

УДК 539.23

СОЗДАНИЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОПЛЁНОЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Глеб Николаевич Дубровин⁽¹⁾, Александр Евгеньевич Шупенёв⁽²⁾, Иван Валерьевич Куликов⁽³⁾

*Студент 5 курса⁽¹⁾, аспирант 2 года⁽²⁾, аспирант 2 года⁽³⁾
кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»*

Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

*Научный руководитель: А.В. Богданов,
кандидат технических наук, доцент кафедры «Лазерные технологии в машиностроении»*

Введение

Термоэлектрические явления в твердых телах находят применение в различных областях техники. Эффект Зеебека (термо-ЭДС) используется для преобразования тепловой энергии в электрическую. Перенос тепла электрическим током (эффект Пельтье) лежит в основе действия твердотельных охлаждающих и термостатирующих устройств [1].

В 1834 году французский физик Жан Пельтье обнаружил, что при протекании постоянного электрического тока через цепь из различных проводников, место соединения проводников охлаждается или нагревается в зависимости от направления тока. Количество поглощаемой теплоты пропорционально току, проходящему через проводники.

В результате работ российского академика А.Ф. Иоффе и его сотрудников, были синтезированы полупроводниковые сплавы, которые позволили применить этот эффект на практике и приступить к серийному выпуску термоэлектрических охлаждающих приборов для широкого применения в различных областях человеческой деятельности.

Единичным элементом термоэлектрического модуля (ТЭМ) является термопара, состоящая из двух разнородных элементов с р- и n-типом проводимости. Элементы соединяются между собой при помощи коммутационной пластины из меди. В качестве материала элементов традиционно используются полупроводники на основе висмута, теллура, сурьмы и селена.

Термоэлектрический модуль (Элемент Пельтье) представляет собой совокупность термопар, электрически соединенных, как правило, последовательно. В стандартном элементе Пельтье термопары помещаются между двух плоских керамических пластин на основе оксида или нитрида алюминия (рис. 1). Количество термопар может изменяться в широких пределах – от единиц до сотен пар, что позволяет создавать ТЭМ практически любой холодильной мощности – от десятых долей до сотен ватт.



Рис. 1. Объёмный термоэлектрический модуль

При прохождении через элемент Пельтье постоянного электрического тока между его сторонами образуется перепад температур – одна сторона (холодная) охлаждается, а другая (горячая) нагревается. Если с горячей стороны ТЭМ обеспечить эффективный отвод тепла, например, с помощью радиатора, то на холодной стороне можно получить температуру, которая будет на десятки градусов ниже температуры окружающей среды. Степень охлаждения будет пропорциональной величине тока. При смене полярности тока горячая и холодная стороны элемента Пельтье меняются местами [2].

Термоэлектрические преобразователи энергии обладают уникальными сочетаниями конструктивных и эксплуатационных характеристик, таких, как отсутствие движущихся деталей, рабочих жидкостей и газов, высокая надежность, возможность эксплуатации в течение нескольких лет без обслуживания или при минимальном периодическом обслуживании и др. Эти достоинства определяют многообразие использования термогенераторов в качестве источников электропитания, главным образом для автономных систем – в космосе, в труднодоступных районах суши и моря, для имплантируемых кардиостимуляторов и т.п. Термоэлектрические холодильники и термостаты применяются в приборостроении, СВЧ-электронике, ИК-технике, медицине, биологии, бытовой технике. Широк также спектр применения термоэлектрических приборов в измерительной технике, термометрии, калориметрии, пирометрии, электроизмерениях и т.д.

Многие задачи, которые практика ставит перед разработчиками термоэлектрических устройств, могут быть успешно решены с применением пленочных термоэлементов (ПТЭ) и пленочных термобатарей (ПТБ) (рис. 2).

