

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.926>

<https://orcid.org/0009-0000-8823-0158>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Modestas Sadauskas

Selektyvus metalinių mikrodarinių formavimas ant skaidraus dielektriko paviršiaus, panaudojant kombinuotas ultratrumpųjų impulsų lazerines ir chemines technologijas

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija (T 008)

VILNIUS 2026

Disertacija rengta 2021–2026 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro Lazerinių technologijų skyriuje, 3D Technologijų ir robotikos laboratorijoje.

Mokslinis vadovas – dr. Karolis Ratautas (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. dr. Domas Paipulas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008).

Nariai:

prof. dr. Vygantas Mizeikis (Shizuoka universitetas, Japonija, technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008),

dr. Evaldas Stankevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002),

dr. Rokas Žalnėravičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003),

prof. dr. Mindaugas Žilys (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, elektros ir elektronikos inžinerija, T 001).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2026 m. gegužės mėn. 29 d. 11 val. FTMC Fizikos instituto salėje. Adresas: Savanorių pr. 231, 02300 Vilnius, Lietuva, tel. +370 645 15557; el. paštas office@ftmc.lt

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.926>

<https://orcid.org/0009-0000-8823-0158>

VILNIUS UNIVERSITY

CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Modestas Sadauskas

Selective Formation of Metallic Microstructures on Transparent Dielectric Surfaces Using Combined Ultrafast Laser and Chemical Technologies

DOCTORAL DISSERTATION

Technological Sciences,
Materials Engineering (T 008)

VILNIUS 2026

The dissertation was prepared between 2021 and 2026 (Center for Physical Sciences and Technology).

Academic supervisor – Dr Karolis Ratautas (Center for Physical Sciences and Technology, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Dr. Domas Paipulas (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008).

Members:

Prof. Dr. Vygantas Mizeikis (Shizuoka University, Japan, Technological Sciences, Materials Engineering, T 008),

Dr. Evaldas Stankevičius (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002),

Dr. Rokas Žalneravičius (Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003),

Prof. Dr. Mindaugas Žilys (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Electrical and Electronic Engineering, T 001).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 11:00 on 29th of May 2026 in meeting room of the Physics Institute (Center for Physical Sciences and Technology).

Address: Savanorių Ave. 231, 02300 Vilnius, Lithuania

Tel. +370 645 15557; e-mail: office@ftmc.lt

SANTRUMPOS

CTE	Šiluminio plėtimosi koeficientas (angl. <i>Coefficient of Thermal Expansion</i>)
EC	Elektrochrominis
ITO	Indžio alavo oksidas
LIFT	Lazeriu asistuojamas tiesioginis perkėlimas (angl. <i>Laser Induced Forward Transfer</i>)
LIBWE	Lazeriu indukuojamas apatinės sienelės ėsdinimas (angl. <i>Laser-Induced Backside Wet Etching</i>)
LCLD	Lazeriu indukuojamas cheminis nusodinimas iš skystos fazės (angl. <i>Laser-induced Chemical Liquid Phase Deposition</i>)
LOC	Laboratorija luste (angl. <i>Lab-on-a-chip</i>)
PCB	Spausdintinė elektronikos plokštė (angl. <i>Printed Circuit Board</i>)
PET	Polietileno tereftalatas
PP	Elektronikos grandyno perskirstymo pagrindas (angl. <i>circuit interposer</i>)
SEM	Skenuojantis elektronų mikroskopas
SMU	Srovės/įtampos šaltinis – matuoklis (angl. <i>Source-Measure Unit</i>)
SSAIL	Selektyvus paviršių aktyvavimas indukuojamas lazerines spinduliuotės (angl. <i>Selective Surface Activation Induced by a Laser</i>)
TCE	Skaidrūs laidūs elektrodai (angl. <i>Transparent Conductive Electrode</i>)
TH	Skaidri kaitinimo plėvelė (angl. <i>Transparent Heater</i>)

TURINYS

ĮVADAS	9
Disertacijos tikslas	11
Disertacijos moksliniai uždaviniai	11
Mokslinis naujumas ir praktinė vertė	11
Ginamieji teiginiai.....	12
Aprobacija.....	12
Autoriaus asmeninis ir bendraautorių indelis	14
1. Literatūros apžvalga	15
1.1. Siaurų elektrinių takelių pritaikymas	15
1.1.1. Skaidrūs elektrodai	15
1.1.2. Skaidrios kaitinimo plėvelės	15
1.1.3. Elektrinių jungčių perskirstymo pagrindas	16
1.1.4. Elektrochrominis stiklas	18
1.1.5. Laboratorija luste	20
1.1.6. „Nematoma“ antena.....	21
1.2. Elektrodų formavimo technologijos	23
1.2.1. Fotolitografija	23
1.2.2. Lazeriu asistuojamas tiesioginis perkėlimas.....	24
1.2.3. Spausdinimo technologijos	26
1.2.4. Lazerinis sukepinimas.....	28
1.2.5. Panardintos tirpale medžiagos lazerinis apdirbimas	29
1.2.6. Tiesioginis lazerinis rašymas	32
1.2.7. Selektyvus paviršiaus aktyvavimas indukuotas lazerine spinduliuote	33
1.2.7.1. Technologijos ypatumai	34
1.3. Lazerinės spinduliuotės sąveika su dielektriku	37
1.3.1. Netiesinė skaidrių medžiagų sugertis.....	37
1.3.1.1. Daugiafotonė ir tunelinė jonizacija	37
1.3.1.2. Griūtinė jonizacija.....	38
1.4. Gauso ir Beselio pluoštai	39
1.4.1. Gauso pluoštas	39

1.4.2. Beselio pluoštas	40
1.5. Besrovis cheminis dengimas.....	43
1.5.1. Autokatalizinis vario nusodinimas.....	46
1.5.1.1. Anodinė parcialinė reakcija	47
1.5.1.2. Katodinė parcialinė reakcija.....	48
1.5.2. Besrovio nusodinimo parametrai	48
1.5.2.1. Metalizavimo vonios temperatūros įtaka	48
1.5.2.2. Metalizavimo vonios pH įtaka	49
1.5.2.3. Metalizavimo vonios maišymo įtaka	49
2. Tyrimų metodika	51
2.1. Medžiagos.....	51
2.2. Abliacijos slenksčio bei sufokusuoto pluošto dydžio nustatymas.....	51
2.3. Lazerinis apdirbimas.....	53
2.4. Suformuotų takelių metalizavimas	55
2.5. Elektrodo analizė naudojant SEM ir optinį mikroskopą.....	56
2.6. XPS analizė.....	57
2.7. Suformuotų mikrotakelių adhezijos įvertinimas	57
2.8. Poliravimas	58
2.9. Elektrodo elektrinių savybių analizė.....	59
2.9.1. Voltamperinė charakteristika.....	59
2.10. Vario takelio temperatūros skaičiavimas	60
2.10.1. Vienalytis šiluminio balanso modelis	60
2.10.2. Dviejų mazgų heterogeninis modelis (Lokalizutas defektas).....	61
2.10.3. Parametrinė jautrumo analizė	62
2.11. Temperatūros matavimai	63
2.12. Terminio ciklo matavimas	63
3. Rezultatai.....	66
3.1. Modifikavimas Gauso pluoštu	66
3.1.1. Tyrimai ant PET polimero padėklo.....	66
3.1.1.1. Impulsų energija bei jų persiklojimas	66
3.1.1.2. Lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaka	69
3.1.1.3. Modifikavimas keičiant impulso trukmę.....	72

3.1.2.	Tyrimai ant stiklo padėklo	74
3.1.2.1.	Impulso energija bei jų persiklojimas	74
3.1.2.2.	Lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaka	76
3.1.2.3.	Modifikavimas keičiant impulso trukmę.....	77
3.2.	Modifikavimas Beselio pluoštu	80
3.2.1.	Tyrimai naudojant PET padėklą	82
3.2.2.	Tyrimai naudojant stiklo padėklą.....	85
3.3.	Lazerinio paviršiaus modifikavimo apibendrinimas	92
3.3.1.	Pluoštų palyginimas	92
3.3.2.	Medžiagų palyginimas	93
3.3.3.	Parametrų įtaka	94
3.4.	XPS tyrimai	95
3.5.	Suformuotų vario mikrotakelių elektrinių savybių charakterizavimas	105
3.5.1.	Varžos palyginimas su teorine	105
3.5.2.	Voltamperinė charakteristika	106
3.5.2.1.	Vario takelio temperatūros skaičiavimas	108
3.5.2.2.	Lokaluoto defekto modelis	110
3.5.2.3.	Parametrinė jautrumo analizė	112
3.5.3.	Stabilios voltamperinės charakteristikos režimas	115
3.5.4.	Temperatūros matavimai	117
3.5.5.	Terminio ciklo matavimas	121
3.5.6.	Elektrinių savybių apibendrinimas	122
3.6.	Technologijų palyginimas.....	123
	Pagrindiniai rezultatai	126
	IŠVADOS	128
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	129
	SUMMARY	142
	CURRICULUM VITAE	157

ĮVADAS

Sparčios technologinės pažangos laikais nuolatinis siekis kurti vis kompaktiškesnius ir galingesnius elektroninius prietaisus padidino mikrometrinių ir submikrometrinių matmenų komponentų paklausą. Ši tendencija ypač ryški mikroinžinerijoje, kur sudėtingų elektronikos grandynų integravimas į stiklo padėklus yra patrauklus sprendimas įvairioms pramonės šakoms. Stiklas pasižymi skaidrumu, mechaniniu patvarumu, terminiu stabilumu ir puikiomis dielektrinėmis savybėmis, todėl yra tinkamas pagrindas mikrometrinių ir nanometrinių matmenų elektronikos grandynams [1], pvz., elektronikos persikirstymo sluoksniams, įvairių ekranų elektronikai, skaidrių elektrodų ir elektronikos pakavimo sistemų įterpimui [2, 3]. Be stiklo panaudojimo elektronikoje, kita sparčiai besivystanti sritis yra lanksti elektronika. Dėl savo gebėjimo sklandžiai integruoti elektroninius komponentus ant lanksčių paviršių, ši sparčiai auganti sritis nutiesė kelią iš esmės naujoms taikymo galimybėms: nuo nešiojamų sveikatos stebėjimo prietaisų iki sulankstomų ekranų [4].

Tačiau siaurų, elektrai laidžių takelių gamyba ant stiklo ar lankstaus polimero tebėra didelis iššūkis. Tradiciniai metalizavimo metodai, tokie kaip fotolitografija, vakuuminis nusodinimas ir ėsdinimas, yra sudėtingi, laiko ir lėšų reikalaujantys procesai [2, 5, 6]. Jiems būdinga daug etapų, poreikis gaminti naujas kaukes kiekvienam dizainui bei būtinybė naudoti švariausias patalpas. Be to, dėl sudėtingų procesų yra ribojamas dizaino lankstumas, sluoksniai gali pasižymėti prasta adhezija ar net gali būti paveikiamas paviršiaus skaidrumas [7].

Siekiant supaprastinti gamybos procesus, atsirado alternatyvios technologijos, kurioms nebereikia kaukių, pavyzdžiui, rašalinis bei aerosolinis spausdinimas. Nors šios technologijos yra ekonomiškos ir lanksčios, jos išlieka gana apribotos darinių dydžiu (dešimtys mikrometrų) [8, 9] ir dažnai reikalauja terminio apdorojimo po spausdinimo [2, 6]. Šilkografija, nors ir plačiai naudojama pramonėje, taip pat yra ribojama darinių dydžio (įprastai daugiau nei 50 μm) bei šablonų dėvėjimosi [5].

Pastaruoju metu buvo sukurtos fotolitografijos sistemos nenaudojančios fizinių kaukių, pvz., tiesioginis rašymas, pagrįstas skaitmeniniu šviesos apdorojimu (DLP), siekiant padidinti proceso spartą neprarandant skiriamosios gebos. Šios technologijos naudoja dinamiškai keičiamas skaitmenines kaukes įvairių raštų projektavimui ant fotorezisto, taip pasiekiant mikroskalės tikslumą. Nors jos užtikrina didelį tikslumą, jose vis dar yra naudojamos fotorezisto medžiagos, procesas išlieka daugiapakopis

(nusodinimas, ekspozicija bei išryškinimas) ir metalizavimas vyksta jau po nusodinimo, kas dar padidina proceso sudėtingumą [10, 11].

Pastaruoju metu siaurų metalinių takelių rašymui vis daugiau susidomėjimo sulaukia selektyvaus paviršiaus aktyvavimo indukuoto lazeriu arba SSAIL (angl. *Selective Surface Activation Induced by Laser*) technologija [12–18]. Šis metodas apima lokalizuotą padėklo paviršiaus modifikavimą ultratrumpaisiais lazerio impulsais, siekiant sukurti chemiškai aktyvias sritis, kurios leidžia selektyviai nusodinti metalą besroviu būdu. SSAIL technologija leidžia submikrometriniu tikslumu suformuoti katalizines zonas nenaudojant kaukių ar papildomų sluoksnių ęsdinimo. Šis procesas yra lankstus medžiagos atžvilgiu: jis pritaikomas ant stiklo, polimerų, keramikos bei kitų dielektrinių paviršių, todėl puikiai tinka lanksčiajai elektronikai, puslaidininkių pakavimui ir integruotai fotonikai, kur mechaninės ir elektrinės medžiagų savybės turi būti kruopščiai subalansuotos.

Vienas iš pagrindinių SSAIL technologijos privalumų yra puikus nusodinto metalo sukibimas su padėklo paviršiumi (5–32 MPa [19]), o tai yra kritinis veiksnys užtikrinant ilgalaikį patikimumą didelio tankio elektronikos jungčių taikymuose. Ši technologija gali būti plačiai naudojama liejimo būdu suformuotų jungiamųjų įrenginių MID (angl. *Molded Interconnect Device*) gamyboje [12, 13], pasitelkiant galvanometrinių skenavimą, kuriuo dideliu greičiu yra nukreipiamas lazerio pluoštas ant 3D paviršiaus. Tačiau tokių sistemų darbo laukas yra ribojamas F-theta objektyvo židinio nuotolio, kuris taip pat apibręžia mažiausią sufokusuotos dėmės dydį (įprastai 15–50 μm). Šis matmuo ir apriboja mažiausią elementų dydį įprastuose SSAIL taikymuose.

Šiame darbe lazerio pluošto fokusavimui buvo naudojamos dvi fokusavimo sistemos: 1) mikroskopo objektyvas bei 2) aksikonas (kūginis lęšis), suformuojantis Beselio pluoštą. Abiem atvejais sufokusuotos dėmės dydis siekia keletą mikrometrų, o tai leidžia suformuoti mikrometrinio dydžio darinius. SSAIL technologija formuojamų darinių savybės priklauso nuo daugybės parametų: impulso energijos, rašymo greičio, impulsų pasikartojimo dažnio, impulso trukmės, metalizavimo sąlygų ir kt. Šiame darbe tirta šių parametų įtaka siaurų vario takelių formavimui, kartu nagrinėjant tarpfazinę sąveiką tarp vario takelių ir stiklo. Šiam tikslui pasitelkta rentgeno fotoelektronų spektroskopija (XPS), skirta SSAIL procesą užtikrinančioms cheminių ryšių būsenoms ant dielektrinio paviršiaus apibūdinti.

Disertacijos tikslas

Šio tiriamojo mokslinio darbo tikslas buvo ištirti selektyvaus paviršiaus aktyvavimo indukuoto lazeriu (SSAIL) technologijos procesus ir parametrus, leidžiančius suformuoti siaurus vario mikrotakelius ant skaidrių dielektrinių paviršių (PET ir stiklo) bei įvertinti takelių morfologines ir elektrines savybes.

Disertacijos moksliniai uždaviniai

1. Ištirti ultratrumpųjų impulsų lazerio parametrų (impulso energijos, trukmės, rašymo greičio ir pasikartojimo dažnio) įtaką siaurų metalinių mikrodarinių formavimui ant PET ir stiklo paviršių, naudojant sidabro pagrindo katalizatorių ir besrovį vario nusodinimą.
2. Pasitelkiant SEM, XPS ir optinius tyrimo metodus, išanalizuoti selektyvaus paviršiaus aktyvavimo metu vykstančius fizinius ir cheminius procesus, lemiančius paviršiaus modifikaciją ir metalizavimo selektyvumą.
3. Įvertinti suformuotų vario mikrotakelių morfologines, adhezijos ir elektrines savybes bei jų priklausomybę nuo paviršiaus apdirbimo ir metalizavimo sąlygų, siekiant nustatyti technologijos galimybes funkciniam elektronikos taikymams.

Mokslinis naujumas ir praktinė vertė

1. SSAIL technologijai pirmą kartą pritaikytas Beselio pluoštas, pasižymintis dideliu fokusavimo (židinio) gyliu. Tai įgalina formuoti mikrotakelius didesniu geometrinio tikslumu net ir ant nelygių paviršių.
2. Paaiškintas vario nusėdimo ant skaidrių stiklų paviršiaus mechanizmas, įskaitant paviršiaus aktyvavimo, katalizės ir nusodinimo stadijas, kas leidžia naujai interpretuoti SSAIL veikimo principą ne tik polimeruose, bet ir amorfiniuose padėkluose.
3. Pirmą kartą eksperimentiškai pademonstruota galimybė formuoti $< 5 \mu\text{m}$ pločio laidžius vario takelius, naudojant bekaukius lazerinius ir cheminius metodus.

Praktinė vertė

1. Sukurta metodika leidžia paprastai ir selektyviai formuoti laidžius metalinius takelius ant stiklinių bei lanksčių paviršių, be fotolitografinių kaukių ar sudėtingo vakuuminio nusodinimo – tai svarbu spausdinamosios ir lanksčiosios elektronikos gamybai.

2. Pasiūlytas papildomas poliravimo žingsnis po metalizavimo leidžia padidinti technologijos skyrą ir atveria naujas taikymų sritis, kurioms reikalinga submikrometrinė skyra.
3. Iširtos suformuotų takelių elektrinės savybės atskleidžia jų tinkamumą realiems elektronikos komponentų taikymams, įskaitant elektrochrominius langus, lustus bei „nematomas“ antenas.
4. SSAIL technologija gali būti pritaikyta pažangiems puslaidininkinių integruotų grandynų pakavimo sprendimams, ypač formuojant metalinius takelius ant stiklo, skirtų elektronikos perskirstymo grandinėms – dėl geros adhezijos, geometrinio tikslumo ir galimybės integruoti į mažo šiluminio plėtimosi medžiagas, ši technologija gali papildyti ar net pakeisti litografinius metodus puslaidininkinių lustų pakavime.

Ginamieji teiginiai

1. Vario mikrotakelių formavimas naudojant Gauso pluošto ultratrumpųjų impulsų lazerinę spinduliuotę, dėl lazerinio modifikavimo slenksčio efekto, leidžia formuoti vario takelius, kurių plotis yra artimas pluošto spinduliui ties $1/e^2$ intensyvumo riba.
2. SSAIL technologija, naudojant Beselio pluoštą, leidžia formuoti vario takelius, kurių plotis yra artimas centrinės intensyvumo smailės spinduliui, kartu užtikrinant proceso parametrų stabilumą plačiame fokusavimo intervale.
3. Selektyvus vario nusodinimas gali būti įgyvendinamas lazerine spinduliuote aktyvuotose stiklo paviršiaus zonose, kuriose dėl fotocheminių reakcijų susidaro kataliziniai sidabro centrai, inicijuojantys autokatalizinį vario augimą.
4. SSAIL metodu suformuotų varinių takelių savitoji elektrinė varža yra artima tūrinio vario vertei; suformuoti dariniai pasižymi aukštu terminiu ir elektriniu stabilumu.

Aprobacija

*Mokslinės publikacijos **tiesiogiai susijusios** su disertacijos tema:*

[A1] M. Sadauskas, V. Vrubliauskaitė, E. Kvietkauskas, I. Stankevičienė, D. Balkauskas, R. Trusovas, A. Belosludtsev ir K. Ratautas, „Laser-induced microscale copper trace deposition on glass and PET substrates“, *Optics & Laser Technology* **183**, 112355 (2025).

[A2] M. Sadauskas, R. Trusovas, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, T. Murauskas, D. Balkauskas, A. Belosludtsev ir K. Ratautas, „Advancing Nanoscale Copper Deposition Through Ultrafast-Laser-Activated Surface Chemistry“, *Nanomaterials* **15**(11), 830 (2025).

[A3] D. Balkauskas, E. Kvietkauskas, M. Sadauskas, V. Vrubliauskaitė, R. Trusovas, K. Ratautas ir A. Belosludtsev, „Transparent microscale electrodes formed by laser-induced metal deposition on glass for smart windows application“, *Optics & Laser Technology* **192**, 113669 (2025).

Mokslinės publikacijos tiesiogiai nesusijusios su disertacijos tema:

[B1] A. Kamarauskas, D. Seliuta, G. Šlekas, M. Sadauskas, E. Kvietkauskas, R. Trusovas, K. Ratautas ir Ž. Kancleris, „Experimental demonstration of multiple Fano resonances in a mirrored array of split-ring resonators on a thick substrate“, *Scientific Reports* **12**(1), 15846 (2022).

[B2] J. Žemgulytė, M. Sadauskas, P. Ragulis, R. Trusovas, K. Ratautas, R. Simniškis, Ž. Kancleris ir G. Račiukaitis, „Effects of different manufacturing techniques on the performance of planar antennas“, *Scientific Reports* **13**(1), 22510 (2023).

[B3] Ž. Kancleris, J. Žemgulytė, M. Sadauskas, K. Ratautas, A. Belous, O. V'yunov ir P. Ragulis, „Dielectric Resonator Antenna in a Shape of Horizontal Cylinder Placed on Conducting Surface“, *2024 20th International Symposium on Antenna Technology and Applied Electromagnetics (ANTEM)*, pp. 164–166 (2024).

[B4] J. Žemgulytė, P. Ragulis, R. Trusovas, Š. Mickus, E. Kvietkauskas, M. Sadauskas, K. Ratautas, „Flexible antennas for radio frequency energy harvesting using SSAIL“, *2025 IEEE Wireless Power Technology Conference and Expo (WPTCE)*, pp. 1–4 (2025).

Pranešimai konferencijose:

[C1] M. Sadauskas, K. Ratautas ir G. Račiukaitis, „Selective Surface activation induced by laser (SSAIL) – technology of electric circuit formation on various 3D dielectric surfaces“, *Large-area, Organic & Printed Electronics Convention (LOPEC)*, Miunchenas, Vokietija, (žodinis pranešimas), 2022.

