

Лазерная металлизация криволинейных поверхностей из глубоких эвтектических растворов

© Д.С. Шестаков¹, Л.С. Логунов², А.Е. Комлев¹

¹ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: dishestak@yandex.ru

Поступило в Редакцию 3 мая 2024 г.

В окончательной редакции 15 июля 2024 г.

Принято к публикации 30 октября 2024 г.

Развитие электроники ставит задачи, которые сложно решить традиционными методами, среди них получение металлических покрытий на криволинейной поверхности. Представлен один из методов решения этой проблемы — лазерное осаждение металлической меди на стеклянную криволинейную подложку. В качестве демонстрационной подложки выбран стеклянный цилиндр с радиусом 5 мм. Минимальная ширина осажденной дорожки составила 52 мкм, отклонение ширины не превышало 10% по всей криволинейной поверхности. Удельное сопротивление дорожки не превышало $0.6 \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, что позволяет использовать метод для создания медных покрытий — компонентов электронных устройств. Для демонстрации возможностей метода осаждены сетки с размером ячейки 500 мкм.

Ключевые слова: криволинейность, лазер, осаждение, металлизация.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.24.59431.6588k

Получение металлических покрытий со сложной геометрией на криволинейных поверхностях является одной из сложнейших задач в современной электронике. Традиционный метод — фотолитография [1] — имеет серьезные ограничения в применении на подложках сложной геометрии. Кроме того, данная технология крайне дорогостоящая. В качестве альтернативы применяются методы прямой печати, такие как струйная печать и лазерное спекание [2–4], которые значительно более доступны и открывают новые возможности для осаждения металлических пленок на криволинейные подложки. Основным материалом металлизации для этих методов является серебро ввиду его низкого электрического сопротивления и возможности получения чернил с малым содержанием оксидной фазы. Однако данные технологии требуют создания сложных систем из нескольких синхронизированных аддитивных установок для получения качественных проводящих покрытий на поверхности сложной геометрии [5,6]. Кроме того, существует потребность к переходу от серебра к меди с целью удешевления получаемых устройств.

Таким образом, на данный момент не существует метода, совмещающего относительную простоту и дешевизну с высоким качеством получаемых покрытий и нанесением их непосредственно на криволинейную подложку. В настоящей работе для решения описанной задачи предложено использовать метод лазерно-индуцированного химического осаждения (ЛИХО) для получения медных покрытий. Процесс осаждения заключается в облучении лазером рабочего раствора, в результате чего происходит локальный разогрев, что приводит к химической реакции восстановления металла из соли. Более подробно этот процесс и результаты

получения проводящих покрытий на плоских подложках описаны в работах [7–9].

В настоящей работе в качестве подложек были выбраны пробирки из натриево-силикатного стекла. Высота пробирок 40 мм, радиус кривизны 5 мм. Очистка поверхности проводилась в несколько этапов. Сначала поверхность образца механически обрабатывалась в водном растворе гидроксида натрия. Далее образец промывался в деионизированной воде и изопропиловом спирте. Сушка образцов проводилась продувкой атмосферным воздухом при комнатной температуре.

Для рабочего раствора применялся глубокий эвтектический растворитель (ГЭР). Его применение позволяет получать медные покрытия лучшего качества при больших скоростях сканирования, чем при использовании водных растворов солей металлов. Кроме того, ГЭР экологически более чистый и безопасный, подробнее сравнение описано в работе [9]. ГЭР представляет собой смесь холина хлорида, лимонной кислоты и дигидрата ацетата меди при молярном соотношении 1:1:1. Необходимую навеску перемешивали и прогревали при 100°C в течение 30 мин. За это время смесь начинала плавиться. После этого навеску помещали на магнитную мешалку и перемешивали в течение 8 h при 300 rpm, сохраняя температуру 100°C. Для нанесения на подложку ГЭР смешивали с водой в соотношении 2.5:1 (ГЭР:вода) по массе в ультразвуковой ванне. Полученный раствор наносился на криволинейные поверхности методом прокапывания исходя из соотношения 100 мкл рабочего раствора на 20 × 20 мм поверхности. Все образцы после нанесения высушивались в сушильном шкафу при температуре 70°C в течение 10 min с периодическим переворачиванием образца (каждую минуту) для равно-

