

(19)



(10) **LT 2016 514 A**

(12) **PARAIŠKOS APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2016 514**

(51) Int. Cl. (2018.01): **C23C 18/00**
C25D 5/00

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-09-13**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-03-26**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(71) Pareiškėjas:

**Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras,
Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, LT**

(72) Išradėjas:

**Karolis RATAUTAS, LT
Gediminas RAČIUKAITIS, LT
Aldona JAGMINIENĖ, LT
Ina STANKEVIČIENĖ, LT
Eugenijus NORKUS, LT**

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Virgina Adolfina DRAUGELIENĖ, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Būdas, skirtas elektrai laidžioms sritims ant polimerinio gaminio paviršiaus formuoti

(57) Referatas:

Išradimas susijęs su elektrai laidžių sričių formavimu ant polimerinio gaminio, pagaminto iš polimero, pasirinkto iš termoplastikų ar reaktoplastikų arba jų mišinių, paviršiaus. Numatytas metalizuoti polimerinio gaminio sritis sužadina, apšvitinant jas lazerio spinduliuote, po to sužadintas sritis aktyvuoja, panardinant polimerinį gaminį į aktyvuojantį tirpalą, iš kurio ant sužadintų sričių nusodina metalą, gaunant aktyvuotas sritis. Toliau gaminį nuplauna ir aktyvuotas sritis metalizuoja, panardinant gaminį į cheminio metalizavimo tirpalą. Siekiant sukurti ekonomiškai perspektyvų laidžių takelių formavimo būdą bei pagerinti jų kokybę ir selektyvumo skyrą, ypač formuojant takelius ant sudėtingos konfigūracijos 3D paviršių, numatytas metalizuoti sritis sužadina lazeriu, kurio spinduliuotės dozę ir parametrus parenka taip, kad apšvitinto polimerinio gaminio paviršiuje susidarytų neigiamas statinis krūvis, nesuardant polimerinio gaminio paviršiaus, o aktyvuojantis tirpalas yra druskų vandeninis tirpalas, apimantis pasirinktinai vieną iš šios metalų grupės: sidabro (Ag), vario (Cu), nikelio (Ni), kobalto (Co), cinko (Zn), chromo (Cr), alavo (Sn) druskas.

Būdas, skirtas elektrai laidžioms sritims ant polimerinio gaminio paviršiaus formuoti.

Technikos sritis

Išradimas siejamas su elektrai laidžių sričių formavimu ant polimerinio gaminio paviršiaus, panaudojant numatytą metalizuoti sričių sužadinimą apšvitinant jas lazerio spinduliuote, o po to lazeriu apšvitintos sritys aktyvuojamos apdorojant metalo druskų vandeniniu tirpalu, toliau aktyvuotos sritys metalizuojamos, panardinant gaminį į cheminio metalizavimo tirpalą. Išradimas gali būti panaudotas, formuojant (gaminant) elektrinio laidumo takelius elektronikos grandynams ant 3D polimerinių paviršių.

Technikos lygis

WO2002023962 (2000-09-18) aprašytas selektyvus paviršiaus metalizavimo būdas polimerų, kurie gali karbonizuotis (suanglėti), pakėlus polimero paviršiaus temperatūrą virš tam tikros kritinės vertės. Metodas apima šią operacijų seką: pasirinktų sričių apšvitinimas lazerio spinduliuote, taip kad minėtos sritys karbonizuotųsi. Tokiu būdu paveiktos lazerio spinduliuote sritys tampa laidžios elektros srovei. Toliau gaminys gali būti metalizuojamas, panardinant jį į cheminio metalizavimo tirpalą arba galvaniniu metodu (elektrolize).

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog laidžioms struktūroms formuoti gali būti naudojami tik karbonizuotis galintys polimerai pavyzdžiui: poliamidas, fenolio-formaldehidiniai ir furfili alkoholių polimerai. Kitas žinomo būdo trūkumas yra tas, jog paviršius po karbonizacijos yra trapus ir turi silpną adheziją vėliau dengiamoms metalo dangoms.

US2004026254 (2004-02-12) aprašytas dielektrinės medžiagos selektyvus metalizavimo būdas, kur atitinkama dielektrinė medžiaga yra padengiama aktyvuojamu sluoksniu, susidedančiu iš elektrai laidžios medžiagos. Aktyvuojamasis sluoksnis yra struktūrizuojamas (nugarinamas), apšvitinant jį lazerio spinduliuote taip, kad susiformuotų atskiros elektrai laidžios struktūros, kurios vėliau yra metalizuojamos. Kaip dielektrinė medžiaga yra naudojama polimeras arba keramika. Padengtas minėtas aktyvuojantis sluoksnis yra elektrai laidus polimeras, kuris gali būti parinktas iš pirolo, furano, tiofeno arba jų darinių taip pat iš poli-3,4-etilen-dioksitiofeno, taip pat gali tai būti metalo sulfidas arba metalo polisulfidas, arba plonas metalo sluoksnis. Metalizavimas vykdomas galvaninio nusodinimo būdu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog reikalingi papildomi technologinio proceso etapai susiję su galvaniniu sluoksnio dengimu, taip pat negalimas, arba komplikuotas 3D polimerinių paviršių selektyvus metalizavimas, kadangi elektrai laidaus polimero sluoksnį reikia padengti ant kreivo paviršiaus.

