

В [9] для изготовления проводников использовали струйную печать жидкости с микрочастицами серебра.

В [10] дорожки получали штамповкой пленки гексаноата меди на стеклянной подложке кремниевой формой с последующим восстановлением до меди в форминг газе при 200°С.

Способ [8] дает непригодные для электроники дорожки, в [9] для получения форм используют фотолитографию, а способ [10] дорог.

В настоящей работе описан альтернативный подход к формированию проводящих дорожек на диэлектрических подложках, не имеющий указанных недостатков. Подход основан на термотензографии – жидкослойном способе получения изображений, который предложил и разработал Б.А. Безуглый четверть века тому назад [11, 12]. На подложку наносят слой раствора тензоактивного вещества (вещество, с ростом концентрации которого поверхностное натяжение раствора повышается) в летучем растворителе и проецируют изображение объекта. В освещенных участках слоя из-за нагрева скорость испарения растворителя увеличивается, что приводит к росту концентрации тензоактивного вещества и, как следствие, к появлению касательных напряжений, направленных в середину этих участков. Под действием касательных напряжений возникают течения жидкости, которые переносят тензоактивное вещество из темных участков в освещенные и формируют негативное изображение объекта. После полного испарения растворителя изображение становится фиксированным.

### 2. МЕТОД И РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 2.1. Открытый слой жидкости

Схема установки для формирования дорожек из соединения меди показана на рис. 1. Излучение лампы 1 с М-образной спиралью мощностью 100 Вт собирали объективом Гелиос-44-М 2 и направляли зеркалом 3 на слой жидкости 4 на стеклянной пластинке 6 толщиной 1.3 мм. Слой был ограничен в пределах площадки 2×2 см<sup>2</sup> полосками скотча 5. Расстояния лампа-объектив и объектив-слой были равны 11 см. Слой состоял из раствора дибромид меди в этаноле с концентрацией 200 г/л. Дибромид меди выбрали благодаря высокой растворимости в этаноле и возможности его восстановления до меди в атмосфере водорода.

Дорожки формировали следующим образом. Порцию раствора (50 мкл) наносили на площадку. Часть раствора образовывала мениск, но в центре слой был практически однородным по толщине (около 50 мкм). Включали лампу 1 (рис. 1), изображение спирали которой было сфокусировано на слой. В первый момент под действием термокапиллярного эффекта жидкость растекалась из облучаемой

мых участков. После увеличения температуры этих участков растворитель интенсивно испарялся и включался концентрационно-капиллярный механизм и направление течения жидкости обращалось. Жидкость стягивалась в облучаемые области, образуя хорошо заметные дорожки. После полного испарения этанола в слое оставалась вода, изначально присутствующая в нем, и концентрационно-капиллярный эффект исчезал. Сформированные дорожки частично размывались под действием термокапиллярного эффекта.

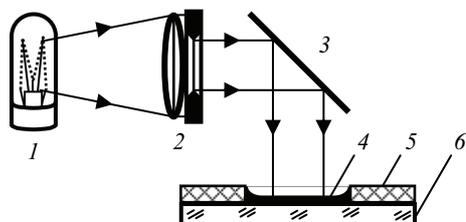


Рис. 1. Схема установки для получения дорожек из дибромида меди в открытом слое. Пояснения в тексте

После испарения воды на подложке оставались негативное изображение спирали и плотный фон, рис. 2, *а* и *б*.

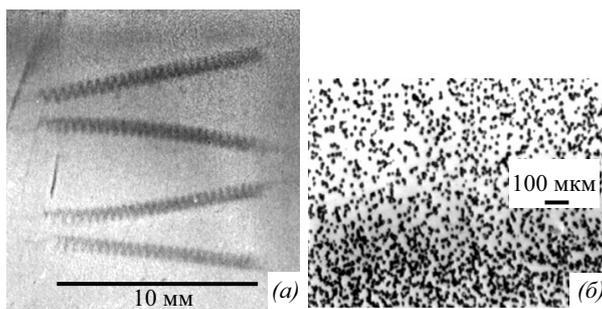


Рис. 2. (а) Дорожки из  $\text{CuBr}_2$  – негативное изображение спирали лампы накаливания. Плотный фон характерен для изображения, полученного без испарительно-конвективного усиления. (б) Увеличенное изображение фона (верх кадра) и дорожки (низ). Концентрация кристалликов в дорожке в два раза выше

Рассматривая полученные изображения в микроскоп, обнаружили, что фон и дорожки состоят из кристалликов  $\text{CuBr}_2$ , рис. 2, *б*. Размеры кристалликов фона и дорожек были одинаковыми, около 10 мкм, но в фоне они отстояли отдельно друг от друга, а в дорожках образовывали отдельные цепочки длиной 50 – 200 мкм. Восстановленные дорожки не были электропроводными.