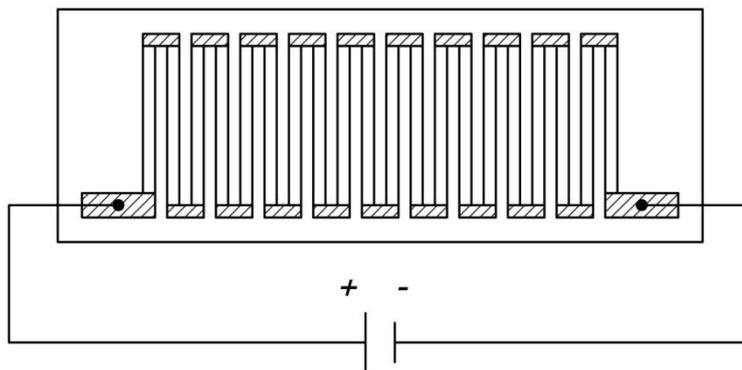


Рис. 2. Пленочный термоэлемент

Одно из главных достоинств ПТБ - возможность принципиально увеличить число элементов при сохранении объема преобразователя, а при необходимости – создавать микроминиатюрные устройства. На основе ПТБ могут быть изготовлены малогабаритные источники питания, слаботочные микрохолодильники и термостаты, высокочувствительные и достаточно малоинерционные датчики температуры и теплового потока и т.п. [1,3,4,5]. Вакуумные технологии изготовления улучшают качество ПТБ, позволяют достичь высокой точности осаждения полупроводников на полиимидные подложки. Одной из таких технологий является импульсное лазерное осаждение (ИЛО).

Импульсное лазерное осаждение (с англ. PLD – «Pulsed Laser Deposition») – уникальный технологический процесс, позволяющий наносить на поверхность деталей обладающие специальными свойствами материалы (металлы, карбиды и т.п.), добиваясь, таким образом, восстановления геометрии, повышения поверхностной прочности, коррозионной устойчивости, снижения трения и прочих эффектов.

Схема импульсного лазерного осаждения представлена на рис. 3. Принцип работы оборудования для импульсного лазерного осаждения заключается в следующем. В течение импульса лазерный луч эксимерного лазера (а), проходя через кварцевое окно (б) попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени (в), закрепленной на карусели (г). Взаимодействие высокоэнергетического лазерного импульса с материалом мишени приводит к образованию целого ряда продуктов, среди которых присутствуют не только электроны, ионы и нейтральные частицы, но и твердые микрочастицы материала мишени, отрывающиеся при взрывообразном испарении материала. Образованная плазма распространяется нормально к поверхности мишени и достигает подложки (е), осаждаясь в виде тонкой пленки испаренного материала (ж). Подложка имеет возможность подогрева с помощью нагревателя (и). Для равномерности испарения и осаждения, подложке и мишени придаются вращательные движения, а также производится нагрев подложки [6].

