

## 激光选择性烧结钨、铜制作电子线路图形的研究

王卫江<sup>1</sup>, W. Jillek<sup>2</sup>, A. Lenhart<sup>2</sup>, 郁祖湛<sup>1</sup>

(1. 复旦大学化学系, 上海 200433; 2. 科技大学电子工程系, 德国 纽伦堡)

**[摘要]** 为了改进现有电子线路图形制作工艺, 应用新型激光烧结技术在陶瓷、高分子材料、半导体以及玻璃等基板上根据需要烧结金属和非金属线条、线路以及图像(如人和动物图案), 取得初步研究结果。本技术可用于布线、修复断裂线条和作标记等。这里着重介绍激光烧结技术在陶瓷、高分子等材料上制作钨、铜线条、图形的工艺流程、浆料制作以及金属特性等研究成果。

**[关键词]** 激光烧结; 金属沉积; 化学镀; 电子线路; 图形制作

**[中图分类号]** TQ153.1; TG665

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)03-0020-03

### Investigation on Electronic Circuit Preparation Using Selective Laser Sintering of Copper and Tungsten

WANG Wei-jiang<sup>1</sup>, Werner Jillek<sup>2</sup>, Armin Lenhar<sup>2</sup>, YU Zu-zhan<sup>1</sup>

(1. Chemistry Department, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Electronic Engineering Department, University of Applied Science, Neurnberg, Germany)

**[Abstract]** To improve the production technique for conductive circuits, we use new kind of laser sintering technique to sinter metallic and nonmetallic lines, circuits or pictures (for example, profiles of people and animals) on a substrate, such as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, glass, semiconductor or plastics, which might be used for repair of damaged circuits, making of labels or marks, production of electronic circuits, and etc. Here, we will report some research results about the processes and characteristic of tungsten and copper patterns laser sintered on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics substrates. It is also introduced that the methods of precursor preparation for the laser sintering.

**[Key words]** Laser sintering; Metal deposition; Electroless plating; Electronic circuit; Picture preparation

## 0 引言

实际应用中,经常需要在半导体、高分子材料、陶瓷以及玻璃等非导体基体上进行局部沉积金属线条制作线条和图形,有时也在一些金属导体上进行类似工作。一般说来,在基体上进行大面积的金属沉积相对容易,只要先用一些贵金属如钯等进行敏化,然后进行化学镀就可以,如要加大化学镀层厚度,可以再电镀加厚。但是,要进行局部微区沉积,相对比较不容易。目前主要还是依靠用掩模保护,在适当的时候解除掩模的方法,工艺相对复杂且技术要求高。

近来,大规模集成电路(VLSIC)技术发展迅速,电子线路向微米、纳米级数量级发展。这样,激光技术的特点开始为人们重视,将其用到微区金属镀覆中,开发出激光电镀技术<sup>[1]</sup>。

所谓激光电镀技术,就是利用激光的热效应或光效应来增强或激发电镀或化学镀的过程,从而在金属、半导体和非导体基体上不用掩膜实现微区金属镀覆的技术。下面将要介绍的激光烧结技术还是一种当前大力创导的绿色环保工艺<sup>[2]</sup>。最早,由

IBM公司首次用Ar<sup>+</sup>激光增强Ni、Au、Cu的电沉积过程<sup>[3]</sup>以来,引起人们很大兴趣和重视,美国、德国、日本等相继进行了研究<sup>[4-8]</sup>,发表了不少专利,部分已转化为实用技术。激光电镀技术自问世以来,先后在激光电镀,激光喷射镀,激光消融,激光化学沉积等方面得到了广泛研究,并取得了很大进展。有关激光电镀、激光诱导气象化学沉积(LCVD)的研究开展较早,已有人著文详述。

本文着重介绍用最新激光烧结技术在陶瓷、高分子材料上制作钨、铜线条和图形的一些研究结果。

## 1 实验方法

### 1.1 实验装置

激光金属沉积或烧结在Nd:Yag激光器(德国DeuRa激光器公司出品)上进行。光束模式为TEM<sub>00</sub>,聚焦点一般约30~50μm左右。

### 1.2 激光金属沉积或烧结的工艺流程

图1为激光金属沉积或烧结的工艺流程示意图,用工业上喷漆常用喷枪喷成膜浆料,在1块600mm×800mm的氧化铝陶瓷板上喷1层60~80μm厚的膜层,约20s即可完成,然后用热空气需约10s烘干。图2为激光将金属烧结到基板上的过程示意,扫描过程极快,每秒移动20~600mm。图3中的文字数秒内完成。