EP 2311048 (2009-08-07) aprašytas tam tikros konfigūracijos polimerinio gaminio paviršiaus selektyvus metalizavimo būdas, apimantis šią operacijų seką: a) polimerinis gaminys suformuojamas iš bent vienos polimerinės fazės ir anglies nanovamzdelių (CNT) mišinio, tam polimero granulės yra maišomos su masės anglies vamzdeliais, kurių koncentracija siekia 1-10 % pagal masę; b) atliekamas polimerinio gaminio paviršiaus numatytų metalizuoti sričių selektyvus terminis apdorojimas, pavyzdžiui apšvitinant lazerio spinduliuote, tuo padidinant apšvitintų sričių elektrinį laidumą; c) suformuotų padidinto elektrinio laidumo sričių metalizavimas galvaninio padengimo būdu, nusodinant metalo jonus, pavyzdžiui vario jonus.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog nėra galimybės naudoti standartines polimerines medžiagas. Anglies nanovamzdeliai yra brangus polimero priedas, todėl žymiai padidėja polimerinio gaminio kaina. Be to, šiame būde naudojamas galvaninis metalo nusodinimas.

US2003031803 (2003-02-13) aprašytas selektyvus polimerų metalizavimo būdas, apimantis šiuos etapus: gaminio ar jo dalies padengimą pradiniu kompozitinės medžiagos aktyvaciniu sluoksniu, savo sudėtyje turinčiu polimerinę medžiagą ir priedą iš fotoredukcinės medžiagos dielektrinių dalelių. Ant minėto gaminio ar jo dalies numatytas metalizuoti sritis apšvitina lazerio spinduliuote, po to aspsinduliuotą dalį panardina į cheminio metalizavimo vonią, turinčią metalų jonų, kurie redukuojant nusodinami ant lazeriu apšvitintų paviršiaus sričių. Minėtų dielektrinių dalelių dydis yra mažesnis arba lygus 0,5 mikrometrų. Dielektrinės dalelės yra oksidai parinkti iš ZnO, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ ir CeO₂. Kompozitinės medžiagos aktyvacinio sluoksnio storis yra apie 1 mikrometrą. Minėtas gaminys yra iš polimerinės plastikinės medžiagos, o minėtas kompozitinės medžiagos aktyvacinis sluoksnis yra užnešamas ant minėto gaminio ar jo dalies lazerinio garinimo būdu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog taikant šį metodą reikia padengti labai ploną, apie 1 μm storio aktyvacinį sluoksnį, kas komplikuoja metodo taikymą 3D paviršiams, bei didina technologinio proceso etapų skaičių, o dėl to pailgėja gamybos trukmė ir kaina.

EP 1975276 (2007 03 30) aprašytas selektyvus polimerinio gaminio paviršiaus metalizavimo būdas, apimantis minėto gaminio panardinimą į pirmąjį skystį, panardinto gaminio pasirinktų sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote minėtame skystyje, suformuojant sritis, ant kurių bus nusodinamas metalas. Toliau gaminys metalizuojamas, kur metalizavimas apima aktyvavimo etapą, kurio metu gaminį panardina į aktyvavimo skystį, kad ant lazerio spinduliuote suformuotų minėtų sričių iš aktyvavimo skysčio nusėstų metalo dalelės, kur metalo dalelės yra paladžio dalelės, o aktyvavimo skystį sudaro paladžio druskos ir alavo druskos koloidinis tirpalas. Po aktyvavimo etapo gaminys yra nuplaunamas ir pamerkiamas į metalizavimo skystį, kur vyksta suformuotų aktyvuotų sričių padengimas metalu.

Žinomo būdo trūkumas yra tas, jog apšvitinimas lazerine spinduliuote vyksta skystyje, procesas yra sudėtingesnis todėl žymiai sudėtingiau apšvitinti 3D polimerinius sudėtingos konfigūracijos paviršius. Kitas žinomo būdo trūkumas yra tas, jog yra aktyvuojama koloidinėmis paladžio dalelėmis, todėl gaunamas žymiai blogesnis padengimo selektyvumas ir formuojamų laidžių takelių kokybė, kadangi paladžio dalelės yra gerai adsorbuojamos ant viso polimero paviršiaus, o ne tik ant lazeriu suaktyvuotų sričių, todėl paviršius dažnai pasidengia metalu ir lazeriu nepaveiktoje vietoje. Aktyvavimo lazeriu procesas yra lėtas, nes reikalingi keli lazerio skenavimai tai pačiai vietai.

Sprendžiama techninė problema

Išradimu siekiama sukurti ekonomiškai perspektyvų elektroninių grandynų laidžių takelių formavimo būdą, išplėsti jo panaudojimo sritį sudarant galimybę laidžius takelius formuoti ant 3D polimerinių sudėtingos konfigūracijos paviršių, pagerinti formuojamų elektrinio laidumo takelių kokybę ir erdvinio selektyvumo skyrą bei pagreitinti selektyvaus metalizavimo būdo technologinį procesą.