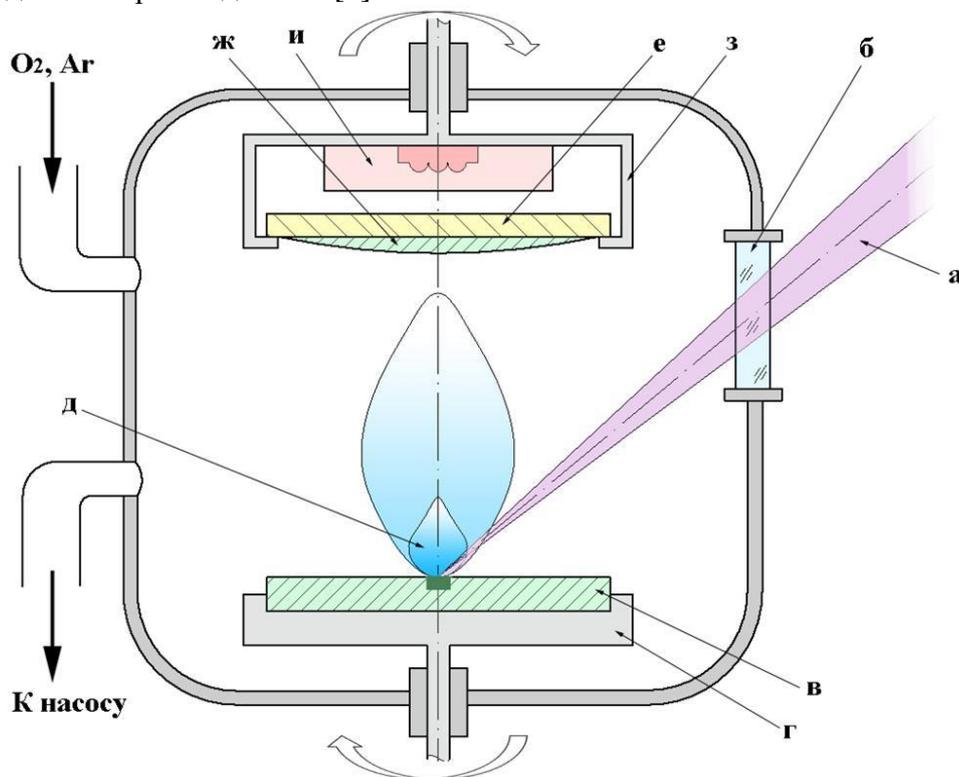


Рис. 3. Схема импульсного лазерного осаждения

Специфические проблемы возникают при разработке конструкций ПТБ. Большое влияние оказывает паразитный теплоперенос по подложке и теплообмен с окружающей средой. Последний обусловлен сильно развитой поверхностью термоэлектрических ветвей; их длина и ширина на несколько порядков превосходят толщину. К указанным проблемам следует добавить принципиальную сложность подвода и съема тепла при малой (порядка нескольких микрон) толщине термоэлементов [1].

В работе [6] методом импульсного лазерного осаждения получены тонкие пленки термоэлектрического материала на основе теллурида висмута Bi_2Te_3 . Исследованы зависимости влияния технологических параметров на качественные параметры получаемых слоев, проведён анализ стехиометрии и шероховатости поверхности. Однако, для создания ПТБ необходимо решить вопрос о подключении изготавливаемого модуля к источнику постоянного тока (в случае эффекта Пельтье) или к питаемому прибору (в случае эффекта Зеебека). Для обеспечения теплового и электрического контакта необходимо создать зону проводника на полиимиде (рис. 4). Выходное напряжение в ПТБ такого типа пропорционально количеству термопар N .

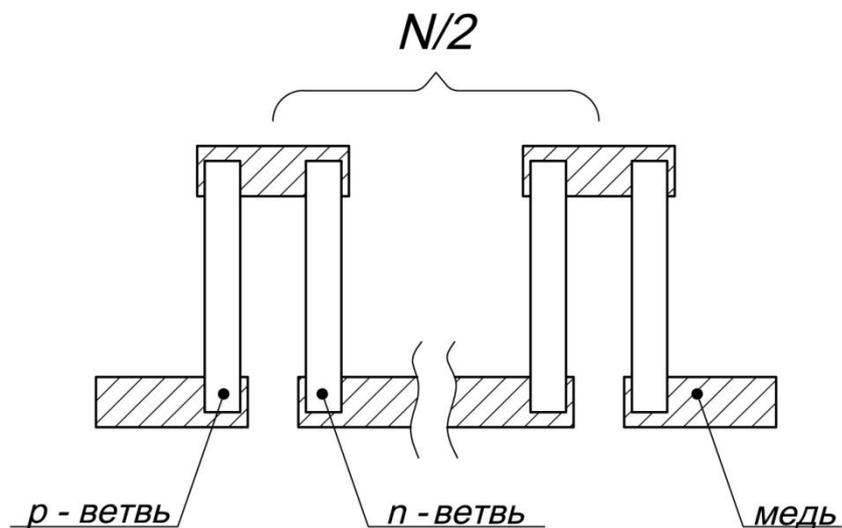


Рис. 4. Принципиальная схема пленочного термоэлемента

Полиимид фольгированный марок ПФ-1, ПФ-2 представляет собой композиционный материал, состоящий из полиимидной пленки и клея на основе эпоксидно-каучуковой композиции, облицованный с одной или двух сторон медной электролитической фольгой с гальваностойким покрытием. Предназначен для изготовления гибких печатных плат, кабелей, шлейфов. ПФ-Х-35-Х:

П - полиимид;

Ф - фольгированный;

Х - 1, 2 - облицованный фольгой с одной или двух сторон;

35 - толщина фольги, мкм;

Х - 0,1; 0,16 - толщина материала, мм [7].

На таком полиимиде представляется возможным создать необходимые зоны контакта проводника. Процесс получения нужной геометрии токопроводящего рисунка идентичен с получением такого рисунка на гибких печатных платах. Можно использовать уже известные технологии.

Химический способ изготовления печатных плат из готового фольгированного материала состоит из двух основных этапов: нанесение защитного слоя на фольгу и травление незащищенных участков химическими методами. В промышленности

защитный слой наносится фотолитографическим способом с использованием ультрафиолетово-чувствительного фоторезиста, фотошаблона и источника ультрафиолетового света. Фоторезистом сплошь покрывают медь фольги, после чего рисунок дорожек с фотошаблона переносят на фоторезист засветкой. Засвеченный фоторезист смывается, обнажая медную фольгу для травления, не засвеченный фоторезист фиксируется на фольге, защищая её от травления. Фоторезист бывает жидким или пленочным. Жидкий фоторезист наносят в промышленных условиях, так как он чувствителен к несоблюдению технологии нанесения. Пленочный фоторезист популярен при ручном изготовлении плат, однако он дороже. Фотошаблон представляет собой УФ-прозрачный материал с распечатанным на нём рисунком дорожек. После экспозиции фоторезист проявляется и закрепляется как и в обычном фотохимическом процессе. Далее следует процесс травления, после которого защитный рисунок с фольги смывается.

