

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(21) Paraiškos numeris: **2023 521**
(22) Paraiškos padavimo data: **2023-06-01**
(41) Paraiškos paskelbimo data: **2024-12-10**
(45) Patento paskelbimo data: **2025-01-27**

(73) Patento savininkas:
Valstybinis mokslinių tyrimų institutas Fizinių ir technologijos mokslų centras, Savanorių pr. 231, 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, 8, UAB TARPINĖ, A.P.Kavoliuko g. 24-152, LT-04328 Vilnius, LT

LT 7117 B

(54) Pavadinimas:
Selektyvus metalo padengimo ant gaminio, pagaminto iš neorganinio dielektriko arba puslaidininkinės medžiagos, paviršiaus būdas

(57) Referatas:

Išradimas susijęs su selektyviu metalo padengimo ant neorganinių dielektrinių medžiagų, tokių kaip stiklai, keramika ar puslaidininkinės medžiagos, paviršių būdu. Daikto paviršiaus apdorojimas ultratrumpų impulsų lazeriu iš anksto nustatytose vietose sukelia elektrinio krūvio susidarymą paviršiuje. Ant daikto paviršiaus susidaręs statinis elektros krūvis inicijuoja hidroksi grupių susidarymą ant lazeriu apdoroto paviršiaus, adsorbuodamas vandens molekules iš aplinkos. Pirminis apdorojimas R-OH vonioje ir metalo druskos katalizatoriaus aktyvinimo vonioje atliekamas prieš cheminį katalizinį metalo nusodinimą. Panardinant gaminį į metalo druskos katalizatoriaus aktyvinimo vonią, ant gaminio paviršiaus lokalizuotos R-OH molekulės veikia kaip reduktoriaus, palengvinantis metalo jonų redukciją iš aktyvinimo vonios, sudarydamos katalizines užuomazgas išskirtinai lazeriu modifikuotose vietose. Didelis metalo sluoksnių sukibimas su dielektriniu paviršiumi- užtikrinamas cheminėmis jungtimis.

TECHNIKOS SRITIS

Išradimas yra susijęs su selektyviu metalo nusodinimo būdu ant neorganinių medžiagų, tokių kaip stiklas, keramika, kompozitai ir puslaidininkiai, nusodinant metalo sluoksnį ant paminėtų medžiagų gaminio paviršiaus iš anksto parinktose srityse, apdorotose impulsiniu lazeriu.

TECHNIKOS LYGIS, KURIAM PRIKLAUSO IŠRADIMAS

Elektronikos pramonėje yra didelis poreikis elektrai laidams takeliams formuoti ant įvairių dielektrinių medžiagų, pvz. stiklo. Aukštam elektronikos integracijos lygiui pasiekti reikalingas tankus jungiamųjų takelių išdėstymas, tam takelių plotis turi būti minimalus. Be to, sparčiai plečiasi 3D mechatroniniai integruoti įrenginiai, kuriuose elektros grandinės formuojamos tiesiai ant 3D formos dielektrinio gaminio korpuso. 3D spausdinimas suteikia daugiau laisvės dielektrinio pagrindo formai, o naujos taikymų sritys verčia ieškoti naujų technologijų integruotiems sujungimams. Keletas technologijų leidžia suformuoti laidininkų grandines ant sudėtingos formos gaminių.

Yra žinomi neorganinių dielektrinių (izoliacinių) medžiagų, tokių kaip stiklai ir keramika, selektyviojo metalizavimo metodai, kai selektyviojo metalizavimo sritys užduodamos modifikuojant paviršiaus fizikines ar chemines savybes lazerio spinduliu. Jie gali būti sugrupuoti taip:

- užkratinio aktyvuojančio sluoksnio nusodinimas ant gaminio, pagaminto iš dielektrinės medžiagos, paviršiaus ir vėliau šio sluoksnio pašalinimas selektyvios lazerinės abliacijos būdu iš anksto nustatytose vietose, kurios neturėtų būti metalizuotos, o po to ant likusio užkratinio sluoksnio cheminiu, kataliziniu būdu nusodinamas metalo sluoksnis. Užkratinis sluoksnis gali būti elektrai laidus polimeras arba plonas metalo sluoksnis;

- lazerinė griovių ir ertmių abliacija metalizuojamose vietose, po to metalo nusodinimas ant viso gaminio paviršiaus (pvz. užgarinimas), vėliau jo pašalinimas lazeriu neapdorotose vietose;

- į pagrindo medžiagą įmaišomi specialūs (jautrūs foto) priedai:

- a) šviesai jautrus stiklas (FUTORAN) su legiravimu sidabru,

- b) keramika, kurioje yra tam tikros metalų grupės oksidų,

c) metalo-organinės medžiagos, įmaišytos į polimerus (LDS).

H. Juergen ir kiti EP1191127A1 (2000-03-26) aprašo plastikinių arba keraminių medžiagų metalizavimo būdą, kuris apima aktyvuojančio sluoksnio iš elektrai laidžios medžiagos nusodinimą ant dielektrinio pagrindo, aktyvuojančio sluoksnio struktūrizavimą lazeriu taip, kad iš to sluoksnio paliekami atskiri laidūs elementai, kurie vėliau metalizuojami cheminiu kataliziniu būdu. Aktyvuojantis sluoksnis gali būti sudarytas iš laidaus polimero, laidaus polimero su Pd ir (arba) Cu klasteriais, metalų sulfidų arba metalų polisulfidų, plono metalo sluoksnio. Apdirbimas lazeriu atliekamas nanosekundiniais KrF, XeCl arba Nd-YAG lazeriais.

Žinomas laidaus polimero aktyvavimo sluoksnio nusodinimas ant 3D dalių yra sudėtingas masinėje gamyboje, o metalo sukibimą su pagrindu apsprendžia laidžios plėvelės sukibimas su pagrindu. Be to, aktyvuojančio sluoksnio medžiagos yra brangios, o tai apsunkina pritaikymą įvairiose pramonės šakose.

Patentinėje paraiškoje CN201210559428 (2012-12-21) aprašytas selektyvus keraminio paviršiaus metalizavimo būdas, kai ištisinis metalo sluoksnis užgarintas ant objekto paviršiaus apšvitinimas lazeriu. Dėl aukštos temperatūros po apšvitinimo lazeriu metalas lokaliai difunduoja į keramiką, susimaišydamas su metalu ir privirindamas metalo sluoksnį prie keramikos. Pašalinus metalo sluoksnį iš reikalingų metalizuoti sričių, vykdomas galvaninis metalo padengimas lazeriu apšvitintose srityse.

Žinomas būdas reikalauja sudėtingų žingsnių ir sunaudojama daug medžiagų. Metalu sluoksnio formavimas atliekamas fiziniu garų nusodinimu, kuris yra labai lėtas procesas. Metalu sluoksnis iš lazeriu neapšvitintų vietų turi būti pašalintas papildomame etape prieš galvanizuojant. Padėklo legiravimas iš metalo sluoksnio difuzijos būdu riboja selektyvaus dengimo erdvinę skiriamąją gebą ir negalima pasiekti didelio tankio elektronikos integravimą.

CN111342204A (2018-12-19) aprašytas trimatės, lazeriu išgraviruotos 5G antenos ant keraminės medžiagos paviršiaus gamybos būdas. Šis būdas apima keramikos mirkymą katalizatoriaus tirpale (alkoholio, aldehido ir titano dioksido mišinyje, kurio koncentracija vandenyje yra nuo 15% iki 30%). Švitinimas infraraudonojo nanosekundiniu lazeriu (4-200 ns) paverčia hidroksilo arba aldehido grupes iš katalizatoriaus tirpalo į karboksilo grupes lazeriu apšvitintose srityse. Kai

gaminys panardinamas į metalo jonų tirpalą, karboksilo grupės ant keramikos paviršiaus reaguoja su metalo jonais ir sudaro stabilius kompleksus. Po šio etapo keramikos gaminys panardinamas į tirpalą, kuriame yra daug reduktorių (hidrazino, alavo chlorido, hipofosfito, borohidrido, tiosulfato ir kt.), o kompleksai su metalo jonais redukuojami į metalo branduolius. Galiausiai antena suformuojama ant keraminio pagrindo paviršiaus cheminio nusodinimo būdu.