Uždavinio sprendimo esmė pagal pasiūlytą išradimą yra ta, kad būde, skirtame elektrai laidžioms sritims ant polimerinio gaminio paviršiaus formuoti, apimančiame numatytų metalizuoti polimerinio gaminio, pagaminto iš polimero pasirinkto iš termoplastikų ar reaktoplastikų arba jų mišinių, paviršiaus sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote gaunant sužadintas sritis, sužadintų sričių cheminį aktyvavimą, panardinant polimerinį gaminį į aktyvuojantį tirpalą, kurio metu vyksta metalo nusodinimas iš minėto aktyvuojančio tirpalo ant minėtų numatytų metalizuoti sužadintų sričių, gaunant aktyvuotas sritis, polimerinio gaminio nuplovimą, minėtų aktyvuotų

sričių padengimą metalu, panardinant minėtą polimerinį gaminį į cheminio metalizavimo tirpalą, numatytas metalizuoti sritis sužadina apšvitinant jas ore lazeriu, kurio spinduliuotės dozę ir parametrus eksperimentiškai parenka taip, kad apšvitintose ir sužadintose srityse polimerinio gaminio paviršiuje susidarytų neigiamas statinis krūvis, nesuardant polimerinio gaminio paviršiaus, o cheminiam aktyvavimui naudojamas aktyvuojantis tirpalas yra druskų vandeninis tirpalas, apimantis pasirinktinai vieną iš šios metalų grupės: sidabro (Ag), vario (Cu), nikelio (Ni), kobalto (Co), cinko (Zn), chromo (Cr), alavo (Sn), druską.

Polimeras, iš kurio pagamintas polimerinis gaminys, yra parinktas iš šios grupės polimerų: polipropileno (PP), akrilo nitrilbutadienstireno (ABS), polikarbonato (PC), polistireno (PS), polietileno (PE), polibutilentereftalato (PBT), Skystųjų kristalų polimero (LCP), cikloolefino (COC), polimetilmetakrilato (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE), polifenilo eterio (PPE), polistereno (PS), polieterio eterketono (PEEK), polietileno teraftalato (PET) arba jų mišinių.

Polimerų mišinys, iš kurio pagamintas polimerinis gaminys yra akrilo nitrilbutadienstireno ir polikarbonato mišinys (PC-ABS).

Apšvitinimui naudojama lazerio spinduliuotė yra impulsinė arba nuolatinės veikos lazerio spinduliuotė, kurios bangos ilgis apima infraraudonąją arba matomąją arba ultravioletinę sritis, spinduliuotės apšvitos dozė yra nuo 0,1 iki 50 J/cm², o spinduliuotės skenavimo greitis gaminio paviršiuje siekia 0,1-5 m/s, kurie parenkami taip, kad minėto gaminio paviršiaus lazeriu apšvitintos ir išelektrinusios sritys būtų aktyvios metalo jonų adsorbicijai ir redukcijai iš druskų vandeninio tirpalo.

Numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina impulsine lazerio spinduliuote, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 10 ps iki 10 ns, pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 10 iki 200 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 500 iki 1000 nm, o apšvitos dozė 1 – 10 J/cm².

Impulsinės lazerio spinduliuotės impulsų trukmė yra ribose nuo 0.1ps iki 50 ps ir priklausomai nuo polimerinio gaminio medžiagos parenkama taip, kad, apšvitinant polimerinį gaminį ore, dėl mažos impulso trukmės nevyktų polimero paviršinė oksidacija.

Apšvitinto polimero paviršiuje susidaro redukuojanti medžiaga, kuri redukuoja metalo jonus iš druskų vandeninio tirpalo iki nulinio jonizacijos laipsnio, taip sudarant galimybę vykti autokatalitiniam besroviui dengimui.

Cheminio aktyvavimo tirpalą sudaro 0,0000001-1 M koncentracijos AgNO_3 arba $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ vandeninis tirpalas.

Po aktyvavimo druskų tirpale ir nuplovimo, polimerinis gaminys panardinamas į cheminio metalizavimo tirpalą, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai, ligandas, surišantis metalo jonus į kompleksinius junginius, reduktorius, redukuojantis metalų jonus iki metalo, ir buferuojanti medžiaga, palaikanti pastovią tirpalo pH vertę, taip, kad vyktų lokalus katalitinis cheminis lazeriu apšvitintų ir chemiškai aktyvuotų sričių padengimas metalu.

Cheminio aktyvavimo tirpalą sudaro 0,001 – 0,1 M AgNO_3 – sidabro(I) jonų šaltinis, 0,1-1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir 0,1 – 5 M NH_4OH - ligandai, 0,001 – 0,8 M CoSO_4 – reduktorius.

Cheminis aktyvavimas vykdomas 20°C temperatūroje 1-15 min.

Cheminio metalizavimo tirpalas yra variavimo tirpalas, kurį sudaro 0,0005-0,5 M koncentracijos CuSO_4 , kaip $\text{Cu}(\text{II})$ jonų šaltinis; 0,0015-6 M formalino tirpalas, kaip reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas (Na_2CO_3) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas (NaOH), kaip buferinė terpė; ir 0,0015-0,75 M koncentracijos polihidroksikarboksirūgštys: citrinų rūgštis, arba vyno rūgščių izomerai, arba poliaminopolihidroksiliai junginiai: Kvadrolas, arba jo analogai, poliaminopolikarbokslininės rūgštys EDTA, arba DTPA, arba CDTA, kaip ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma nuo 5 iki 90 °C ir tirpalo pH vertė nuo 12,0 iki 13,5.

Minėtą cheminio variavimo tirpalą sudaro 0,12 M koncentracijos vario sulfato (CuSO_4), 0,25 M koncentracijos kvadrolo($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$), 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido (NaOH), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato(Na_2CO_3) ir 0,34 M koncentracijos formalino tirpalas, kurio pH=12,7, o temperatūra yra 30 °C.

Cheminio metalizavimo tirpalą sudaro 0,001 – 0,1 M koncentracijos AgNO_3 – sidabro(I) jonų šaltinis; 0,001 – 0,8 M koncentracijos CoSO_4 – reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas (Na_2CO_3) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas (NaOH), kaip buferinė terpė; ir 0,1-1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir 0,1 – 5 M koncentracijos NH_4OH – ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma 30 °C ir tirpalo pH vertė nuo 12,0 iki 13,5.