**[收稿日期]** 2007-03-11

**[作者简介]** 王卫江(1958-),男,上海人,副教授,博士,从事电化学应用基础研究。

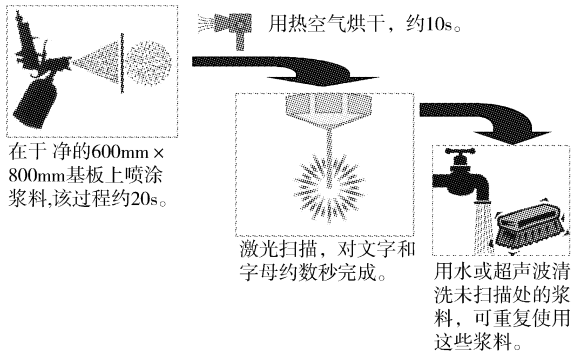


图1 激光金属烧结工艺过程的示意图

Figure 1 Principle sketch of laser sintering process for metals

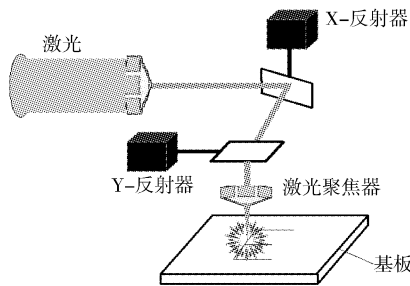


图2 激光烧结金属过程的示意图

Figure 2 Scheme of soldering metals via laser



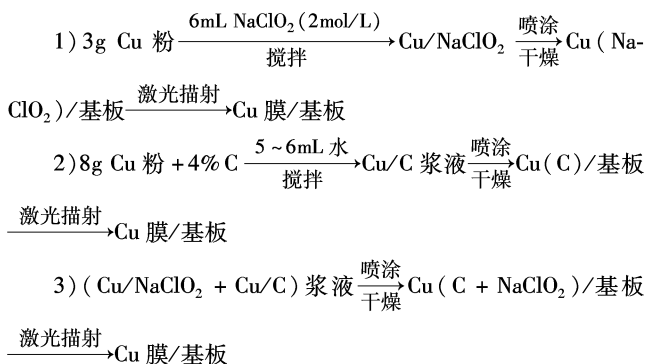
图3 激光刻写的标签记号

Figure 3 Labels and marks written with laser

### 1.3 实验操作过程

涂膜材料→涂膜方式的选择(喷枪喷涂)→激光曝光→后处理(水或超声波)→化学镀(为了美化和增加导电性)。

涂膜时对金、银、钨等材料,用肥皂泡沫加水加金属粉末即可<sup>[9-11]</sup>。对铜等易氧化金属,比较复杂,我们采用如下三种方法解决:



### 1.4 化学镀铜液组成

本实验中采用的化学镀铜工艺配方如下:

硫酸铜(CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O)	16g/L
酒石酸钾钠(NaKC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O)	14g/L
EDTA 二钠盐	25g/L
甲醛(HCHO)(37%)	15mL/L
NaOH	15g/L
α,α'联吡啶	20mg/L
pH	12.5
温度	28℃
时间	2~3h

## 2 实验结果与讨论

利用微机控制激光扫描在基板上进行激光金属沉积或烧结,可直接进行线路原图制作。要达到直接制作图形的目的,精密的微机控制的激光聚焦扫描系统是很重要的。本实验所用Nd:Yag 激光器比较合适。

### 2.1 涂膜材料的选择

由于本法烧结金、银、钨时,用肥皂水作分散剂,效果较好,基本没有污染。但工业上使用得更多的是金属铜。由于金属铜粉在高温下易氧化和聚集,所以在陶瓷或PCB用高分子基板上烧结金属铜,比较困难。用NaClO<sub>2</sub>氧化分散铜粉成涂膜浆料后,可以均匀分布到陶瓷板或PCB用高分子基板上,然后在高温下分解还原成铜。该法获得的铜层厚,但比较粗糙,经进一步化学镀铜后,质量可明显改善。如用一特殊炭粉作分散剂,也可以分散铜粉,但对操作者要求较高,获得的铜层较薄,铜层光滑细致,质量较高,但得到的涂膜层相对不够均匀。无论是用NaClO<sub>2</sub>,还是用炭粉,都是用水和肥皂进行分散,所以没有污染,回收也很容易。