Aprašytame būde yra abejonių dėl proceso selektyvumo, nes visas gaminys panardinamas į katalizatoriaus tirpalą, o tada, nepašalinus katalizatoriaus iš neapšvitintų vietų, gaminys panardinamas į reduktoriaus vonią. Metalų sluoksnio sukibimas šiuo atveju yra silpnas, nes su pagrindu nesusidaro cheminiai ryšiai. Procesas turi daug etapų, kuriuose yra įvairių cheminių junginių, pavyzdžiui, keli reduktoriai vonioje. Be to, prieš lazerinį procesą suformuojamas aktyvatoriaus sluoksnis, taip apribojant sudėtingų 3D formos kūnų apdorojimą.

Patento paraiškoje US2017094801 Choi Seung Hyuk aprašo elektros laidininkų grandinės gamybos būdą, naudojant ant detalės užlamintą specialų LDS sluoksnį (tiesioginis lazerinis struktūravimas, DE19723734A1), siekiant palengvinti paviršiaus struktūros pritaikymą įvairioms vieno sluoksnio arba kelių sluoksnių elektroninėms grandinėms ant plokščio arba lenkto paviršiaus formos įpurškimo pagrindo, metalo gaminio, stiklo, keramikos, gumos ar kitos medžiagos. Proceso metu laminavimo sluoksniui naudojami LDS priedai.

Toks procesas nepritaikomas daugeliui pramoninių masinės gamybos procesų dėl per didelės LDS priedų kainos. Be to, metalo padengimas ant skaidrių medžiagų yra neįmanomas, nes laminavimo sluoksnis nėra skaidrus. Be to, sudėtingų lenktų 3D objektų laminavimas apsunkina gamybos procesą.

KR20030047382 (2001 12 10) J. C. Bo ir kt. atskleidžia elektrai laidžios grandinės formavimo būdą, kuris apima pirmąjį grandinės laidų formavimo žingsnį, naudojant lazerį dielektrinei medžiagai išgraviruoti, pvz. keramiką arba stiklą, iki iš anksto nustatyto gylio. Vėliau kanalas grandinės laidams užpildomas elektrai laidžia medžiaga, pvz. Au arba Cu pasta, o trečiame žingsnyje metalo turinti pasta, įdėta į griovelį, atkaitinama ir sukepinama. Laidi metalinė plėvelė, išskyrus griovelį, pašalinama, kad susidarytų smulkus laidininkų tinklėlis.

Aprašytas būdas gali sudaryti grandines tik ant plokščių paviršių, nes

padengimo procesas atliekamas ant paviršiaus nusodinant pastą. Be to, pastos sukepinimo procesas apriboja daugelio substrato medžiagų naudojimą ir padidina gamybos sąnaudas.

JPH06140742 (1992 10 29) K. Masayuki aprašo būdą, kai keramikos arba stiklo padėklas yra apšvitinamas ultravioletinio lazerio spinduliais, kuriems veikiant išobliuojami grioveliai. Tada Au arba Cu, kaip labai laidus metalas, yra užnešamas ant viso pagrindo paviršiaus užgarinant arba purškiant ir pan., o po to paviršius poliruojamas, kad liktų tik smulkus laidininkų tinklėlis grioveliuose. Dėl trumpo lazerio bangos ilgio ir didelės ultravioletinių lazerio spindulių fotonų energijos, griovelius padėklo medžiagoje galima padaryti tiksliai.

Šis būdas taikomas tik plokšties paviršiams, nes naudojamas poliravimas, siekiant pašalinti metalo sluoksnį nuo padėklo. Purškimo arba išgarinimo procesas yra lėtas vakuuminis procesas, siekiant suformuoti pakankamą laidininko sluoksnio storį lazeriu išobliuotuose grioviuose, o didžioji dalis metalinės plėvelės yra pašalinama, tai yra medžiagų švaistymas.

JP2016138304 (2015 01 27) Y. Atsushi atskleidžia metalu padengtų komponentų gamybos būdą, kuris apima detalės išliejimą iš polimerinės medžiagos, turinčios skaidrių stiklo užpildų ir hidrofiliškumą suteikiančios medžiagos – amorfinio nailono, kurio kiekis sudaro 1% - 20% masės. Komponento paviršius yra padengiamas jodu ir vėliau dalis komponento paviršiaus apšvitinama CO₂ lazerio spinduliu, kad būtų pašalintas jodas. Kitas žingsnis –katalizatoriaus nusodinimas ant komponento paviršiaus plotų, kurie buvo apšvitinti lazerio spinduliu, ir cheminio nusodinimo tirpalo sąlytis su komponento paviršiumi, prie kurio pritvirtintas cheminio nusodinimo katalizatorius, kad susidarytų metalo sluoksnis ant komponento.

JP2016180160 (2015 03 24), Nishimura ir kt. atskleidžia prietaiso gamybos būdą, turintį metalo sluoksnio laidininkų tinklą, suformuotą ant stiklo paviršiaus. Gamybos būdas apima stiklo paviršiaus dalies apšvitinimą impulsiniu lazeriu, kad stiklo paviršiuje susidarytų ertmės. Antrajame žingsnyje šalto purškimo būdu metalo dalelės sąveikauja su stiklo paviršiumi, selektyviai suformuodamos metalo sluoksnį tik impulsiniu lazeriu apšvitintoje srityje. Lazerio impulso trukmė gali būti nuo atosekundžių (10^{-18} s) iki milisekundžių (10^{-4} s). Trečiasis formavimo etapas apima metalo sluoksnio auginimą galvaniniu arba cheminiu kataliziniu būdais.

Šio patento paraiškoje nurodoma, kad impulsiniu lazeriu suformuojamos erdmės stiklo paviršiuje, kuriose metalo dalelės išsilaiko po šalto purškimo. Šalto purškimo metodą sunku pritaikyti, kai naudojamas ant laisvos formos paviršiaus.

CN102850091B (2011 06 28) Ren Yong Peng ir kt. atskleidžia būdą, skirtą selektyviai metalizuoti keraminį paviršių. Būdas apima šilkografiją ant keraminio pagrindo paviršiaus, naudojant aliuminio nitrido pastą, kuri yra mišinys, kuriame yra organinio tirpiklio, stiklo miltelių ir aliuminio nitrido, pastos džiovinimą ir sukepinimą, kad būtų gauta keramika, kurios paviršius yra iš anksto paruoštas sluoksnis. Pasirinktos keraminio paviršiaus sritys yra apšvitinamos energetiniu pluoštu, kad pasirinktoje srityje susidarytų cheminio dengimo aktyvieji centrai, skirti cheminiam metalo sluoksnio padengimui. Energijos pluoštas gali būti nuolatinės veikos lazeris, elektronų pluoštas arba jonų pluoštas, o keraminis substratas yra aliuminio oksido arba aliuminio nitrido keramika.

Minėtame būde naudojama aliuminio nitrido pasta, šilkografija ir aukštos temperatūros sukepinimas prieš aktyvavimą energijos pluoštu ir cheminiu kataliziniu nusodinimu.

Būdas, aprašytas US patento paraiškoje US2019182962A1 (2011 05 13), siūlo selektyviai metalizuoti keraminio pagrindo paviršių. Jį sudaro trys etapai: keraminės kompozicijos formavimas ir sukepinimas, norint pagaminti keraminį pagrindą iš keraminių miltelių ir funkcinų miltelių mišinio, disperguotų keramikos milteliuose, iš anksto nustatytų keraminio pagrindo paviršiaus sričių apšvitinimas, naudojant energijos pluoštą, kad susidarytų aktyvieji cheminio dengimo centrai ir po to cheminis padengimas. Keramikos milteliai yra iš bent vienos medžiagos, parinktos iš grupės, susidedančios iš Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al oksido, nitrido, oksinitrido ir karbido, Ga, Si, Ge, P, As, Sc, Y, Zr, Hf ir funkciniai milteliai yra iš bent vienos medžiagos, parinktos iš grupės, susidedančios iš V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, In, Sn, Sb, Pb, Bi, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ir Lu oksido, nitrido, oksinitrido, karbido ir paprasto Ti medžiagos. Funkcinių miltelių kiekis keramikoje gali būti iki 30 masės %, kad medžiaga būtų jautri apšvitinimui energijos pluoštu.

