



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 09 04 79

(21) PV 2396-79

(40) Zverejnené 31 01 80

(45) Vydané 01 03 83

201 102

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³ G 03 F 7/16

(75)
Autor vynálezu

LAPČÍK LUBOMÍR doc. ing. CSc.,

BLAŽEJ ANTON prof. ing. DrSc.,

LODES ANTONÍN doc. ing. CSc.,

ČEPPAN MICHAL ing., BRATISLAVA,

VALÁŠEK JAROSLAV ing., LAZY POD MAKYTOU,

ZELENAY EMIL ing.,

MOSNÝ JÁN ing. a

ŠKYRTA JÁN, PIEŠŤANY

(54) SPÔSOB ZVYŠOVANIA ADHÉZIE VRSTIEV PRI FOTOLITOGRAFICKOM SPRACOVANÍ TUHÝCH POVRCHOV
A ZARIADENIE NA JEHO REALIZÁCIU

1

Vynález sa týka účinného spôsobu zvyšovania adhézie tenkých vrstiev organických polymérov na povrchu tuhých telies a zariadenia na jeho realizáciu.

V súčasnej dobe sa k zvyšovaniu adhézie organických polymérov na povrchu anorganických materiálov používajú organokremičité promotéry adhézie, najčastejšie typu RSiX_3 alebo $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiX}_2$, kde R predstavujú najrozličnejšie funkčné skupiny schopné vytvoriť chemickú alebo fyzikálnu väzbu s organickým polymérom a X je hydrolyzovateľná skupina, najčastejšie alkoxyl, pri starších produktoch tiež chlór. Hydrolyzou RSiX_3 a $\text{R}_1\text{R}_2\text{SiX}_2$ vznikajú príslušné trihydroxy-, resp. dihydroxyderiváty, ktorých silanolové skupiny reagujú jednak s povrchovými skupinami -OH silikátov a kyslíčnikov kovov, jednak vzájomne kondenzujú za vzniku polysiloxánov. Ako konkrétny príklad uvedeného typu možno uviesť $\text{CH}_2=\text{C}/\text{CH}_3/\text{C}/\text{O}/\text{O}-/\text{CH}_2/_3\text{Si}/\text{OCH}_3/_2$ a $\text{CH}_2/\text{O}/\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-/\text{CH}_2/_3\text{Si}/\text{OCH}_3/_3$ (Johannson O. K., Stark F. O., Vogel G. E., Fleischmann R. M.: Composite Mater 1, 278 /1968/), ďalej $\text{Si}/\text{OC}_2\text{H}_5/_4$ (Unger K., Schisk-Kalb J., DOS 2,357.184 /1975/). V poslednej dobe sa objavujú správy o zavádzaní skupín SiX_3 priamo do polymérov. Tak napr. Miron a spol. opisujú silyláciu 1,2-polybutadiénu na visiacich dvojných väzbách (Miron J., Bhatt P., Skeist I.: Recent Adv. Adhesives, Proc. Am. Chem. Soc. Symposium 1971 - publikované r. 1973: Chem. Abstr. 82, 31813). Prehľad používaných promotérov adhézie je uvedený v referáte K. Veselého (K. Veselý: Organokremičité spojovacie prostriedky, Chem.listy 71, 225 /1977/).

Nedostatkem uvedeného postupu, založeného na aplikácii organokremičitých zlúčenín, je ich vysoká cena a malá odolnosť k účinku vzdušnej vlhkosti.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob podľa vynálezu, ktorého podstata je v tom, že sa spájaný povrch aktivuje polychromatickým a elektromagnetickým žiarením o rozsahu vlnových dĺžok od 0,01 do 100 μm a hustote svetelného toku od 0,01 do 100 W/cm^2 , po prerušení expozície sa naniesie svetlocitlivý roztok a/alebo na aktivovaný povrch sa naniesie fotosenzibilizátor obecného vzorca RCOX , kde R je aryl, a X je -H, -Cl, -Br, napríklad benzaldehyd, benzoylchlorid, benzoylbromid, po prerušení expozície sa naniesie svetlocitlivý roztok. Upravený povrch sa po nanesení svetlocitlivého roztoku môže vystaviť pôsobeniu polychromatického a elektromagnetického žiarenia o rozsahu vlnových dĺžok od 0,01 do 100 μm a hustote svetelného toku od 0,01 tiež do 100 W/cm^2 .

Predmetom vynálezu je zariadenie na prevádzkanie spôsobu na zvyšovanie adhézie vrstiev pri fotolitografickom spracovaní tuhých povrchov, ktorého podstata spočíva v tom, že rotačný držiak pre doštičku je usporiadaný vo vákuovej komore, kde na stred doštičky je nasmerované ústie infračerveného a ultrafialového žiarenia, prívod plynu a dávkovač kvapalín.