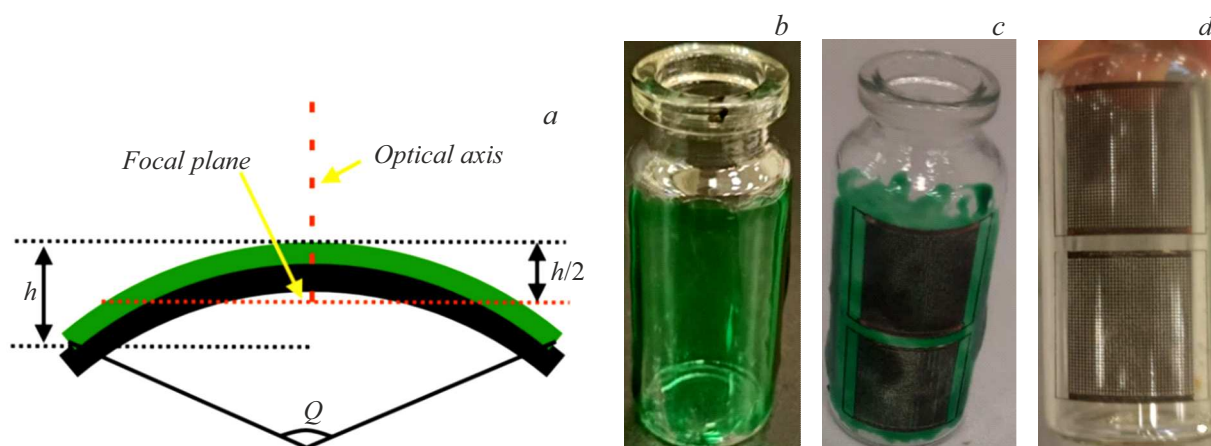


Рис. 1. *a* — особенность расположения фокуса при осаждении; *b* — глубокий эвтектический растворитель, нанесенный на колбу; *c* — осажденная сетка до смывки; *d* — сетка после очистки.

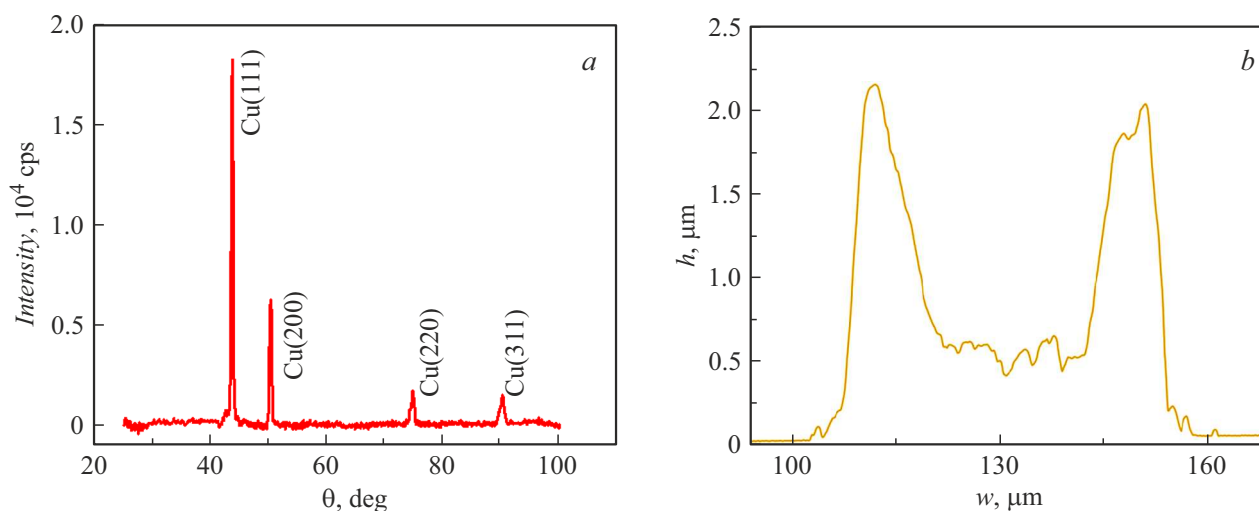


Рис. 2. *a* — спектр РФА (установка Shimadzu XRD-7000); *b* — профиль получаемых дорожек.