### 2.2 涂膜方式的选择

为获得均匀、附着良好的金属线条及图形,除了化合物本身的性能外,浆料膜层的均匀性是至关重要的一步。方法1的涂膜材料比较均匀,方法2不均匀,但激光烧结的结果比较理想,方法3是方法1和方法2的结合,效果一般。浆料涂覆的方法很多,有浸渍法,旋涂法、喷涂法、刷涂法和帘幕法等。文中介绍的是用喷枪喷涂,这需要喷涂者有较高的技巧,结果有时会不太令人满意。最近有人采用喷墨打印的办法,似乎效果较好,但对仪器和浆料要求很高,需进一步研究开发。还有人采用粘胶带法,也很有创意,但都需进一步开发。德国有很多公司投入大量人力物力正在研究开发。

### 2.3 激光曝光后处理

经激光扫描后,凡激光扫描处,由于瞬间的温度极高,金属与基板结合在一起,没有被激光照射到的地方,则涂膜材料与基板之间结合力很弱,很容易用水或超声波就可以清洗处理掉。由于本方法使用涂膜材料的溶剂本来就是水,所以在经水洗或超声波(水介质)处理下来的涂膜材料可以重复使用,没有浪费。对金、银、钨等贵金属,经激光扫描后,导电性已很好,不必再进行后处理。

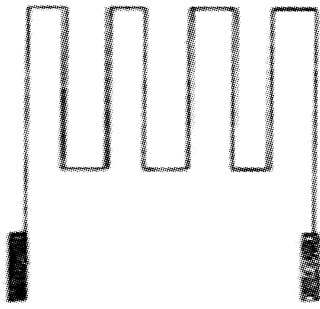


图4 激光在氧化铝陶瓷板上烧结金属钨的样品

Figure 4 Sample of metallic tungsten sintered on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramics by laser

激光在氧化铝陶瓷板上烧结金属 W 的样品, 见图 4。线条长 0.11m, 宽  $300\mu\text{m}$ , 厚  $2\mu\text{m}$ ,  $300\Omega$ , 激光扫描参数: 速度  $85\text{mm/s}$ ; 电流  $21.5\text{A}$ 。

图 4 显示了钨烧结的样品, 但由于激光的扫描线条都是由圆点组成, 边缘一般比较粗糙, 如果为了美观, 也可以用化学镀或电镀进行适当光滑增厚处理。铜由于易氧化和高温下凝聚, 经激光扫描后, 表面显得更为粗糙, 导电性能也较差。如用  $\text{Cu}/\text{NaClO}_2$  涂膜材料, 其最低电阻为  $5(\text{k}\Omega \cdot \text{mm}^2)/\text{m}$ ; 如用  $\text{Cu}/\text{C}$  作涂膜材料, 则最低电阻可低于  $1(\Omega \cdot \text{mm}^2)/\text{m}$ 。图 5 显示了水洗后的铜样品形貌。图中, 绝大多数区域还是由于氧化等失去了导电性的。

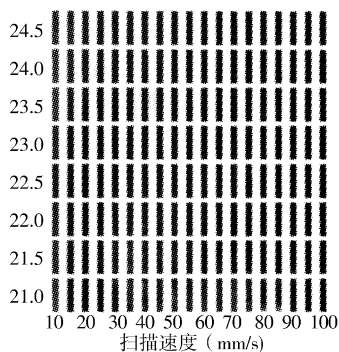


图5 激光烧结铜粉的形貌(激光扫描参数: 扫描速度  $10 \sim 100\text{mm/s}$ , 电流  $21 \sim 24.5\text{A}$ )

Figure 5 Appearance of laser sintering copper powders (Laser parameters:  $10 \sim 100\text{mm/s}$  and  $21 \sim 24.5\text{A}$ )

## 2.4 化学镀铜的影响

激光烧结后的样品, 在少数区域有一定导电性, 但绝大多数区域, 导电率几乎为零。要有良好的导电性能, 需进一步处理, 可将样品板置于化学镀铜液中进行镀铜。

这一过程在一定时间内, 具有选择性, 即仅在金属图形上实现铜的沉积。但要是时间太长, 铜的沉积在原线条四周不断发生, 最后可连成一片, 失去选择性。一般时间控制在  $2 \sim 3\text{h}$ 。经化学镀铜后, 几乎所有区域的铜线电阻约为  $0.01(\Omega \cdot \text{mm}^2)/\text{m}$ 。