[C2] M. Sadauskas, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, K. Ratautas ir G. Račiukaitis, „Electroless chemical copper micro trace deposition on dielectric surface“, *Laser Precision Microfabrication (LPM)*, San Sebastianas, Ispanija, (stendinis pranešimas), 2024.

[C3] M. Sadauskas, K. Ratautas, J. Žemgulytė, V. Vrubliauskaitė, P. Ragulis, L. Kovalenko, O. V'yunov, A. Belous ir Ž. Kancleris, „Materials and

Manufacturing Methods for Electromagnetic Energy Harvesting Devices“, *ElectroCeramics XIX*, Vilnius, Lietuva, (žodinis pranešimas), 2024.

[C4] M. Sadauskas, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, Š. Mickus, K. Ratautas ir G. Račiukaitis, „Metal micro mesh electrode formation on transparent dielectric surface using Selective Surface Activation Induced by Laser technology“, *Conference on Laser Ablation (COLA)*, Kreta, Graikija, (stendinis pranešimas), 2024.

[C5] M. Sadauskas, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, A. Belous, O. V’yunov, P. Ragulis, K. Ratautas, R. Trusovas ir Ž. Kancleris, „Dielectric resonator antenna formation on ceramic cylinder with SSAIL technology“, *The 9th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LAMP)*, Isėšima, Japonija, (stendinis pranešimas), 2025.

[C6] M. Sadauskas, Š. Mickus, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, J. Žemgulytė, P. Ragulis, K. Ratautas ir R. Trusovas, „Selective laser induced metallization of dielectrics for electronic applications“, *Lasers in Manufacturing (LIM)*, Miunchenas, Vokietija, (žodinis pranešimas), 2025.

Autoriaus asmeninis ir bendraautorių indėlis

Doktoranto indėlis:

- Visi eksperimentiniai tyrimai;
- Optinio stendo rinkimas;
- Bandinių charakterizavimas;
- Duomenų rinkimas ir analizė.

Bendraautorių indėlis:

- Dr. Karolis Ratautas vadovavo visam tiriamojo darbo procesui, duomenų analizė ir interpretavimas;
- Evaldas Kvietkauskas ir Viktorija Vrubliauskaitė atliko cheminį metalo nusodinimą;
- Dr. Ina Stankevičienė ir Dr. Aldona Jagminienė atliko cheminio stendo paruošimą;
- Tomas Murauskas XPS atliko spektroskopijos matavimus.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Siaurų elektrinių takelių pritaikymas

Mikrometrų pločio elektriniai takeliai yra vieni pagrindinių komponentų, naudojamų gaminant skaidrius elektrodus [20], kaitinimo plėveles [21] bei įvairius jutiklius [22–24]. Be to, mikrometrinių matmenų elektrinės perskirstymo grandinės (angl. *circuit interposer*) atlieka svarbų vaidmenį užtikrinant pažangių elektronikos sistemų pakavimo ir integravimo galimybes [1, 25, 26]. Pastaruoju metu pastebimas augantis šių metalinių mikrotakelių taikymo spektras, apimantis tokias sritis kaip elektrochrominiai stiklai [27, 28], laboratorija luste (angl. *lab-on-a-chip*) [29, 30] bei „nematomos“ antenos [31, 32].

1.1.1. Skaidrūs elektrodai

Skaidrūs laidūs elektrodai (angl. *transparent conductive electrode* – TCE) yra vieni svarbiausių komponentų tokiems prietaisams kaip saulės elementai, šviestukai, liečiamieji ekranai, skystųjų kristalų ekranai ir kt. ITO (indžio alavo oksidas), kuris dominuoja TCE elektronikos rinkoje, pasižymi dideliu laidumu (paviršinė varža $< 40 \Omega/\square$) ir skaidrumu (pralaidumas $> 80 \%$ matomojoje spektro dalyje). Vis dėlto ITO yra brangus dėl indžio trūkumo (daugiau nei pusė šio metalo išgaunama Kinijoje) ir sudėtingo gamybos proceso, kuriam reikalinga aukšta temperatūra ir gilus vakuumas. Be to, ši medžiaga yra trapi ir nelanksti, todėl sunkiai suderinama su kitais paviršiais, o tai siaurina ITO panaudojimo galimybes lanksčiuose prietaisuose.

ITO dangos trūkumai skatina ieškoti alternatyvių TCE medžiagų. Šiuo metu kaip alternatyvos ITO tiriamos kitos skaidrios laidžios medžiagos: skaidrūs laidūs oksidai [20], laidūs polimerai [20, 33], anglies nanovamzdeliai [20, 33–35], grafenas [36, 37], metalinės nanovielos [20, 33], metaliniai tinkleliai [3] ar įvairios šių medžiagų kombinacijos, sudarančios hibridines medžiagas.

Metalinių tinklelių optinis pralaidumas bei paviršinė varža yra gerokai pranašesni už ITO, o jų mechaninės savybės taip pat žymiai geresnės. Be to, jų gamybą galima integruoti į ritininės gamybos (angl. *roll-to-roll*) procesus, spausdinant ant lanksčių, didelio ploto paviršių.

1.1.2. Skaidrios kaitinimo plėvelės

Skaidrios kaitinimo plėvelės (angl. *transparent heaters* – TH) – tai vizualiai skaidrūs prietaisai, turintys elektrai laidžius sluoksnius. Tekant

elektros srovei per šiuos sluoksnius, remiantis Džaulio (*Joule*) dėsnio, generuojama šiluma, kuri gali būti panaudojama įvairiose srityse.

TH pritaikymo spektras nuolat plečiasi, apimdamas tiek vartotojų elektroniką, tiek pramoninius sprendimus [21]. Transporto sektoriuje yra naudojami išmanieji automobilių priekiniai stiklai ir veidrodėliai. Priešingai nei tradiciniai kaitinimo laideliai, TH suteikia vientisą, regėjimo neiškraipantį paviršių, efektyviai apsaugantį nuo apledėjimo ir rasojimo. Optikos bei jutiklių srityje šios plėvelės naudojamos lauko sąlygomis dirbančių kamerų objektyvų, LiDAR sistemų bei ekranų atšildymui, taip užtikrinant sklandų prietaisų veikimą esant neigiamai temperatūrai. Bioelektronikoje ar mikrofluidikoje TH leidžia tiksliai palaikyti temperatūrą laboratorijos ant lusto sistemoje, kur skaidrumas suteikia galimybę vienu metu atlikti ir kaitinimą, ir optinį stebėjimą mikroskopu. Taip pat TH pritaikomas išmaniuosiuose pastatuose, kur „išmanieji langai“ ne tik reguliuoja šviesos srautą, bet ir tarnauja kaip energiška efektyvūs šildymo elementai.

Šiuo metu TH dažniausiai gaminamos naudojant tradicinę technologiją – skaidrius laidžius oksidus. Nors ši technologija yra patikima ir laiko patikrinta, šiuolaikinė technologinė pažanga leidžia TH suteikti papildomų funkcinių savybių, tokių kaip lankstumas, elastingumas ar sumažinta gamybos kaina.

1.1.3. Elektrinių jungčių perskirstymo pagrindas

Perskirstymo pagrindas (PP) – tai tarpinė struktūra, įterpiama tarp dviejų komponentų, dažniausiai siekiant užtikrinti elektrinę ir mechaninę jų sujungimą. Tipinis pavyzdys – integrinio grandyno (IC) sujungimas su spausdintine plokšte (angl. *printed circuit board*, PCB). PP atlieka dvi pagrindines funkcijas: (1) kompensuoja šiluminio plėtimosi koeficientų (CTE) skirtumus tarp sujungiamų komponentų ir (2) sukuria fizinę sąsają, per kurią realizuojamas signalų ir maitinimo perdavimas [38, 39].

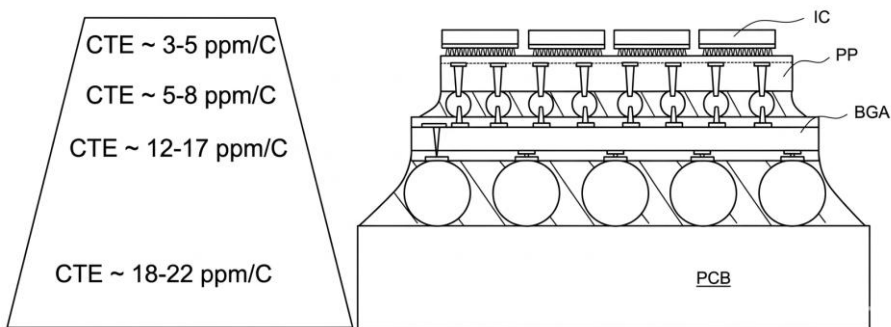
Naudojant PP galima vienoje pakuotėje integruoti kelis skirtingus IC ar komponentus. 1 pav. pavaizduota pažangi integruoto grandyno pakuotė, kurioje naudojamas silicio pagrindu pagamintas perskirstymo pagrindas – jis padeda suderinti CTE skirtumus tarp lusto ir PCB, taip pat leidžia optimizuoti įvesties/išvesties kontaktų išdėstymą. 1 pav. yra išskirtos dviejų tipų PCB plokštės: (a) standartinė (pažymėta PCB), stiklo pluošto ir vario takelių visuma, kuri fiziškai laiko visus komponentus ir sujungia juos į vieną veikiančią grandinę; (b) BGA (angl. *Ball Grid Array*) – tai didelio kontaktų tankio pakuotės pagrindas, kurioje vietoj litavimo aikštelių yra suformuotas lydmetalio rutuliukų tinklas, kuris naudojamas tokios plokštės sujungimui su

lustu ar kita PCB plokštė. To paties paveikslo kairėje pateikta vadinamoji „patikimumo piramidė“, kuri iliustruoja kritinę problemą šiuolaikinėje elektronikoje – CTE neatitikimą [38, 39]. Pagrindinis iššūkis kyla dėl to, kad tiesioginis silicio lusto (IC), kurio CTE yra itin mažas (~3–5 ppm/°C), jungimas prie standartinės PCB plokštės (CTE ~18–22 ppm/°C) sukeltų milžiniškus mechaninius įtempius temperatūrinių svyravimų metu. Tai neišvengiamai veda prie litavimo jungčių skilimo ir prietaiso gedimo. Siekiant išvengti šio staigaus šuolio, naudojama pakopinė CTE kompensavimo strategija:

1. BGA pakuotės pagrindas. Pirmiausia IC montuojama ant tarpinės BGA plokštės kurios CTE (~12–17 ppm/°C) yra vidurio taškas tarp lusto ir pagrindinės PCB. Tai sumažina bendrą įtampą, tačiau didelio našumo ir didelio tankio sistemose šio skirtumo vis dar nepakanka.
2. Perskirstymo pagrindas (PP). Siekiant dar labiau sušvelninti CTE perėjimą tarp trapaus lusto ir BGA pagrindo, įterpiamas perskirstymo pagrindas. PP gaminamas iš medžiagų (dažnai silicio ar stiklo), kurių CTE (~5–8 ppm/°C) yra labai artimas pačiam IC.

Tokiu būdu PP veikia kaip mechaninis buferis: jis ne tik leidžia tankiai išdėstyti elektrinius kontaktus, bet ir kompensuoja didžiąją dalį šiluminio plėtimosi skirtumų. Galutinėje struktūroje CTE didėja nuosekliai (nuo 3 iki 22 ppm/°C), todėl mechaninė konstrukcija tampa stabili, o litavimo rutuliukai (BGA jungtys) apsaugomi nuo nuovarginio skilimo.

PP dažniausiai naudojami su didelio tankio PCB (kur kontaktų žingsnis gali siekti iki 300 μm). Standartinėse spausdintinėse plokštėse šis žingsnis paprastai yra 600–800 μm ar didesnis [38, 39].



1 pav. Perskirstymo pagrindas kompensuoja skirtingas medžiagų šilumines savybes bei įvesties/išvesties skirtingą kontaktų skaičių [40]

Plačiausiai naudojama perskirstymo pagrindo medžiaga yra silicis, tačiau taip pat taikomos stiklo ir organinės medžiagos (žr. 1 lentelę). Šių medžiagų savybės apibūdinamos taip:

- Organiniai PP pasižymi mažesne kaina nei silicio sluoksniai, tačiau turi prastesnį mechaninį stabilumą, ypač gaminant didelius lustų modulius. Taip pat šiluminio plėtimosi koeficiento neatitikimas tarp organinių medžiagų ir silicio lustų yra didesnis, kas gali mažinti konstrukcijos patikimumą [38].
- Silicio PP pasižymi geru suderinamumu su silicio lustu dėl identiško CTE, taip pat dideliu tampros (Youngo) moduliu, kuris mažina deformacijas pakuotėje ir sumažina litavimo jungčių pažeidimo riziką. Dėl didelio šiluminio laidumo silicis efektyviai išsklaido šilumą, tačiau šie sluoksniai yra brangūs, o perėjimas prie didesnių matmenų yra sudėtingas – kuo sudėtingesnė struktūra, tuo didesnio PP ploto reikia, o tai mažina jų gamybinį našumą ir didina kainą [38].
- Stiklo PP – ekonomiškiausi iš visų tipų, pasižymi mažais elektriniais nuostoliais ir leidžia integruoti gerokai daugiau vertikalių įvesties/išvesties kontaktų. Stiklo CTE gali būti derinamas prie silicio, o didelis tampros modulis užtikrina mechaninį stabilumą net daugiasluoksnėse struktūrose. Mažas šiurkštumas ir lygus paviršius leidžia taikyti aukštos skiriamosios gebos fotolitografijos procesus [38, 41, 42].

1 lentelė. Perskirstymo pagrindo medžiagos bei jų savybės [43]

PP tipas	Silicis	Organinis	Stiklas
Takelio plotis ir tarpas tarp jų, μm	< 1	2 / 6	2
Takelių tankumas	Labai didelis	Vidutinis	Vidutinis – didelis
Aikštelės dydis, μm	40	40–50	20–40
Kaina	Aukšta	Vidutinė	Žema

1.1.4. Elektrochrominis stiklas

Elektrochrominis (EC) stiklas – tai kietojo kūno optinės moduliacijos įrenginys, kuris, esant nedidelei įtampai, gali grįžtamai keisti savo šviesos pralaidumą, atspindžio ar sugerties koeficientą. Šis reiškinys grindžiamas elektrochromizmo principu: tam tikros medžiagos, į jas įterpiant arba iš jų pašalinant lengvųjų atomų jonus (pvz., H^+ , Li^+) kartu su elektronais, grįžtamai keičia savo spalvą.

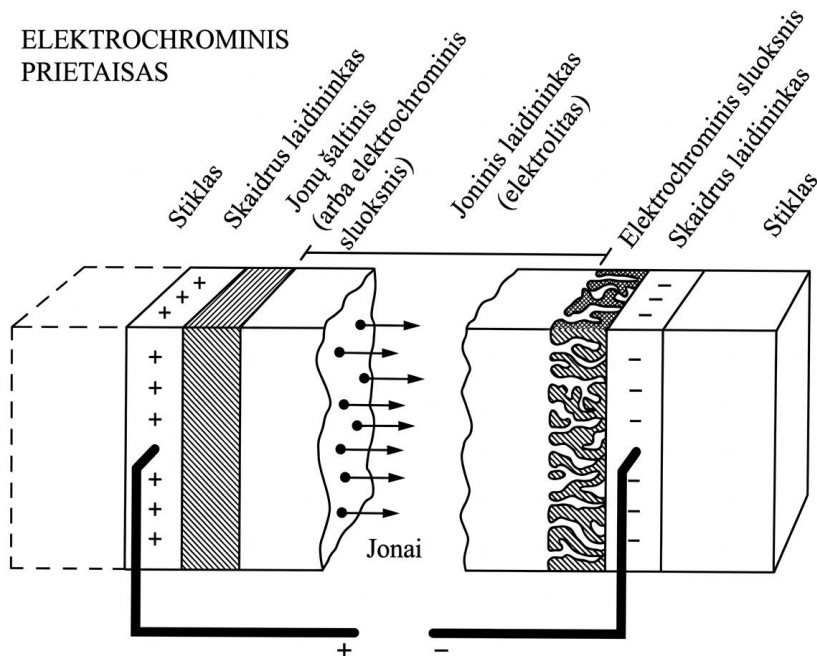
Dėl šios savybės EC stiklas laikomas viena iš vadinamųjų „išmaniųjų langų“ (angl. *smart windows*) technologijų, taikomų energiją taupančiuose pastatuose, transporto priemonėse bei aviacijos ir kosmoso pramonėje, kur siekiama sumažinti energijos suvartojimą ir pagerinti naudotojų komfortą.

Skirtingai nuo pasyviųjų tamsintųjų langų, elektrochrominiai sprendimai leidžia aktyviai reguliuoti matomosios šviesos ir artimosios infraraudonosios spinduliuotės pralaidumą [27, 28].

Tipinė EC stiklo struktūra (žr. 2 pav.) susideda iš penkių sluoksnių, suformuotų ant stiklo padėklo:

1. Skaidrus laidus elektrodas (dažniausiai ITO arba FTO);
2. Katodinis elektrochrominis sluoksnis (pvz., volframo oksidas, WO_3);
3. Joninis laidus elektrolitas (gali būti neorganinis, organinis arba polimerinis);
4. Anodinis elektrochrominis sluoksnis (pvz., nikelio oksidas, NiO);
5. Antrasis skaidrus laidus elektrodas.

Prijungus nedidelę įtampą (įprastai 0,5–3 V), katijonai per elektrolitą migruoja į EC medžiagą arba iš jos, o tai lemia elektroninės struktūros ir optinių savybių pokytį (susidaro spalvota arba praskaidrinta būseną). Pakeitus įtampos poliškumą, optinė būseną grįžta į pradinę. Tipinis perjungimo laikas gali svyruoti nuo kelių sekundžių (mažo ploto įrenginiuose) iki kelių minučių (didelio ploto languose) ir priklauso nuo katijonų judrumo, elektrodų laidumo bei visos struktūros storio [27, 28].



2 pav. Įprastas 5 sluoksnių baterijos tipo EC lango prietaisas. Rodyklėmis pavaizduota jonų ir elektronų judėjimo kryptis [44]

Pagrindinė elektrochrominių langų komercinė taikymo sritis yra architektūrinis stiklinimas, kuriame dinaminė saulės šviesos moduliacija

pagerina pastatų energinį efektyvumą ir regėjimo komfortą. Sumažindami saulės spinduliuotės šiluminį poveikį vasaros metu ir optimizuodami šilumos pralaidumą žiemą, EC langai gali sumažinti metinį šildymo, vėdinimo ir oro kondicionavimo (ŠVOK) energijos poreikį 20–30 %, priklausomai nuo klimato sąlygų ir fasado konstrukcijos [45, 46]. Be to, kintamas šviesos pralaidumas padeda sumažinti akinimą ir pagerinti patalpų apšvietimo kokybę.

Be architektūros, EC stiklai taip pat naudojami automobilių ir orlaivių stiklinimui, akiniams, mažų energijos sąnaudų atspindimiesiems ekranams bei optiniams filtrams. Pastaruoju metu EC medžiagos integruojamos į energijos kaupimo įrenginius (pavyzdžiui, baterijas ar superkondensatorius), kuriuose optinė moduliacija leidžia vizualiai stebėti įkrovos būseną.

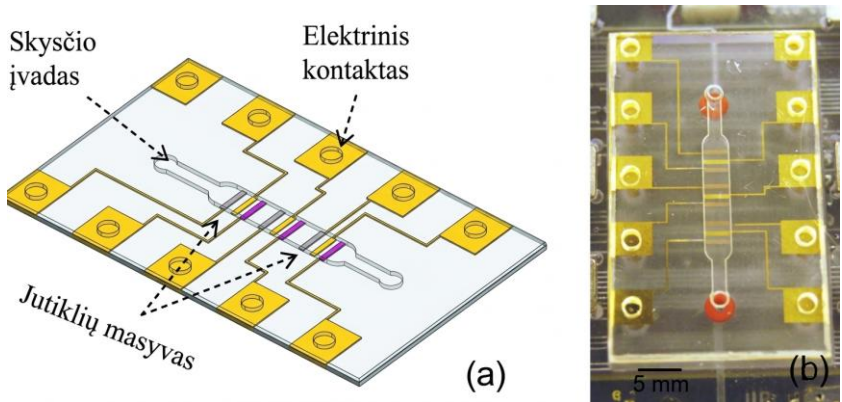
EC stiklų gamyba apima nuoseklų skaidrių laidžių elektrodų, elektrochrominių sluoksnių ir elektrolito sluoksnių nusodinimą ant stiklo padėklo. Priklausomai nuo pasirinktų medžiagų ir technologijos kaštų, taikomi skirtingi nusodinimo metodai: fizikinis garinis nusodinimas (PVD), elektrocheminis nusodinimas, spausdinimo technologijos ir kt.

Tradiciniai ITO elektrodai pasižymi ribotu mechaniniu lankstumu dėl savo trapumo, todėl ieškoma jų alternatyvų. Kaip alternatyvūs laidieji sluoksniai tiriami metaliniai mikrotinkleliai, sidabro nanovielos ar anglies nanovamzdeliai. Iš jų metaliniai mikrotinkleliai pasižymi dideliu elektriniu laidumu, aukštu optiniu pralaidumu, tolygiu veikimu didelio ploto stikluose bei geresniu mechaniniu lankstumu, todėl tampa perspektyvia alternatyva ITO [47].

1.1.5. Laboratorija luste

Laboratorija luste (angl. *Lab-on-a-chip*, LOC; 3 pav.) – tai miniatiūrinė platforma, kurioje viename luste yra integruotos kelios laboratorinės funkcijos, pvz.: mėginių apdorojimas, cheminių reakcijų inicijavimas ir jų aptikimas. Šios sistemos veikia su mikro- ir nanolitrų eilės skysčių tūriais tiksliai suformuotuose mikrokanaluose ir kameroose, įprastai pagamintose iš stiklo, silicio ar polimerų [48, 49].

Cheminių ir biologinių procesų miniatiūrizavimas leidžia sumažinti reagentų sąnaudas, sutrumpina analizės laiką ir padidina sistemos jautrumą dėl geresnio paviršiaus ir tūrio santykio. Be to, LOC sistemos leidžia lygiagrečiai atlikti ir automatizuoti tyrimus, dėl ko jos yra svarbios greitosios diagnostikos taikymams, vaistų aptikimui, aplinkos stebėjimui ir fundamentinių biologinių tyrimų sritims [29, 30].