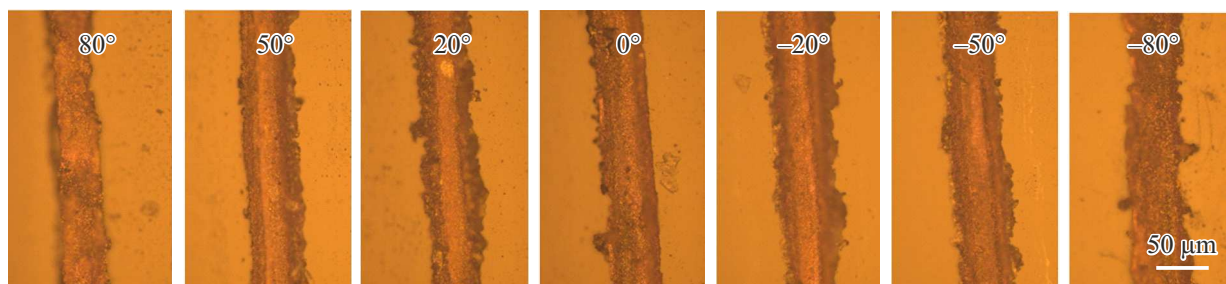


Рис. 3. Фотографии одиночных дорожек, полученных при различных значениях половины центрального угла (знак угла показывает расположение дорожки относительно оптической оси).

мерного распределения пленки. Такой подход позволил получить воспроизводимые пленки. Источником лазерного излучения являлся пикосекундный лазер СОЛАР ЛС РХ 110, диаметр фокусного пятна $20\ \mu\text{m}$. Плотность мощности составляла $127.3\ \text{kW}/\text{cm}^2$. Скорость сканирования $7.5\ \text{mm}/\text{s}$. Управление пучком осуществлялось

гальваносканером. Возможность перехода от плоской к криволинейной поверхности появилась из-за использования в системе среднефокусной линзы, так как она обеспечивает достаточную глубину фокуса на рабочем поле в $50\ \text{mm}$. Это позволяет избежать разработки сложной системы фокусировки лазера, сохраняя параметры оса-

Изменение ширины w одиночной дорожки в зависимости от значений центрального угла

$Q/2$, deg	w , μm
80	49
50	53
20	54
0	50
-20	54
-50	52
-80	53

ждения. Особенность расположения фокуса схематично показана на рис. 1, *a*. Главная особенность заключается в расположении фокальной плоскости на половине высоты искривления (h). Такой подход обусловлен необходимостью минимизировать изменение площади лазерного пятна на поверхности при сканировании криволинейных подложек, что в свою очередь позволяет значительно увеличить центральный угол (Q), при котором происходит осаждение покрытия, вплоть до 160° . Экспериментальные покрытия продемонстрированы на рис. 1, *b-d*. Пример ГЭР, нанесенного на поверхность, представлен на рис. 1, *b*; из-за используемой технологии нанесения утолщение раствора наблюдается только на краях покрытия ГЭР. Полученная сетка с ячейкой размером $500\ \mu\text{m}$ полностью электрически замкнута, поверхностное сопротивление составляет $40\ \Omega/\square$.

Рентгенофазовый анализ (РФА) (рис. 2, *a*) показал, что состав дорожек соответствует металлической меди с углами отражения (111), (200), (220), (311) и совпадает с результатами предыдущих исследований [7]. Таким образом, применяемая методика нанесения и осаждения, а также переход к криволинейным подложкам не оказывает значительного влияния на состав.