Išradimo naudingumas

Pasiūlytas laidžių sričių ant polimerinio gaminio paviršiaus formavimo būdas, kuriame gaminio iš neturinčių specialių užpildų, polimerinių medžiagų paviršiaus numatytų metalizuoti sričių apšvitinimas lazerine spinduliuote vykdomas ore, o lazerinės spinduliuotės parametrai ir apšvitinimo dozė eksperimentiškai parenkami taip, kad, nesuardant polimerinio gaminio paviršiaus, apšvitintose polimero paviršiaus vietose susidarytų sužadintos sritys, turinčios neigiamą statinį krūvį, kurios būtų aktyvios metalo jonų adsorbcijai ir redukcijai iš druskų vandeninio tirpalo, kuriuo vėliau sužadintas sritis cheminiu būdu aktyvuoja. Pasiūlytas būdas leidžia žymiai pagerinti formuojamų laidžių sričių padengimo metalu kokybę ir erdvinio selektyvumo skyrą, bei pasiekti metalizavimo tikslumą $< 3 \mu\text{m}$, kadangi metalo jonai iš aktyvavimo metu naudojamų druskų vandeninių tirpalų nėra arba beveik nėra adsorbuojami ant lazeriu nepaveikto paviršiaus sričių, kitaip nei analoge naudojamos paladžio koloidinės nanodalelės.

Pasiūlytame būde, priklausomai nuo naudojamo gaminio polimerinės medžiagos ir lazerio spinduliuotės parametų pasirinkimo galima reguliuoti lazerinės spinduliuotės skenavimo greitį, kuris gali siekti nuo 0,1 iki 5 m/s ir sufokusuoto lazerio Gauso pluošto diametrą ant polimerinio gaminio paviršiaus, kuris ($1/e^2$ intensyvumo lygyje) gali siekti nuo 10 iki 250 μm ir tai suteikia galimybę padidinti elektrai laidžių takelių gamybos proceso greitį.

Išradimas detaliau paaiškinamas brėžiniais, kur

Fig.1 pavaizduota pasiūlyto metalizavimo būdo etapų seka:

- a) lazerinis paviršiaus sužadinimas,
- b) cheminis, lazeriu paveikto paviršiaus, aktyvavimas vandeniniu druskų tirpalu,
- c) plovimas distiliuotame vandenyje,
- d) besrovis autokatalitinis padengimas metalu.

Fig.2 pavaizduota selektyviai metalizuoto PC/ABS plastiko pavyzdys.

Išradimo realizavimo aprašymas

Brėžiniuose nurodytų skaitmenų reikšmės yra šios: polimerinis gaminy 1; lazerio spinduliuotės pluoštas 2; paviršinis statinis krūvis 3; redukuojantis junginys 4; vandeninis druskų tirpalas 5; metalo jonai aktyvavimo tirpale 6; distiliuotas vanduo 7; metalo atomai 8 ant polimerinio

gaminio 1 paviršias; desorbuojami nuo polimero paviršiaus metalo jonai 9; besrovio autokatalitinio dengimo cheminis metalizavimo tirpalas 10; reduktorius 11 metalizavimo tirpale 10; elektronai 12.

Pasiūlyto būdo technologinis procesas apima šiuos etapus:

Pirmas etapas. Polimerinio gaminio 1 paviršiaus numatytų metalizuoti sričių apšvitinimas lazerio spinduliuote 2, suformuojant sužadintas sritis cheminiam aktyvavimui, kur polimerinis gaminys 1 yra pagamintas iš standartinės polimerinės medžiagos, kuri gali būti pasirinkta iš šios grupės: polipropileno (PP), akrilo nitrilbutadienstireno (ABS), polikarbonato (PC), polistireno (PS), polietileno (PE), polibutilentereftalato (PBT), Skystųjų kristalų polimero (LCP), cikloolefino (COC), polimetilmetakrilato (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE), polifenilo eterio (PPE), polistereno (PS), polieterio eterketono (PEEK), polietileno teraftalato (PET) arba jų mišinių.

Numatytas metalizuoti sritis apšvitina impulsine arba nuolatinės veikos lazerio spinduliuote 2, kurios bangos ilgis apima infraraudonąją arba matomąją arba ultravioletinę sritis. Spinduliuotės apšvitos dozė yra nuo 0,1 iki 50 J/cm², kur dozės dydį ir kitus spinduliuotės parametrus parenka eksperimentiškai taip, kad apšvitinto polimero paviršiuje susidarytų neigiamas statinis krūvis 3, nesuardant polimerinio gaminio paviršiaus. Apšvitinimui gali būti naudojama impulsinė lazerio spinduliuotė 2, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 1 ps iki 100 ns, pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 10 iki 200 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 355 iki 1064 nm, o apšvitos dozė 3 – 5 J/cm². Norima metalizuoti vieta yra aktyvuojama lazerio pluoštu, skenuojant lazerio spindulį galvanometriniu skeneriu. Skenavimo greičiai priklausomai nuo medžiagos ir lazerio parametrų gali siekti nuo 0,1 iki 5 m/s. Sufokusuoto lazerio Gauso pluošto diametras ant bandinio paviršiaus ($1/e^2$ intensyvumo lygyje) gali siekti nuo 10 iki 250 μm. Lazerio spinduliu 2 paveiktos paviršiaus sritys įsielektrina ir tampa aktyvios jonų adsorbcijai ir redukcijai iš vandeninio druskų tirpalo. Lazeriu nepaveiktos vietos išlieka neaktyvios arba beveik neaktyvios metalo jonų adsorbcijai, kur adsorbavęsis mažas metalo jonų kiekis gali būti nuplautas, o jonai ant lazeriu paveiktų sričių išlieka. Lazeriu paveikiant bandinio paviršių, sugerta energija lokaliai pakelia polimero temperatūrą ir dėl termocheminio poveikio nutraukia polimerinės molekulės ryšius, todėl atsiranda daugybė radikalų, turinčių neigiamą elektrinį krūvį. Dėl šios priežasties paviršiaus elektrinis potencialas iš neutralaus keičiasi į neigiamą ir metalo jonai iš aktyvavimo tirpalo, veikiami Kulono jėgos dėl priešingo elektrinio potencialo yra pritraukiami į lazeriu paveikto paviršiaus sritis. Dėl terminio sugertos lazerio energijos poveikio taip pat gali pakisti lazeriu