3 pav. Polimerinė laboratorija luste: (a) LOC su trijų sensorių masyvų schema; (b) pagaminto $4 \times 2,5$ cm dydžio LOC nuotrauka [50]

Kartu su mikrofluidika, LOC sistemose integruojami ir metaliniai mikrotakeliai, kurie atlieka keletą funkcijų:

- Jutimas ir detekcija. Siauri metaliniai takeliai, dažniausiai iš aukso, platinos ar vario, gali veikti kaip varžiniai temperatūros jutikliai ar mikroelektrodai, skirti stebėti biochemines reakcijas, skysčio temperatūrą ar analitės elektrines savybes [30, 51].
- Šildymas ir aktyvinimas. Metaliniai mikrotakeliai gali veikti kaip šildytuvai, leidžiantys tiksliai kontroliuoti temperatūrą įvairiuose procesuose, pvz., polimerazės grandininėje reakcijoje ar baltymų denatūracijoje [29].
- Elektrokinetinis manipuliavimas. Metaliniai mikroelektrodai gali būti naudojami elektroosmotiniam srautui bei dielektroforetinėms jėgoms generuoti. Tai įgalina kontroliuojamą skysčių transportavimą, dalelių pagavimą (arba lokalizavimą) bei ląstelių rūšiavimą mikrokanaluose. Ši integracija suteikia galimybę LOC sistemose realizuoti daugiapakopį mėginių paruošimą ir analizę naudojant minimalią išorinę įrangą [52].

Mikrofluidikos ir metalinių mikrotakelių integravimas padidina LOC galimybes, leidžiant tiksliai kontroliuoti, realiuoju laiku stebėti ir atlikti miniatiūrinį aptikimą. Šios savybės ypač vertingos diagnozuojant ligas, gaminant organus lustuose bei atliekant didelio našumo biocheminius tyrimus [53].

1.1.6. „Nematoma“ antena

„Nematomos“ antenos (4 pav.), sudarytos iš labai siaurų metalinių takelių ar tinklelio, yra suprojektuotos taip, jog būtų sumažintas jų elektromagnetinis

pėdsakas tiek optinio, tiek radijo dažnio sklaidos požiūriu. Šie mikrodariniai yra ypač naudingi tais atvejais, kai reikia integruoti juos į skaidrius paviršius ar aplinką, kur estetika yra ypač svarbi.

Antenų nematomumas pagrįstas žmogaus akies skiriamosios gebos riba. Įprastomis sąlygomis žmogaus akis geba atskirti objektus, kurių kampinis dydis yra apie 1 minutė (1/60 laipsnio). Praktiškai tai reiškia, jog esant vidutiniam skaitymo atstumui (apie 30–40 cm), takeliai, kurių plotis mažesnis nei 50–80 μm , tampa sunkiai pastebimi. Jei plotis sumažinamas iki 10 μm ar mažiau, takelis tampa praktiškai neįžiūrimas be specialios optikos.

Nematomumas labai priklauso nuo šviesos difrakcijos. Jei mikrotakelis yra poliruotas ir gerai atspindi šviesą, jis gali „blykstelėti“ net būdamas labai siauras. Todėl dažnai naudojami papildomi matiniai sluoksniai ar speciali geometrija, siekiant sumažinti tiesioginį atspindį.



4 pav. Skaidri lanksti „nematoma“ antena [54]

Pagrindinis iššūkis projektuojant „nematomas“ antenas yra pasiekti mažą radijo dažnių sklaidą, išlaikant optinį skaidrumą. Tai yra pasiekama naudojant siaurus metalinius tinklelius su optimizuota geometrija, kuri slopina aukštesnės eilės sklaidos modas [31]. Optinis pralaidumas priklauso nuo takelio pločio, tarpo tarp takelių bei visumos rašto. Reikia rasti pusiausvyrą tarp elektrinio laidumo ir skaidrumo, norint užtikrinti tinkamą antenos veikimą [55, 56].

Nors šios „nematomos“ antenos turi didelį privalumą – optinį skaidrumą, tačiau kartu su šiuo privalumu atsiranda ir trūkumų, susijusių su antenos veikimo parametrais: stiprinimu bei dažnių juostos pločiu. Pavyzdžiui, [32] darbe aprašyta 5,5 GHz veikimo dažnio optiškai skaidri antena, pagaminta iš metalinio tinklelio. Didžiausias jos stiprinimas siekė 5,7 dBi, o ištisinės (pilnai metalizuotos) antenos stiprinimas buvo 7,6 dBi. Šis skirtumas atsiranda dėl padidėjusios paviršinės varžos ir sumažėjusio srovės pasiskirstymo tolygumo

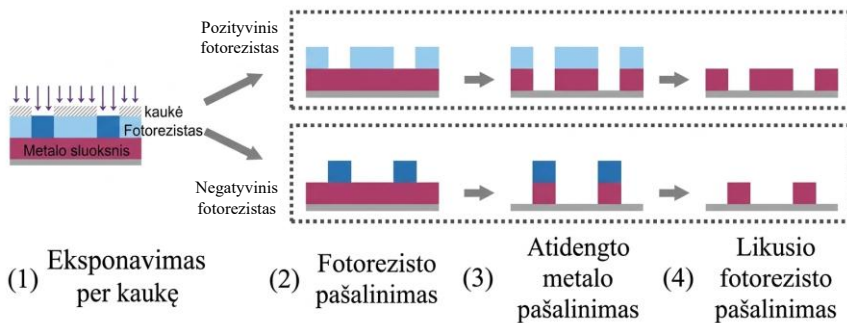
tinklelio tipo antenoje. Be to, antenos skaidrumas yra labai priklausomas nuo tinklelio dizaino ir medžiagos savybių [57].

„Nematomas“ antenas patogiu integruoti į pastatų fasadus, transporto priemonių langus ir kitus skaidrius paviršius, palengvinant bevielio ryšio sistemų diegimą, nepakenkiant estetikai.

1.2. Elektrodo formavimo technologijos

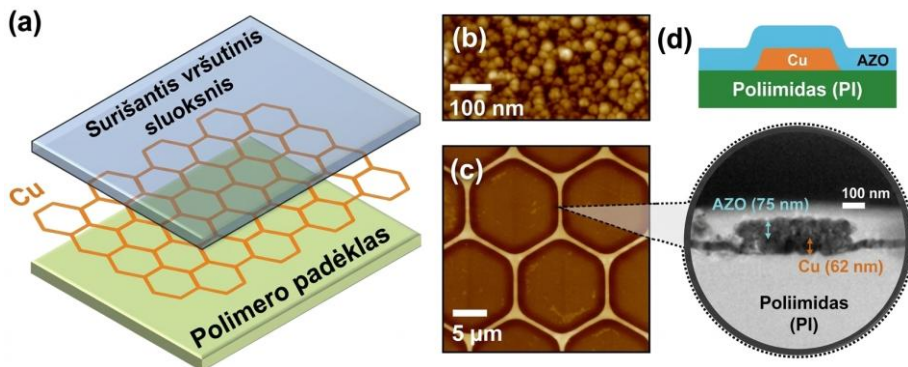
1.2.1. Fotolitografija

Fotolitografija yra vienas svarbiausių technologinių procesų puslaidininkių pramonėje, tačiau ši technologija naudojama ne tik su silicio padėklais, bet ir su kitais dielektrikais (stiklu, polimerais). Metalizavimo procesas pradedamas nuo ištisinio padėklo padengimo reikiama metalo sluoksniu, pavyzdžiui, variu ar sidabru, taikant fizikinio (PVD) ar cheminio (CVD) garinio nusodinimo metodus. Ant suformuoto metalo sluoksnio yra nusodinamas šviesai jautrus polimeras, vadinamas fotorezistu. Naudojant kaukę (žr. 5 pav. 1 dalį), ultravioletinė (UV) arba, pažangiausiuose procesuose, ekstremalios UV (EUVL, 10–14 nm bangos ilgio) spektro spinduliuotė ekspozuoja fotorezistą. Fotocheminio proceso metu, priklausomai nuo fotorezisto tipo (poliškumo), įvyksta polimero grandinių modifikacija. Naudojant pozityvinį fotorezistą, apšvitintos vietos tampa tirpios ryškale dėl polimerinių grandinių trūkimo, o naudojant negatyvinį fotorezistą, apšvitintos vietos polimerizuojasi ir tampa netirpios (žr. 5 pav. 2 dalį). Po ryškavimo etapo, atidengtas metalas yra pašalinamas cheminio išdvinimo tirpalais arba reaktyviojo jonų išdvinimo (RIE) plazma (žr. 5 pav. 3 dalį). Galiausiai likęs fotorezistas nuplaunamas, paliekant tik norimą laidųjį metalo tinklą (žr. 5 pav. 4 dalį). Šis procesas yra izotropinis ir reikalauja absoliučiai plokščių paviršių, o daugiapakopis metalizavimas daro jį imlų laikui gaminant prototipus.



5 pav. Fotolitografijos proceso principas [58]

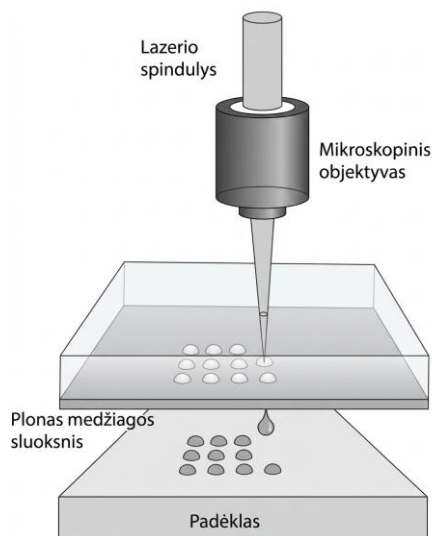
Fotolitografijos būdu galima suformuoti kelių μm dydžio (žr. 6 pav.) ir mažesnius darinius [59–63], tačiau šis procesas labai priklauso nuo naudojamos kaukės (skirtingiems dizainams reikia naujos kaukės) ir yra sudėtingai pritaikomas ant lenktų paviršių. Gana dideli šios technologijos trūkumai – silpna metalo adhezija su stiklo paviršiumi [64] bei tai, kad naudojami išdininimo tirpalai yra kenksmingi aplinkai [65].



6 pav. Fotolitografijos būdu suformuotas metalinis tinklelis su apsauginiu surišančiu viršutiniu sluoksniu: (a) suformuoto tinklelio struktūra; (b) Cu paviršiaus topografija; (c) metalinio tinklelio topografija; (d) skerspjūvio brėžinys [61]

1.2.2. Lazeriu asistutas tiesioginis perkėlimas

Lazeriu asistutas tiesioginis perkėlimas (LIFT) – technologija, kuria galima nusodinti skystą arba kietą medžiagą mažų lašelių pavidalu, taip pasiekiant didelę proceso skiriamąją gebą.



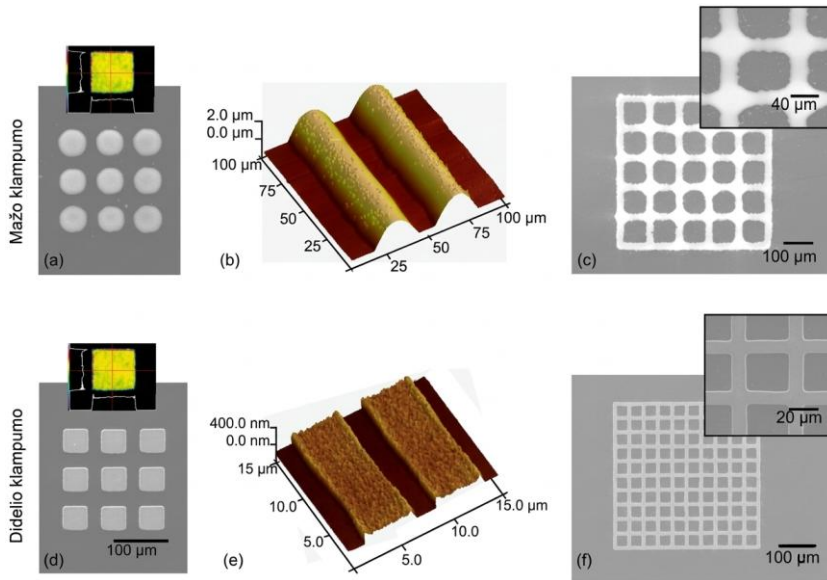
7 pav. LIFT technologijos principinė schema [66]

Šio metodo principas (7 pav.) remiasi lazerio spinduliuotės energijos sugertimi medžiagoje, dėl kurios vyksta lokalus garavimas ir medžiagos išstūmimas nuo donoro ant bandinio padėklo, taip suformuojant reikiamą darinį.

Tolygus donoro medžiagos sluoksnis yra padengiamas ant stiklo padėklo. Šis pritvirtinamas nedideliu atstumu nuo padėklo, ant kurio bus nusodinta medžiaga, dažniausiai apie 100 μm . Šis procesas yra labai priklausomas nuo atstumo tarp padėklų. Medžiagos perkėlimo procesui lazerio pluoštas yra sufokusuojamas tarp donoro medžiagos bei jos padėklo. Dažniausiai yra naudojamas nanosekundinis lazeris. Spinduliuotės bangos ilgis parenkamas pagal donorinę medžiagą, sidabro nanodalelių atveju – 1064 nm. Energijos tankis siekia 1–10 J/cm^2 , impulsų pasikartojimo dažnis dažniausiai neviršija 100 kHz. Šviesa yra sugerama donoro medžiagos ir stipriai padidėja lokalus slėgis paviršiuje tarp donoro padėklo ir rašalo. Dėl to maži lašeliai yra išstumiami ir nusėda ant padėklo [66, 67].

Su šia technologija taip pat galima nusodinti ir skaidrias medžiagas, naudojant papildomą dinaminį išlaisvinimo sluoksnį (angl. *Dynamic Release Layer* – DRL) tarp padėklo ir norimo nusodinti sluoksnio [68]. Šis metodas gali būti alternatyva daugeliui elektronikos komponentų nusodinimo metodų, tokių kaip organinių plonų sluoksnių tranzistorių ar organinių šviesos diodų (LED), mikroelektromechaninių sistemų (MEMS), jutiklių [69]. LIFT metodas taip pat gali būti naudojamas įvairių elektrai laidžių takelių formavimui ant lanksčių paviršių. Dažniausiai PI arba PET yra naudojama lanksčiajam padėklui.

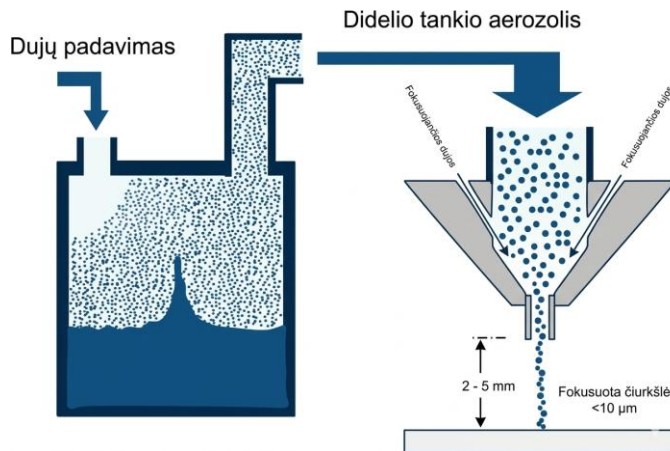
Esminis LIFT metodo trūkumas – silpnas nusodinto sluoksnio sukibimas (adhezija) su priimančiuoju padėklu. Kitas šios technologijos trūkumas – donorinės medžiagos kaina. Dažniausiai donorinei medžiagai yra naudojamas brangus sidabro rašalas. Tačiau šia technologija nuo vieno padėklo ant kito galima perkelti ne tik metalus, bet ir polimerų, keramikos daleles, organines molekules, anglies nanovamzdelius ir kt. [67]. Šiuo metodu galima suformuoti ir $< 10 \mu\text{m}$ (žr. 8 pav.) pločio elektrai laidžius darinius [70].



8 pav. LIFT technologija suformuotų darinių skirtingo klampumo Ag rašalu palyginimas: (b) ir (e) darinių topografijos; (a), (c), (d) ir (f) suformuotų darinių SEM nuotraukos [71]

1.2.3. Spausdinimo technologijos

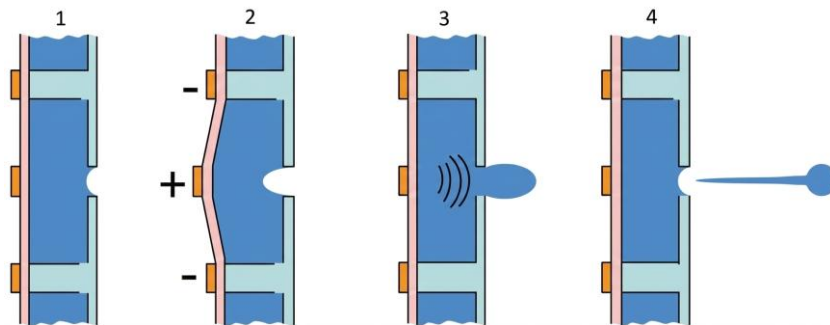
Aerolinio spausdinimo (angl. *Aerosol Jet printing*) technologija naudoja skystą rašalą, iš kurio yra sukuriami nuo 1 μm iki 5 μm dydžio lašeliai. Šie lašeliai keliauja per siaurą purkštuką, į kurią taip pat tiekiamos papildomos dujos, tam, kad būtų padidintas dujų slėgis jame. Taip aerolis yra iššauamas per purkštuką dideliu greičiu ir trenkiasi į taikinį (9 pav.).



9 pav. Aerolinio spausdinimo principinė schema [9]

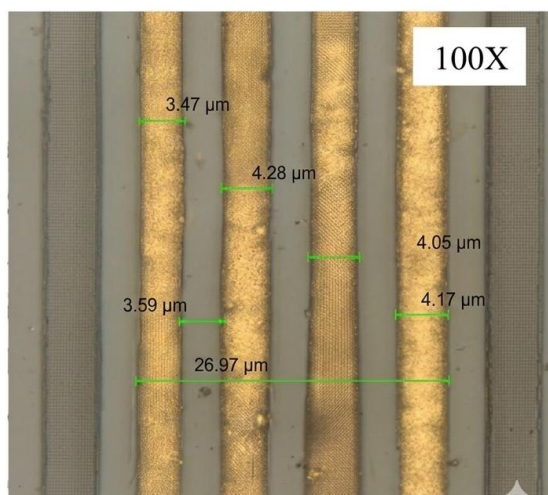
Rašalo srautas yra kontroliuojamas didelio dažnio sklende ir gali siekti iki 10 mg/min. Rašalui gali būti naudojamos tiek sidabro nanodalelės, tiek įvairūs

dielektrikai ar anglies pagrindu pagamintas rašalas. Šia technologija galima suformuoti nuo 10 μm iki kelių milimetrų dydžio darinius [9].



10 pav. Rašalinis spausdinimas pjezoelektriniu principu. 1) ramybės būseną; 2) kameros užpildymas; 3) padidėjusio tūrio pašalinimas; 4) lašelio išstūmimas [8]

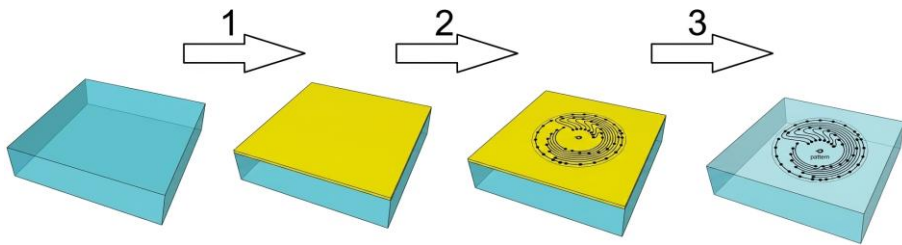
Rašalinio spausdinimo technologija yra gana panaši į aerosolinį spausdinimą. Naudojamas skystas rašalas, dažniausiai pagamintas iš sidabro nanodalelių. Lašelių išstūmimui gali būti naudojami tiek terminis, tiek pjezoelektrinis metodai. Dažniausiai pramoninės sistemos naudoja pjezoelektrines galvutes. Pjezoelektrinis lašelių išstūmimo principas pavaizduotas 10 paveiksle. Naudojama keraminė rašalo kamera, vienoje jos pusėje yra paliekama skylė rašalo išmetimui. Kitoje pusėje yra pjezoelektrinė sienelė, kuri gali išsilenkti prijungus elektros srovę. Taip yra padidinamas kameros tūris, kuris užpildomas rašalu. Kai elektrinis laukas yra išjungiamas, pjezoelektrinė sienelė grįžta į savo pradinę padėtį, taip sumažindama kameros tūrį. Rašalo perteklius yra greitai išstumiamas per mikroskopinę apertūrą. Tokiu metodu galima pasiekti ir 5 μm skyrą (žr. 11 pav.) [6, 8].



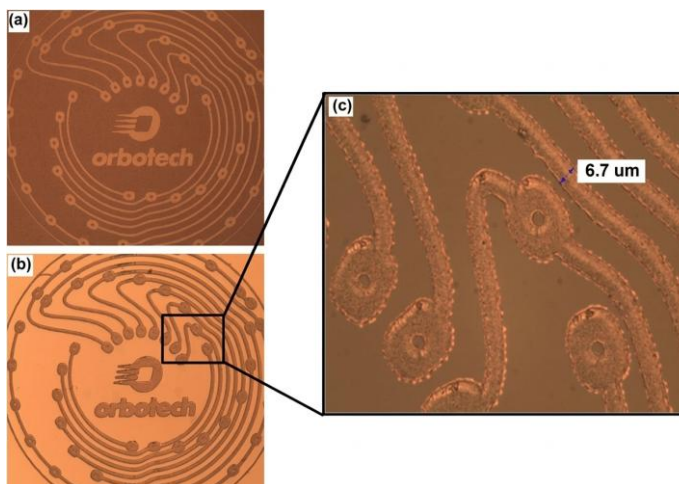
11 pav. Rašalinio spausdinimo suformuoti metaliniai takeliai ant PET [8]

1.2.4. Lazerinis sukepinimas

Yra gana nemažai tirštųjų dažų sukepinimo (angl. *ink paste sintering*) metodų [72], bet dauguma jų pasižymi gana panašia metodika (12 pav.). Dažai ant padėklo dažniausiai yra nusodinami centrifuginio dengimo būdu (angl. *spin coating*). Nusodinto sluoksnio sukepinimui yra naudojami nanosekundiniai bei nuolatinės veikos lazeriai. Spinduliuotės fotonų energija turi būti pakankama, jog galėtų suardyti metalo dalelių cheminį ryšį, sudarytą su tirpale esančiais elementais [72–74]. Priklausomai nuo dažų tirpalo, po sukepinimo gali prireikti papildomai redukuoti susidariusius metalo jonus. Tam gali būti naudojamas etilenglikolis [72]. Naudojant metalo nanodalelių dažus, po dažų sukepinimo užtenka visą bandinį praplauti dejonizuotame vandenyje ultragarso vonelėje [73]. Tokiu metodu galima išgauti ir 5 μm dydžio darinius (žr. 13 pav.), nors jie ir nepasižymi labai gera adhezija su padėklu, o ir suformuoto vario savitoji varža yra apie 3 kartus didesnė už tūrinio [73].