Lazerio, elektronų ar jonų pluoštų pritaikymas medžiagų modifikavimui rodo, kad yra vykdoma keramikos viduje esančios funkcinės medžiagos šiluminė disociacija,

kad būtų paruošti katalizinio dengimo centrai. Šio būdo problema yra ta, kad procesui reikia legiruoti keraminę medžiagą selektyviam aktyvavimui – specifiniai metalo junginiai yra aktyvuojami lazeriu ir vėliau padengiami cheminio nusodinimo vonioje. Tačiau žinomas būdas negali būti taikomas grynai keramikai be specialių aktyvinimui skirtų medžiagų priedų, todėl technologijos pritaikymas ribojamas tose srityse, kuriose pirmenybė teikiama keramikai be specialiųjų priedų. Be to, funkcinė medžiaga dažniausiai yra retųjų žemių metalai, kurie yra labai brangūs.

Tarptautinė patentų paraiška WO2018051210 (A1) (2016-09-13), K. Ratautas ir kt. atskleidžia elektrai laidžių takelių sudarymo ant polimerinio gaminio paviršiaus būdą, kur ultratrumpųjų impulsų lazeriu apšvitinamos pasirinktos gaminio paviršiaus vietos ir gaminio paviršius aktyvuojamas metalo jonais iš vandeninio tirpalo prieš lokaliai padengiant metalą cheminiu kataliziniu būdu. Metodas pagrįstas molekulių ryšių nutraukimu polimeruose ir paviršinio krūvio atsiradimu.

Metodas apsiriboja organiniais dielektrikais kaip pagrindu elektrai laidžioms jungtims formuoti.

Japonijos patentų paraiška JP2008041938A (2006-08-07), H. Yasutaka atskleidžia metalinių jungčių formavimo būdą šviesai jautraus stiklo, turinčio 15 % sidabro jonų, paviršiuje. Būdas apima izoliatoriaus, skaidraus lazerio šviesos bangos ilgiui ir turinčio sidabro jonų, paviršiaus apšvitinimą pikosekundine arba femtosekundine impulsine lazerio spinduliuote. Dėl daugiafotonės sugerties židinyje sidabro jonai keičia savo krūvio būseną. Terminis apdorojimas atliekamas iš anksto nustatytoje temperatūroje tam tikrą laiką, redukuojant lazeriu sužadintus sidabro jonus į sidabro atomus apšvitintoje srityje. Po to izoliatorius, apšvitintas lazerio šviesa, panardinamas į cheminio nusodinimo tirpalą.

Būdas taikomas tik specialiam šviesai jautriam stiklui, kurio fotojautrumui būtinas legiravimas sidabru, auksu ar variu. Tai riboja medžiagų ir pritaikymo pasirinkimą.

Korėjos patente KR101599422 (2015 04 08) K.B. Soo aprašytas metalinių laidumo takelių formavimo ant grūdinto stiklo būdas. Būdas apima rašto suformavimą lazeriu išgraviruojant grūdinto stiklo paviršių; bandinio paviršius išbrinksta panardinus į šarminį vandeninį tirpalą, kurio temperatūra nuo 70 iki 80°C. Katalizatorius adsorbuojasi, panardinant grūdinto stiklo bandinį į katalizatoriaus tirpalą, kuriame yra

amoniako-paladžio chlorido. Katalizatoriaus tirpale pamirkytas grūdinto stiklo bandinys panardinamas į vandeninį sieros rūgšties tirpalą ir katalizatorius, adsorbuotas grūdinto stiklo paviršiaus struktūroje, padengiamas metalu. Pagal šį išradimą galima suformuoti tikslių metalo laidininkų raštą, kuris puikiai sukimba su grūdintu stiklu ir yra selektyvus. Trumpo 300–355 nm bangos ilgio UV (ultravioletinis) lazeris naudojamas raštų formavimui, kad grūdintame stikle nesusidarytų įtrūkimų.

Šio metodo trūkumas yra tas, kad būdas apsiriboja grūdinto stiklo pagrindu. Be to, technologijos įgyvendinimo variante naudojama katalizinė medžiaga su paladžiu, todėl būdo realizavimas yra brangus ir nepatrauklus pramonėje.

Japonijos patento paraiška JP20150061779A (2015-03-24), Nishimura atskleidžia selektyviai metalu padengto gaminio gamybos būdą, kai stiklo pagrindo paviršiuje susidaro metalo laidininkų raštas. Šis būdas apima: iš anksto nustatytų stiklo paviršiaus sričių apšvitinimą impulsiniu lazeriu; katalizatoriaus cheminį nusodinimą ir prikibimą prie stiklo pagrindo paviršiaus; prie neapšvitintos srities prikibusio katalizatoriaus selektyvų neutralizavimą arba selektyvų pašalinimą impulsiniu lazeriu nuo stiklo paviršiaus; ir metalo sluoksnio selektyvų suformavimą tik tose srityse, kurios buvo apšvitintos impulsiniu lazeriu, atliekant cheminį nusodinimą. Impulsinio lazerio bangos ilgis gali būti nuo 100 iki 12000 nm, vidutinė galia apdorojimo taške yra nuo 0,01 iki 1000 W, o impulso trukmė nuo 1×10^{-18} iki 1×10^{-4} sekundžių, dažnis yra nuo 1 kHz iki 1000 MHz. Katalizatorius gali būti pasirinktas iš paladžio (Pd), sidabro (Ag), vario (Cu), nikelio (Ni), aliuminio (Al), geležies (Fe) ir kobalto (Co). Aprašytas būdas reikalauja deaktyvuoti paviršių, kuris nėra apšvitintas lazeriu, taigi teigiama, kad aktyvavimo etape visas paviršius tampa aktyvus, kai paviršius liečiasi su katalizatoriaus medžiaga. Deaktyvavimo etapas atliekamas, naudojant specialios medžiagos tirpalą: sieros junginį, susidedantį iš tiokarbonilo grupės, tiolio grupės ir sulfido grupės ir (arba) chelatinio junginio arba cianido. Junginys, kuris pašalina katalizatorių, taip pat gali būti bent vienas chelatinis junginys, parinktas iš grupės, susidedančios iš aminorūgščių, aminoalkoholių, poliaminų, polikarboksirūgščių ir poliketonų.

Būdo trūkumas yra tas, kad naudojamas lazeriu neapdoroto paviršiaus deaktyvavimo procesas, tokiu būdu parodoma, kad visas gaminio paviršius, nesvarbu, ar jis apdorotas lazeriu, ar ne, yra aktyvuojamas metalo katalizatoriumi, todėl aktyvavimo veiksmas. nėra selektyvus ir jį reikia neutralizuoti. Norint pašalinti

aktyvatorių iš lazeriu neapdorotų vietų, neužtenka ultragarsinio apdorojimo arba stiklo pagrindo paviršiaus plovimo tekančiu vandeniu, todėl būtinai gaminys turi kontaktuoti su skysčiu, kuriame yra junginio, kuris deaktyvuoja katalizatorių. Viso paviršiaus suaktyvinimas ir po to neutralizavimas sukelia blogą padengimo metalu skiriamąją gebą arba erdvinį selektyvumą. Todėl jis riboja mikroelektronikos taikymo sritis, kuriose reikia siaurų elektrinių takelių su mažu tarpu tarp jų. Be to, deaktyvavimo vonioje yra daug brangių ir pavojingų cheminių junginių. Be to, neutralizavimo procesas pailgina apdorojimo laiką ir yra mažiau patrauklus pramoniniams tikslams.