apšvitintų vietų paviršiaus struktūra. Paviršius įgauna porėtą struktūrą, dėl kurios gali padidėti metalo sluoksnio adhezija prie polimero. Taip pat dėl porėtos paviršiaus struktūros yra sustiprinama metalo jonų lokalizacija ant lazeriu paveiktų paviršiaus vietų, kadangi plovimo procedūros metu metalo jonus pašalinti iš porėtos struktūros yra sunkiau. Porėtos struktūros polimero paviršiuje formavimu lazerio spinduliuote paremti žinomi selektyvaus metalizavimo metodai. Siūlomame metode, porėtos paviršiaus struktūros susidarymas, naudojant kai kuriuos tinkamus režimus yra pagalbinis bet ne pagrindinis selektyvaus metalizavimo procesas, nes lokali cheminė aktyvacija vyksta dėl lazerio spinduliuote sukurto paviršinio krūvio. Parenkant lazerio impulso trukmę ribose 0,1 – 50 ps, galima išvengti polimero oksidacijos proceso dėl labai trumpo impulso sąveikos su medžiaga, tokiu būdu nėra polimerinio gaminio paviršinės degradacijos (degimo proceso). Paveikiant PC/ABS paviršių trumpu lazerio impulsu (0,1-50 ps), apšvitintas paviršius ne tik įgauna statinį neigiamą krūvį, tačiau dėl netiesinės daugiafotonės spinduliuotės sugerties fotochemiškai nutraukiami molekulių ryšiai ir kaip rezultatas gaunama redukuojanti medžiaga, galinti metalų (iš vandeninių druskų tirpalo) jonizacijos laipsnį iš neigiamo keisti į neutralų – nulinį. Adsorbuoto metalo jono iš druskų tirpalų redukcija yra labai svarbus cheminis procesas, kadangi besrovis katalitinis dengimas gali vykti tik ant nulinio jonizacijos laipsnio metalo (katalizatoriaus).

Antras etapas: lazeriu paveiktų vietų cheminis aktyvavimas. Cheminis aktyvavimas yra atliekamas, panardinant lazeriu paveiktą polimerinį gaminį 1 į pasirinktą druskų vandeninį tirpalą 5, kurį sudaro pavyzdžiui sidabro nitratas AgNO_3 arba sidabro amoniakinis kompleksas $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$, kurio koncentracija yra 0,0000001 - 1 M, o temperatūra 15-60 °C. Ant minėtų lazeriu sužadintų sričių adsorbuojasi metalo jonai, kur metalo jonai yra sidabro Ag jonai. Toliau vyksta metalo jonų redukcija iki nulinio jonizacijos laipsnio (jonai virsta metalu). Tam tikrų polimerų, tokiu kaip PC/ABS, atveju redukcija gali vykti junginiais, susidariusiais per fotochemines reakcijas, lazeriu apšvitinus gaminio paviršių. Sidabro jonai taip pat gali pilnai redukuotis vėlesniame etape dėl cheminio dengimo tirpale esančio reduktoriaus.

Trečias etapas. Polimerinio gaminio 1, paveikto aktyvavimo druskų vandeniniu tirpalu 5, plovimas distiliuotu vandeniu 7 taip, kad sidabro Ag dalelės, kurios yra nusėdusios ant lazeriu paveiktų sričių išliktų, o jonai, adsorbavęsi ant lazeriu nepaveiktų vietų, būtų nuplaunami nuo polimerinio gaminio 1 paviršiaus.

Ketvirtas etapas. Po nuplovimo, gaminys panardinamas į specialiai parinktą metalizavimo tirpalą 10, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai 11, pavyzdžiui vario jonai, ligandas, reduktorius ir buferuojanti medžiaga, taip, kad vyktų selektyvus katalitinis cheminis (besrovis) lazeriu apšvitintų ir chemiškai aktyvuotų sričių padengimas metalu. Besroviam autokatalitiniam metalų dengimui gali būti naudojami įvairių metalų tirpalai: vario, nikelio, paladžio ir kt. Variavimo tirpalo sudedamosios dalys: Vario sulfatas CuSO_4 0,005-0,25 M (vario jonų šaltinis), formaldehidai 0,0015 – 6 M (reduktorius – elektronų donoras metalo redukcijos reakcijai), ligandas: polihidroksikarboksirūgštys: citrinų rūgštis, arba vyno rūgščių izomerai, arba poliaminopolihidroksiliai junginiai junginiai: kvadrolas, arba jo analogai, poliaminopolikarbokslinės rūgštys EDTA, arba DTPA, arba CDTA (ligandas sudaro kompleksinius junginius su vario(II) jonais), buferuojantys junginiai: natrio karbonatas Na_2CO_3 0,005-0,6 M, natrio šarmas NaOH 0,001-2 M, kur pH vertė 12,0 - 13,3 (buferiniai junginiai stabilizuoja tirpalą, sukurdami reikiamo šarmingumo terpę). Variavimo vonelės temperatūra 10-70°C.