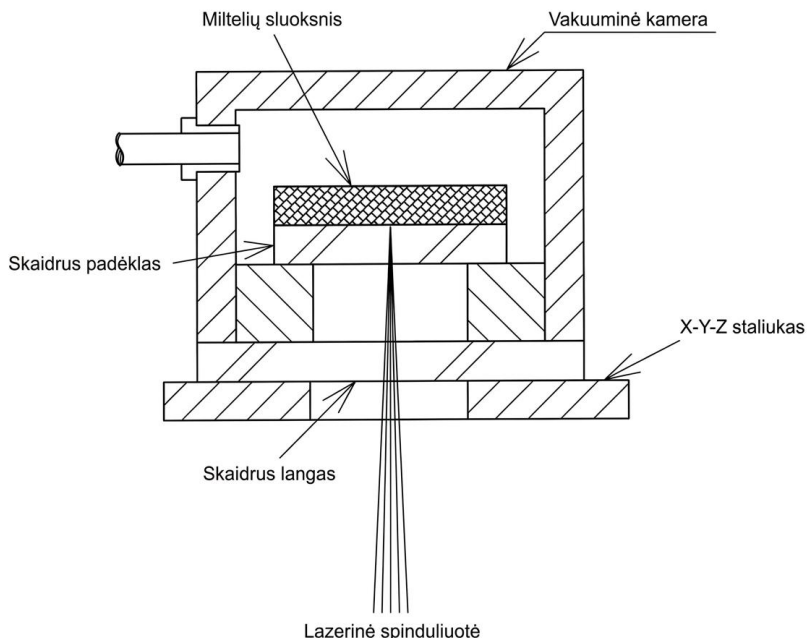


12 pav. Lazerinio dažų sukepinimo metodika: (1) dangos nusodinimas ir džiovinimas; (2) lazerinis sukepinimas bei paviršiaus tekstūravimas; (3) plovimas. Juodos linijos rodo suformuotus metalinius takelius [73]



13 pav. Lazerinio sukepinimo būdu (vario nanodalelių dažai) suformuota elektros grandinė: (a) prieš plovimą; (b) po plovimo ir (c) didesnio didinimo nuotraukos [73]

Panašus principas yra ir metalo miltelių sukepinimo technologijoje. Pro paruoštą stiklo bandinį (ant padėklo paviršiaus yra sutankintas metalo miltelių sluoksnis) yra fokusuojama lazerio spinduliuotė į padėklo ir miltelių sandūrą (14 pav.). Po lazerinio apdirbimo miltelių perteklius bei silpnai prilipę milteliai yra nuvalomi ir bandinys plaunamas ultragarsinėje vonelėje. Taip nusodintas metalo sluoksnis pasižymėjo gera adhezija (> 3 MPa), tačiau yra pasiekiami maži rašymo greičiai (< 1 mm/s). Buvo suformuoti ~ 100 μm dydžio dariniai, tačiau naudotas gana didelis sufokusuoto pluošto dėmės dydis (~ 120 μm) [75].

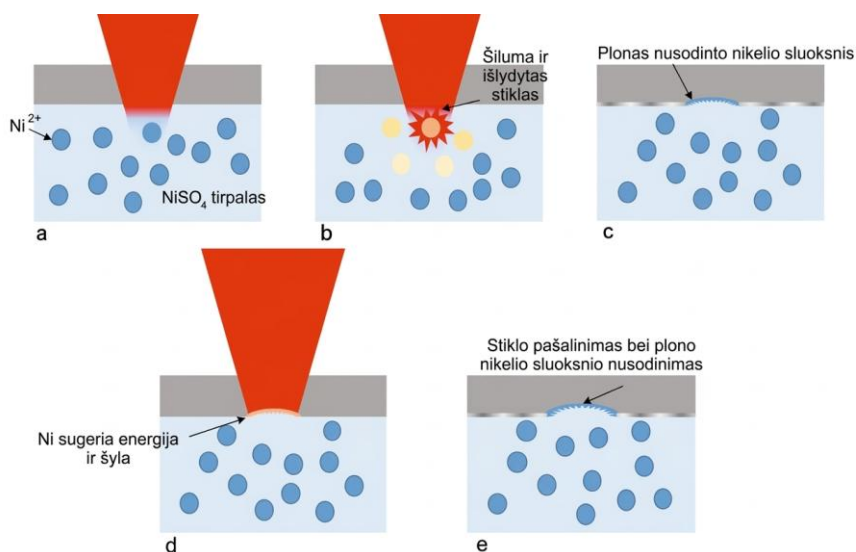


14 pav. Metalo miltelių sukepinimo eksperimento atlikto vakuuminėje kameroje schema [75]

1.2.5. Panardintos tirpale medžiagos lazerinis apdirbimas

Lazeriu indukuotas apatinės sienelės ėsdinimas (LIBWE), tai technologija, kurios metu stiklo paviršius yra pašiuurkštinamas bei ant jo suformuojamas užuomazginis sluoksnis besroviam nusodinimui. 15 paveiksle pavaizduotas LIBWE proceso mechanizmas; šiame procese metalo sulfato tirpalas veikiamas 1064 nm bangos ilgio spinduliuote. Pradžioje lazerio pluoštas pereina per stiklo padėklą, kuris sugeria dalį spinduliuotės, ir šildo NiSO_4 tirpalą. Per pirmąsias kelias impulso nanosekundes temperatūra pakyla iki keliu šimtų laipsnių (žr. 15 pav. a), dėl to tirpalas staiga pradeda garuoti ir iššlydyto stiklo paviršiaus temperatūrą nukrinta (žr. 15 pav. b). Pradinė aukšta

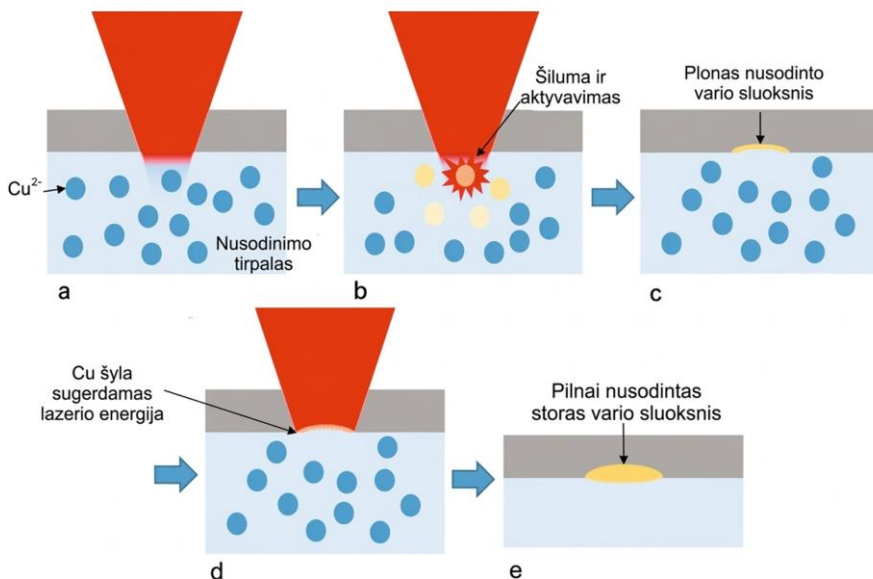
temperatūra priverčia NiSO_4 tirpalą skaidytis ir inicijuoja nikelio nusodinimą (žr. 15 pav. c). Dalis antrojo lazerio impulso energijos yra sugerama NiSO_4 tirpalo, taip jį vėl šildant, kol kita dalis energijos yra sugerama jau nusodinto nikelio. Toliau veikiant šią vietą lazerine spinduliute, nikelis sugeria vis daugiau energijos ir jo temperatūra kyla (žr. 15 pav. d), kol stiklas pradeda lydytis. Tuo metu susidarę burbulai ir smūginės bangos padeda pašalinti stiklo daleles (žr. 15 pav. e). Šiuo būdu padidinamas stiklo paviršiaus šiurkštumas, o tai pagerina nusodinamo sluoksnio adheziją. Po lazerinio proceso bandiniai yra plaunami ultragarso vonelėje bei atliekamas papildomas besrovis dengimas metalu [76].



15 pav. LIBWE technologijos proceso principas. (a) lazerio spinduliuotė veikia tirpalo bei skaidrios medžiagos sandūros zoną; (b) vyksta smulkūs sproginiai po tirpalo šilimo ir stiklo lydymosi; (c) stiklo pašalinimas bei Ni nusėdimas ant stiklo dugno; (d) nusėdęs nikelis sugeria spinduliuotės energiją ir šildo aplink esantį stiklą; (e) stiklo pašalinimas bei vėl nusodinamas plonas nikelio sluoksnis [76]

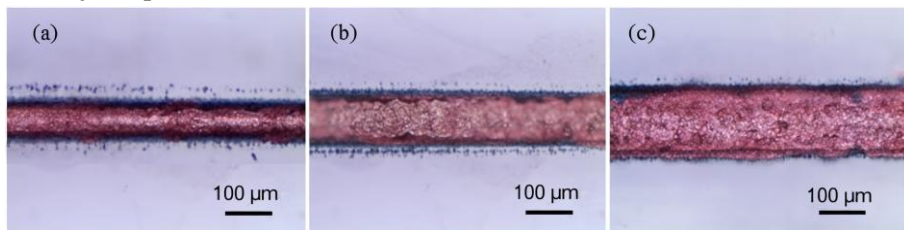
Lazeriu indukuotas cheminis nusodinimas iš skystos fazės (LCLD) yra gana panašus į prieš tai minėtą LIBWE, tik besrovis dengimas yra atliekamas kartu su lazeriniu procesu, taip sumažinant proceso žingsnių skaičių. 16 paveiksle pavaizduotas LCLD proceso mechanizmas: lazerio spinduliuotė, praėjusi pro skaidrų paviršių, selektyviai šildo nusodinimo tirpalą ties stiklo apatiniu paviršiumi (žr. 16 pav. a). Nusodinimo tirpalui toje vietoje pasiekus aukštą temperatūrą (reikia ~ 80 °C), prasideda redukcijos reakcija (žr. 16 pav. b). Dėl to pradeda formuotis plonas vario sluoksnis ant stiklo paviršiaus (žr. 16 pav. c). Toliau tirpalui suteikiant šiluminės energijos, galima užauginti storą vario sluoksnį. Jei spinduliuotės energija yra per didelė,

šis procesas vyksta kartu sugriaunant ploną nusodintą vario sluoksnį, taip centrinėje lazerio pluošto dalyje vario sluoksnis nebėra formuojamas ir jis nusėda tik periferinėje dalyje. Norint to išvengti yra naudojamos mažos energijos ir maža proceso sparta [77].



16 pav. LCLD technologijos proceso principas: (a) lazerio spinduliuotė paveikia tirpalą praeidama pro skaidrų paviršių; (b) tirpalui šylant vyksta vario jonų redukcija; (c) stiklo apačioje nusodinamas plonas vario sluoksnis; (d) tirpalas bei nusodintas vario sluoksnis toliau sugeria spinduliuotę ir šyla; (e) tankus storas sluoksnis yra nusodinamas ant stiklo apatinio paviršiaus [77]

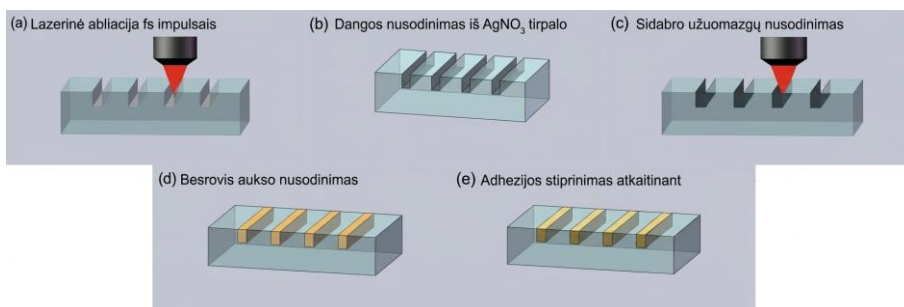
Tiek LCLD, tiek LIBWE technologijomis galima formuoti $> 50 \mu\text{m}$ dydžio darinius (žr. 17 pav.), tiesa apdirbimo greitis bei nusodintos medžiagos adhezija su paviršiumi nėra labai dideli [78].



17 pav. Stiklo paviršiuje LCLD technologija suformuoti vario kanalai: (a) $50 \mu\text{m}$; (b) $100 \mu\text{m}$; (c) $150 \mu\text{m}$ pločio [78]

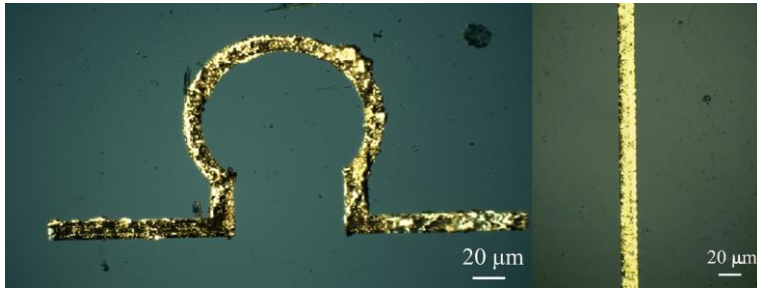
1.2.6. Tiesioginis lazerinis rašymas

Stiklo paviršiuje taip pat gali būti suformuoti aukso elektrodai, panaudojant femtosekundinio lazerio spinduliuotę. Šis procesas yra pavaizduotas 18 paveiksle. Femtosekundinio lazerio impulsais stiklo paviršiuje suformuojami grioveliai (žr. 18 pav. a). Besrovis aukso nusodinimas taip pat galėtų vykti ir be lazerinės abliacijos proceso [79, 80], tačiau mikroelektrodai, suformuoti ant lygaus padėklo paviršiaus, pasižymėtų bloga adhezija. Po merkiamojo dengimo (angl. *dip coating*) AgNO_3 tirpale (žr. 18 pav. b) stiklo paviršiuje suformuoti grioveliai yra dar kartą praskenuojami, tik šį kartą mažesne energija (žr. 18 pav. c), taip suformuojant sidabro nanodaleles, kurios vėliau veikia kaip užuomazgos besroviam aukso nusodinimui. Formuojant sidabro nanodaleles, rašymo greitis yra gerokai sumažinamas siekiant užtikrinti pakankamą sidabro nanodalelių kiekį griovelyje. Proceso eiga stebima realiuoju laiku: pasiekus takelio optinį tamsėjimą, laikoma, kad susiformavo pakankamas nanodalelių kiekis. Po lazerinio apdirbimo bandinys yra plaunamas $60\text{ }^\circ\text{C}$ vandenyje bei atliekamas dar vienas proceso žingsnis – besrovis aukso dangos nusodinimas (žr. 18 pav. d). Galiausiai, bandinys su nusodintu auksu yra atkaitinamas $300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 1 valandą, jog pagerėtų aukso dangos adheziją (žr. 18 pav. e) [81].



18 pav. Selektivaus aukso dangos nusodinimo panaudojant femtosekundinius impulsus proceso atvaizdavimas [81]

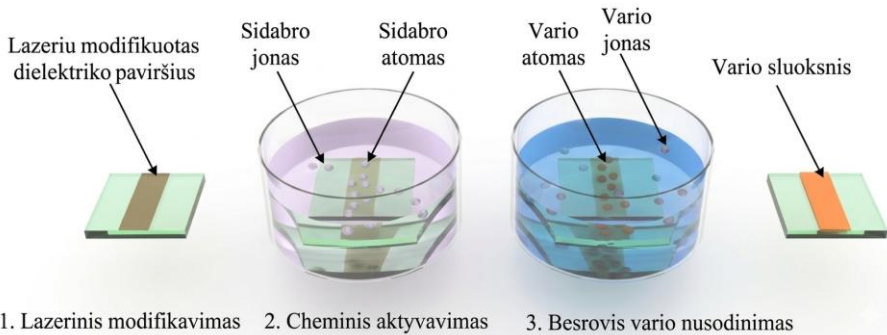
Tokiu būdu galima suformuoti $\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ pločio elektrodus ant stiklo paviršiaus (žr. 19 pav.), tačiau šis procesas yra labai lėtas bei jautrus cheminio dengimo sąlygoms ir net menkiausi pokyčiai nusodinimo tirpale gali turėti įtakos griovelių užpildymui bei dangos adhezijai [81].



19 pav. Suformuotų mikrotakelių ant stiklo paviršiaus optinės nuotraukos [81]

1.2.7. Selektyvus paviršiaus aktyvavimas indukuotas lazerine spinduliuote

Selektyvus paviršiaus aktyvavimas indukuotas lazerine spinduliuote (SSAIL) – tai selektyvaus dielektrikų paviršiaus metalizavimo technologija, kuri yra vystoma Fizinių ir technologijos mokslų centre pastaruosius 10 metų (nuo 2016 m.). Šią technologiją galima dalinti į tris pagrindinius etapus (žr. 20 pav.): (a) dielektriko paviršiaus modifikavimas ultratrumpųjų impulsų lazerine spinduliuote; (b) modifikuoto paviršiaus cheminis aktyvavimas sidabro jonų tirpale; (c) besrovis vario nusodinimas.



20 pav. Principinė SSAIL technologijos schema [82]

Lazerinis paviršiaus modifikavimas – tai procesas, kurio metu paviršius yra paširkštinamas pasitelkiant lazerinę abliaciją bei keičiama jo cheminė sudėtis, suardant esamas ir suformuojant naujas chemines jungtis. Atsižvelgiant į tai, kad ši technologija gali būti taikoma skirtingiems dielektrikams, jų cheminės struktūros ypatumai lemia du skirtingus poveikio atvejus – polimeriniams paviršiams ir stiklams.

Vienas iš plačiau tyrinėtų polimerų yra poliamidas 6 (PA6). Darbe [12] lyginamos panašaus šiurkštumo paviršių, suformuotų pikosekundžių (ps) ir nanosekundžių (ns) trukmės lazeriniais impulsais, metalizavimo galimybės. Nustatyta, kad nepaisant panašaus paviršių šiurkštumo bei porėtumo, sėkmingas aktyvavimas sidabro jonais ir vėlesnis metalizavimas įmanomas tik

paviršių apdorojus ps trukmės impulsais. Nors abiem atvejais naudota identiška impulso energija, esminį skirtumą lemia lazerio impulso trukmė, kuri naudojant ps impulsus tampa palyginama su elektronų ir fononų sąveikos (energijos perdavimu gardelei) trukme. Nanosekundinių impulsų trukmė yra žymiai ilgesnė už relaksacijos procesus, todėl dominuoja fototerminiai reiškiniai: laipsniškas kaitinimas, lydymasis bei garavimas. Tuo tarpu ps impulsai perduoda energiją į medžiagą itin sparčiai, neleidami šilumai išsisklaidyti į aplinkines sritis. Dėl šios priežasties PA6 paviršiaus temperatūra per kelis šimtus pikosekundžių pasiekia kritines vertes (iki 18 000 K), o medžiaga pereina į neterminę pusiausvyrą. Tokia sparti energijos sugertis sukelia fazinį bei Kulono sprogimus, sugeneruodama didelę jonų išėigą ir sudarydama sąlygas formuotis metastabilioms būsenoms bei naujiems cheminiams junginiams, pavyzdžiui, redukuojančioms aldehydų grupėms. Šios grupės yra kritiškai svarbios tolesniam selektyviam metalizavimo procesui, o nanosekundinis apdirbimas dėl lėtesnio temperatūros augimo ir dominuojančio lydymosi nesuteikia paviršiui reikiamo cheminio aktyvumo.

Atlikus rentgeno fotoelektronų spektroskopiją nustatyta, kad tik paviršiai, modifikuoti ps trukmės impulsais, gebėjo redukuoti sidabro jonus. Tai yra, modifikavus paviršių lazeriniais impulsais, susiformuoja deguonies turinčios anglies funkcinės grupės (aldehidai) [83], kurios gali sustiprinti Ag^+ jonų adsorbciją bei veikti kaip reduktoriai, paverčiantys adsorbuotus Ag^+ jonus neutraliais atomais (Ag^0). Daugumos polimerų pagrindą sudaro anglies atomų grandinės (skeletas). Nors, priklausomai nuo polimero rūšies, jų cheminė sudėtis skiriasi, pats lazerinio aktyvavimo mechanizmas išlieka analogiškas. Stiklo struktūroje anglies jungčių nėra, todėl jo modifikavimo mechanizmas yra kitoks; jo ypatumai bus aptarti rezultatų 3.4. poskyryje.