Механический способ изготовления предполагает использование фрезерно-гравировальных станков или других инструментов для механического удаления слоя фольги с заданных участков.

Лазерная гравировка печатных плат до недавнего времени была слабо распространена в связи с хорошими отражающими свойствами меди на длине волны наиболее распространенных мощных газовых СО лазеров. В связи с прогрессом в области лазеростроения сейчас начали появляться промышленные установки прототипирования на базе лазеров [8].

На основе рассмотренных методов получения проводящего рисунка на поверхности полиимида, можно сделать вывод, что для создания макетных образцов термоэлектрических модулей в лабораторных условиях лучше других зарекомендовал себя химический способ травления с использованием пленочного фоторезиста, т.к. он не требует наличия специального оборудования.

Этапы подготовки подложки

При производстве гибких печатных плат в качестве диэлектрического основания используется малоусадочная пленка, которая характеризуется стабильностью физико-механических свойств и линейных размеров. Осуществив травление полиимида можно получить медные контакты для осаждаемых полупроводников. Полупроводники такие же, как и в работе [6]: p - $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Sb}_{1,5}$, n - $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{Se}_{0,3}$

1. Создание фотошаблона

В качестве фотошаблона использовалась полиэстеровая пленка фирмы Lomond со сформированным на ее поверхности рисунком, не пропускающего актиничное излучение, т.е. излучения способного оказывать фотографическое действие на светочувствительный материал. Рисунок создавался с помощью лазерного принтера (рис. 5).



Рис. 5. Фотошаблон

Необходимо отметить, что рисунок на фотошаблоне должен иметь высокую плотность. Как будет показано далее, это может стать решающим фактором для качества

получаемой металлизированной поверхности. Если получившийся рисунок на фотошаблоне недостаточно плотный (имеются места серого цвета или просветы), то повысить плотность можно с помощью дихлорэтана, применяемого в хромофотографии. Подставив фотошаблон под пары этого вещества можно заметно увеличить плотность печати.

2. Подготовка поверхности фольгированного полиимида

Для создания макетных образцов термоэлектрических модулей был выбран фольгированный полиимид марки ПФ-1, т.к. он имеет наименьшую толщину полимерного слоя среди серийно выпускаемых марок:

Полиимид фольгированный односторонний ПФ-1-35-0.1 240 x 260 мм

Толщина фольги - 35 мкм

Толщина материала - 0,1 мм (100 мкм)

Важную роль в процессе травления полиимида играет чистота его поверхности. Поэтому необходимо, во-первых, создать однородную поверхность, убрав все царапины с помощью и при этом не повредить слой меди. Во-вторых, избавиться от жировых пятен, если такие имеются, с помощью ацетона или спирта. После этого рабочую поверхность полиимида не следует трогать руками. Невыполнение этих требований в дальнейшем может привести к некачественному контакту полиимида с фоторезистом.

3. Выбор и нанесение пленочного фоторезиста

Фоторезист - это полимерный светочувствительный материал. Наносится на обрабатываемый материал в процессе фотолитографии или фотогравировки с целью получить соответствующее фотошаблону расположение окон для доступа травящих или иных веществ к поверхности обрабатываемого материала.

Следует отметить, что фоторезист бывает двух типов: негативный и позитивный. В позитивных фоторезистах, проэкспонированные области становятся растворимыми и после проявления в проявителе разрушаются. Такие фоторезисты, как правило, позволяют получать более высокие разрешения нежели негативные, но стоят дороже. В негативных фоторезистах, проэкспонированные области полимеризуются и становятся нерастворимыми, так что после проявления растворяются только не проэкспонированные области. Негативные фоторезисты, как правило, обладают более высокой адгезией по сравнению с позитивными, и более устойчивы к травлению [9].

Исходя из того, что негативные фоторезисты более устойчивы к травлению для создания металлизированной поверхности был выбран негативный фоторезист «Ordyl Alpha 350».