如图 6 所示。常用的化学镀铜液有一定污染, 但可以改良。我们尝试过不用加甲醛的配方, 效果也不错, 而且化学镀铜液可以长期使用, 只是需要在使用过程中不断补充添加少量新液即可。显然, 本文使用的方法非常干净, 效率高, 几乎没有污染, 符合清洁生产要求精神, 有推广应用前景。

图 7、图 8 是在选定的激光参数条件下 ( $21.5\text{A}$ ,  $85\text{mm/s}$ ),

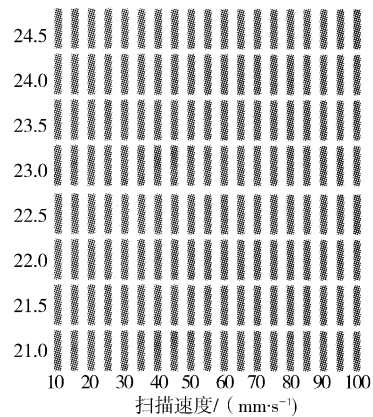


图6 激光烧结铜粉化学镀后的形貌 (激光扫描参数: 扫描速度  $10 \sim 100\text{mm/s}$ , 电流  $21 \sim 24.5\text{A}$ ; 化学镀铜时间  $2\text{h}$ )

Figure 6 Appearance of laser sintering copper powders after 2h of electroless plating (Laser parameters:  $10 \sim 100\text{mm/s}$  and  $21 \sim 24.5\text{A}$ ) 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  陶瓷板上进行激光烧结铜粉后, 再经  $2\text{h}$  化学镀铜后的结果。受激光器限制, 这里最细线宽为  $30\mu\text{m}$ , 厚度为  $5 \sim 10\mu\text{m}$ 。图案形状完全可根据实际需要, 事先通过计算机进行编程设定, 没有任何的限制。

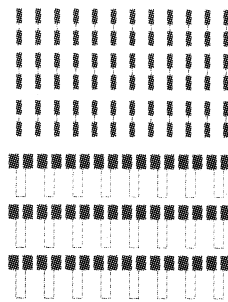


图7 激光烧结并化学镀 2h 后的不同粗细铜线条形貌  
Figure 7 Appearances of laser sintering and electroless plating Cu lines with different thickness

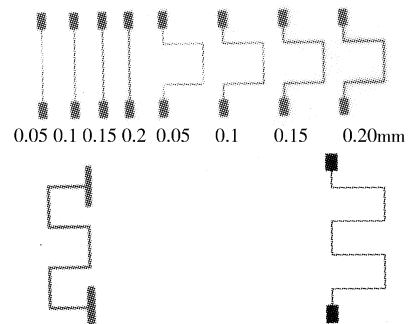
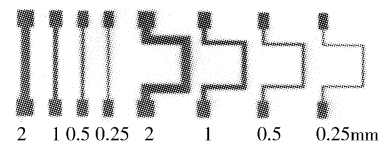


图8 不同形状铜线条形貌  
Figure 8 Appearances of laser sintering Cu lines with different thickness and forms

(下转第 48 页)

度升高,P含量增大,导致硬度值变小。由图5b可见,随着pH值的增加,硬度值变小;这也是由于P含量的增大所引起的。随着pH值升高,沉积速度增加,这可能是由于氢离子浓度降低,析氢量减少,从而导致沉积速度加快,P含量增大,导致硬度值变小。由图5c可见,随着FC4的加入量的增加,硬度值变小;这是由于FC4的加入量的增加使PTFE的含量升高,PTFE的含量升高使镀层表面硬度值降低。