TECHNINĖ PROBLEMA, KURIĄ NORIMA IŠSPRĘSTI

Išradimu siekiama sukurti ekonomiškai perspektyvią selektyvaus metalo nusodinimo ant neorganinių dielektrikų ir puslaidininkų, tokių kaip stiklas, keramika, silicis ir kt., technologiją be jokių specialių priedų pagrindo medžiagoje ar bet kokiame tarpiniame sluoksnyje, skirtą naudoti elektronikoje, formuojant laidžias grandines ar kitose srityse, kuriose reikia pasirinktinai metalizuoti dielektrinį paviršių. Būdas gali būti naudojamas 3D mechatroniniams integruotiems įrenginiams. Be to, siūlomas būdas gali padidinti laidininkų linijų tankį grandinėse, pagerindamas metalizavimo proceso selektyvumą ir tokiu būdu padidindamas selektyvaus metalo nusodinimo erdvinę skiriamąją gebą. Be to, būdas gali būti taikomas skaidrioms dielektrinėms medžiagoms. Todėl siaura metalinio tinklelio struktūra, suformuota ant skaidrios medžiagos pasiūlytu būdu, gali būti naudojama kaip skaidrus laidus elektrodas.

IŠRADIMO ESMĖS ATSKLEIDIMAS

Pagal pasiūlytą išradimą selektyviame metalo padengimo ant gaminio, pagaminto iš neorganinio dielektriko arba puslaidininkinės medžiagos, paviršiaus būde, apimančiame šiuos etapus:

- gaminio paviršiaus modifikavimas impulsiniu lazeriu norimas padengti vietas;
- gaminio su lazeriu modifikuotu paviršiumi kontaktavimas su paruošimo tirpalu;
- gaminio panardinimas į katalizatoriaus aktyvinimo vonią, ir
- metalo padengimas cheminio nusodinimo vonioje,

kur paviršiaus modifikavimas atliekamas ultratrumpųjų impulsų lazeriu, kurio parametrai parenkami taip,

- kad vyktų Kuloninis sprogimas, kurio metu lazerio impulsų spinduliuotei sąveikaujant su dengiamo gaminio medžiaga, jo paviršiuje susidaro statinis elektros krūvis, kuris inicijuoja hidroksi grupių susidarymą lazeriu apdorotame gaminio paviršiuje, adsorbuojant vandens molekules iš aplinkos; arba

- kad vyktų fotocheminė abliacija (cheminių ryšių nutraukimas), kurios metu lazerio impulsų spinduliuotei sąveikaujant su dengiamo gaminio medžiaga, jo paviršiuje susidaro statinis elektros krūvis, kuris inicijuoja hidroksi grupių susidarymą lazeriu apdorotame gaminio paviršiuje, adsorbuojant vandens molekules iš aplinkos;

paruošimo tirpalas turi cheminio junginio, apibūdinamo formule R-OH, ir vandens mišinio, kur R yra radikalo molekulė, kuri vandenyje nedisocijuojasi;

paruošimo tirpalo koncentracijos parenkamos tokios, kad tirpalo kontaktavimo su gaminio paviršiumi metu R-OH molekulės yra adsorbuojamos ir lokalizuojamos tik lazeriu modifikuotose paviršiaus srityse;

katalizatoriaus aktyvinimo vonia yra metalo druskos aktyvinimo vonia;

gaminio panardinimo į metalo druskos katalizatoriaus aktyvinimo vonią metu, ant gaminio paviršiaus lokalizuotos R-OH molekulės veikia kaip reduktoriai, įgalinantys metalo jonų redukciją iš aktyvinimo vonios, taip formuojant katalizines metalo užuomazgas tiksliai lazeriu modifikuotose srityse.

Impulsinio lazerio impulso trukmė yra 0,005-500 pikosekundžių diapazone.

Lazerio bangos ilgis apima infraraudonųjų, matomų ir ultravioletinių spindulių diapazoną, minėta apšvitinimo dozė yra 0,01-200 J/cm² diapazone, lazerio skenavimo greitis yra 0,1-20 m/s diapazone, o minėta apšvitinimo dozė ir skenavimo greitis parenkami taip, kad lazeriu apšvitintos sritys taptų aktyvios hidroksilo grupių susidarymui ir R-OH molekulės adsorbacijai paruošimo tirpale.

Švitinimas lazeriu yra atliekamas lazerio impulsų pliūpsnių režimu.

Lazerio spindulio transliavimas atliekamas galvanometriniu skeneriu.

Lazerio spindulys yra Beselio spindulys, suformuotas kūginiu optiniu lęšiu (aksikonu).

Aplinkos drėgmė proceso metu yra palaikoma 15-95% intervale.

Paruošimo tirpalas yra vandens ir alkoholio mišinys, kurio koncentracija yra nuo 1% iki 99,998% alkoholio.

Gaminys po pradinio apdorojimo paruošimo tirpalu yra perkeliamas į aktyvinimo vonią per laiko tarpą nuo 0.2 s iki 10 min.

Cheminiam aktyvavimui naudojamas aktyvinimo tirpalas yra metalo druskos vandeninis tirpalas, parinktas iš druskų grupės, susidedančios iš sidabro (Ag) druskos, vario (Cu) druskos, nikelio (Ni) druskos, kobalto (Co) druskos, cinko (Zn) druskos, chromo (Cr) druskos arba alavo (Sn) druskos.

Paruošimo tirpalas yra šarminė alkoholio turinti vonia, kurios pH vertė yra didesnė nei 7,0.

Paruošimo tirpalas susideda iš monohidroksilo ir polihidroksilo alkoholių.

Paruošimo tirpalas yra iš etanolio ir vandens mišinio arba iš izopropanolio ir vandens mišinio arba iš pentanolio ir vandens mišinio.

Po panardinimo į katalizatoriaus aktyvinimo vonią gaminys nuplaunamas vandeniu.

Dengiamas paviršius yra stiklas, parinktas iš grupės, susidedančios iš silikatinio stiklo, natrio kalkių stiklo, borosilikatinio stiklo, lydyto kvarco, langų (float) stiklo, aliumosilikatinio stiklo, švino stiklo, boratinio stiklo, fluoro stiklo, fosfatinio stiklo.

Dengiamas paviršius yra keramika, parinkta iš grupės, susidedančios iš aliuminio oksido, cirkonio oksido, SiC, AlN, Al₂O₃, silicio nitrido, boro nitrido, bario titanato, ferito keramikos.

Dengiamas paviršius yra silicis arba germanis.

Gaminys yra panardinamas į šarminę metalo nusodinimo vonią, kurios pH yra parenkamas taip, kad metalo jonų redukcija vyktų dėl metalo oksido susidarymo, vykstant metalo jonų reakcijai su OH jonais šarminėje cheminio metalo nusodinimo vonioje ir vėliau redukuojant metalo oksidą alkoholio molekulė atsiradusia po kontakto su paruošimo tirpalu.

Gaminys yra panardinamas į metalo nusodinimo vonia, turinčią metalo jonų reduktoriaus, kurioje metalo redukcija vyksta dėl metalo jonų ir/ arba metalo oksido

reakcijos su reduktoriumi cheminio nusodinimo vonioje.

SIŪLOMO IŠRADIMO PRIVALUMAI

Šis išradimas yra susijęs su elektros grandinės formavimu ant neorganinių dielektrinių medžiagų ir puslaidininkių. Yra keletas svarbių praktinių šio išradimo privalumų. Pirma, šis procesas leidžia nusodinti elektrai laidžius metalo grandynus ant laisvos formos neorganinių dielektrinių padėklų. Antra, standartinės komercinės medžiagos be jokių specialių priedų gali būti naudojamos kaip prietaisų korpusas, leidžiantis lengvai perdirbti medžiagas pasibaigus gaminio gyvavimo laikui. Trečia, paviršiaus aktyvinimas ultratrumpų impulsų lazeriu leidžia pasiekti labai siauras metalines linijas su mikrometro eilės žingsniu tarp takelių. Be to, ši technologija leidžia greitai ir nebrangiai sukurti naujų produktų prototipus. Be to, šis procesas leidžia taupyti medžiagas, kai padengimas metalu vykdomas pasirinktinai, be jokio ėsdinimo.