Cheminio metalizavimo tirpalas 10 gali būti sudarytas iš 0,12 M koncentracijos vario sulfato (CuSO_4), 0,25 M koncentracijos kvadrolo ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$), 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido (NaOH), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato (Na_2CO_3) ir 0,34 M koncentracijos formalino tirpalas, kurio pH=12,7, o temperatūra yra 30 °C.

Besrovio autokatalitinio dengimo pradžioje vyksta formaldehido anodinė oksidacijos reakcija, kurios produktas yra laisvi elektronai ant katalizatoriaus paviršiaus. Toliau autokatalitiniame procese vyksta katodinė vario redukcijos reakcija elektronais ant katalizatoriaus paviršiaus (kur katalizatorius yra sidabro jonai redukuoti iki nulinio jonizacijos laipsnio). Kadangi tirpale vario jonai nėra laisvi, o egzistuoja kompleksiniuose junginiuose su ligandais, redukcijos procesą išsiga smarkiai priklauso ir nuo ligando savybių: tiek nuo jo ryšio su metalo jonu stiprumo, tiek nuo junginio adsorbcijos ant katalizatoriaus paviršiaus. Anodinės reduktoriaus oksidacijos reakcijos metu susidarę elektronai suteikia katalizatoriaus paviršiui neigiamą krūvį, palankų vario(II) jonų redukcijai. Todėl čia reikšminga vaidmenį atlieka kvadrolo ligandas. Vario kvadrolo kompleksas turi stipresnę adheziją (lyginant su kitais ligandais) su katalizatoriaus paviršiumi, taip padidindamas vario koncentraciją ant katalizatoriaus klasterių. Tokiu būdu padidėja metalizacijos sparta ir kokybė.

Fig. 2 pateiktas selektyviai metalizuoto PC/ABS paviršius: elektroninio grandyno laidumo takelių fragmentas, bei skenuotų juostų mikroskopinė nuotrauka. Nuotraukoje galima aiškiai matyti aukštą selektyvumo skyra.

Pavyzdys 1

Medžiaga: šiame pavyzdyje polimerinis bandinys buvo išlietas iš PC/ABS Bayblend T65 (*Bayer*) granulių. Granulių mišinys buvo kaitinamas ir maišomas. Maišymo talpoje yra palaikoma 270-280 °C temperatūra. Maišymo trukmė siekia 4-5 min. Toliau medžiaga buvo išpurškiama į liejimo formą. Purškiamos medžiagos temperatūra siekė 280-290 °C, o purškiamos medžiagos slėgis 20 barų.

Lazerinis struktūravimas ir sužadinimas: Lazeriniam paviršiaus sužadinimui buvo naudojama impulsinio pikosekundinio Nd:YVO₄ lazerio (*Atlantic*, EKSPLA) fundamentinės harmonikos (bangos ilgis: 1064 nm) spinduliuotė. Impulsų pasikartojimo dažnis buvo 50-100 kHz, pasirinkta spinduliuotės vidutinė galia buvo 1 W. Lazerinės spinduliuotės transliavimas buvo atliktas galvanometriniu skeneriu (SCANLAB), o fokusavimui buvo naudojamas 80 mm židinio nuotolio f-theta telecentrinis objektyvas. Skenuojamo Gauso pluošto diametras ant bandinio paviršiaus ($1/e^2$ intensyvumo lygyje) buvo 83 μm. Šiame pavyzdyje buvo skenuojami takeliai (juostos), kurių plotis: nuo vienos linijos iki kelių linijų su 50% linijų persiklojimu (t. y. gretimos linijos persiklojo pusiau). Skenavimo greitis esant 50 kHz siekė 0,5 m/s; o esant 100 kHz – 1 m/s.

Cheminis aktyvavimas: Po lazerinio struktūravimo bandiniai buvo panardinami į sidabro nitrato (AgNO₃) vandeninį tirpalą, kurio koncentracija buvo 5×10^{-2} M.

Plovimas: Po cheminio aktyvavimo gaminys buvo nuplaunamas distiliuotu vandeniu.

Metalo nusodinimas: Po lazerinio struktūravimo ir cheminio aktyvavimo procedūrų, nuplauti bandiniai buvo panardinami į variavimo tirpalą, kurį sudarė: 0,12 M CuSO₄ (vario sulfatas) 0,35 M NaK tartratas 1,25 M NaOH (natrio šarmas), 0,3 M Na₂CO₃ (natrio karbonatas), 0,34 M CH₂O (formalinas), tirpalo pH = 12,7. Buvo dengiama 60 min, 30 °C temperatūroje.

Rezultatai: Po vario nusodinimo procesų buvo atlikta padengtų metalo linijų mikroskopinė analizė, kurios rezultatai parodė, jog siauriausios linijos plotis (skenuojant linijas be persiklojimo) buvo 25 μm. Taip pat buvo išmatuota paviršinė varža, naudojant daugiafunkcinį matuoklį Keithley 2002. Paviršinė varža buvo lygi $\langle R_s \rangle = 3 \cdot 10^{-3} \Omega/\square$. Adhezijos stiprumui išmatuoti buvo

atliktas „lipnios juostos“ testas, po kurio visas padengtas metalo sluoksniu išliko ant polimero paviršiaus.