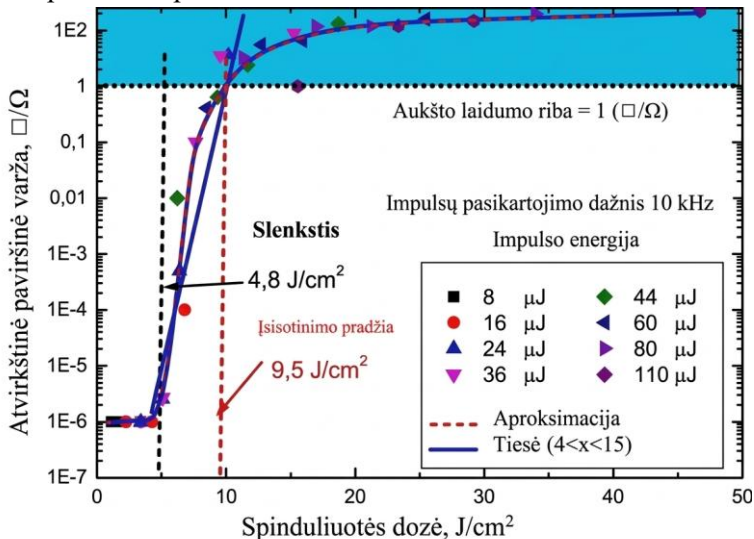
Cheminis aktyvavimas – tai sidabro atomų nusodinimas ant lazeriu modifikuoto paviršiaus iš jonų tirpalo. Šis redukcijos procesas vyksta vien dėl specifinių modifikuoto paviršiaus savybių, nenaudojant jokių išorinių reduktorių. Nusodintas metalinis sidabras veikia kaip pradinis katalizatorius autokatalitiniam besroviui vario nusodinimui.

Besrovis vario nusodinimas – tai pramonėje plačiai taikoma metalizavimo technologija. Šiam etapui gali būti naudojami standartiniai komerciniai tirpalai. Detalesnė informacija apie vario nusodinimo mechanizmą pateikta literatūros apžvalgos 1.5. poskyryje.

1.2.7.1. Technologijos ypatumai

Darbe [13] parodyta, kad sėkmingam paviršiaus modifikavimui (žr. 21 pav.) būtina viršyti slenkstinę spinduliuotės dozės vertę, kuri yra lygi impulso energijos tankio ir į vienetinį plotą tenkančių impulsų skaičiaus

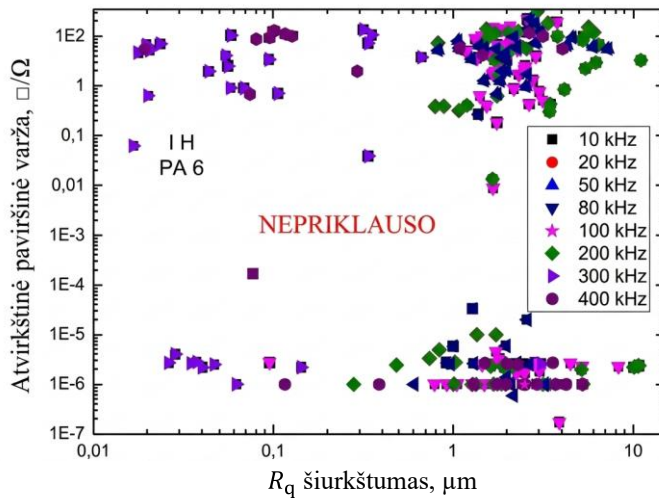
sandaugai. Iš 21 pav. matyti, kad modifikavus paviršių skirtingomis impulsų energijomis, pasiekama panaši slenkstinė dozės vertė. Nustatyta, kad selektyviam metalizavimui būtina spinduliuotės dozė viršija vienetinio impulso abliacijos slenkstį, nes cheminėms modifikacijoms (pavyzdžiui, funkcinių grupių kūrimui) reikalingas intensyvesnis energijos kaupimas nei paprastam paviršiaus pašalinimui.



21 pav. Atvirkštinė varžos priklausomybė nuo spinduliuotės dozės ties skirtingomis impulso energijomis naudojant 10 kHz pasikartojimo dažnį. PA6 polimeras; 1064 nm bangos ilgio spinduliuotė; 0,1–0,4 m/s rašymo greitis [13]

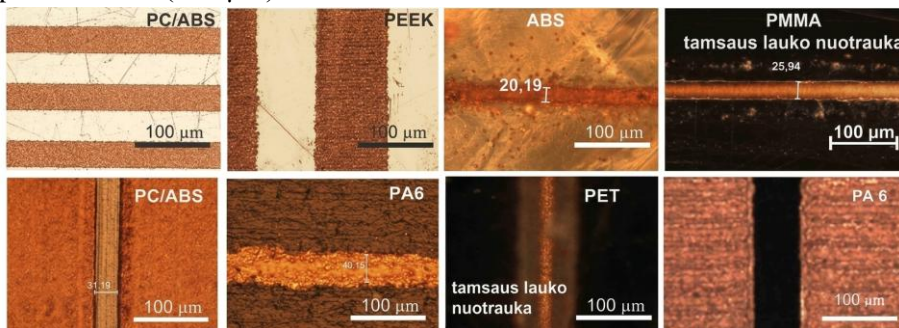
Darbe [19] buvo tyrinėta ir paviršiaus vidutinio kvadratinio šiurkštumo (R_q) įtaka metalizavimo procesui. R_q parametras pasirinktas kaip jautresnis paviršiaus aukščių nuokrypiams (palyginti su aritmetiniu vidurkiu R_a), kas leidžia tiksliau įvertinti lazeriu modifikuotų mikronelygumų įtaką metalizavimo procesui. Tačiau, kaip matyti 22 pav., jokia tiesioginė koreliacija tarp R_q ir sėkmingo metalizavomosi nebuvo pastebėta. Modifikuoti paviršiai galėjo pasižymėti panašia šiurkštumo verte, bet aktyvacija įvyksta tik tuose paviršiuose, kurie buvo modifikuoti didesne nei slenkstine spinduliuotės dozės verte.

SSAIL technologija nusodinto vario sukibimo su paviršiumi vertės yra gerokai didesnės už PCB plokštėms keliamus reikalavimus (kurių minimali riba yra 1 MPa). Adhezijos stipris priklauso nuo apdirbamos medžiagos ir gali viršyti 20 MPa (pvz., stiklo atveju) [13, 19].



22 pav. Atvirkštinės paviršinės varžos priklausomybė nuo PA6 paviršiaus šiurkštumo modifikavus paviršių su ps impulsų spinduliuote [19]

Siauriausias takelis, suformuotas ant PET paviršiaus (žr. 23 pav.), buvo 20 μm pločio. Visgi šiems eksperimentams naudota gana didelė sufokusuoto pluošto dėmė ($\sim 30 \mu\text{m}$).



23 pav. Siauriausi suformuoti takeliai ant įvairių polimerų SSAIL technologija [13]

Darbo [19] metu nustatytos SSAIL technologijos slenkstinės spinduliuotės dozės vertės: PET polimerui ji siekia 4 J/cm^2 , o silikatinui stiklui – 20 J/cm^2 . Svarbu paminėti, jog ši dozės vertė gali priklausyti nuo įvairių sistemos parametru, panašiai kaip ir abliacijos slenkstis: pluošto dydžio [84–86], impulsų trukmės [87–89], impulsų pasikartojimo dažnio [90–92] ar skenavimo strategijos [19, 93]. Pavyzdžiui, formuojant didelio ploto struktūras, naudojant linijų perklojimą, lazerio spindulys tarp gretimų linijų rašymo užtrunka ilgiau, todėl medžiaga spėja atvėsti. Tuo tarpu formuojant mažas struktūras, spindulys į gretimą sritį grįžta labai greitai, tad ankstesnės linijos sugeneruota šiluma nespėja išsisklaidyti. Dėl tokios šiluminės akumuliacijos lokali temperatūra kyla sparčiau, o tai gali tiesiogiai koreguoti spinduliuotės dozės slenkstį.

1.3. Lazerinės spinduliuotės sąveika su dielektriku

Medžiagų apdirbimas lazerio spinduliuote yra pagrįstas šios spinduliuotės sugertimi. Spinduliuotės sąveika su medžiaga gali būti aprašoma lygtimi:

$$I_1(z) = I_0(1 - R_{\text{atstp}})e^{-\alpha z}, \quad (1)$$

čia $I_1(z)$ – praėjusios medžiagos storį z spinduliuotės intensyvumas, I_0 – krintančios spinduliuotės intensyvumas, R_{atstp} – paviršiaus atspindžio koeficientas, α – lazerinės spinduliuotės sugerties koeficientas. Medžiagos apdirbimui yra svarbi tik įsiskverbusi į medžiagą spinduliuotės dalis, kuri yra lygi $I_0(1 - R_{\text{atstp}})$, nes I_0R_{atstp} yra atspindima. Jei spinduliuotė yra stipriai sugerama, kūnas gali kaisti, lydėtis bei garuoti. Sugerties koeficientas α yra lygus:

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda}, \quad (2)$$

kur λ – bangos ilgis, κ – ekstinkcijos koeficientas. Pagal (2) lygtį matome, jog sugerties koeficientas yra susietas su ekstinkcijos koeficientu κ . Kadangi κ vertė priklauso nuo bangos ilgio, tai konkrečiai medžiaga vienus bangos ilgius gali stipriai sugerti, o kitus praleisti ar atspindėti.

1.3.1. Netiesinė skaidrių medžiagų sugertis

Skaidrios medžiagos pasižymi dideliu draustinės juostos pločiu, pvz.: įvairių stiklų draustinės juostos tarpas kinta nuo 3 eV iki 10 eV (lydyto kvarco – 7,5 eV, safyro – 9,9 eV [94] ar BK7 borosilikatinio stiklo – 4,28 eV [95]) bei PET plėvelės ~3 eV [96]. Kad fotonas būtų sugertas, jo energija turi būti lygi medžiagos draustinės juostos tarpui arba didesnė už jį.

Be tiesinės sugerties, egzistuoja ir netiesinės sugerties mechanizmai, dėl kurių medžiaga gali sugerti ir fotoną, kurio energija yra mažesnė už draustinės juostos tarpą. Literatūroje yra išskiriami trys netiesinės sugerties mechanizmai [94].

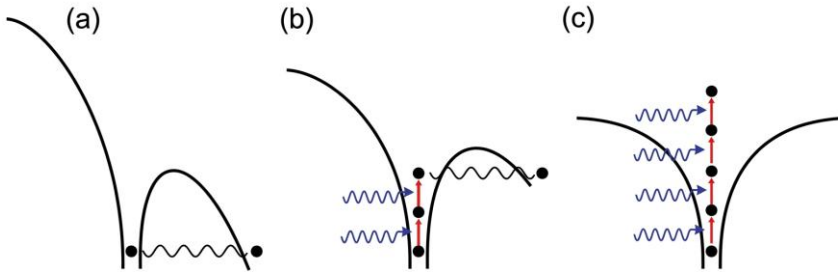
1.3.1.1. Daugiafotonė ir tunelinė jonizacija

Elektronas gali sugerti keletą fotonų vienu metu ir taip būti išlaisvintas (žr. 24 pav. c). Tai gali įvykti, jei bendra fotonų suminė energija yra didesnė ar lygi energijai, kurios reikia elektrono jonizacijai:

$$Mh\nu \geq E_g, \quad (3)$$

kur E_g – draustinės juostos tarpas, h – Planko konstanta, ν – spinduliuotės fotonų dažnis, M – fotonų skaičius.

Daugiafotonė jonizacija dominuoja, esant trumpesniems bangos ilgiams ir mažiems lazerinės spinduliuotės intensyvumams. Jei intensyvumas pakankamai didelis, gali pasireikšti kitas jonizacijos mechanizmas – tunelinė jonizacija (žr. 24 pav. a). Esant dideliame spinduliuotės intensyvumui, laidumo ir valentinės juostų struktūros gali būti iškreipiamos taip, jog padidėja tikimybė elektronui tuneliuoti į laidumo juostą. Esant dideliems spinduliuotės bangos ilgiams šių juostų iškreipimas išsilaiko ilgiau.



24 pav. Medžiagos jonizacijos režimai: (a) tuneliavimas, (b) tarpinis režimas, (c) daugiafotonė jonizacija [94]

Kuris procesas, daugiafotonė ar tunelinė jonizacija dominuos nusako Keldyšo parametras, kuris yra lygus:

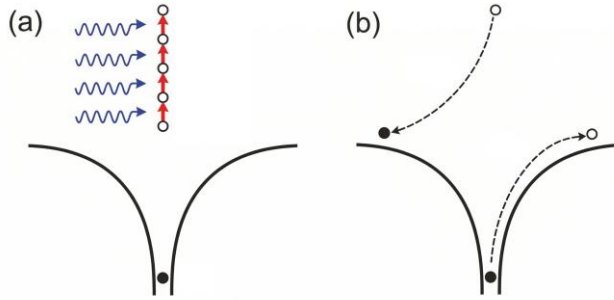
$$\gamma = \frac{\omega}{e} \sqrt{\frac{m_e c n \epsilon_0 E_g}{I_1}}, \quad (4)$$

kur m_e – elektrono masė, ω – ciklinis fotonų dažnis, e – elektrono krūvis, c – šviesos greitis, n – medžiagos lūžio rodiklis, ϵ_0 – dielektrinė skvarba vakuume, I_1 – lazerinės spinduliuotės intensyvumas. Kai Keldyšo parametras $\gamma < 1,5$, dominuoja tunelinis jonizacijos režimas, kai $\gamma > 1,5$ – daugiafotonė jonizacija, o jeigu $\gamma \approx 1,5$ – stebimas tarpinis jonizacijos režimas, kur abiejų minėtų mechanizmų indelis yra beveik vienodas [94].

1.3.1.2. Griūtinė jonizacija

Medžiagoje visada egzistuoja tam tikras nedidelis kiekis laisvųjų elektronų. Šie elektronai taip pat gali sugerti fotonus, taip įgydami energijos, kuri bus didesnė nei medžiagos draustinės juostos tarpas. Tada šie elektronai, susidurdami su kitais elektronais, esančiais valentinėje juostoje, gali jiems perduoti savo energiją – įvyksta smūginė jonizacija (žr. 25 pav.). Šie naujai išlaisvinti elektronai vėl gali sugerti fotonus ir įgyti energijos, pakankamos kito elektrono smūginei jonizacijai; procesui kartojantis įvyksta griūtinė

jonizacija. Medžiagoje, laidumo juostoje, papildomų elektronų gali atsirasti dėl joje esančių priemaišų ar defektų.



25 pav. Griūtinė jonizacija: (a) laisvųjų elektronų sugertis, (b) smūginė jonizacija [94]

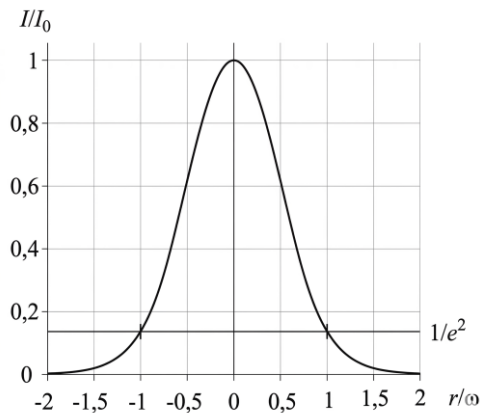
1.4. Gauso ir Beselio pluoštai

1.4.1. Gauso pluoštas

Gauso pluoštas – tai toks elektromagnetinės spinduliuotės pluoštas, kurio elektrinio lauko amplitudės bei intensyvumo skirstinys plokštumoje, statmenoje sklidimo kryptčiai, yra aprašomas Gauso funkcijomis (26 pav.). Gauso intensyvumo skirstinys yra aprašomas:

$$I_1(r) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right) = \frac{2P_1}{\pi w(z)^2} \exp\left(-\frac{2r^2}{w(z)^2}\right), \quad (5)$$

kur I_0 yra maksimalus spinduliuotės intensyvumas pluošto centrinėje dalyje, r bei z – radialinė bei išilginė koordinatės, $w(z)$ – pluošto spindulys $1/e^2$ (13,5 %) maksimalaus intensyvumo lygyje, P_1 – lazerinės spinduliuotės galia.



26 pav. Gauso pluošto intensyvumo skirstinys ir pažymėta $1/e^2$ intensyvumo riba

Lazerinis medžiagų apdirbimas reikalauja didelio spinduliuotės intensyvumo. Siekiant aukštos erdvinės skyros ir minimalių struktūrų matmenų, būtina užtikrinti kuo mažesnę dėmės skersmenį. Šiuo tikslu taikomas lazerio spinduliuotės fokusavimas, leidžiantis pradinį pluošto skerspjūvį sumažinti iki mikrometrinių matmenų. Sufokusuotos dėmės spindulį galima apskaičiuoti iš:

$$w_0 = \frac{\lambda f}{\pi w}, \quad (6)$$

kur f – naudojamo lęšio židinio nuotolis, w – pluošto spindulys ant lęšio paviršiaus, λ – spinduliuotės bangos ilgis. Tai galioja tik idealiems pluoštams. Realioms lazerinėms sistemoms papildomai naudojamas M^2 (pluošto kokybės faktorius) daugiklis, kuris nusako, kiek realus pluoštas skiriasi nuo idealaus Gausinio pluošto (idealiam pluoštui $M^2 = 1$). Sufokusuoto pluošto Reilėjaus ilgis z_R , nusakantis atstumą tarp sufokusuoto pluošto sąsmaukos ir taško, kuriame intensyvumas sumažėja du kartus, yra lygus:

$$z_R = \frac{\pi w_0^2 n}{\lambda}. \quad (7)$$

Gauso pluošto spindulio w priklausomybė nuo atstumo z aprašoma taip:

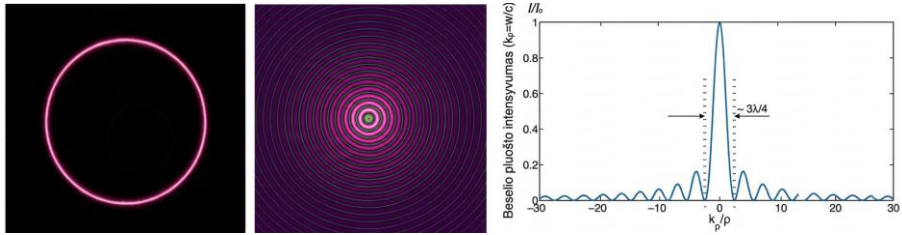
$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_R}\right)^2} = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{\lambda z}{\pi w_0^2 n}\right)^2}. \quad (8)$$

1.4.2. Beselio pluoštas

Beselio pluoštas yra kūginė banga, kurios artimojo lauko skersinis pasiskirstymas aprašomas Beselio funkcija:

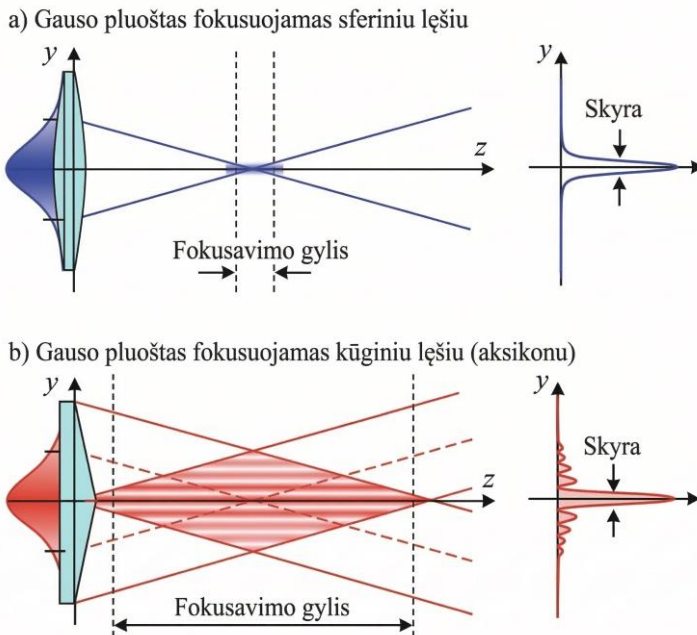
$$E(r, \phi, z) = A_0 \exp(ik_{\parallel}z) J_n(k_{\perp}r) \exp(\pm in\phi), \quad (9)$$

kur J_n yra n -tosios eilės Beselio funkcija, k_{\parallel} ir k_{\perp} yra atitinkamai išilginis ir skersinis bangos vektoriai, kur $\sqrt{k_{\parallel}^2 + k_{\perp}^2} = k = 2\pi/\lambda$, o r, ϕ ir z yra radialinė, azimutinė ir išilginė koordinatės. Tokio pluošto bangos vektoriai yra išdėstyti išilgai kūgio paviršiaus. Beselio pluošto erdvinis spektras yra žiedo formos, o skersinio profilio skirstinys susidaro dėl tam tikru kampu sklindančių šviesos bangų interferencijos (žr. 27 pav.).



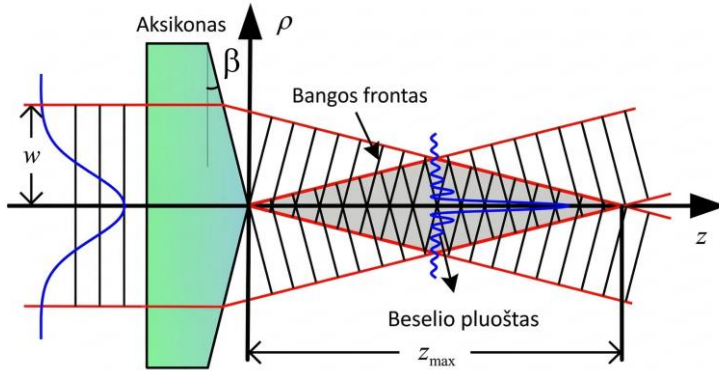
27 pav. Beselio pluošto erdvinis laukas (kairėje) ir skersinio intensyvumo skirstinys (centre [94] ir dešinėje [97])

Idealus Beselio pluošto erdvinio intensyvumo skirstinio matmenys išlieka pastovūs bet kuriame erdvės taške, t. y. toks pluoštas sklisdamas nedifraguoja. Centrinio intensyvumo smailės matmenys gali būti labai maži, keleto mikrometrų skersmens ($w_B = 2.405/k_{\perp}$). Centrinė Beselio pluošto smailė be difrakcijos gali nusklisti šimtus kartų didesnius atstumus nei Reilėjaus ilgis, kai Gauso pluoštas yra sufokusuojamas į tų pačių matmenų dėmę (žr. 28 pav.). Realūs pluoštai laikomi nedifraguojančiais tik tam tikrame sklidimo erdvėje atstumu [98].



28 pav. Gauso pluošto fokusavimas sferiniu (a) bei kūginiu (aksikonu, b) lęšiu. Abu pluoštai turi vienodą skyrą, bet skirtingus pluošto pasiskirstymus (Beselio pluošto atveju fokusavimo gylis yra daug didesnis nei Gauso), adaptuota pagal [99]

Yra keletas būdų generuoti Beselio pluoštą: naudojant žiedines apertūras, holografinius elementus, akustines gardeles ar kūginį lęšį – aksikoną (efektyviausias būdas [100], 29 pav.).