Metodas susideda iš 4 pagrindinių etapų: 1) selektyvus neorganinio dielektriko ar puslaidininkio padengiamų paviršių aktyvinimas ultratrumpų impulsų lazeriu; 2) paviršiaus paruošimas katalizatoriui, panardinant į paruošimo vonią; 3) gaminio panardinimas į metalo druskos katalizatoriaus vonią ir 4) cheminis katalizinis metalo nusodinimas.

TRUMPAS BRĖŽINIŲ APRAŠYMAS

1 pav. parodyta principinė OH grupės lokalizacijos schema.

2 pav. pavaizduota principinė aktyvavimo proceso schema parodyta.

IŠRADIMO APRAŠYMAS IR PAVYZDŽIAI

Elektrai laidžios grandinės formavimas ant 3D formos dielektrikų yra vienas didžiausių iššūkių gaminant 3D mechatroninius integruotus įrenginius (3D-MID). Nauji gamybos metodai, tokie kaip 3D spausdinimas ir nauji 3D-MID taikymai, iššaukia didelį poreikį formuoti elektros grandines ant 3D laisvos formos neorganinių dielektrinių medžiagų, tokių kaip keramika, stiklas ar kompozitai. Be to, sparčiai auganti puslaidininkių pramonė ieško naujų būdų, kaip formuoti elektros grandines, pavyzdžiui,

ant silicio ir kitų puslaidininkų saulės elementams arba heterogeninei lustų integracijai. Siūlomas naujas lazeriu inicijuoto selektyviojo metalo nusodinimo -būdas gali išspręsti kylančias elektros laidininkų gamybos problemas. Tai, taip pat medžiagas taupantis gamybos procesas.

Šio išradimo technologinį procesą sudaro 4 pagrindiniai etapai: dielektrinio paviršiaus modifikavimas lazeriu, pradinis paviršiaus apdorojimas paruošimo vonioje, modifikuotų zonų cheminis aktyvinimas ir aktyvuotų dalių dengimas metalu cheminiu kataliziniu būdu.

Toliau pateikiamas išsamus proceso etapų aprašymas. Pirmo žingsnio metu neorganinio dielektriko ar puslaidininkio gaminio paviršiaus sritys, kurias ketinama padengti metalu, yra apšvitinamos ultratrumpų impulsų lazeriu. Lazerio impulso trukmė yra nuo 0,005 iki 500 pikosekundžių. Lazerio bangos ilgis apima infraraudonųjų, matomų ir ultravioletinių spindulių diapazonus. Švitinimo dozė yra nuo 0,01 iki 200 J/cm².

Ultratrumpų (<500 ps) lazerio impulsų sąveika su dielektrinėmis medžiagomis yra daugiafotonis procesas, apimantis kelių fotonų sugertį ir smūginę jonizaciją. Greitas fotonų energijos sugėrimas medžiagoje sukelia Kuloninį sprogimą. Elektronai peršoka iš valentinės į laidumo juostą ir toliau sugeria lazerio energiją. Jei jų energija viršija kritinę vertę, elektronai išmetami iš medžiagos, todėl lazerio paveiktoje srityje dėl katijonų pertekliaus lieka nekompensuoti teigiami krūviai. [Bulgakova, N.M., Stoian, R., Rosenfeld, A., Hertel, I.V., Campbell, E.E.B., Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials. Phys. Rev. B 69, 054102 (2004)]. Medžiagoje, sudarytoje iš kelių cheminių elementų, intensyvi lazerio spinduliuotė sukelia fotocheminę abliaciją, kai nutraukiamos tarpatominės jungtys. Medžiagos paviršius įkraunamas teigiamai.

Visi lazerio parametrai eksperimentiškai parenkami taip, kad sukeltų apšvitintos srities paviršiaus elektrinio potencialo pokytį. Dėl poveikio lazeriu apšvitintoje srityje indukuojamas statinis krūvis ir susidaro teigiamas potencialas aplinkos oro atžvilgiu. Švitinimo dozė turi viršyti tam tikrą ribinę dozę, priklausančią nuo medžiagos savybių.

Teigiamai įkrautas paviršius inicijuoja hidroksilo grupių susidarymą ant lazeriu apdoroto paviršiaus, adsorbuodamas vandens molekules iš aplinkos drėgmės.

Adsorbuotos molekulės fiksuoja lazeriu apdorotų paviršių būseną ir apsaugo ją nuo krūvio kompensavimo elektronų difuzija iš medžiagos tūrio. [Y.-T. Lin, N. J. Smith, J. Banerjee, G. Agnello, R. G. Manley, W. J. Walczak, S. H. Kim, Water adsorption on silica and calcium-boroaluminosilicate glass surfaces - Thickness and hydrogen bonding of water layer, 104, 1568-1580 (2021) DOI: 10.1111/jace.17540]. Hidroksilo grupės taip pat gali būti suformuotos vandens pagrindo paruošimo vonioje.

Siūlomas selektyvus metalo dengimo metodas tinka neorganinėms dielektrinėms ir puslaidininkinėms medžiagoms. Gaminys gali būti pagamintas iš keramikos: aliuminio oksido (aliuminio oksidas, Al_2O_3), cirkonio (cirkonio oksidas, ZrO_2), silicio nitrido (Si_3N_4) ir SiAlON (aliuminio oksido, pakeisto į silicio nitridą), aliuminio nitrido (AlN), boro nitrido (BN), volframo karbido (WC), boro karbido (B_4C), deimanto, silicio karbido (SiC), boksito ($\text{Al}(\text{OH})_3$), magnio oksido (MgO), stiklo keramikos.

Gaminys gali būti pagamintas iš stiklų arba kristalinių medžiagų, pavyzdžiui: kalkių natrio stiklo, lydyto silicio dioksido, borosilikatinio stiklo, safyro, langų (*float*) stiklo.

Gaminys gali būti pagamintas iš puslaidininkių: silicio (Si), germanio (Ge), galio arsenido (GaAs), silicio karbido (SiC), galio nitrido (GaN), galio oksido (GaO).

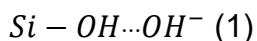
Čia aprašyti įgyvendinimo variantai pateikiami iliustravimo tikslais, bet neturėtų būti suprantami kaip ribojantys išradimo apimtį. Pateikti pavyzdžiai yra neribojami ir tik iliustruoja tam tikrus įgyvendinimo variantus.

Po paviršiaus apdorojimo lazeriu, bandinys kontaktuoja su paruošimo tirpalu. Paruošimo tirpale yra junginio, apibūdinamo formule R-OH, kur R yra radikalo molekulė, o OH yra hidroksilo grupė, kuri vandenyje nedisocijuoja, mišinys su vandeniu. R-OH junginio koncentracijos santykis paruošimo tirpale svyruoja nuo 1 % iki 99,9998 masės %. Paruošimo tirpale yra hidroksilo arba hidroksilo-metilo grupių, turinčių junginių arba abiejų, ir vandens mišinys. Pavyzdžiui, paruošimo vonią gali sudaryti monohidroksilo arba polihidroksilo alkoholiai, fenoliai, alkilo hidroperoksida, eteriai, alkilfenoliai, glikoliai, alkilhidroksamo rūgštys, karboksilo rūgštys, hidroksirūgštys, alkilvandenilio karbonatai ir kt.

Junginiai pateikiami iliustravimo tikslais, bet neturėtų būti suprantami kaip ribojantys išradimo apimtį. Pateikti pavyzdžiai yra neribojami ir tik iliustruoja tam tikrus

įgyvendinimo variantus. Pradinis paruošiamasis apdorojimas gali būti atliekamas kaip vonia, panardinant bandinį į ją arba apipurškimas arba bet koku kitu būdu, kuriuo bandinio paviršius gali liestis su tirpalu. Alkoholio turinčioje paruošimo vonioje lazeriu apdorotas paviršius su lokalizuotomis OH grupėmis elektrostatinėmis jėgomis pritraukia R-OH molekules iš paruošimo vonios ir susidaro vandenilio ryšiai (chemisorbcija). LokalizOTOS R-OH molekulės aktyvinimo vonioje veikia kaip katalizatoriai ir redukuoja metalų jonus, taip sudarydamos katalizinius metalo klasterių užkratus tik lazeriu modifikuotose vietose. Pateikti pavyzdžiai yra skirti neriboti lokalizavimo sąveikos ir tik iliustruoja tam tikrus įgyvendinimo variantus. Be to, R-OH gali būti lokalizuotas fiziškai, elektrostatškai arba sudaryti kitokio tipo cheminius ryšius, pvz., kovalentinius arba joninius ryšius.