Изменение концентрации раствора, толщины его слоя и мощности лампы не приводит к образованию сплошной структуры дорожек. Причина этого состоит в том, что основная часть  $\text{CuBr}_2$  после высыхания слоя образует фон и лишь малая часть успевает собраться в дорожку за время испарения растворителя.

## 2.2. Слой жидкости в замкнутом объеме

Для получения сплошных дорожек и устранения фона Безуглый предложил использовать эффект

испарительно-конвективного усиления [13]. Этот эффект открыт и впервые применен им для концентрирования в пучок света примесей из растворителей [14]. Поскольку при таком концентрировании росла одиночная капля примеси, то с точки зрения термотензографии имело место усиление одной точки изображения. Возможность усиления протяженных изображений типа спирали лампы до настоящего времени не была исследована.

Эффект усиления наблюдается, когда слой жидкости находится внутри замкнутого объема, рис. 3, *а*. При неоднородном освещении слоя растворитель испаряется из областей нагрева и конденсируется на более холодных участках подложки. Поскольку поверхностное натяжение чистого растворителя меньше, чем его раствора с тензоактивным веществом (в данном случае в качестве тензоактивных веществ выступают вода и  $\text{CuBr}_2$ ), то возникают течения, направленные из неосвещенных участков слоя в освещенные. Эти течения более сильные (при той же скорости испарения), чем в случае открытого слоя, т.к. разница в поверхностном натяжении между участками с раствором тензоактивного вещества и с конденсирующимся чистым растворителем больше, чем разница в поверхностном натяжении между участками раствора с разной концентрацией тензоактивного вещества. Через некоторое время в результате круговорота растворителя тензоактивное вещество полностью переносится в освещенные участки. Таким образом, испарительно-конвективное усиление позволяет одновременно увеличить толщину дорожек и устранить окружающий их фон.

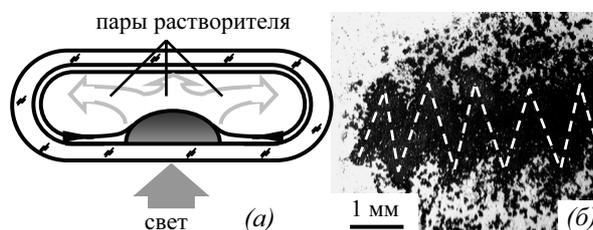


Рис. 3. (а) Испарительно-конвективное усиление на примере гауссова пучка. Для наглядности толщина смачивающей пленки по сравнению с каплей преувеличена. Область раствора с большей концентрацией тензоактивного вещества показана темной. (б) Увеличенное изображение дорожки из  $\text{CuBr}_2$ , полученной при испарительно-конвективном усилении на дне замкнутой кюветы при ступенчатом уменьшении мощности индуцирующей лампы. В области с размером больше длины дорожки фон отсутствует. Штриховой линией показан профиль спирали лампы

Для проведения экспериментов с усилением использовали ту же установку, рис. 1, но слой жидкости находился не на открытой стеклянной пластинке, а на плоском дне кварцевой кюветы. Ее внутренний диаметр был равен 50 мм, высота – 30 мм, а диаметр горловины – 10 мм. В кювету микропипеткой заливали раствор и закрывали ее горловину пробкой. Чтобы пары растворителя конденсировались только на дно кюветы, его охлаждали, обдувая

воздухом, а верхнюю стенку кюветы подогревали излучением лампы мощностью 20 Вт. Поскольку в замкнутой кювете пары этанола более насыщены, скорость его испарения уменьшается и концентрационно-капиллярный эффект заметно ослабляется по сравнению с открытым слоем. Для поддержания той же интенсивности массопереноса индуцирующую концентрационно-капиллярный эффект лампу заменили на более мощную (150 Вт) с прямой спиралью. Оптимальная для формирования дорожек толщина слоя оказалась меньше (30 мкм), чем для открытого слоя, т.к. в тонком слое легче создать тот же концентрационный перепад поверхностного натяжения, чем в толстом.

После того как внутри герметичной кюветы сформировались дорожки, для их фиксации нужно удалить растворитель. Мы исследовали четыре режима испарения растворителя при включенной индуцирующей лампе. При *пассивном* режиме растворитель диффундирует через открытую горловину кюветы. *Термический* режим означает подогрев всей кюветы светом дополнительной лампы. При *активном* режиме в горловину кюветы подается слабая струя воздуха или пары растворителя откачивают из объема кюветы. Данный режим требует равномерной подачи воздуха или откачки паров, чтобы не возбудить в слое спонтанные концентрационно-капиллярные течения, разрушающие дорожки. *Смешанный* режим объединяет термический и активный, что сокращает время процесса до нескольких минут