29 pav. Gauso pluošto transformacija į Beselio pluoštą, naudojant aksikoną. Adaptuota pagal [101]

Naudojant pralaidų (skaidrų) kūginį lęšį, krintantis lazerinės spinduliuotės pluoštas su plokščiu bangos frontu lūžta tuo pačiu kampu pagal optinę ašį (Beselio kūgio kampas):

$$\theta = \arcsin(n \sin(\beta)) - \beta \approx (n - 1)\beta, \quad (10)$$

kur n – aksikono medžiagos lūžio rodiklis, o β – aksikono pagrindo kampas. Žinant šį kampą galima apskaičiuoti Beselio zonos ilgį (w – Gauso pluošto spindulys ant aksikono paviršiaus):

$$z_{\max} = \frac{k}{k_{\perp}} w \approx \frac{w}{\theta}, \quad (11)$$

O centrinės smailės skersmuo:

$$d_0 = \frac{2,405\lambda}{\pi\theta}, \quad (12)$$

Beselio pluošto smailinis intensyvumas:

$$F_{\text{smail}}(z) = \frac{8\pi E_p \theta^2 z}{\lambda w_0^2} \exp\left(-2 \frac{\theta^2 z^2}{w_0^2}\right), \quad (13)$$

kur E_p – impulso energija (J).

Be pralaidaus režimo, teigiami [102] ir neigiami [103, 104] aksikonai gali būti naudojami atspindžio režime. Tačiau su tokiais aksikonais dirbti gana sudėtinga (kadangi pralaidūs aksikonai gali būti patalpinami tiesiog ant optinės ašies, o atspindintys aksikonai turi būti pakreipti tam tikru kampu) [104].

Jei Gauso pluošto fokusavimo atveju Reilėjaus ilgis bus tuo mažesnis, kuo sufokusuotos dėmės dydis bus mažesnis (7 lygtis), tai Beselio pluošto atveju Beselio zonos ilgis priklauso nuo aksikono geometrijos bei įvedamo Gauso pluošto dydžio, t. y. norint turėti, kuo ilgesnį Beselio sklidimo ilgį, galima didinti įvedamo pluošto dydį, kuris neturės įtakos centrinės smailės skersmeniui (tačiau turint didesnę Beselio žiedų skaičių atitinkamai mažėja energijos tankis centrinėje smailėje) [105, 106].

1.5. Besrovis cheminis dengimas

Besrovis cheminis dengimas – tai procesas, kai metalo sluoksniai nusodinami vykstant spontaniškai cheminės redukcijos reakcijai, kurios metu naudojamas reduktorius ir katalizatorius, tačiau nenaudojama elektros srovė. Skirtingai nei galvaninio nusodinimo būdu, čia metalų jonai nėra redukuojami per anodo tirpimą, o elektronų šaltiniu tampa cheminė reakcija tirpale [107, 108]. Šis metodas plačiai taikomas automobilių pramonės, elektronikos bei medicinos sektoriuose dėl jam būdingų technologinių pranašumų: galimybės tolygiai padengti sudėtingos geometrijos paviršius [109], žemos proceso temperatūros (žemesnė nei 100 °C temperatūra) bei suderinamumo su masine gamyba [110, 111]. Cheminės redukcijos reakcijos metu metalo jonai yra redukuojami ant paviršiaus, taip suformuodami ploną metalo sluoksnį. Besrovis dengimas vyksta dėl reduktoriaus, katalizatoriaus ir įvairių priedų sąveikos [112].

Pagrindinė dengimo metu vykstanti reakcija – tai metalo oksidacijos–redukcijos reakcija, tačiau aukštai metalo kokybei išgauti yra reikalingas paviršiaus apdorojimas prieš ir po metalizavimo. Visą besrovio dengimo procesą galima sudalinti į keletą etapų: valymas, paviršiaus modifikavimas, aktyvavimas, metalizavimas. Prieš metalizavimo etapą, bandiniai turi būti nuvalomi tam, kad būtų pašalinti nešvarumai, tokie kaip organinės medžiagos ar oksidai [113]. Šis valymo žingsnis dažniausiai yra atliekamas ir po kiekvieno sekančio žingsnio dengimo proceso metu. Neatlikus valymo, galutinio nusodinto metalo kokybė gali būti gana žema, t. y. būtų silpna metalo adhezija su padėklo paviršiumi, atsirastų nemetalizuotų zonų ar įtrūkimų [114]. Tam yra naudojami įvairūs organiniai tirpikliai, tokie kaip acetonas, etanolis, izopropanolis [115]. Siekiant sustiprinti valymo efektą, nuriebalinimui kartais yra naudojamos ir ultragarso sistemos [116].

Sėkmingam metalizavimui užtikrinti paviršius turi būti apdirbtas ir aktyvuotas katalizatoriumi, kuris inicijuotų metalo redukcijos reakciją (paviršiaus modifikavimo žingsnis). Katalizatoriaus sluoksnio suformavimas priklauso nuo medžiagos, kurią norima nusodinti, bei naudojamos

technologijos. Neselektyvaus metalizavimo atveju, visas paviršius panardinamas į alavo chlorido tirpalą. Šio proceso metu Sn^{2+} jonai yra adsorbuojami ant švaraus, pašiurkštinto paviršiaus [117]. Vėliau aktyvavimo žingsnio metu, šie Sn^{2+} jonai dalyvauja aktyvavimo tirpalo jonų redukcijoje [118]. SSAIL technologijos atveju, metalizavimo procesas yra selektyvus, bandinio paviršių lokaliai apdirbant lazerine spinduliuote. Šis lazeriu modifikuotas paviršius pasižymi savybe tiesiogiai redukuoti aktyvavimo tirpalo jonus nenaudojant papildomų medžiagų įterpimo (pvz. Sn) ar išorinių reduktorių [13].

Aktyvacija – tai procesas, kurio metu padidėja medžiagos energijos būseną ir yra suformuojamas reaktyvus paviršius, palengvinantis ar inicijuojantis chemines reakcijas. Šis aktyvavimo žingsnis yra atliekamas po paviršiaus modifikavimo ir jo metu yra nusodinamas katalizatorius, kuris inicijuoja nusodinamo metalo redukcijos reakciją ir pastiprina metalo sukibimą [119]. Įprastai yra naudojamas paladžio chlorido tirpalas, SSAIL technologijos atveju yra naudojamas sidabro nitrato tirpalas. Įprastu atveju, kai Sn^{2+} jonai ir Pd^{2+} reaguoja tarpusavyje, Sn redukuoja Pd^{2+} į Pd^0 ir oksiduoja į Sn^{4+} , taip suformuodami Pd nukleacijos centrus ant bandinio paviršiaus (14 reakcijos lygtis). Metalo jonai vėliau nusėda ant Pd ir yra redukuojami; taip greitai suformuojamas aukštos kokybės metalo sluoksnis [120].

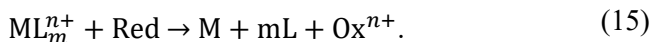


SSAIL technologijos atveju, naudojant sidabrą kaip katalizatorių, aktyvavimo proceso eiga yra aprašoma rezultatų 3.4. poskyryje.

Nors paladis tradiciškai laikomas standartiniu katalizatoriumi besroviam vario nusodinimui dėl savo aukšto katalizinio aktyvumo, sidabras gali pasižymėti tam tikrais pranašumais specifinėse taikymo srityse, ypač kai svarbi proceso kontrolė ir selektyvumas [107, 121]. Dėl itin didelio Pd katalizinio aktyvumo dažnai pastebimas ne tik paviršiaus aktyvavimas, bet ir nepageidaujamos reakcijos tirpale, galinčios lemti spontanišką redukciją ir tirpalo nestabilumą. Tuo tarpu Ag pagrindu aktyvuoti paviršiai paprastai inicijuoja labiau lokalizuotą reakciją, o tai yra svarbu mikroelektronikos struktūrų formavime, siekiant išvengti parazitinio nusodinimo tarp laidžių takelių ir užtikrinti aukštą erdvinę skyrą. Struktūriniu požiūriu, nors vario ir paladžio gardelės parametrų neatitikimas yra mažesnis nei vario ir sidabro (atitinkamai ~7,8 % Cu–Pd ir ~13 % Cu–Ag), literatūroje [107, 121] pažymima, kad Cu–Ag sistemose dėl paviršiaus energijos skirtumų ir atomų difuzijos procesų gali susidaryti homogeniškesnis paviršinis atomų pasiskirstymas bei stabilios paviršinės fazės, kurios turi įtakos branduolių susidarymo ir augimo mechanizmams. Tuo tarpu Pd įvedimas dažnai siejamas

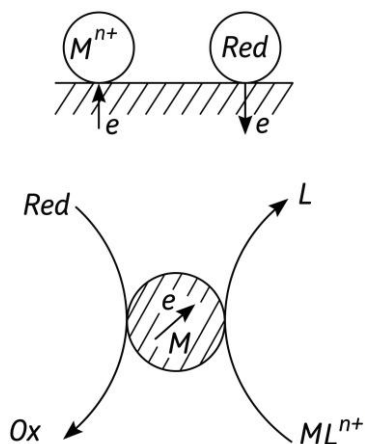
su didesniais lokaliais gardelės iškraipymais ir įtempimais, kurie gali veikti pradinio sluoksnio morfologiją [121]. Be to, literatūroje nurodoma, kad paviršiaus energija ir tarpmetalinė sąveika Cu–Ag sistemose gali skatinti tolygesnę pradinių branduolių pasiskirstymą, o tai savo ruožtu lemia vientisesnę nusodinamo sluoksnio formavimąsi ir potencialiai geresnę dangos adheziją prie padėklo [122]. Šie efektai dažniausiai siejami ne vien su gardelės parametru atitikimu, bet ir su paviršiaus difuzijos, fazių segregacijos ir atominių sąveikų ypatumais. Technologiniu požiūriu, Ag pagrindu aktyvavimo metodai taip pat gali būti patrauklūs dėl paprastesnės cheminės sistemos. Skirtingai nei plačiai naudojami Pd/Sn koloidiniai aktyvatoriai, kuriems būtina specifinė stabilizacija ir kontrolė, Ag pagrindu sistemos dažnai nereikalauja tokių sudėtingų koloidinės chemijos sprendimų. Be to, skirtingi standartiniai redokso potencialai ($\text{Pd}^{2+}/\text{Pd} \approx 0,92 \text{ V}$ ir $\text{Ag}^+/\text{Ag} \approx 0,80 \text{ V}$) lemia skirtingą šių metalų cheminį stabilumą ir redukcijos elgseną tirpaluose, kas gali palengvinti proceso valdymą tam tikrose elektrolitinėse terpėse.

Metalizavimo metu nusodinamo metalo jonai yra redukuojami ir nusėda ant modifikuoto ir aktyvuoto paviršiaus. Metalizavimo tirpalas įprastai susideda iš metalo (kurį norima nusodinti) druskų, reduktoriaus ir kitų priedų (tirpalo pH palaikyti, stabilizatorių ir pan.) [123]. Nusodinto metalo sluoksnio savybės bei cheminės reakcijos labai priklauso nuo įvairių tirpalo parametru (temperatūra, pH, reduktorių kiekis), priedams tenka labai svarbus vaidmuo visa tai kontroliuoti [112]. Yra išskiriami du besrovio dengimo mechanizmai: a) kai vienas metalas yra padengiamas kitu metalu; b) kai nemetalas yra padengiamas metalu. Čia išskirsime tik pastarąjį mechanizmą. Kadangi redukcijos metalizavimo reakcija neįvyksta savaime, reikalingas katalizinis sluoksnis, kuris inicijuotų redukcijos reakciją. Šiame procese yra naudojami tokie reduktoriai, kaip formaldehidai [124], gliukozė [125] ar natrio hipofosfitas [126], kurie oksiduojasi metalizavimo tirpale ir perduoda savo elektronus metalo jonams. Šie reduktoriai atiduoda savo elektronus katalizatoriui, kurie vėliau atitenka metalo jonams per katalizatoriaus atomus (Pd, Ag). Metalo jonai gavę elektroną yra redukuojami ir įvyksta metalo nusodinimas. Tokiu būdu reduktorius tiekia elektronus, o katalizatorius veikia kaip tiltas elektronams, kurie yra perduodami metalo jonams [127]. Tai galima aprašyti bendra lygtimi:



Besrovio dengimo tirpale yra metalo (M) jonų – nusodinamos medžiagos šaltinio; ligandų (L), kurie yra būtini norint išlaikyti metalą kompleksiniame junginyje ir apsaugoti nuo nepageidaujamų cheminių reakcijų tirpale; reduktoriaus (Red) – elektronų šaltinio metalui redukuoti; buferiaus, kuris

reikalingas palaikyti tirpalo pH, bei įvairios paskirties priedų. (Čia Ox – oksiduota reduktoriaus forma).

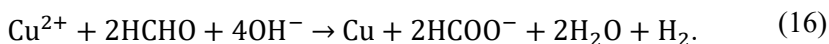


30 pav. Reduktoriaus oksidacijos ir metalų jonų redukcijos reakcijos [128]

Literatūroje teigiama, jog vyksta dvi dalinės reakcijos, kurios yra susijusios viena su kita ir vyksta tuo pačiu metu: anodinė reduktoriaus oksidacijos reakcija ir katodinė metalo jono redukcijos reakcija (žr. 30 pav.) [128]. Pagrindinė autokatalizinio proceso varomoji jėga yra reduktoriaus oksidacijos reakcija, kuri vyksta tik ant katalizatoriaus ir sukuria elektrinį potencialą, reikalingą metalo jono redukcijos reakcijai. Katalizės procese laisvasis elektronas atlieka tarpinį vaidmenį, kaip parodyta 30 paveiksle. Elektronas gali laisvai judėti katalizatoriaus paviršiumi, todėl redukcijos reakcija vyksta ne dėl tiesioginio reagentų kontakto, o perduodant elektroną per katalizatorių.

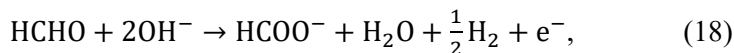
1.5.1. Autokatalizinis vario nusodinimas

Autokatalizinės Cu^{2+} jonų redukcijos formaldehidu šarminėje terpėje reakcijos lygtis:



Cheminio variavimo procesas gali būti nagrinėjamas kaip dviejų elektrocheminių reakcijų suma; šias sistemas aprašo mišraus potencialo ($E_{mišr}$) teorija [129]. (16) reakcijos lygtis gali būti suskaidyta į katodinę parcialinę redukcijos reakciją (17) bei anodinę parcialinę oksidacijos reakciją (18):





kur galutinė reakcija (16) yra dviejų skirtingų parcialinių (17) ir (18) reakcijų rezultatas. Šios dvi dalinės reakcijos vyksta ant to paties paviršiaus, metalo ir tirpalo fazių ribos. Vykstant katodinei ir anodinei reakcijoms, nusistovi mišrus elektrodo potencialas ($E_{\text{mišr}}$), kuriam esant katodinės ir anodinės parcialinių reakcijų greičiai yra lygūs. Pagal mišraus potencialo teoriją tokiose sistemose elektrocheminio proceso sukelta elektros srovė yra visada lygi dviejų parcialinių reakcijų algebrinei sumai. $E_{\text{mišr}}$ priklauso nuo abiejų reakcijų kinetinių parametrų [121, 128, 130].

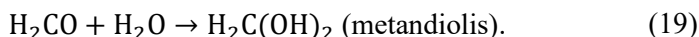
1.5.1.1. Anodinė parcialinė reakcija

Anodinė parcialinė reakcija (18) susideda iš dviejų etapų:

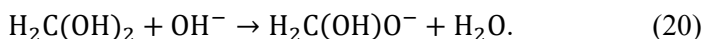
1. Elektriškai aktyvių junginių susidarymas;
2. Krūvio pernaša.

Elektriškai aktyvių junginių susidarymas susideda dar iš trijų etapų:

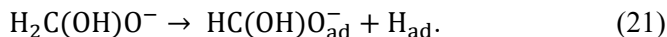
1. H_2CO hidrolizė:



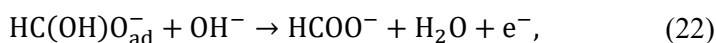
2. Metandiolio disociacija:



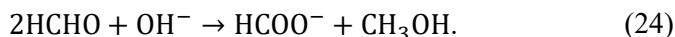
3. Metandiolio anijono chemosorbcinė disociacija:



Po to vyksta krūvio pernaša bei vandenilio rekombinacija:



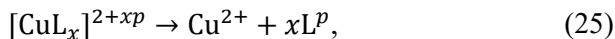
Cheminis metalų nusodinimas turi vieną svarbią šalutinę reakciją, dėl kurios įvyksta didesnis formaldehido sunaudojimas. Tai atsitinka dėl Cannizzaro reakcijos:



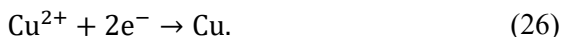
Šioje reakcijoje, tarp dviejų formaldehido molekulių, viena oksiduojasi į formiatą, kita redukuojasi į metanolį. Ši reakcija spartėja didėjant pH bei temperatūrai [121, 128, 130].

1.5.1.2. Katodinė parcialinė reakcija

Ši reakcija susideda iš dviejų elementarių etapų, kaip ir prieš tai. Cu^{2+} yra gaunamas pirmajame žingsnyje disocijuojant kompleksiniam junginiui $[\text{CuL}_x]^{2+xp}$:



čia p yra ligando L krūvis ir $2 + xp$ yra kompleksinio vario jono krūvis. Krūvio pernaša:



Buvo nustatyta koreliacija tarp kompleksinio junginio disociacijos greičio bei vario nusėdimo greičio. Katodinės parcialinės reakcijos greitį nusako pagrindiniai parametrai: vario jonų bei ligandų koncentracija, tirpalo pH bei priemaišų tipas ir koncentracija [121, 128, 130].

1.5.2. Besrovio nusodinimo parametrai

Tokie parametrai kaip pH, temperatūra bei tirpalo maišymas atlieka labai svarbų vaidmenį besrovio nusodinimo procese [113, 131–133]. Šie parametrai tiesiogiai lemia nusodinimo spartą, formuojamo sluoksnio savybes bei bendrą sistemos stabilumą [134, 135]. Tirpalo pH vertė reguliuoja metalo jonų ir reduktoriaus jonizacijos būseną, o jos stabilizavimas užtikrina pastovias nusodinimo sąlygas. Temperatūra suteikia reagentams pakankamą energiją reakcijos aktyvacijos barjerui įveikti, taip pat lemia proceso kinetiką bei nusodinto sluoksnio mikrostruktūrą. Tikslus temperatūros valdymas leidžia padidinti nusodinimo spartą ir suformuoti aukštos kokybės dangas. Tirpalo maišymas užtikrina vienodą metalo jonų ir reduktoriaus koncentraciją prie dengiamo paviršiaus; tai padeda išvengti defektų ir užtikrina sluoksnio homogeniškumą. Šių parametru optimizavimas yra būtinas siekiant užtikrinti proceso našumą, stabilumą bei suformuoti reikalavimus atitinkančias metalo struktūras.

1.5.2.1. Metalizavimo vonios temperatūros įtaka

Metalizavimo vonios temperatūra yra vienas iš kritinių kintamųjų, nes ši tiesiogiai lemia nusodinimo reakcijos mechanizmą ir galutinio sluoksnio kokybę. Temperatūra yra esminis parametras, lemiantis cheminės reakcijos spartą bei našumą. Jai kylant, proceso kinetika intensyvėja [136, 137], o ši priklausomybė aprašoma Arenijaus (Arrhenius) lygtimi [136, 138]. Aukštesnė tirpalo temperatūra didina reagentų molekulių kinetinę energiją bei efektyvių susidūrimų dažnį, taip spartindama cheminę sąveiką. Tai tiesiogiai lemia

didesnę nusodinimo spartą, leidžiančią per tą patį laiką suformuoti storesnį metalo sluoksnį [139]. Tačiau per didelę tirpalo temperatūra gali sukelti metalizavimo tirpalo nestabilumą ir suirimą, o tai neigiamai paveiktų nusodinto sluoksnio kokybę [140, 141]. Priešingai – esant per žemai tirpalo temperatūrai, nusodinimas gali būti labai neefektyvus dėl sumažėjusio molekulių susidūrimų skaičiaus ir nepakankamos energijos aktyvacijos barjerui įveikti.

Taip pat buvo parodyta, jog keičiant temperatūrą gali būti paveiktos ir nusodinto sluoksnio struktūrinės bei fizikinės savybės. Tam tikrame temperatūrų diapazone nusodintas metalo sluoksnis gali pereiti iš amorfinės į kristalinę būseną [142, 143], o tai žymiai padidina nusodinto sluoksnio kietumą bei atsparumą korozijai [144, 145]. Temperatūra taip pat gali turėti įtakos nusodinto metalo sukibimui bei vientisumui [146].

1.5.2.2. Metalizavimo vonios pH įtaka

Dar vienas svarbus vonios parametras – pH vertė, kuri kontroliuoja reagentų jonizacijos būseną ir cheminę reakcijų pusiausvyrą tirpale. Šis rodiklis tiesiogiai lemia nusodinimo spartą ir nusodinto sluoksnio kokybę. Būtent pH yra pagrindinis kriterijus, apibrėžiantis cheminių procesų efektyvumą bei galutines dangos savybes [147, 148]. pH lygis, nusakantis tirpalo rūgštingumą ar šarmingumą, turi didelę įtaką metalų jonų tirpumui ir reduktoriaus aktyvumui. Jei pH lygis yra optimalus, reakcija tarp metalo jonų ir reduktoriaus vyksta sklandžiai, užtikrinant optimalų nusodinamo sluoksnio storį bei tolygumą. Padidėjęs pH keičia metalo jonų hidratacijos būseną bei tirpumą, o šie pokyčiai tiesiogiai veikia reakcijos spartą ir nusodinto sluoksnio sudėtį [149–151]. Be to, pH gali turėti įtakos šalutinėms reakcijoms, pavyzdžiui, kompleksų susidarymui, dėl kurio keičiasi nusodinto sluoksnio savybės.