Stiklo ir silicio atveju silanolio grupės susidaro alkoholio turinčio tirpalo ir lazeriu modifikuoto ploto sąlytyje. Alkoholio turintis tirpalas gali būti vandens ir alkoholio mišinys. Mechanizmas, kuriuo lazeriu modifikuoti stiklo ir silicio dioksido paviršiai įgyja krūvį, kai liečiasi su vandeniu, yra hidroksilo grupės adsorbcija silanolio grupe, taip padidinant OH koncentraciją lazeriu modifikuotose srityse.



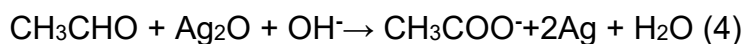
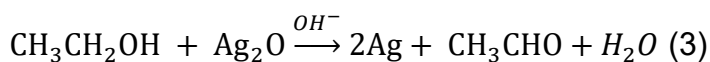
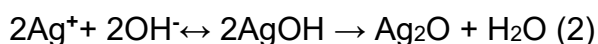
Keraminių medžiagų atveju mechanizmas yra panašus. Pavyzdžiui, aliuminio oksidas arba aliuminio nitridas taip pat sudaro OH grupes alkoholio tirpalo sąlytyje. Lazeriu apdorotas paviršius paruošimo vonelėje, kurioje yra R-OH, sudaro aliuminio hidroksido junginius. Vandens molekulės turi H prisijungti prie (Al)₂OH paviršiuje, o jų O yra prijungtas prie aliuminio oksido paviršiaus -OH grupių.

Principinė OH grupės lokalizacijos schema parodyta 1 pav.

Be to, hidroksilo grupės susidarymą inicijuoja LIPSS struktūra, sukelianti superhidrofilumą lazeriu apdorotame paviršiuje, tai ypač svarbu elektrai laidžioms medžiagoms, tokioms kaip puslaidininkiai. Stiprūs vandeniliniai ryšiai gali susidaryti ant hidrofilinio natūralaus oksido sluoksnio ant silicio, kuris pasibaigia OH. [Lei Chen, Xin He, Hongshen Liu, Linmao Qian, Seong H. Kim, Water Adsorption on Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces of Silicon, *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 21, 11385–11391 (2018) <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01821>]. Lazeriu sukeltos periodinės paviršiaus struktūros (LIPSS) atsiranda ant praktiškai bet kokios medžiagos paviršiaus, apšvitinus keliais lazerio impulsais su energijos tankiu artimu medžiagos

abliacijos slenksčio. LIPSS susidarymas sukelia neorganinių dielektrikų ir puslaidininkų paviršiaus hidrofilumą. Cheminis ir struktūrinis paviršiaus modifikavimas veikia kartu, lazeriu apdorotose vietose lokalizuojantis OH grupėms. Be to, lazerio spinduliuotės ir medžiagos sąveikos metu lazeriu apdorotas paviršius nuvalomas, susidaro aktyvus paviršius, taip fiziškai padidinant sąveikos plotą su paruošimo tirpalu. Paruošimo tirpalas yra neutralus arba šarminis. LIPSS lokalizuoja OH⁻ ne tik mechaniškai, bet ir elektrostatiškai, nes mažos periodinės struktūros briaunos kaupia statinį krūvį.

Ant keramikos, apdorotos ultratrumpų impulsų lazeriu, pavyzdžiui, aliuminio oksidas, paviršiaus taip pat sudaro OH-grupes ore dėl drėgmės arba sąveikaujant su paruošimo tirpalu. Po paviršiaus apdorojimo paruošimo tirpalu, gaminio paviršius apdorojamas aktyvinimo vonioje. Prieš aktyvinimo vonią, gaminį pasirinktinai galima nuplauti vandeniu. Aktyvinimo vonioje turi būti vandeninis metalo druskos tirpalas, kurį sudaro, bet tuo neapsiribojant: sidabro nitratas AgNO₃ arba sidabro amoniako kompleksas Ag(NH₃)₂, kurio koncentracija yra 0,0000001-1 M intervale, o temperatūra 15-60°C. Metalų jonai adsorbuojami ant minėtų lazeriu apdorotų vietų. Sidabro nitrato arba sidabro amoniako komplekso atveju tai yra sidabro jonai. Hidroksilo grupės, lokalizuotos lazeriu apdorotose vietose, pirmiausia reaguoja su metalo jonais, pvz. Ag⁺, susidarydami Ag₂O, o tada šios Ag₂O dalelės redukuojamos į metalinį Ag naudojant R-OH, pavyzdžiui, etanolį. Reakcijos etanolio molekulių ir sidabro metalo druskos aktyvinimo vonios atveju pateikiamos žemiau.



Adsorbuoto metalo jonų redukcija yra pagrindinis cheminis procesas, nes cheminis katalizinis nusodinimas vyksta tik ant neutralaus metalo atomo. Reakcija (4) gali būti taikoma ne tik oksidams, bet ir pavieniui metalo jonui.

Galima papildomai nuplauti objektą vandenyje. Skalavimas atliekamas taip, kad sidabro dalelės/jonai liktų tik lazeriu apdorotose vietose. Lazeriu neveiktose vietose adsorbuoti jonai turi būti nuplauti.

Aliuminio keramikos, pvz., Aliuminio oksido Al₂O₃ arba aliuminio nitrido, atveju

gali būti naudojamas apšvitinimas su itin trumpų impulsų pliūpsniu. Lazerio impulsų pliūpsniai nutraukia ryšius tarp atomų keramikoje, todėl susidaro aliuminio kataliziniai centrai. Šiam procesui aktyvinimo žingsnį su metalo druskos vonia galima praleisti.

Principinė aktyvavimo proceso schema parodyta 2 pav.

2 pav. Neorganinės dielektrinės medžiagos aktyvavimo proceso schema.

Skalavimo procedūra gali būti naudojama prieš panardinant daiktą į pasirinktą metalizavimo vonią. Katalitinės užuomazgos įgalina tolesnį metalo nusodinimą cheminio katalizinio nusodinimo vonioje. Naudojamas cheminis katalizinis metalo nusodinimo procesas. Šio etapo metu lazeriu apdorotos ir chemiškai aktyvuotos vietos yra metalizuojamos. Minėtoje vonioje yra pasirinkti metalo jonai (pavyzdžiui, vario), ligandas, reduktorius ir buferis. Nusodinimui gali būti naudojami įvairūs metalai: varis, sidabras, nikelis, platina, paladis ir kt. Vario dengimo vonioje yra vario sulfatas Cu_2SO_4 , kurio koncentracija 0,005-0,25 M (vario šaltinis), formaldehidas, kurio koncentracija 0,0015-6 M (reduktorius), ligandas, pasirinktas iš poliolų grupės, hidroksi-polikarboksi rūgšties, poliamino. Polikarboksi rūgštys, poliamino-polihidroksi junginiai, kurių sudėtyje yra: glicerolio, citrinos rūgšties, vyno rūgšties izomerų, EDTA, DTPA, CDTA, N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroksipropil)etilendiamino, su koncentracija 0,15-0,75 M. Cheminėje vario nusodinimo vonioje papildomai yra natrio karbonato Na_2CO_3 su koncentracija 0,05-0,6 M ir natrio hidroksido NaOH su koncentracija 0,1-2 M – kaip buferinė terpė palaikyti pH vertės 12-13. Cheminės vario nusodinimo vonios temperatūra proceso metu yra 5-90°C. Pavyzdžiui, cheminio metalizavimo tirpalą gali sudaryti 0,12 M vario sulfatas (CuSO_4), 0,25 M N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroksipropil)etilendiaminas ($[\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$), 1,25 M natrio hidroksido (NaOH), 0,3 M natrio karbonato (Na_2CO_3) ir 0,34 M formalino. pH vertė palaikoma 12,7. Dengimo proceso temperatūra 30°C. Pirma, cheminio nusodinimo procese, vyksta formaldehidą redukuojančio agento katalizinė anodinė oksidacijos reakcija. Todėl laisvieji elektronai atsiranda ant katalizatoriaus paviršiaus kaip galutinis oksidacijos reakcijos produktas. Po to katodinė vario jonų redukcijos reakcija vyksta laisvaisiais elektronais ant katalizatoriaus paviršiaus (kai katalizatorius pirmiausia yra sidabro atomai, vėliau nusodintas varis). Redokso proceso išeiga labai priklauso nuo ligando savybių (tiek nuo sukibimo su metalo jonu stiprumo, tiek nuo sukibimo su paviršiumi), kadangi vario jonas tirpale nėra laisvas ir priklauso kompleksui su ligandais. N,N,N',N'-Tetrakis(2-Hydroxypropyl)etilendiamino-vario