Pavyzdys 2

Medžiaga: Šiame pavyzdyje polimerinis gaminys buvo paruoštas iš polipropileno (*PP Hostacom CR 1171 GI*) granulių, kurios buvo sumaišomos aukštoje temperatūroje. Maišymo talpoje yra palaikoma 170-180 °C temperatūra. Maišymo trukmė siekia 4-5 min. Toliau medžiaga buvo išpurškiama į liejimo formą. Purškiamos medžiagos temperatūra siekė 175-195 °C, o purškiamos medžiagos slėgis 20 barų.

Lazerinis aktyvavimas: Lazeriniam paviršiaus aktyvavimui buvo naudojama impulsinio nanosekundinio Nd:YAG lazerio (*Baltic HP, EKSPLA*) antros harmonikos (bangos ilgis: 532 nm) spinduliuotė. Impulsų pasikartojimo dažnis buvo 50 kHz, spinduliuotės vidutinė galia siekė 1 W. Lazerinės spinduliuotės valdymas paviršiaus atžvilgiu buvo atliktas galvanometriniu skeneriu (SCANLAB), o fokusavimui buvo naudojamas 80 mm židinio nuotolio telecentrinis F-Theta objektyvas. Skenuojamo Gauso pluoštelio diametras ant bandinio paviršiaus ($1/e^2$ intensyvumo lygyje) buvo 95 μm. Šiame pavyzdyje skenuojami takeliai, kurių plotis: nuo vienos linijos iki kelių linijų su 50% linijų persiklojimu. Skenavimo greitis prie 50 kHz siekė 0,5 m/s.

Cheminis aktyvavimas: Po lazerinio struktūravimo bandiniai buvo panardinami į sidabro diamino $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ vandeninį tirpalą, kurio koncentracija buvo 1×10^{-4} M.

Plovimas: Po cheminio aktyvavimo gaminys buvo nuplaunamas distiliuotu vandeniu.

Metalo nusodinimas: Po lazerinio aktyvavimo bandiniai buvo įmerkami į variavimo tirpalą, kurį sudarė: 0,12 M CuSO_4 (vario sulfatas) 0,35 M NaK tartratas 1,25 M NaOH (natrio šarmas), 0,3 M Na_2CO_3 (natrio karbonatas), 0,34 M CH_2O (formalinas), tirpalo pH = 12,7. Buvo dengiama 60 min, 30 °C temperatūroje.

Rezultatai: Po vario dengimo procesų buvo atlikta padengtų metalo linijų mikroskopinė analizė, kurios rezultatai parodė, jog siauriausios linijos plotis (skenuojant linijas be persiklojimo) buvo 20,1 μm. Taip pat buvo išmatuota paviršinė varža, naudojant daugiafunkcinį matuoklį Keithley 2002. Paviršinė varža buvo lygi $\langle R_s \rangle = 8 \cdot 10^{-3} \Omega/\square$. Adhezijos stiprumui išmatuoti buvo atliktas „lipnios juostos“ testas, po kurio visas padengtas metalo sluoksniu išliko ant polimero paviršiaus.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Būdas, skirtas elektrai laidžioms sritims ant polimerinio gaminio paviršiaus formuoti, apimantis šią operacijų seką:

- numatytų metalizuoti polimerinio gaminio, pagaminto iš polimero, pasirinkto iš termoplastikų ar reaktoplastikų arba jų mišinių, paviršiaus sričių apšvitinimą lazerio spinduliuote gaunant sužadintas sritis,
- sužadintų sričių cheminį aktyvavimą, panardinant polimerinį gaminį į aktyvuojantį tirpalą, kurio metu vyksta metalo nusodinimas iš minėto aktyvuojančio tirpalo ant minėtų numatytų metalizuoti sužadintų sričių, gaunant aktyvuotas sritis,
- polimerinio gaminio nuplovimą;
- minėtų aktyvuotų sričių padengimą metalu, panardinant minėtą polimerinį gaminį į cheminio metalizavimo tirpalą,

besiskiriantis tuo, kad

numatytas metalizuoti sritis sužadina apšvitinant jas ore lazeriu (2), kurio spinduliuotės dozę ir parametrus eksperimentiškai parenka taip, kad apšvitintose ir sužadintose srityse polimerinio gaminio paviršiuje susidarytų neigiamas statinis krūvis (3), nesuardant polimerinio gaminio paviršiaus,

o cheminiam aktyvavimui naudojamas aktyvuojantis tirpalas yra druskų vandeninis tirpalas, apimantis pasirinktinai vieną iš šios metalų grupės: sidabro (Ag), vario (Cu), nikelio (Ni), , kobalto (Co), cinko (Zn), chromo (Cr), alavo (Sn), druską.

2. Būdas pagal 1 punktą, **besiskiriantis tuo, kad** polimeras, iš kurio pagamintas polimerinis gaminys, yra parinktas iš šios polimerų grupės: polipropileno (PP), akrilo nitrilbutadienstireno (ABS), polikarbonato (PC), polistireno (PS), polietileno (PE), polibutilentereftalato (PBT), Skystųjų kristalų polimero (LCP), cikloolefino (COC), polimetilmetakrilato (PMMA), politetrafluoretileno (PTFE), polifenilo eterio (PPE), polistereno (PS), polieterio eterketono (PEEK), polietileno teraftalato (PET) arba jų mišinių.

3. Būdas pagal 2 punktą, **besiskiriantis tuo, kad** polimerų mišinys, iš kurio pagamintas polimerinis gaminys yra akrilo nitrilbutadienstireno ir polikarbonato mišinys (PC-ABS).