1.5.2.3. Metalizavimo vonios maišymo įtaka

Tirpalo maišymas daro tiesioginę įtaką metalo sluoksnio formavimuisi ir jo morfologijai. Šis procesas užtikrina reagentų koncentracijos homogeniškumą tirpalo tūryje, todėl suformuojama tolygesnė dangos struktūra [152, 153] bei padidina nusodinimo spartą [113]. Tolygus maišymas paskirsto metalo jonus ir reduktorių tirpale ant bandinio paviršiaus, užtikrindamas vienodą nusodinto sluoksnio storį bei sumažindamas defektų skaičių [154]. Yra keletas maišymo būdų: mechaninis, ultragarsinis ir oro.

Ultragarsinis maišymas – tai tirpalo maišymo metodas, naudojant aukšto dažnio garso bangas. Ultragaras sukelia intensyvų maišymąsi ir kavitaciją, o tai padidina reakcijos spartą [113]. Kavitacija atsiranda dėl ultragarsu

sukuriamų mikroburbulų staigaus suirimo, taip sukuriant aukštą lokalią temperatūrą ir slėgį, kurie skatina chemines reakcijas [155]. Dėl šios priežasties ultragarsinis maišymas yra toks populiarus besroviam medžiagos nusodinimui. Literatūroje nurodoma, jog dėl ultragarsinio maišymo nusodinto vario sluoksnis pasižymi geresne adhezija, tolygia bei tankia mikrostruktūra, turi geresnę laidumą nei naudojant mechaninį maišymą [156].

Mechaninis maišymas įprastai yra atliekamas naudojant magnetinę maišyklę, kai į tirpalą įdėtas magnetas, veikiamas magnetinio lauko, yra sukamas, taip skatinant tirpale esančių medžiagų judėjimą. Pagrindinis šio maišymo tikslas – sumažinti koncentracijos gradientą tirpale ir padidinti nusodinimo spartą [157, 158]. Mechaninis maišymas yra efektyvus, kai dirbama su mažo klampumo tirpalais ir reakcijos sparta yra palyginti maža. Tačiau dirbant su didesnio klampumo tirpalais, jo veiksmingumas (išlaikant maišymo tolygumą) yra gerokai mažesnis [159]. Per stiprus maišymas gali turėti priešingą efektą – tirpalas gali būti maišomas netolygiai, gali susidaryti burbulai, kurie sumažintų dengimo spartą bei nusodinto sluoksnio kokybę.

Tirpalo maišymas gali būti atliekamas ir tiekiant orą į jį. Šis būdas naudoja oro srautą, taip skatindamas reagentų tirpale judėjimą [107]. Tai gana efektyvus būdas dirbant su mažo klampumo tirpalais ir gali veikti net ir aukštų temperatūrų sąlygomis. Tačiau dėl per didelio oro srauto gali susidaryti oro burbulai tirpale, dėl kurių nusodintas sluoksnis taptų netolygus.

2. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Medžiagos

Tyrimams atlikti buvo naudojami 1 mm storio borosilikatinis D263 („Schott“) bei kalcio–natrio silikatinis („Sigma-Aldrich“) stiklai. Lanksčios elektronikos taikymams, tyrimai buvo atlikti ant 125 μm storio skaidrios PET plėvelės. Medžiagų terminės savybės bei abliacijos slenkstis pateikti 2-oje lentelėje. Lazerinės abliacijos slenkstis buvo nustatytas Liu metodu [160], kuris aprašytas 2.2. poskyryje.

2 lentelė. Medžiagų savybės

Medžiaga	Silikatinis stiklas	D263 stiklas	PET
Lūžio rodiklis	1,52	1,53	1,67
Pralaidumas (esant 515 nm), %	90	90	85
Minkštėjimo temp., °C	~1400	~850	~250
Garavimo temp., °C	~2500	> 1700	> 350
Abliacijos slenkstis (esant 340 fs, 515 nm), J/cm ²	2,7	2,6	0,5
Sugerties koef. α , cm ⁻¹	0,2	0,1	0,3
Šiluminio plėtimosi koef. (CTE), 10 ⁻⁶ K ⁻¹	9,17	7,20	59,4
Šiluminis laidumas, W · m ⁻¹ · K ⁻¹	0,7–1,3	1	0,15–0,24

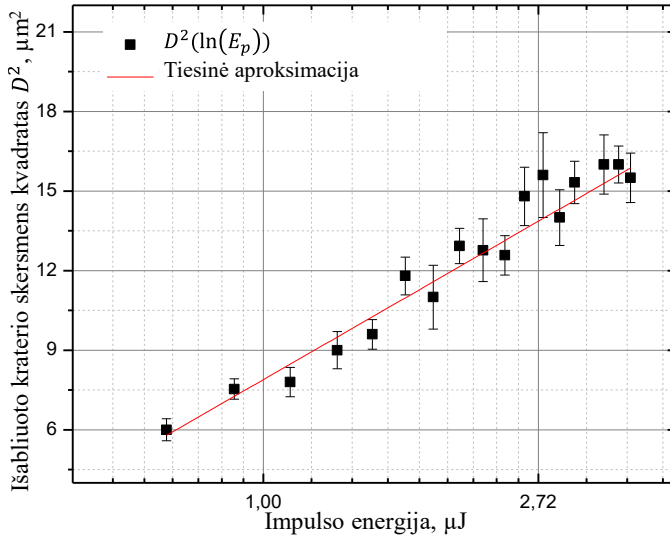
2.2. Abliacijos slenkščio bei sufokusuoto pluošto dydžio nustatymas

Sufokusuoto lazerinio pluošto skersmenį sąsmaukoje galima nustatyti naudojant Liu metodą [160], kurį taikant medžiagos paviršiuje lazerinės abliacijos būdu yra suformuojami krateriai naudojant skirtingas impulso energijas. Išmatavus šių kraterių skersmenis D ir žinant naudotą impulsų energiją, galima atvaizduoti kraterio skersmens kvadrato (D^2) priklausomybę nuo impulso energijos logaritmo. Aproximavus šiuos duomenis tiese, iš jos polinkio galima nustatyti pluošto sąsmaukos skersmenį $1/e^2$ intensyvumo lygyje:

$$2w_0^2 = \frac{D^2}{\ln(E_p/E_{th})}. \quad (27)$$

Slenkstinė energija E_{th} nekinta, todėl atidedama D^2 priklausomybė nuo $\ln(E_p)$. Nustačius šios priklausomybės polinkį, galima išskaičiuoti pluošto spindulį.

Šiuo metodu buvo nustatytas mikroskopiniu objektyvu sufokusuoto pluošto skersmuo. Šiuo pluoštu buvo atlikti visi eksperimentai, kuriuose naudojamas Gauso pluoštas. Metalinė plokštelė buvo modifikuota įvairiomis impulso energijomis ir optiniu mikroskopu išmatuotas lazerio spinduliuote išabliuoto kraterio skersmuo D . Gauta priklausomybė pavaizduota 31 paveiksle.



31 pav. Lazerio spinduliuotės išabliuoto kraterio D^2 priklausomybė nuo impulso energijos (logaritminė skalė)

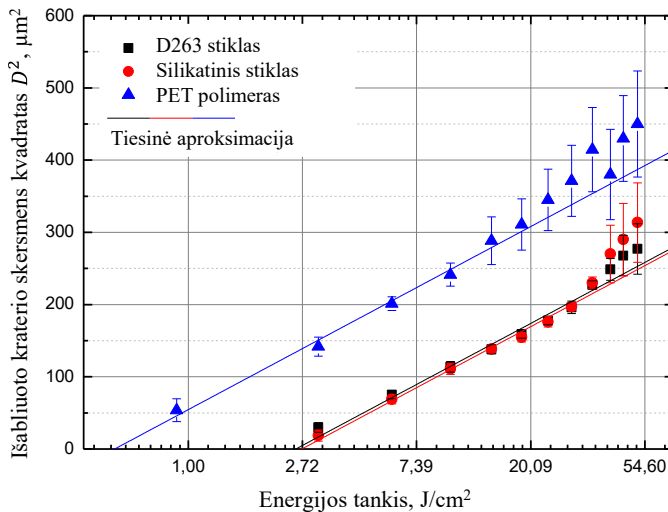
Aproksimavus šią priklausomybę tiese, jos polinkis bus lygūs $2w_0^2$. Tai pluošto sąsmaukos spindulys:

$$w_0 = \sqrt{\frac{5,97}{2}} \approx 1,7 \mu\text{m}.$$

Išmatavus pluošto sąsmaukos skersmenį, impulso energiją galima perskaičiuoti į energijos tankį. Nubraižius priklausomybę tarp skersmens kvadrato ir energijos tankio logaritmo bei ją pratęsus iki ribos, kai $D^2 = 0$, iš gautos tankio vertės galima nustatyti abliacijos slenkstį.

Kadangi tyrime naudoti skirtingi stiklai, buvo svarbu įvertinti jų lazerinės abliacijos ypatumus. Taikant aprašytą metodiką, nustatytos stiklų abliacijos charakteristikos bei PET polimero abliacijos slenkščio vertės (žr. 2 lentelę ir 32 pav.). Slenkščiui nustatyti naudota $14,4 \mu\text{m}$ skersmens sufokusuoto pluošto dėmė. Nors naudojant mažesnio skersmens dėmę abliacijos slenkstis būtų

didesnis, matavimams pasirinkta didesnė dėmė, siekiant užtikrinti didesnę tikslumą. Daroma prielaida, kad nustatytos tendencijos išliks analogiškos ir naudojant mažesnio skersmens pluoštą, todėl šie rezultatai leidžia pagrįstai lyginti medžiagas tarpusavyje vėlesniuose eksperimentuose.



32 pav. Silikatinio bei D263 stiklų ir PET polimero abliacijos slenksčio nustatymas Liu metodu (logaritminė skalė)

Nustatytos stiklų abliacijos slenksčių vertės ($2,7 \text{ J/cm}^2$ ir $2,6 \text{ J/cm}^2$) gerai atitinka literatūroje pateikiamus duomenis: kalcio–natrio stiklui $2,0\text{--}3,0 \text{ J/cm}^2$ [161, 162], o borosilikatiniam stiklui – $2,6 \text{ J/cm}^2$ [163]. Tuo tarpu PET plėvelei nustatyta vertė ($0,5 \text{ J/cm}^2$) yra maždaug du kartus mažesnė nei teoriškai grynos medžiagos [164, 165]. Šį nuokrypį galima paaiškinti komercinės paskirties mėginyje esančiomis priemaišomis bei jų sukeliamu stipresniu tiesinės sugerties poveikiu.

2.3. Lazerinis apdirbimas

Lazeriniam medžiagos modifikavimui buvo naudojamas femtosekundinis kieto kūno (Yb:KGW) PHAROS lazeris iš „Light Conversion“. Siekiant iširti impulso trukmės įtaką modifikavimui, ji buvo keičiama nuo 340 fs iki 4 ps. Buvo naudojama 515 nm bangos ilgio spinduliuotė (antroji harmonika). Šis bangos ilgis pasirinktas siekiant pasiekti mažesnę difrakcinę ribą, kuri leidžia spinduliuotę sufokusuoti į mažesnio skersmens dėmę ir taip užtikrinti didesnę apdirbimo raišką. Be to, taikant SSAIL technologiją, naudojant antrąją harmoniką pasiekiami kokybiškesni modifikavimo rezultatai nei su pirmąja harmonika (1030 nm) [19]. Impulsų pasikartojimo dažnis keičiamas nuo 10 iki 100 kHz. Naudojant didesnę impulsų pasikartojimo dažnį, rašymo greitis

taip pat buvo perskaičiuojamas, siekiant išlaikyti tokį pat impulsų tankumą kaip ir su žemesniu dažniu. Dariniai buvo formuojami lazerio pluošto padėčiai išliekant fiksuotai, o bandinio padėtis buvo valdoma naudojant „Aerotech“ XY stalus. Spinduliuotės fokusavimui buvo naudojamos dvi optinės sistemos (žr. 33 pav.):

- (a) pluoštas fokusuotas mikroskopiniu objektyvu (100× „Mitutoyo“ Plan Apo NIR, NA 0,5);
- (b) buvo naudojamas Beselio pluoštas, suformuotas aksikonu, kurio viršūnės kampas yra lygus 130°.

Objektyvas su vidutine skaitine apertūra (NA 0,5) pasirinktas siekiant užtikrinti optimalų kompromisą tarp fokusuotos dėmės dydžio ir Reilėjaus ilgio (λ_R). Nors didesnės apertūros objektyvai (pvz., NA 0,9) leidžia pasiekti mažesnę teorinę difrakcinę ribą, jų generuojamas itin mažas fokusavimo gylis (proporcinga $1/NA^2$) daro procesą kritiškai jautrų menkiausiems bandinio paviršiaus nelygumams ar stalų poslinkiams Z ašyje. Tuo tarpu pasirinkta konfigūracija užtikrino didesnę proceso stabilumą bei pakankamą darbinį atstumą.

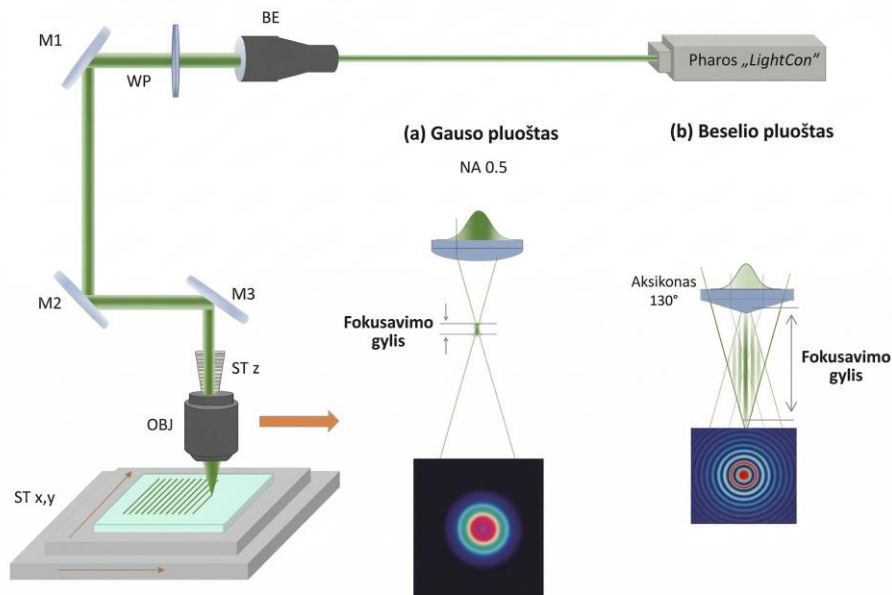
Mikroskopiniu objektyvu fokusuotos dėmės dydis sąsmaukoje buvo 3,5 μm (išmatuotas), o Beselio pluošto centrinės smailės skersmuo – 1,8 μm (teorinis). Lazerinio modifikavimo metu buvo formuojamos 5 mm ilgio linijos, keičiant įvairius parametrus (pvz., rašymo greitį, impulso energiją bei spinduliuotės poliarizaciją, naudojant $\lambda/2$ bei $\lambda/4$ plokšteles). Polimerui buvo naudotos mažesnės impulso energijos dėl mažesnio pažeidimo slenksčio bei žemesnės lydymosi temperatūros. Naudojant Beselio pluoštą, buvo naudotos didesnės impulso energijos dėl didesnių nuostolių (dalis energijos tenka ir Beselio žiedams, kurie nedalyvauja paviršiaus modifikavimo procese), dėl tos pačios priežasties impulsų pasikartojimo dažnis buvo apribotas iki 60 kHz stiklo atveju (esant 100 kHz, nepakanka impulso energijos stiklo apdirbimui). Naudoti lazeriniai parametrai yra nurodyti žemiau pateiktose lentelėse.

3 lentelė. Lazeriniai medžiagos modifikavimo parametrai, naudojant Gauso pluoštą

Medžiaga	Silikatinis stiklas	PET
Impulso trukmė, ps	0,34–4	
Rašymo greitis, mm/s	0,05–300	
Energijos tankis, J/cm ²	iki 72,8	iki 23,9
Impulsų pasikartojimo dažnis, kHz	10–100	
Spinduliuotės poliarizacija	tiesinė (<i>s</i> bei <i>p</i>) ir apskritiminė	

4 lentelė. Lazeriniai medžiagos modifikavimo parametrai, naudojant Beselio pluoštą

Medžiaga	D263 stiklas	PET
Impulso trukmė, ps	0,34	
Rašymo greitis, mm/s	0,05–6	0,25–40
Beselio smailės energijos tankis, J/cm ²	iki 3,3	iki 1,6
Impulsų pasikartojimo dažnis, kHz	10–60	10–100



33 pav. Lazerinės sistemos schema. BE – pluošto plėstuvai; M1–3 – dielektriniai veidrodžiai; WP – banginė plokštelė ($\lambda/2$ arba $\lambda/4$); OBJ – mikroskopinis objektyvas (arba aksikonas); ST_{x/y/z} – trijų ašių motorizuoti staliukai darinių formavimui x, y bei z kryptimis

2.4. Suformuotų takelių metalizavimas

Elektrodų gamybai buvo naudojama selektyvaus paviršiaus aktyvavimo indukuoto lazerine spinduliuote technologija (SSAIL). Ši technologija buvo plačiau aprašyta 1.2.7. skirsnyje.

Lazerinio modifikavimo parametrai buvo aprašyti 2.3. poskyryje. Po lazerinio modifikavimo bandiniai turi būti kruopščiai nuvalomi, taip pašalinant abliacijos metu atgal nusėdusias daleles. Tam bandiniai buvo plaunami izopropanolyje ultragarsinėje vonelėje kambario temperatūroje 5 minutes.

Cheminiam aktyvavimui bandiniai buvo panardinami į sidabro nitrato tirpalą („Sigma-Aldrich“), kurio koncentracija siekia 50 μM , 20 °C

temperatūroje 1 minutę. Po aktyvavimo bandiniai buvo plaunami distiliuotame vandenyje kambario temperatūroje 10 sekundžių, siekiant pašalinti silpnai prilipusias sidabro daleles aplink suformuotą takelį.

Besrovis metalo nusodinimas vario dengimo vonioje atliekamas išlaikant pastovią temperatūrą. Metalizavimo vonios sudėtis pateikta 5 lentelėje (visi komponentai iš „Sigma-Aldrich“). Vonios temperatūra buvo palaikoma 30 °C ir metalizavimo laikas buvo keičiamas nuo 10 iki 45 minučių.

5 lentelė. Variavimo vonios sudėtis

Koncentracija, M	Cheminis junginys
0,35	Kalio natrio tartratas
0,12	Vario sulfatas
1,2	Natrio hidroksidas
0,3	Natrio karbonatas
0,3	Formaldehidas

2.5. Elektrodo analizė naudojant SEM ir optinį mikroskopą

Skenuojantis elektronų mikroskopas („Helios NanoLab 650“) bei optinis mikroskopas („Nikon Eclipse LV100ND“) buvo naudojami bandinių paviršiumi tirti. Optinio mikroskopo objektyvų didinimas buvo keičiamas nuo 5 iki 100 kartų, naudojant tiek šviesaus, tiek tamsaus lauko apšvietimą. Prieš bandinių SEM analizę jie buvo padengti 50 nm storio aukso sluoksniu magnetroninio dulkinimo būdu, naudojant „Q150T ES“, siekiant išvengti bandinio paviršiuje besikaupiančio krūvio.

Metalizuotų takelių pločio tendencijos buvo įvertinamos naudojant 50×/0,80 NA objektyvą, užtikrinantį 344 nm teorinę optinę raišką ir 50 nm skaitinę raišką. Nors naudojant 100×/0,90 NA objektyvą teorinė raiška pagerėja nežymiai (iki ~305 nm), 50× objektyvas buvo pasirinktas kaip pagrindinis matavimo įrankis dėl didesnio fokusavimo gylio bei geresnio vaizdo kontrasto. Tai leido išvengti fokusavimo nestabilumo paklaidų ir užtikrinti vienodą vaizdo ryškumą tolygumą visame 100 μm takelio segmente, o tai yra būtina sąlyga siekiant užtikrinti statistinį vidurkinimo patikimumą. Užfiksuotos nuotraukos buvo apdorojamos „MATLAB“ („MathWorks“) programine įranga, išmatuojant takelio plotį trijose takelio srityse: vidurinėje dalyje, takelio pradžioje bei pabaigoje (po 2048 pikselių eilutes kiekvienoje srityje – apie 100 μm takelio ilgis). Nors teorinė sistemos raiška riboja matavimus ties 344 nm riba, bendras beveik 20 000 eilučių vidurkinimas (po 3 sritis per 3 bandinius) užtikrino didelį statistinį patikimumą nustatant santykinius pločio pokyčius. Tai leido tiksliai identifikuoti takelių matmenų kitimo tendencijas keičiant lazerinio apdirbimo parametrus.

Siauriausių takelių (iki 2 μm) matavimai buvo papildomai patvirtinti SEM analize. Nustatyta, kad optiniu būdu gauti rezultatai gerai sutampa su SEM matavimais – didžiausias užfiksuotas skirtumas neviršijo 100 nm, o tai įrodo pasirinktos optinės analizės metodikos tinkamumą.

Įvertinti trys skirtingi bandiniai, pagaminti ir metalizuoti skirtingu metu, siekiant įvertinti rezultatų atsikartojamumą. Išmatuotos vertės buvo suvidurkintos ir apskaičiuotas standartinis nuokrypis.

2.6. XPS analizė

Rentgeno spindulių fotoelektronų spektroskopijos (XPS) analizė buvo atlikta „Thermo Scientific ESCALAB 250Xi“ spektrometru, naudojant monochromatinę Al K_{α} spinduliuotę ($h\nu = 1486,6 \text{ eV}$).

Analizei buvo paruošta po 3 vienodus bandinius. Lazerine spinduliuote modifikuoto paviršiaus tyrimui buvo suformuotas 20 \times 20 mm dydžio plotas. Šiam plotui suformuoti buvo naudojamas Gauso pluoštas, sufokusuotas į 14,4 μm skersmens dėmę. Ploto formavimui naudoti lazeriniai parametrai: 340 fs impulso trukmė; 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnis; 39 J/cm² impulso energijos tankis; 400 mm/s rašymo greitis; formuojant plotą linijos buvo perklojamos jas perstumiant 7 μm . Tokio ploto formavimas užtruko 2,5 min. Jį formuojant su mažesne sufokusuoto pluošto dėme, rašymas truktų daugiau nei 10 valandų.