kompleksas stipriai sukimba su katalizatoriaus paviršiumi, todėl padidėja vario atomų koncentracija. Galiausiai geresnė nusodinimo kokybė pasiekama dėl didesnės vario išeigos ant paviršiaus.

1 pavyzdys

Medžiagos: kaip padėklas buvo naudojamas soda-lime stiklas iš „Gerhard Menzel B.V. & Co. KG“.

Apdorojimas lazeriu: lazerio šaltinis buvo pikosekundinis Nd:YVO₄ lazeris (Atlantic, EKSPLA), spinduliuojantis 1064 nm bangos ilgiu. Impulsų pasikartojimo dažnis parinktas nuo 50 iki 100 kHz. Vidutinė lazerio galia buvo

1 W. Spindulio transliacijai buvo naudojamas galvanometriniis skeneris (SCANLAB). 80 mm F-Theta telecentrinis objektyvas buvo pritaikytas lazerio spindulio fokusavimui. Gauso pluošto skersmuo bandinio paviršiuje buvo 35 µm. Laidininko juostų plotis buvo keičiamas nuo vienos skenavimo linijos iki kelių linijų, kurios buvo skenuotos su 50 % persiklojimu (kiekviena persidengė pusė gretimų linijų). Skenavimo greitis buvo 0,6 m/s, esant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniui; ir 1,2 m/s esant 200 kHz impulsų pasikartojimo dažniui.

Cheminis aktyvinimas: gaminyis buvo panardintas į izopropanolio (2-propanolis) bevandenę vonią kambario temperatūroje (20,5°C), 3 min. Gaminyis po apdorojimo lazeriu buvo panardintas į sidabro nitrato (AgNO₃) vandeninį tirpalą, kurio koncentracija 5x10⁻⁴ M.

Skalavimas: gaminyis buvo skalaujamas distiliuotame vandenyje 5 min.

Metalo padengimas: aktyvuotas gaminyis buvo panardintas į vario cheminio nusodinimo vonią iš karto po skalavimo. Vonioje buvo: 0,12 M CuSO₄ (vario sulfatas), 0,35 M natrio kalio tartratas, 1,25 M NaOH (natrio hidroksidas), 0,3 M Na₂CO₃ (natrio karbonatas), 0,34 M CH₂O (formaldehidas), pH = 12,7. Dengimo laikas buvo 60 min., esant 30°C temperatūrai.

Metalo sluoksnio varža buvo matuojamas, naudojant Keithley 2002 šaltinį-matuoklį. Sluoksnio varža (sheet resistance) buvo $\langle R_s \rangle = 3 \times 10^{-3} \Omega/\square$. Adhezijos stiprumui patikrinti buvo pritaikytas „Scotch tape“ testas. Bandymo rezultatas parodė, kad visos metalinės linijos išliko ant gaminio paviršiaus po nulupimo procedūros.

2 pavyzdys

Medžiagos: UV klasės lydytas kvarcas (UAB „Eksma Optics“), kurio storis 1 mm.

Apdorojimas lazeriu: paviršiaus apdorojimui, esant 515 nm bangos ilgiui, buvo naudojamas femtosekundinis lazeris Yb: KGW Carbide (Light Conversion) su antrąja harmonika. Impulso pasikartojimo dažnis buvo 100 kHz. Vidutinė lazerio galia buvo 5 W. Lazerio spindulio transliavimui buvo naudojamas galvanometriniis skeneris (SCANLAB). Fokusavimui buvo pritaikytas 80 mm F-Theta telecentrinis objektyvas. Gauso pluošto skersmuo ant bandinio paviršiaus buvo 32 μm . Lazeriu buvo skenuotos vingiuotos linijos. Formuojamų laidininko takelių plotis buvo keičiamas nuo vienos skenuotos linijos iki kelių linijų su 50% persidengimu (pusė linijos pusiau persiklojo su gretima). Skenavimo greitis buvo 0,5 m/s esant 50 kHz impulsų pasikartojimo dažniui.

Cheminis aktyvinimas: po apdorojimo lazeriu gaminys panardintas į etanolio (99,8%) vonią kambario temperatūroje (20,5°C) 5 min. Po to stiklo gaminys panardintas į 1×10^{-4} M koncentracijos sidabro diamino $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2$ vandeninį tirpalą.

Skalavimas: gaminys buvo nuplautas distiliuotu vandeniu.

Metalo dengimas: Po to aktyvuotas ir nuplautas gaminys buvo panardintas į vario cheminio nusodinimo vonią, kurią sudarė: 0,12 M CuSO_4 (vario sulfatas), 0,35 M natrio kalio tartratas, 1,25 M NaOH (natrio hidroksidas), 0,3 M Na_2CO_3 (natrio karbonatas), 0,34 M CH_2O (formaldehidas). Vonios pH vertė buvo 12,7. Dengimo procedūra truko 60 min., esant 30°C temperatūrai.

3 pavyzdys

Medžiaga: Al_2O_3 keramika (iš Terracore Sweden AB) as aprašymas

Apdorojimas lazeriu: femtosekundinis lazeris Yb: KGW Carbide (Light Conversion) buvo naudojamas kaip apšvitinimo šaltinis. Galvanometriniis skeneris, toks pat kaip ir 1 pavyzdyje, buvo naudojamas pluošto transliavimui per mėginio paviršių. Vidutinė lazerio galia buvo 10 W. Lazerio impulsai buvo nustatyti pliūpsnio režimu, pliūpsnio dažnis 1 GHz. Buvo panaudota 10 impulsų pliūpsnyje.

Aktyvinimas ir padengimas buvo atlikti, naudojant tuos pačius parametrus, kaip ir 2 pavyzdyje.

4 pavyzdys

Medžiaga: kaip padėklas buvo panaudota 200 μm storio kristalinio silicio plokštelė.

Apdorojimas lazeriu: 2 pavyzdyje aprašytas femtosekundinis lazeris buvo naudojamas kaip apšvitinimo šaltinis. Lazerio spindulio transliacija buvo atlikta, naudojant tiesinę mechaninę pavarą. Lazerio spindulys buvo sufokusuotas, naudojant kūginį lęšį - aksikoną, kurio kūgio kampas buvo 135° . Fokusuoto Beselio pluošto centrinio maksimumo diametras buvo $\sim 2 \mu\text{m}$. Transliavimo greitis buvo nustatytas nuo 1 iki 10 mm/s.

Aktyvinimas ir padengimas: aktyvinimo ir padengimo procedūros buvo atliktos taip, kaip aprašyta 1 pavyzdyje.