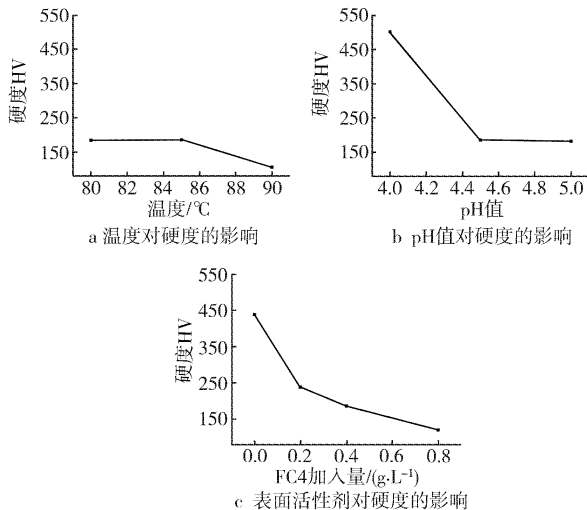


图5 工艺条件对硬度的影响

Figure 5 Effects of operation conditions on hardness

### 3 结论

1) 温度和pH值升高,镀速增大,PTFE含量先升高再降低,硬度下降。

2) FC4表面活性剂的加入量增大,镀速呈下降的趋势,PTFE含量先升高再降低,硬度下降。在FC4=0.4g/L时,PTFE含量最大。

#### [参考文献]

- [1] 胡文彬. 难镀基材化学镀镍技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2003. 1-4
- [2] 郭鹤桐,张三元. 复合镀层[M]. 天津:天津大学出版社,1991. 9-10
- [3] Ebdon P R. Composite coatings with lubricating properties [J]. *Tran M F*, 1987, 65(5): 80-82
- [4] Baudrand D. Ni-P-PTFE 化学镀层综述[J]. *电镀与环保*,1992,12(5):16-18
- [5] Tulsi S S. Electro-less nickel-PTFE composite coating [J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*,1983 ,61:147-149
- [6] 周啸. Ni-P-PTFE 复合化学镀层的摩擦磨损与耐蚀性研究[J]. *电镀与涂饰*,1997,16(4):1-6
- [7] 翟金坤, 黄子勋. 化学镀镍[M]. 北京:北京航空学院出版社, 1987. 5
- [8] 刘意春, 件亚婷, 胡文彬. (Ni-P)-PTFE 化学复合镀工艺的研究[J]. *电镀与环保*,2005,25(4):27-29

(上接第22页)

### 3 结论

1) 激光烧结技术烧结金、银、钨时,用的是肥皂水作分散剂,效果较好,可根据需要作出相关图形。

2) 用NaClO<sub>2</sub>氧化分散铜粉成涂膜浆料后,可以均匀分布到陶瓷板或PCB用基板上,然后在激光作用下分解还原成铜。该法获得的铜层较厚,但比较粗糙,经进一步化学镀铜后,质量明显改善。如用一些特殊炭粉作分散剂,也可以较好分散铜粉,获得的铜层较薄,光滑细致,质量较高,但得到的涂膜层相对不够均匀。

3) 无论用NaClO<sub>2</sub>还是用炭粉,都是用水和肥皂进行分散,所以没有污染,回收也很容易。

4) 化学镀铜液有一定污染,已尝试过不用甲醛的配方,效果也不错,而且化学镀铜液可以长期使用,不断补充添加少量新液即可,有关细节将另行报道。

5) 本法为直接法布线制作金属图形,具有高度空间选择性、分辨率高(30 μm),可在不同基材(陶瓷、高分子)上布线、可计算机控制、几乎没有污染,符合清洁生产要求。

#### [参考文献]

- [1] 王建, 郁祖湛. 激光镀技术研究动态[J]. *电镀与精饰*,1999,21(2):1-2

- [2] Paul T. Anastas. *Green Chemistry*[M]. Washington DC: A. C. S., 1996. 1-100
- [3] Von R J Gutfeld (IBM). Laser-enhanced electroplating and maskless pattern generation[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1979, 35(9): 651-653
- [4] Mogyorosi P, Matei T D. Pulsed laser ablative deposition of thin metal films[J]. *Applied Surface Science*, 1989, 36: 157-163
- [5] Hirsch T J, Miraky R F, Lin C. Selective-area electroless copper plating on polyimide employing laser patterning of a catalytic film[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1990, 57: 1357-1359
- [6] Bauer A, Ganz J, Hesse K, et al. Laser-assisted deposition for electronic packaging application[J]. *Applied Surface Science*, 1990,46: 113-120
- [7] Zouari I, Lapique F, Calvo M, et al. Laser assisted metal electro-deposition: comprehensive investigation of zinc deposition[J]. *Chemical Engineering Science*, 1990, 45(8): 2427-2467
- [8] Deura laser company. *Laser instrument introduction* [M]. Germany: Deura laser company, 1998. 1-20
- [9] Lenhart A. Colored marking and lettering with the help of a fiber laser on the basis of TherMark Process [D]. Germany: FH-Nuernberg, 2002. 1-6
- [10] Abe F, Osakada K. A study of laser prototyping for direct manufacturing of dies from metallic powders[C]. Columbus: proc. 5th Int. Conf. Tech. Plasticity, 1996. 923-926
- [11] Sontheimer T. Herstellung von elektrisch leitfähigen schichten auf nichtmetallisch anorganische basismaterialien mittels lasereschichtung [D]. Germany: FH-Nuernberg, 2002. 1-3