Исследования показали, что при создании дорожек важно контролировать не только скорость испарения растворителя, но и мощность индуцирующей лампы. Во время формирования дорожки ее оптическая плотность растет. Вследствие этого растет и ее температура, а значит, и скорость испарения растворителя, повышающая концентрационный перепад поверхностного натяжения. Здесь имеет место положительная обратная связь, благодаря которой концентрационно-капиллярный эффект непрерывно усиливается и скорость притока жидкости в дорожки растет. Данный процесс идет до тех пор, пока на подложке существует пленка смачивания. В некоторый момент объем испаренного растворителя начинает превышать объем растворителя, поступающего по этой пленке. Тогда происходит разрыв пленки и осушение дорожек. Промежуток времени между включением лампы и разрывом пленки зависит от величины светового потока. Задавая различную мощность лампы, можно менять толщину получаемых дорожек.

Несмотря на простоту, метод формирования дорожек с постоянной мощностью источника света имеет один недостаток. Разрыв пленки смачивания наступает раньше, чем весь дибромид меди перейдет из объема раствора в дорожку. Поэтому после полного испарения растворителя вокруг дорожек остается заметный фон из кристалликов  $\text{CuBr}_2$ . Если время формирования дорожек мало, то даже испарительно-конвективное усиление не позволяет получить их структуру сплошной.

Лучший результат получается при управлении мощностью источника света в процессе утоньшения пленки смачивания с целью предотвратить ее преждевременный разрыв. В этом случае практически все соединение меди переходит в дорожки, рис. 3, б, и их толщина определяется начальной концентрацией раствора, толщиной слоя и площадью подложки, занятой дорожками.

Дорожки, полученные при испарительно-конвективном усилении в сочетании со ступенчатым уменьшением мощности пучка, состояли из сросшихся кристалликов  $\text{CuBr}_2$  и имели толщину в несколько сотен микрометров, рис. 3, б. Поскольку медь имеет высокий коэффициент самодиффузии [15], то мы ожидали, что после восстановления такие дорожки будут хорошо проводить ток. Скопление кристалликов вокруг дорожки, рис. 3, б, возникло из-за термокапиллярного растекания части раствора, составлявшего дорожку, на стадии испарения воды. Термокапиллярного растекания можно избежать, используя однокомпонентный летучий растворитель вместо двухкомпонентного (этанол и вода).

Чтобы не разрушать кварцевую кювету при восстановлении дорожек, взамен нее изготовили разборные цилиндрические кюветы диаметром 40 мм и высотой 20 мм из двух стеклянных пластинок толщиной 1.3 мм и пластикового кольца, склеенных составом "Эпокси-титан".

### 2.3. Восстановление дорожек

Стеклянную подложку с дорожками из  $\text{CuBr}_2$  помещали внутрь кварцевой трубки, соединенной шлангом с генератором водорода ГВ-4. После заполнения трубки водородом включали намотанный на нее проволочный нагреватель и поднимали температуру подложки до  $450 \pm 10$  °С. Дорожки восстанавливали в токе водорода в течение трех часов, а затем, не выключая генератор водорода, охлаждали их до комнатной температуры.

Полученные дорожки состояли из прилегающих друг к другу кристалликов меди размером около 5 мкм, рис. 4. Сопrotивление дорожек измеряли на воздухе сразу после их извлечения из трубки. Удельное сопротивление их материала составило 6 мОм·см, что в  $4 \cdot 10^3$  раз больше удельного сопротивления монолитной меди [15]. Низкая проводимость дорожек, очевидно, связана с тем, что кристаллики меди не образуют сплошной массив, а контактируют лишь краями. Косвенным доказательством этого предположения служит хрупкость дорожек.

Добиться большей прочности дорожек можно их восстановлением при 480 °С – температуре, близкой к температуре плавления дибромид меди (498 °С [16]). Но из-за резкой интенсификации возгонки примерно половина дибромид меди покидает дорожки и оседает тонкой пленкой на поверхности стеклянной подложки и кварцевой трубки.

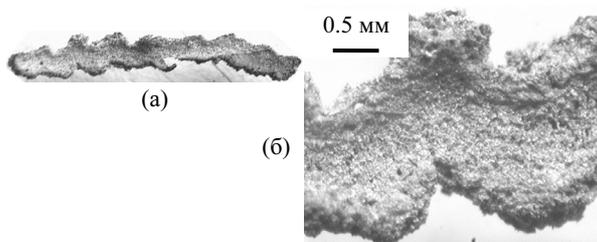


Рис. 4. (а) Дорожка длиной 12 мм после восстановления и (б) микрофотография дорожки, показывающая ее поликристаллическую структуру