Производитель: ELGA Europe (Италия)

Толщина светочувствительного слоя: 50 мкм

Разрешающая способность: 50/60 мкм проводник/зазор

Экспонирование УФ-лампами в диапазоне 360-380 нм

Энергия экспонирования: 70 мДж.

У фоторезиста одна сторона из лавсана (блестящая), другая из полиэтилена (матовая). К полиимиду его надо прикрепить матовой стороной, для этого следует снять защитную плёнку и наклеить фоторезист, при этом не допуская попадание грязи между соединяемыми поверхностями и образования пузырьков воздуха. Далее необходимо плотно прижать фоторезист к поверхности полиимида. Необходимо прижать образец с небольшим усилием и разгладить при температуре до 100 °С. Теперь следует снять верхнюю защитную плёнку и закрепить на поверхности фоторезиста фотошаблон.

4. Экспонирование фоторезиста

Экспонирование осуществляется с помощью ультрафиолетового излучения. Полиимид с нанесённым на него фоторезистом и приложенным фотошаблоном размещаются под стеклом толщиной 3-4 мм. На высоте порядка 100 мм располагается источник УФ-излучения. В данном случае это ультрафиолетовая лампа мощностью 26 Вт.

Время экспонирования 1 мин. Подбор времени экспонирования осуществлялся экспериментальным путём. На небольшую полоску полиимида наносится фоторезист и делается фотошаблон с пронумерованными ячейками – это отметки времени. После включения лампы, непрозрачным материалом закрывается подготовленный образец с закреплённым на нем фотошаблоном так, чтобы под излучение попадал только 1-ый номер ячейки фотошаблона. Теперь через одинаковые промежутки времени, например, в 30 секунд, перемещаем непрозрачный материал на последующие ячейки. Далее проявляем весь образец и ячейка, где фоторезист имеет наилучшее качество, определяет оптимальное время экспонирования для выбранного расстояния и мощности лампы.

После окончания процесса экспонирования образец вынимается из-под стекла и снимается фотошаблон, который можно использовать для создания следующих образцов. Взаимодействие фоторезиста с ультрафиолетовым излучением привело к изменению его цвета.

5. Проявление фоторезиста

Для этого процесса используется раствор каустической соды (NaOH) в расчёте 1 чайная ложка на 250 мл воды. В полученный раствор помещается образец. Через небольшой промежуток времени (порядка 30 с) в местах, где находились тёмные зоны фотошаблона, фоторезист начинает смываться. Положительный результат достигается когда весь лишний фоторезист удаляется, медь светлая и блестящая, как и до приклеивания фоторезиста, а коммутационные слои меди с засвеченным фоторезистом имеют ровные края и сохраняют заданные размеры. После достижения положительного результата необходимо промыть образец водой, чтобы смыть с поверхности проявляющий раствор.

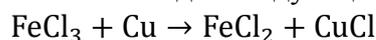
На данном этапе уже становится видно на сколько точно выполнен заданный технологический рисунок. Ряд проведённых экспериментов позволяет судить о причинах негативных результатов, например:

- 1) фоторезист полностью растворился в воде, значит, время экспонирования было недостаточным или расстояние до лампы слишком большим;
- 2) фоторезист не смылся – это говорит о том, что качество тёмных участков фотошаблона неудовлетворительное, вследствие чего, через них проходят лучи ультрафиолетового излучения и засвечивают ненужные участки или даже всю поверхность образца;
- 3) геометрические размеры коммутационного слоя меди больше, чем заданные – это означает, что прижим фотошаблона к образцу был недостаточно сильным.

6. Травление

Заключительным этапом подготовки образца из полиимида является его травление. Образец помещается в раствор хлорида железа (200-300 г на 500 мл воды). Для обеспечения оптимальных условий протекания реакции раствор должен иметь температуру порядка 30-40 °С и постоянно перемешиваться. Длительность процесса составляет 30-40 минут.

Под травлением понимают химический процесс перевода меди в растворимые соединения. Незащищенная фоторезистом фольга травится, чаще всего, в растворе хлорного железа или в растворе других химикатов, например медного купороса, персульфата аммония, аммиачного медно-хлоридного, аммиачного медно-сульфатного, на основе хлоритов, на основе хромового ангидрида. При использовании хлорного железа процесс травления платы идет следующим образом [8]:



После окончания процесса травления необходимо промыть образец водой, чтобы удалить остатки хлорида железа. Далее удаляются остатки фоторезиста. Удобнее всего это

сделать в том же растворе каустической соды, что и на этапе проявления. После этого опять промыть водой и оставить сушиться. Внешний вид протравленного образца в соответствии с выбранным шаблоном представлен на рис. 6.