4. Būdas pagal bet kurį iš 1-3 punktų, **besiskiriantis tuo, kad** apšvitinimui naudojama lazerio spinduliuotė yra impulsinė arba nuolatinės veikos lazerio spinduliuotė, kurios bangos ilgis apima infraraudonąją arba matomąją arba ultravioletinę sritis, spinduliuotės apšvitos dozė yra nuo 0,1 iki 50 J/cm^2 , o spinduliuotės skenavimo greitis gaminio paviršiuje siekia 0,1-5 m/s, kurie parenkami taip, kad minėto gaminio paviršiaus lazeriu apšvitintos ir įsielektrinusios sritys būtų aktyvios metalo jonų adsorbicijai ir redukcijai iš druskų vandeninio tirpalo.
5. Būdas pagal 4 punktą, **besiskiriantis tuo, kad** numatytas metalizuoti paviršiaus sritis apšvitina impulsine lazerio spinduliuote, kurios impulsų trukmė yra ribose nuo 10 ps iki 10 ns, pasikartojimo dažnis yra ribose nuo 10 iki 200 kHz, bangos ilgis yra ribose nuo 500 iki 1000 nm, o apšvitos dozė 1 – 10 J/cm^2 .
6. Būdas pagal 5 punktą, **besiskiriantis tuo, kad** impulsinės lazerio spinduliuotės impulsų trukmė yra ribose nuo 0.1ps iki 50 ps ir priklausomai nuo polimerinio gaminio medžiagos parenkama taip, kad, apšvitinant polimerinį gaminį ore, dėl mažos impulso trukmės nevyktų polimero paviršinė oksidacija.
7. Būdas pagal 3 ir 6 punktus, **besiskiriantis tuo, kad** apšvitinto polimero paviršiuje susidaro redukuojanti medžiaga, kuri redukuoja metalo jonus iš druskų vandeninio tirpalo iki nulinio jonizacijos laipsnio, taip sudarant galimybę vyksti autokatalitiniam besroviui dengimui.
8. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, **besiskiriantis tuo, kad** cheminio aktyvavimo tirpalą sudaro 0,0000001-1 M koncentracijos AgNO_3 arba $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ vandeninis tirpalas.
9. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, **besiskiriantis tuo, kad** po aktyvavimo druskų tirpale ir nuplovimo, polimerinis gaminys panardinamas į cheminio metalizavimo tirpalą, kurio sudėtyje yra dengimui pasirinkto metalo jonai, ligandas, surišantis metalo jonus į kompleksinius junginius, reduktorius, redukuojantis metalų jonus iki metalo, ir buferuojanti medžiaga, palaikanti pastovią tirpalo pH vertę, taip, kad vyktų lokalus katalitinis cheminis lazeriu apšvitintų ir chemiškai aktyvuotų sričių padengimas metalu.
10. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, **besiskiriantis tuo, kad** cheminio aktyvavimo tirpalą sudaro 0,001 – 0,1 M AgNO_3 – sidabro(I) jonų šaltinis, 0,1-1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir 0,1 – 5 M NH_4OH - ligandai, 0,001 – 0,8 M CoSO_4 – reduktorius.

11. Būdas pagal bet 10 punktą, **besiskiriantis tuo**, cheminis aktyvavimas vykdomas 20°C temperatūroje 1-15 min.

12. Būdas pagal bet kurį iš ankstesnių punktų, **besiskiriantis tuo**, kad cheminio metalizavimo tirpalas yra variavimo tirpalas, kurį sudaro 0,0005-0,5 M koncentracijos CuSO_4 , kaip Cu(II) jonų šaltinis; 0,0015-6 M formalino tirpalas, kaip reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas (Na_2CO_3) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas (NaOH), kaip buferinė terpė; ir 0,0015-0,75 M koncentracijos polihidroksikarboksirūgštys: citrinų rūgštis, arba vyno rūgščių izomerai, arba poliaminopolihidroksiliai junginiai: Kvadrolas, arba jo analogai, poliaminopolikarbokslinės rūgštys EDTA, arba DTPA, arba CDTA, kaip ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma nuo 5 iki 90 °C ir tirpalo pH vertė nuo 12,0 iki 13,5.

13. Būdas pagal 12 punktą, **besiskiriantis tuo**, kad minėtą cheminio variavimo tirpalą sudaro 0,12 M koncentracijos vario sulfato (CuSO_4), 0,25 M koncentracijos kvadrolas ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$), 1,25 M koncentracijos natrio hidroksido (NaOH), 0,3 M koncentracijos natrio karbonato (Na_2CO_3) ir 0,34 M koncentracijos formalino tirpalas, kurio $\text{pH}=12,7$, o temperatūra yra 30 °C.

14. Būdas pagal bet kurį 1-10 punktą, **besiskiriantis tuo**, kad cheminio metalizavimo tirpalą sudaro 0,001 – 0,1 M koncentracijos AgNO_3 – sidabro(I) jonų šaltinis; 0,001 – 0,8 M koncentracijos CoSO_4 – reduktorius; 0,005-0,6 M koncentracijos natrio karbonatas (Na_2CO_3) ir 0,001-2 M koncentracijos natrio hidroksidas (NaOH), kaip buferinė terpė; ir 0,1-1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ir 0,1 – 5 M koncentracijos NH_4OH – ligandai, kur tirpalo temperatūra metalizavimo metu yra palaikoma 30 °C ir tirpalo pH vertė nuo 12,0 iki 13,5.