Для получения сплошной структуры дорожек необходимы аморфные медьорганические соединения. Подходящим кандидатом является гексааноат меди, успешно примененный авторами работ [8, 10]. Несмотря на то, что в этих работах при восстановлении дорожек до медных имело место сокращение их размеров и грануляция их структуры, дорожки имели удельное сопротивление около 10 мкОм·см, что лишь в 6.5 раз больше табличного значения для меди.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что термотензография с испарительно-конвективным усилением может служить основой нового способа изготовления проводящих дорожек для печатных плат. Предлагаемый способ обладает рядом преимуществ. Процесс получения дорожек состоит из двух этапов – формирование дорожек из соединения меди и восстановление их до медных — в отличие от многоступенчатого способа [1]. Предложенный способ не требует крупных капиталовложений в оборудование, он экономичен, безотходен и экологически чист. Еще одно достоинство способа состоит в том, что медные дорожки, полученные на гладких диэлектрических пластинках (например, стекле) легко перенести на гибкие подложки (например, лавсан) термической штамповкой. Тем самым можно получать гибкие печатные платы, потребность в которых в электронной промышленности постоянно растет [17].

Благодаря высокой разрешающей способности термотензографии (свыше 600 лин/мм) [11–13] представляется возможным получать дорожки шириной менее 1 мкм. Для этого вместо кристаллических неорганических соединений нужно использовать аморфные соединения меди. В этом случае можно ожидать, что дорожки будут иметь удельное сопротивление, близкое к табличному для меди. Для совершенствования данного способа мы планируем эксперименты с медьорганическими соединениями.

Авторы благодарны Н.Ю. Третьякову (химический факультет Тюменского госуниверситета) за

ценные консультации по восстановлению меди и предоставленную для этого установку.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Введение** в фотолитографию / Под ред. В.П. Лаврищева. М., 1977.
2. **Галецкий Ф.П.** Характеристика современных технологий печатных плат. [http://www.fpgaletsky.ru/fpg/statji\\_g/ops\\_galt.htm](http://www.fpgaletsky.ru/fpg/statji_g/ops_galt.htm).
3. **Борзенко А.** EUV-литография: на пределе возможного. <http://www.computer-museum.ru/technlgy/euv.htm>.
4. **Хамаев В., Самарцев Н.** Экологически чистая технология печатных плат и больших гибридных ИС. [http://www.chipnews.ru/html.cgi/arhiv/99\\_07/stat\\_29.htm](http://www.chipnews.ru/html.cgi/arhiv/99_07/stat_29.htm).
5. **Блутштейн С.** Процесс травления печатных плат и регенерация травящего раствора фирмы ELO-CHEM. [http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/02\\_02/stat\\_124.htm](http://www.compitech.ru/html.cgi/arhiv/02_02/stat_124.htm).
6. **Корякова З.В., Казимирчук С.В., Никерова Л.К.** Технологический процесс комплексной утилизации медьсодержащих растворов травления от производства печатных плат // Журнал депонированных рукописей. 2000. № 5. Или <http://www.rezonit.ru/pcb/articles/technology/05/>.
7. **Галецкий Ф.П.** Печатные платы с микропереходами. <http://www.rezonit.ru/pcb/articles/technology/09/>.
8. **Cuk T., Troian S.M., Hong C.M.** Using convective flow splitting for the direct printing of fine copper lines // Applied Physics Letters. 2000. Vol.77. No.13.
9. **News Release.** Epson Inkjet Technology Used to Fabricate World's First Ultra-Thin Multilayer Circuit Board. Tokyo, Japan, 2004. [http://www.epson.co.jp/e/newsroom/news\\_2004\\_11\\_01.htm](http://www.epson.co.jp/e/newsroom/news_2004_11_01.htm).
10. **Hong C.M., Sun X., Wagner S., Chou S.Y.** High resolution copper lines by direct imprinting // Materials Development for Direct Write Technologies. MRS Symp. Proc., 2000. Vol. 624. P. 219-223.
11. **Безуглый Б.А.** Капиллярная конвекция, управляемая тепловым действием света и ее применение в способах регистрации информации: Дис. ... канд. физ.-мат. наук, М.: МГУ, 1983.
12. **Безуглый Б.А., Галашин Е.А.** Термотензография – новый способ получения изображений // Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1982. Т. 27. В. 1. С. 69-71.
13. **Безуглый Б.А.** Усиление изображения в жидких пленках // ЖТФ. 1983. Т. 53. В. 5. С. 927-929.
14. **Безуглый Б.А., Голуб А.Е., Ефремов А.А., Красильщик В.З., Криндач Д.П., Майоров В.С., Чупахин М.С.** Способ определения массы растворенного вещества и устройство для его осуществления. Авт. свид. СССР № 753270, Б.И. № 40 // Изобретения. 1985.
15. **Физические величины:** Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Михайлова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
16. **Справочник химика.** Т.5. М.–Л.: Химия, 1968.
17. **Галецкий Ф.П.** Назначение и свойства гибких и жестких печатных плат. <http://www.rezonit.ru/pcb/articles/technology/10/>.