Rezultatas: siauros, 1,5 μm pločio vario linijos buvo nusodintos ant silicio plokštelės.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Selektyvus metalo padengimo ant gaminio, pagaminto iš neorganinio dielektriko arba puslaidininkinės medžiagos, paviršiaus būdas, apimantis šiuos etapus:

- gaminio paviršiaus modifikavimas impulsiniu lazeriu norimas padengti vietas;
- gaminio su lazeriu modifikuotu paviršiumi kontaktavimas su paruošimo tirpalu;
- gaminio panardinimas į katalizatoriaus aktyvinimo vonią, ir
- metalo padengimas cheminio nusodinimo vonioje,

b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paviršiaus modifikavimas atliekamas ultratrumpųjų impulsų lazeriu, kurio parametrai parenkami taip,

- kad vyktų Kuloninis sprogimas, kurio metu lazerio impulsų spinduliuotei sąveikaujant su dengiamo gaminio medžiaga, jo paviršiuje susidaro statinis elektros krūvis, kuris inicijuoja hidroksi grupių susidarymą lazeriu apdorotame gaminio paviršiuje, adsorbuojant vandens molekules iš aplinkos; arba

- kad vyktų fotocheminė abliacija (cheminių ryšių nutraukimas), kurios metu lazerio impulsų spinduliuotei sąveikaujant su dengiamo gaminio medžiaga, jo paviršiuje susidaro statinis elektros krūvis, kuris inicijuoja hidroksi grupių susidarymą lazeriu apdorotame gaminio paviršiuje, adsorbuojant vandens molekules iš aplinkos;

paruošimo tirpalas turi cheminio junginio, apibūdinamo formule $R-OH$, kur R yra radikalo molekulė, kuri vandenyje nedisocijuoja;

paruošimo tirpalo koncentracijos parenkamos tokios, kad tirpalo kontaktavimo su gaminio paviršiumi metu $R-OH$ molekulės yra adsorbuojamos ir lokalizuojamos tik lazeriu modifikuotose paviršiaus srityse;

katalizatoriaus aktyvinimo vonia yra metalo druskos aktyvinimo vonia, kur gaminio panardinimo į metalo druskos katalizatoriaus aktyvinimo vonią metu, ant gaminio paviršiaus lokalizuotos $R-OH$ molekulės veikia kaip reduktoriai, įgalinantys metalo jonų redukciją iš aktyvinimo vonios, taip formuojant katalizines metalo užuomazgas tiksliai lazeriu modifikuotose srityse.

2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad impulsinio lazerio impulso trukmė yra 0,005-500 pikosekundžių diapazone.

3. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lazerio bangos ilgis apima infraraudonųjų, matomų ir ultravioletinių spindulių diapazoną, minėta apšvitinimo dozė yra 0,01-200 J/cm² diapazone, lazerio skenavimo greitis yra 0,1-20 m/s diapazone, o minėta apšvitinimo dozė ir skenavimo greitis parenkami taip, kad lazeriu apšvitintos sritys taptų aktyvios hidroksilo grupių susidarymui ir R-OH molekulės adsorbcijai paruošimo tirpale.

4. Būdas pagal bet kurį iš 1 - 3 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad švitinimas lazeriu yra atliekamas lazerio impulsų pliūpsnių režimu.

5. Būdas pagal 1 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lazerio spindulio transliavimas atliekamas galvanometriniu skeneriu.

6. Būdas pagal 1 ir 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad lazerio spindulys yra Beselio spindulys, suformuotas kūginiu optiniu lęšiu (aksikonu).

7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad aplinkos drėgmė proceso metu yra palaikoma 15-95% intervale.

8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paruošimo tirpalas yra vandens ir alkoholio mišinys, kurio koncentracija yra nuo 1% iki 99,998% alkoholio.

9. Būdas pagal 1 punktą, kuriame gaminys po pradinio apdorojimo paruošimo tirpalu yra perkeliamas į aktyvinimo vonią per laiko tarpą nuo 0,2 s iki 10 min.

10. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad cheminiam aktyvavimui

naudojamas aktyvinimo tirpalas yra metalo druskos vandeninis tirpalas, parinktas iš druskų grupės, susidedančios iš sidabro (Ag) druskos, vario (Cu) druskos, nikelio (Ni) druskos, kobalto (Co) druskos, cinko (Zn) druskos, chromo (Cr) druskos arba alavo (Sn) druskos.

11. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paruošimo tirpalas yra šarminė alkoholio turinti vonia, kurios pH vertė yra didesnė nei 7,0.

12. Būdas pagal 1 ir 10 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paruošimo tirpalas susideda iš monohidroksilo ir polihidroksilo alkoholių.

13. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad paruošimo tirpalas yra iš etanolio ir vandens mišinio arba iš izopropanolio ir vandens mišinio arba iš pentanolio ir vandens mišinio.

14. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad po panardinimo į katalizatoriaus aktyvinimo vonią gaminy s nuplaunamas vandeni u.

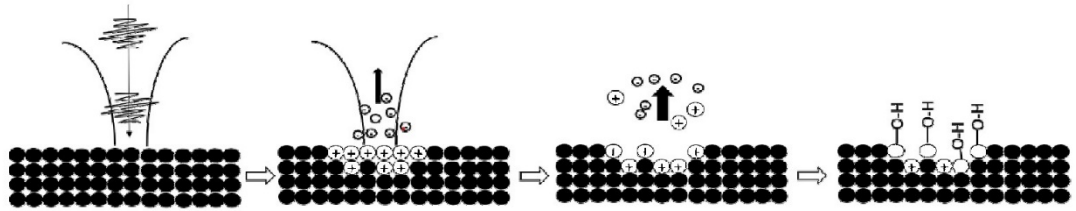
15. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dengiamas paviršius yra stiklas, parinktas iš grupės, susidedančios iš silikatinio stiklo, natrio kalkių stiklo, borosilikatinio stiklo, lydyto kvarco, langų (float) stiklo, aliumosilikatinio stiklo, švino stiklo, boratinio stiklo, fluoro stiklo, fosfatinio stiklo.

16. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dengiamas paviršius yra keramika, parinkta iš grupės, susidedančios iš aliuminio oksido, cirkonio oksido, SiC, AlN, Al₂O₃, silicio nitrido, boro nitrido, bario titanato, ferito keramikos.

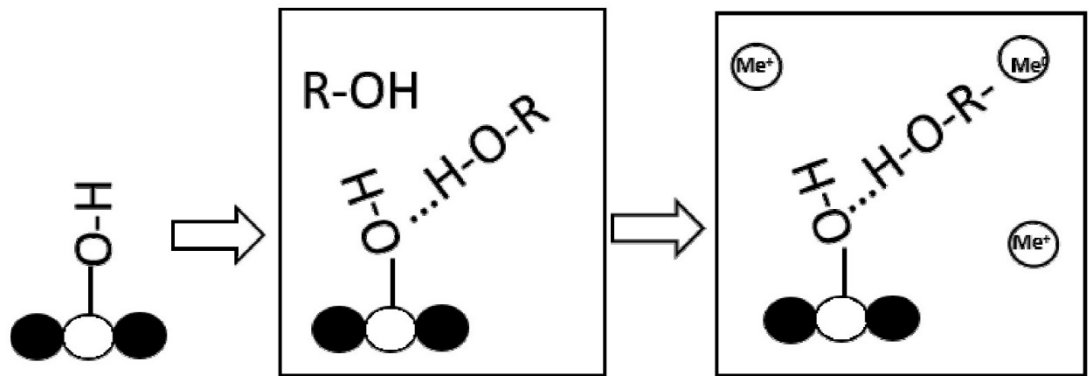
17. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad dengiamas paviršius yra silicis arba germanis.

18. Būdas pagal bet kurį iš 1, 11, 13 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, metalo cheminio nusodinimo vonia yra šarminė cheminio metalo nusodinimo vonia, kurios pH yra parenkamas taip, kad metalo jonų redukcija vyktų dėl metalo oksido susidarymo, vykstant metalo jonų reakcijai su OH jonais šarminėje cheminio metalo nusodinimo vonioje, ir vėliau redukuojant metalo oksidą alkoholio molekule, atsiradusia po kontakto su paruošimo tirpalu.

19. Būdas pagal bet kurį iš 1, 3, 11, 18 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalo cheminio nusodinimo vonia, turi metalo jonų reduktoriaus, kuriam esant cheminio nusodinimo vonioje metalo redukcija vyksta dėl metalo jonų ir (arba) metalo oksido reakcijos su reduktoriumi cheminio nusodinimo vonioje.



1 pav.



2 pav.