Полученные дорожки имеют профиль, характерный для метода ЛХО. Измеренный профиль дорожек обладает минимумом в центре из-за гауссовского распределения мощности излучения лазера (рис. 2, *b*). Измерение профиля проводилось на профилометре KLA Tencor P-7. Изменение центрального угла при осаждении не оказывает влияния на характер профиля. Ширина одиночных дорожек (рис. 3) в зависимости от половины центрального угла представлена в таблице. Измерения проводились на микроскопе Axio Imager Vario A2M. Типовое разрешение составило $52\ \mu\text{m}$. Изменение ширины укладывается в 10% вне зависимости от угла отклонения от оптической оси, что соразмерно с дрейфом ширины каждой отдельной дорожки. Таким образом, изменение центрального угла практически не оказывает влияния на геометрию осаждаемых дорожек. Было проведено измерение удельного сопротивления для оценки пригодности получаемых медных дорожек для создания частей оптоэлектронных устройств. Измерения проводились с использованием мультиметра

Keysight 34460A. Удельное сопротивление полученных дорожек составило $0.6\ \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$, что совпадает с результатами, полученными на плоских подложках [7], и подтверждает пригодность метода для создания частей оптоэлектронных устройств.

Таким образом, в работе продемонстрирован метод лазерной металлизации криволинейных поверхностей из глубоких эвтектических растворов. Минимальная ширина одиночной дорожки составила $52\ \mu\text{m}$ на всей площади криволинейной поверхности с радиусом кривизны в $5\ \text{mm}$. Профиль осажженной дорожки соответствует типовому для метода ЛХО. Изменение ширины одиночной дорожки укладывается в 10%, а удельное сопротивление одиночной дорожки составляет $0.6\ \Omega \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$. Разработанная методика позволяет осаждать сетки с периодом вплоть до $500\ \mu\text{m}$, при этом их поверхностное сопротивление составило $40\ \Omega/\square$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 23-73-00060) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках национального проекта „Наука и университеты“, № 075-01438-22-07 от 28.10.2022 г. (FSEE-2022-0019) .

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Nguyen, T. Sarkar, T. Tran, S.M. Moinuddin, D. Saha, F. Ahsan, *Micromachines*, **13** (8), 1357 (2022). DOI: 10.3390/mi13081357
- [2] J. Lemarchand, N. Bridonneau, N. Battagliani, F. Carn, G. Mattana, B. Piro, S. Zrig, V. Noël, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **61** (8), e202200166 (2022). DOI: 10.1002/anie.202200166
- [3] J. Nandy, H. Sarangi, S. Sahoo, *Lasers Manuf. Mater. Process.*, **6** (3), 280 (2019). DOI: 10.1007/s40516-019-00094-y
- [4] R. Duan, H. Zhang, L. Tian, E. Wang, T. Liu, R. Zhao, L. Liu, *Phys. Fluids*, **33** (6), 063316 (2021). DOI: 10.1063/5.0049165
- [5] Y.A. Huang, H. Wu, C. Zhu, W. Xiong, F. Chen, L. Xiao, J. Liu, K. Wang, H. Li, D. Ye, Y. Duan, J. Chen, H. Yang, W. Li, K. Bai, Z. Yin, H. Ding, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **3** (4), 045101 (2021). DOI: 10.1088/2631-7990/ac115a
- [6] J. Liu, L. Xiao, Z. Rao, B. Dong, Z. Yin, Y.A. Huang, *Adv. Mater. Technol.*, **3** (8), 1800155 (2018). DOI: 10.1002/admt.201800155
- [7] D. Shestakov, E. Khairullina, A. Shishov, S. Khubezhov, S. Makarov, I. Tumkin, L. Logunov, *Opt. Laser Technol.*, **167**, 109777 (2023). DOI: 10.1016/j.optlastec.2023.109777
- [8] D.S. Shestakov, A.Yu. Shishov, M.V. Mesh, I.I. Tumkin, S.V. Makarov, L.S. Logunov, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, **86** (Suppl. 1), S201 (2022). DOI: 10.3103/S1062873822700691
- [9] A. Shishov, D. Gordeychuk, L. Logunov, A. Levshakova, E. Andrusenko, I. Chernyshov, E. Danilova, M. Panov, E. Khairullina, I. Tumkin, *New J. Chem.*, **45** (46), 21896 (2021). DOI: 10.1039/D1NJ04158D