Účinným spôsobom zvyšovania adhézie tenkých vrstiev organických látok na povrchu tuhých telies je vytváranie prechodovej, intenzitu vzájomnej interakcie obidvoch adhézentov kontrolujúcej, medzifázovej vrstvičky definovaného zloženia a hrúbky cestou fotochemickej a fototermickej aktivácie spájaných povrchov, pozostávajúcou z preferenčnej fotoaktivovanej desorpcie adsorbovaných molekúl na fázových rozhraniach kyslík, kysličník uhličitý a voda a fotosenzibilizovanej disproporcionácie povrchových -OH štruktúr, vedúcej k odstráneniu chemicky viazanej vody za súčasného vzniku reaktívnych skupín. Najskôr sa na reaktívny povrch kyslíkovej fázy kysličníka kremičitého, hlinitého atď. viaže tripletový senzibilizátor typu RCOX , kde R je aryl, napríklad fenyl alebo naftyl, a X je -H, -Cl alebo -Br a potom sa vytvorí tenká vrstva polyméru prevrstvením povrchu roztokom polyméru v prchavom rozpúšťadle a jeho odparením. Pri ďalšej expozícii ultrafialovým žiarením dôjde ku vzájomnému spojeniu molekúl situovaných na spájaných rozhraniach obidvoch systémov jednak v dôsledku vytvorenia chemických väzieb, jednak v dôsledku čiastočného mechanického zapletenia. Pri priamom kontaktovaní sa fotochemicky opracované povrchy spájajú jednoduchým prekrytím, pričom vzájomná adhézia je zabezpečená vznikom chemických väzieb medzi obidvomi systémami.

Postup podľa vynálezu možno aplikovať v jednoduchom rotačnom zariadení na súbežné fotochemické fototermitické a chemické opracovanie tuhých telies, vyznačujúce sa možnosťou synchronnej alebo postupnej excitácie fyzikálnych a chemických väzieb v sústave adsorbovaná látka/adsorbent, pričom transport desorbovaných molekúl z povrchu sa docielí účinkom gravitačného poľa alebo zdieľaním hybnosti zrážkami s molekulovým lúčom inertného plynu.

Zariadenie podľa vynálezu je schématicky zobrazené na pripojenom obrázku.

Výhodou postupu podľa vynálezu je dosiahnutie vyššej intenzity vzájomných väzieb medzi povrchmi, fyzikálnych i chemických, v dôsledku účinného odstránenia adsorbovaných októzných plynov a zamedzenia vzniku veľkého voľného objemu na fázovom rozhraní.

Na obrázku je znázornené zariadenie na zvyšovanie adhézie svetlocitlivých vrstiev na tuhých povrchoch pri výrobe mikroelektronických prvkov.

Do vákuovej komory 1, opatrenej odvodom 2 do čerpacej vákuovej súpravy, v ktorej je umiestnený vákuový rotačný držiak 3 dosťičky sú vbudované zdroje 4 infračerveného žiarenia a zdroj 5 ultrafialového žiarenia tak, aby lúče smerovali na stred opracovávanej dosťičky 6, orientovanej vrstvičkou kysličníka kremičitého nahor. Vákuová komora 1 je ďalej opatrená prívodom 7 plynu a dávkovačom 8 kvapalín, ktoré sú usmernené na stred dosťičky 6.

Opracovávaná dosťička sa upevní na vákuový držiak, uvedie do rotačného pohybu a po prípadnom vevakuovaní celého priestoru, alebo naplnení čistým dusíkom sa exponuje ultrafialovým, infračerveným žiarením, alebo obidvomi súbežne po stanovenú dobu. Po skončení expozície sa súčasne s vypnutím zdrojov elektromagnetického žiarenia naniesie aktivačný alebo svetlocitlivý roztok, ktorý sa odparí. Vytvorená povrchová aktivovaná vrstvička alebo tuhá svetlocitlivá vrstva hrúbky 0,5 až 1 μm sa ďalej opracováva podľa bežnej praxe.

Konkrétne postupy podľa vynálezu ilustrujú nasledujúce príklady:

Príklad 1

Ilustruje sa aplikácia postupu podľa vynálezu pri výrobe mikroelektronických prvkov a ich integrovaných zoskupení. Kremíková dosťička kruhového prierezu o priemere 37 mm, na ktorej bola pyrolitickým rozkladom zmesi kremík, voda a kyslík vytvorená vrstvička kysličníka kremičitého o hrúbke 0,5 μm , sa upevní vákuove na rotačnom držiaku a nechá rotovať rýchlosťou 4 000 otáčok za minútu. Koncentrickým polychromatickým lúčom infračerveného zdroja o výkone 200 W a 500 W ultrafialového zdroja vysokotlaktej ortuťovej výbojky sa desorbujú a aktivujú povrch kysličníka kremičitého po dobu 3 minút. Po uplynutí uvedeného časového intervalu sa na povrch prikvapne 0,5 ml 10^{-2} molárneho roztoku benzaldehydu v n-heptáne a pokračuje sa iba v ultrafialovej expozícii ďalšie 3 minúty. V priebehu procesu sa v komore udržiava mierny podtlak 6,7 kPa, zabezpečujúci odsávanie aplikovaného rozpúšťadla. Po skončení expozície sa naniesie na dosťičku roztok svetlocitlivého polymérneho laku primeranej koncentrácie. Ďalšie spracovanie systému sa koná podľa zaužívanej technológie.