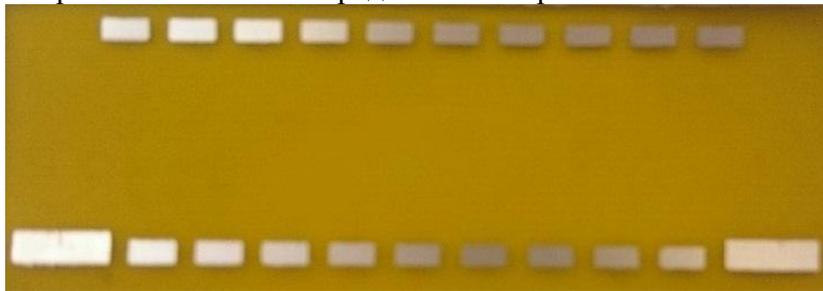


Рис. 6. Протравленный образец

Далее необходимо оценить качество поверхности меди на полученном образце. Наличие видимых пор и зоны термического воздействия, а также отклонение от заданных геометрических размеров говорит о слишком большом времени травления.

Изготовленное данным методом полиимидное основание может быть далее использовано для создания гибких термоэлектрических модулей по планарной тонкопленочной технологии [1].

Заключение

В настоящей статье рассмотрены теоретические сведения о объёмных и пленочных термоэлементах, описаны их особенности. Литературный обзор отечественной и зарубежной литературы показал, что для обеспечения теплового и электрического контакта между парами полупроводников пленочного термоэлектрического модуля необходимо создать металлизированную проводящую поверхность на подложке из полиимида.

На основе анализа существующих методов получения токопроводящего рисунка на поверхности фольгированного полиимида был выбран метод химического травления с использованием пленочного фоторезиста. Этот метод, по сравнению с другими, не требует наличия специального оборудования и может быть реализован в лабораторных условиях.

Экспериментально выявлены зависимости качества поверхности и геометрической точности токопроводящего рисунка от времени экспонирования и времени травления. Время экспонирования влияет на геометрическую точность, наиболее целесообразный диапазон засветки получился равным 1 мин для ультрафиолетовой лампы мощностью 26 Вт, находящейся на расстоянии 100 мм от образца. Время травления влияет на качество поверхности будущего модуля, наличие пор недопустимо потому, что они могут повлиять на контакт полупроводника с медью и привести к разрыву цепи. Оптимальное значение времени химического травления образца из фольгированного полиимида 30-40 минут в растворе FeCl_3 при температуре 30-40 °С.

Литература

1. Гольцман Б.М., Дашевский З.М., Кайданов В.И., Колomoец Н.В. Пленочные термоэлементы: физика и применение. М.: Наука, 1985. 233 с.
2. Устройство термоэлектрического модуля (Элемента Пельтье). Режим доступа: <http://kryothermtec.com/ru/technology> (дата обращения 16.03.2015)

3. *Stachowiak H., Lassue S., Dubernard A., Gaviot E.* A thermoelectric sensor for fluid flow measurement. Principles, calibration and solution for self temperature compensation // *Flow Measurement and Instrumentation*. V.9. №3. 1998. P. 135–141.
4. *Rettig F., Moos R.* Direct thermoelectric gas sensors: Design aspects and first gas sensors // *Sensors and Actuators B*. V.143. №1. 2007. P. 413–419.
5. *Buchner R., Froehner K., Sosna Ch., Benecke W., Lang W.* Toward Flexible Thermoelectric Flow Sensors: A New Technological Approach // *Journal of Microelectromechanical Systems*. V. 17. № 5. 2008. P. 1114–1119.
6. *Григорьянц А.Г., Мисюров А.И., Шупенев А.Е.* Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного лазерного осаждения // *Инженерный журнал: наука и инновации*. 2012. № 6. Режим доступа: <http://engjournal.ru/catalog/machin/laser/234.html> (дата обращения 16.03.2015).
7. Полиимид фольгированный марок ПФ-1, ПФ-2. Режим доступа: <http://laborant.ru/eltech/21/2/3/07-96.htm> (дата обращения 16.03.2015).
8. Печатная плата. Википедия. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/?oldid=68927569> (дата обращения: 16.03.2015).
9. Фоторезист. Википедия. Режим доступа: <http://ru.wikipedia.org/?oldid=68290990> (дата обращения 16.03.2015).