Príklad 2

Postup podľa príkladu 1 len s tým rozdielom, že namiesto roztoku benzaldehydu sa použije roztok benzoylchloridu rovnakej koncentrácie.

Príklad 3

Postup zhodný ako v príklade 1 len s tým rozdielom, že doby aktivácie a postexpozície sa skráti na jednu minútu.

Príklad 4

Postup zhodný ako v príklade 2 len s tým rozdielom, že po aplikácii roztoku benzoyl-

201 102

chloridu sa súbežne aktivuje infračerveným a ultrafialovým žiarením po dobu 3 minúty.

Príklad 5

Postup zhodný ako v príklade 1 len s tým rozdielom, že po aplikácii roztoku benzaldehydu sa bezprostredne naniesie svetlocitlivý lak.

Príklad 6

Postup zhodný ako v príklade 2 len s tým rozdielom, že sa namiesto roztoku benzoylchloridu aplikuje roztok benzoylbromidu v rovnakom rozpúšťadle a o rovnakej koncentrácii.

Príklad 7

Postup zhodný ako v príklade 4 len s tým rozdielom, že namiesto roztoku benzoylchloridu sa použije benzoylbromid.

Príklad 8

Postup zhodný ako v príklade 1 len s tým rozdielom, že po nanesení svetlocitlivého laku sa aplikuje infračervené žiarenie v rozsahu vlnových dĺžok od 10 do 100 μm .

Príklad 9

Ilustruje sa aplikácia postupu podľa vynálezu pri výrobe monometalických ofsetových tlačových platní na báze hliníka. Anodickou oxidáciou povrchovo upravená tlačová podložka, zbavená prachu umývaním vodou, o hrúbke 0,3 mm, normalizovaného formátu A_0 , sa aktivuje po dobu 2 minút v horizontálnom tuneli vybavenom polychromatickými infračervenými zdrojmi /20 ks/ o celkovom výkone 2 000 W a 5 germicidnými nízkotlakými rtuťovými výbojkami o celkovom výkone 150 W, za odsávania vznikajúceho ozónu. Vzdialenosť zdrojov žiarenia je od podložky 60 cm. Takto aktivovaná podložka sa ďalej ovrstvuje svetlocitlivým roztokom v clonovom alebo valcovom ovrstvovacom zariadení, čím sa získa predsenzibilizovaná ofsetová tlačová platňa s vyššou adhéziou tlačového prvku k podložke než pri klasickom postupe bez fotoaktívacie povrchu pred nanesením svetlocitlivej polymérnej vrstvy.

Príklad 10

Postup zhodný ako v príklade 9 len s tým rozdielom, že fotoaktívacie a nanášanie svetlocitlivého laku sa konajú v rotačnej centrifúge, vybavenej rovnakými zdrojmi ako v príklade 9 pri 80 otáčkach za minútu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob zvyšovania adhézie vrstiev fotolitografickom spracovaní tuhých povrchov, vyznačujúci sa tým, že sa spájaný povrch aktivuje polychromatickým a elektromagnetickým žiarením o rozsahu vlnových dĺžok 0,01 až 100 μm a hustote svetelného toku 0,01 až 100 W/cm^2

a po prerušení expozície sa naniesie svetlocitlivý roztok a/alebo sa na aktivovaný povrch naniesie fotosenzibilizátor obecného vzorca $RCOX$, ve ktorom R je aryl a X je H, Cl alebo Br, napríklad benzaldehyd, benzoylchlorid alebo benzoylbromid, pričom sa po prerušení expozície naniesie svetlocitlivý roztok.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že upravený povrch sa po nanesení svetlocitlivého roztoku vystaví pôsobeniu polychromatického a elektromagnetického žiarenia o rozsahu vlnových dĺžok 0,01 až 100 μm a hustote svetelného toku 0,01 až 100 W/cm^2 .
3. Zariadenie na realizáciu spôsobu podľa bodu 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že pozostáva z rotačného držiaku /3/ pre uchytienie doštičky so spájaným povrchom, pričom na stred držiaku /3/, ktorý je usporiadaný vo vakuovej komore /1/, je nasmerovaný zdroj /4/ infračerveného žiarenia, zdroj /5/ ultrafialového žiarenia, prívod /7/ plynu a dávkovač /8/ kvapalín.

1 výkres