Galutiniai rezultatai (pateikti 3.4. poskyryje) gauti tiriant tris identiškomis sąlygomis paruoštus bandinius. Kiekvienas jų matuotas trijose skirtingose vietose, naudojant 500 μm skersmens analizės sritį.

2.7. Suformuotų mikrotakelių adhezijos įvertinimas

Siekiant įvertinti suformuotų vario mikrotakelių sukibimą su dielektriko padėklu, buvo pasirinktas adhezijos vertinimo metodas, atsižvelgiant į specifinę tiriamųjų objektų geometriją. Literatūroje dažniausiai taikomi du standartizuoti metodai: (a) lipnios juostos testas (angl. *tape test*), remiantis ISO 2409 [166] arba ASTM D3359 [167] standartais, ir (b) tempimo testas (angl. *pull-off test*), matuojant jėgą, reikalingą atplėšti prie aikštelės prilituotą laidininką (ISO 4624 [168]).

Tiesioginis standartizuotų metodų taikymas šiame darbe buvo apribotas dėl itin mažų darinių matmenų. Suformuoti vario takeliai pasižymėjo dideliu kraštinių santykiu: jų plotis siekė keletą mikrometrų, o ilgis – 5 mm. Tempimo testas buvo atmestas kaip techniškai neįgyvendinamas, nes tokio pločio linijos plotas yra per mažas patikimam laido prilitavimui ir mechaniniam tempimui

realizuoti. Standartinis ISO 2409 testas reikalauja paviršiaus subraižymo tinkleliu (angl. *cross-cut*), tačiau dėl mikrotakelių geometrinės specifikos (itin mažo pločio lyginant su ilgiu) tinklelio formavimas ant paviršiaus neturi fizinės prasmės ir techniškai negali būti atliktas nepažeidžiant viso darinio struktūros, taip pat raižymas yra gana gilus, tačiau tokių struktūrų gylis yra mažesnis nei 3 μm .

Įvertinus minėtus apribojimus, šiame darbe adhezija buvo vertinama taikant modifikuotą lipnios juostos testą. Pagrindiniai procedūros aspektai:

1. Vietoj standartizuotų juostų naudota pramoninė lipni juosta („3M Scotch 600“), kurios sukibimo stipris (11 N/25 mm) viršijo ISO standartuose numatytas minimalias vertes (6–10 N/25 mm), taip sudarant griežtesnes sąlygas bandiniui.
2. Juosta buvo tvirtai prispaudžiama prie suformuotų vario mikrotakelių paviršiaus, užtikrinant pilną kontaktą, ir staigiu judesiu nuplėšiama statmena kryptimi.
3. Siekiant padidinti matavimo patikimumą ir įvertinti ilgalaikį mechaninį stabilumą, kiekvienam bandiniui testas buvo kartojamas 3 kartus.

Mokslinėje analizėje ir charakteristikų priklausomybėse analizuojami tik tie struktūrų formavimo režimai, kurie užtikrino pakankamą mechaninį stabilumą, t. y. sėkmingai išlaikė visus tris modifikuoto adhezijos testo ciklus. Bandiniai, kuriuose po bandymo buvo stebimas dalinis ar visiškas vario sluoksnio atšokimas nuo padėklo, buvo klasifikuojami kaip neatitinkantys technologinio stabilumo kriterijų, todėl jų duomenys į tolimesnę tyrimų eigą nebuvo įtraukiami.

Papildomu ir itin griežtu adhezijos indikatoriumi šiame darbe laikomas bandinių mechaninis poliravimas, taikytas siekiant optimizuoti paviršiaus morfologiją. Kadangi suformuoti mikrotakeliai nėra gilūs (jų išsiskverbimas į padėklą nesiekia 2 μm , poliravimo proceso metu struktūras veikia intensyvios šlyties jėgos, hidrodinaminės apkrovos bei abrazyvinė erozija. Vario mikrotakelių vientisumo išlaikymas po tokio masto mechaninio poveikio laikomas aukščiausio lygmens adhezijos patvirtinimu, savo griežtumu pranokstančiu standartizuotus lipnios juostos testus.

2.8. Poliravimas

Po metalizavimo proceso buvo atliekamas bandinių paviršiaus mechaninis poliravimas, siekiant sulygtinti suformuotų vario takelių aukštį su stiklo padėklo paviršiumi bei užtikrinti didesnę jų geometrinę tikslumą. Kadangi vario nusodinimas pasižymi netolygiu saleliniu augimu, dėl kurio takelių kraštai tampa nelygūs, poliravimu buvo siekiama pašalinti šiuos netolygumus

ir minimizuoti standartinį takelio pločio nuokrypį per visą jo ilgį. Poliravimui naudota didelio skiedimo laipsnio vandeninė cirkonio oksido (ZrO_2) suspensija (dalelių dydis – 400 nm). Suspensija paruošta skiedžiant abrazyvinę pastą distiliuotu vandeniu (santykiu 1:10), kol buvo gauta mažos klampos darbinė terpė. Procesas atliktas rankiniu būdu ant polimerinio pado, taikant lengvą spaudimą ir sukamuosius judesius tolygiam abrazyvo paskirstymui. Kiekvienas bandinys buvo poliruojamas iki 2 min, o po apdirbimo abrazyvo likučiai pašalinti gausiai plaunant paviršių tekančiu distiliuotu vandeniu.

2.9. Elektrodo elektrinių savybių analizė

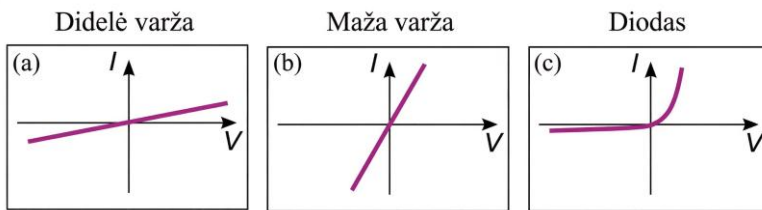
Norint išmatuoti $< 5 \mu m$ pločio takelių varžą, buvo formuojamos 16 mm ilgio linijos ir ties takelių galais papildomai SSAIL technologija buvo formuojamos 2×2 mm dydžio aikštelės, kurios yra naudojamos kaip takelio kontaktai. Pradiniam varžos matavimui buvo naudojamas „MASTECH MS8240B“ multimetras.

2.9.1. Voltamperinė charakteristika

Voltamperinė charakteristika, žinoma kaip srovės stiprio nuo įtampos ($I-U$) priklausomybė – tai vienas iš būdų įvertinti elektrinių bei elektrocheminių sistemų veikimą. Iš šios priklausomybės galima sužinoti svarbius elektrinės sistemos parametrus: varžą bei laidumą, slenkstinę įtampos vertę, srovės tankio ir difuzijos koeficiento vertes [169].

Eksperimento metu yra keičiama tiriamos elektrinės sistemos įtampa (diskrečiais žingsniais) ir matuojamas srovės stipris. Tam įprastai yra naudojami potenciostatai ar srovės/įtampos šaltiniai – matuokliai (SMU), kurie labai tiksliai gali kontroliuoti įtampą ir matuoti mažas srovės stiprio vertes.

Išmatuotos $I-U$ kreivės aiškinimas priklauso nuo testuojamos sistemos [170–172]. Idealiai laidininkui (žr. 34 pav. a, b) galioja Ohmo dėsnis ($U = IR$, kur U – įtampa, I – srovės stipris, R – laidininko varža) ir ši priklausomybė bus tiesinė ir simetriška. Matuojant puslaidininkų sandūras ar diodus, srovės-įtampos ($I-U$) charakteristika tampa netiesinė (žr. 34 pav. c).



34 pav. Didelės (a) ir mažos varžos (b) ir diodo (c) voltamperinė charakteristika [173]

Voltamperinės charakteristikos matavimams buvo naudojamas dviejų kanalų SMU „Keithley 2602A“. Suformuoto vario mikrotakelio voltamperinė charakteristika buvo matuojama prilituojant matuoklio kontaktus prie suformuotų 2×2 mm dydžio vario aikštelių. Matuojant voltamperinę charakteristiką, įtampa buvo keičiama nuo 0 iki 20 V. Pasiekus šią ribą, įtampa tuo pačiu žingsniu buvo mažinama atgal iki 0 V. Žingsnis – 0,1 V ($5 \mu\text{V}$ tikslumu). Ties kiekvienu įtampos tašku buvo matuojama srovė (100 nA tikslumu) ir apskaičiuojama takelio varža. Jei vario takelis atlaikė matavimą, t. y. neišsilydė, matavimas vėl kartojamas keletą kartų (iki 50 ciklų). Taip pat buvo atlikti matavimai, padidinant maksimalią įtampos vertę iki 25 V ar 30 V. Laikas tarp įtampos keitimų – 0,2 s.

2.10. Vario takelio temperatūros skaičiavimas

Atliekant voltamperinės charakteristikos matavimus, pastebėta, kad tam tikromis sąlygomis vario takelis išsilydė. Norint teoriškai įvertinti takelio temperatūrinį atsaką į juo tekančią srovę, atliktas skaitinis modeliavimas trimis etapais. Modeliai evoliucionavo nuo idealaus vienalyčio laidininko iki sudėtingos heterogeninės sistemos su lokalizuotais defektais.

2.10.1. Vienalytis šiluminio balanso modelis

Pirmajame etape takelis buvo vertinamas kaip vienas mazgas, turintis vienodą temperatūrą visame tūryje. Modelio tikslas – nustatyti pusiausvyrinę temperatūrą (T), kurioje Džaulio šiluma susilygina su šiluminiais nuostoliais į aplinką.

Modeliuojant daroma prielaida, kad vario takelio elektrinė varža (R) tiesiškai priklauso nuo temperatūros:

$$R(T) = R_0[1 + \alpha_{\text{temp}}(T - T_0)], \quad (28)$$

čia $R_0 = 130 \Omega$ yra pradinė varža esant aplinkos temperatūrai ($T_0 = 24 \text{ }^\circ\text{C}$), o $\alpha_{\text{temp}} = 0,0039 \text{ K}^{-1}$ – vario temperatūrinis koeficientas. Energijos balansas sistemoje aprašomas lygtimi, kurioje suminis šilumos srautas lygus nuliui:

$$P - (Q_{\text{konv}} + Q_{\text{spind}} + Q_{\text{laid}}) = 0. \quad (29)$$

Džaulio šiluma (P) skaičiuojama kaip $U^2/R(T)$, kur U yra prijungta įtampa. Šilumos nuostoliai apima šiuos komponentus:

- Konvekciniai nuostoliai (Q_{konv}) vertinami pagal Niutono aušinimo dėsnį: $Q_{\text{konv}} = h_k A_{\text{pav}}(T - T_0)$, naudojant konvekcijos koeficientą $h_k = 10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$; A_{pav} yra takelio paviršiaus plotas.
- Spinduliavimo nuostoliai (Q_{spind}) skaičiuojami remiantis Stefano–Bolcmano dėsniumi: $Q_{\text{spind}} = \sigma \epsilon A_{\text{pav}}(T^4 - T_0^4)$, kur $\epsilon = 0,05$ yra vario spinduliavimo geba, o σ – Stefano–Bolcmano konstanta.
- Laidumo nuostoliai (Q_{laid}) supaprastintai vertinami per šiluminio laidumo parametą G , kuris apibūdina šilumos perdavimą litavimo kontaktams bei aplink esančiam stiklui: $Q_{\text{laid}} = G(T - T_0)$.

Kadangi temperatūra T į lygčių sistemą įeina netiesiškai, pusiausvyrinė temperatūra nustatoma naudojant skaitinį pusiaukirtos (bisekcijos) metodą. Algoritmas ieško šaknies intervale nuo T_0 iki vario lydymosi temperatūros ($T_{\text{lyd}} = 1085 \text{ }^\circ\text{C}$). Kiekviename žingsnyje perskaičiuojama temperatūrinė varža ir atitinkama galia. Skaičiavimai vykdomi iteratyviai (iki 300 iteracijų), kol pasiekiamas mažesnė nei 10^{-8} paklaida tarp įtekančios ir ištekančios energijos srautų.

Modeliavimas atliktas varijuojant įtampą nuo 0 iki 30 V bei testuojant skirtingas šiluminio laidumo (G) vertes, siekiant nustatyti sistemos stabilumą ir temperatūrinį atsaką įvairiomis aušinimo sąlygomis.

2.10.2. Dviejų mazgų heterogeninis modelis (Lokaluotas defektas)

Kadangi pirmuoju modeliu vario takelio temperatūra nepasiekė lydymosi (palyginus su eksperimentiniais duomenimis), takelis nebevertinamas kaip vienalytis. Įvedamas karštasis taškas (angl. *hotspot*) – lokali zona su sumažintu skerspjūvio plotu ($A_k = A\zeta$), darant prielaidą, jog tokia zona galėtų būti kalta dėl takelio išsilydimo. Realiuose takeliuose dėl nevienalytės medžiagos gali atsirasti susiaurėjimų. Daugiklis ζ buvo keičiamas nuo 1 iki 0,1. Šis modelis leidžia pamatyti, kaip skiriasi defekto temperatūra (T_k) nuo likusio takelio temperatūros (T_f). Šio karštojo taško ilgis (L_k) – 3 μm , likęs takelio ilgis (L) – 16 mm. Šiame etape skaičiuojamas šiluminis laidumas tarp mazgų (G_{tarp}) bei lokali varža defekto vietoje. Kadangi Q_{konv} ir Q_{spind} bendroje lygtyje sudaro tik labai mažą dalį (iki 1,3 mW), jie tolesniuose

skaičiavimuose nebus naudojami. Šiluminis laidumas tarp karštojo taško ir likusios dalies vertinamas pagal lygtį:

$$G_{\text{tarp}} = \frac{k_{\text{Cu}} A_k}{L_k} G_F, \quad (30)$$

čia k_{Cu} – vario šiluminio laidumo koeficientas; G_F – bedimensis šiluminio ryšio faktorius, leidžiantis modeliuoti šiluminę izoliaciją tarp mazgų (šiam žingsnyje jis buvo lygus 1). Karštojo taško elektrinė varža (R_k) išskiriama iš bendros takelio varžos (R) naudojant daugiklį m (šiam žingsnyje jis buvo lygus 1):

$$R_k = m \frac{L_k}{L} R. \quad (31)$$

Likusio takelio varža skaičiuojama kaip $R_f = R - R_k$.

Vietoje vienos lygties sprendžiama dviejų tiesinių lygčių sistema kiekvienai iteracijai:

1. Karštajam taškui: $G_{\text{tarp}}(T_k - T_f) = P_k$. Dėl itin mažo karštojo taško paviršiaus ploto, tiesioginiai šilumos nuostoliai į aplinką iš šios zonos yra ignoruojami ir teigiama, jog visa šiluma yra perduodama likusiam takeliui.
2. Fono zonai: $G_{\text{tarp}}(T_f - T_k) + G(T_f - T_0) = P_f$.

Čia G_{tarp} aprašo šilumos perdavimą tarp taškų per patį vario laidininką. Sistema sprendžiama naudojant Kramerio taisyklę, o stabilumui užtikrinti taikoma iteracinė relaksacija:

$$T_{\text{nauja}} = T_{\text{apskaičiuota}} \xi + (1 - \xi) T_{\text{sena}}, \quad (32)$$

kur $\xi = 0,4$ yra slopinimo koeficientas, neleidžiantis skaitiniams sprendiniams diverguoti.

2.10.3. Parametrinė jautrumo analizė

Galutiniame etape modelis buvo išplėstas atliekant sisteminį parametų variavimą. Tai leido nustatyti takelio temperatūrinio stabilumo priklausomybę nuo geometrinės degradacijos bei šiluminių savybių pokyčių. Skaičiavimai parodė, kad net ir 10 kartų sumažinus takelio skerspjūvio plotą, lydymosi temperatūra vis tiek nepasiekama. Analizės metu varijuoti šie parametrai:

- Varžos daugiklis (m) leido modeliuoti ne tik geometrinį susiaurėjimą, bet ir lokalius medžiagos priemaišų ar defektų sukulto varžos padidėjimo scenarijus.

- Šiluminio laidumo faktorius (G_F) naudotas tirti, kaip lokali temperatūra priklauso nuo šiluminio kontakto kokybės tarp defekto ir likusio takelio.

Skerspjuvio daugiklis ζ buvo laikomas pastoviu ir lygiu 0,8, daugiklis m buvo keičiamas nuo 1 iki 5, o G_F keistas nuo 0,01 iki 0,1. Tokia analizė leido identifikuoti kritines sisteminės būsenas, kai nedideli geometriniai pokyčiai kartu su suprastėjusiomis šilumos nuvedimo sąlygomis sukelia staigų temperatūrinį šuolį.

2.11. Temperatūros matavimai

Suformuoto vario takelio temperatūros kitimas, tekant elektros srovei, matuotas naudojant gamintojo „Micro-Epsilon“ termovizorių „TIM QVGA O18“. Termovizoriaus detektorių sudaro 382×288 pikselių, o matuojamos temperatūros diapazonas apima nuo -20 iki $+1500$ °C. Prietaisas gali dirbti iki 80 Hz dažniu, tačiau pasirinktas matavimo dažnis – 27 Hz, nes atliekant matavimus plačiame temperatūrų intervale (viršijant 150 °C), įrenginio kadru dažnis yra ribojamas. Temperatūros matavimo tikslumas siekia ± 2 °C arba $\pm 2\%$, priklausomai nuo to, kuri vertė yra didesnė. Matavimų duomenys apdoroti „TIMConnect“ programine įranga.

Ekspimento metu matuota takelio bei kontaktinių aikštelių, prie kurių jungiami SMU kontaktai, temperatūra. Vertinant voltamperines charakteristikas bei palaikant pastovią įtampą ir srovės stiprį, siekta nustatyti nusistovėjusią vario takelio temperatūrą bei įvertinti jos kitimą dalinio lydymosi ir elektrinio kontakto nutrūkimo metu.

2.12. Terminio ciklo matavimas

Terminis ciklavimas yra plačiai naudojamas elektronikos patikimumui testuoti įvairiomis aplinkos sąlygomis. Elektronikos prietaisai yra patalpinami aplinkoje, kurioje cikliškai keičiama temperatūra nuo žemos iki aukštos, siekiant imituoti ilgalaikes prietaiso eksploataavimo sąlygas, įvertinti mechaninius ir terminius įtempius bei paspartinti galimus gedimų mechanizmus. Šis metodas yra standartizuotas įvairiose pramonės šakose, kuriose yra apibrėžti temperatūros diapazonai, išlaikymo trukmė ir temperatūros kitimo greitis, priklausomai nuo priskirtos elektronikos komponentų klasės.

Pagrindinis šio matavimo tikslas – įvertinti medžiagos bei įvairių elektronikos jungčių (litavimo, elektronikos sujungimo per suformuotas skylės, metalizavimo sluoksnių) patvarumą. Skirtingų medžiagų šiluminio

plėtimosi koeficiento nesuderinimas sukelia mechaninius įtempius, dėl kurių gali atsirasti įtrūkimų, įvykti delaminacija ar galiausiai susidaryti trumpas jungimas tarp takelių. Tai ypač svarbu pažangiose pakavimo technologijose, kur prietaisų patikimumas priklauso nuo jungčių vientisumo, o ne nuo paties puslaidininkio savybių [174, 175].

Terminio ciklavimo metu pagrindinis pažaidos veiksnys yra šiluminė įtempių sukelta degradacija, kylanti dėl skirtingų medžiagų šiluminio plėtimosi koeficientų neatitikimo. Pavyzdžiui, silicio (apie 2,6 ppm/°C) ir FR4 spausdintinės plokštės (apie 16 ppm/°C) šiluminio išsiplėtimo mastai yra skirtingi, todėl kiekvieno kaitimo ir aušinimo ciklo metu litavimo jungtyse susidaro šlyties įtempiai. Dėl ciklinės apkrovos jungtyse kaupiasi plastinė deformacija, kuri ilgainiui lemia įtrūkimų formavimąsi ir litavimo sujungimo mechaninių savybių blogėjimą [176].

Terminio ciklavimo parametrai įprastai priklauso nuo elektronikos pritaikymo srities. Komercinei elektronikai ciklo metu temperatūra įprastai yra keičiama nuo -40 °C iki +125 °C, automobilių ar aviacijos pramonės komponentai įprastai testuojami keičiant temperatūrą nuo -55 °C iki +150 °C ar net dar didesniame intervale. Ciklų skaičius priklauso nuo reikalingos elektronikos kvalifikacijos reikalavimų, įprastai yra atliekama nuo 500 iki 2000 ciklų. Temperatūra dažniausiai keičiama 10–20 °C/min greičiu, tačiau galima ir didesnė sparta norint imituoti sudėtingesnes aplinkos sąlygas [177].

Terminis ciklavimas yra pagrindinė dalis kvalifikacinio testavimo ir pagreitinto eksploatavimo ciklo testavimo. Nors visapusiškam komponentų nuovargio ir ilgaažiškumo modeliavimui taikomi ilgalaikiai bandymai (šimtai ar tūkstančiai ciklų), pirminiam struktūriniam vientisumui įvertinti bei kritiniams gamybiniais defektams identifikuoti naudojami trumpesni, atrankiniai testai. Kelių ciklų pakanka sukelti pakankamus mechaninius įtempius, kad išryškėtų esminis medžiagų nesuderinamumas, pasireiškiantis ankstyvąja delaminacija ar staigiu varžos pokyčiu.

Industrijos standartas IPC-TM-650 [178] apibrėžia tris kategorijas pagal varžos pokytį: (a) puikus stabilumas (< 3–5 %); (b) standartinė degradacijos riba (10 %); (c) didelis defektas (> 20 %), dažniausiai rodantis, jog susiformavo mikroįtrūkis. Panašiai yra apibrėžtas ir karinis standartas (MIL-STD-883 [174]).

Terminio ciklo matavimai buvo atlikti „Kambič TK-105 CKLT“ temperatūros kameroje. Ši kamera gali reguliuoti temperatūrą viduje nuo -40 iki +180 °C. Kaitimo greitis siekia 3 °C/min, aušinimo – 1,7 °C/min. Siekiant išvengti drėgmės kondensacijos ant tiriamų paviršių, kameroje matavimo metu buvo palaikomas 10 mbar slėgis.

Atsižvelgiant į matavimams naudotos temperatūros kameros prieinamumą ir techninę specifiką, terminio ciklo bandymams buvo pasirinktas nuo -20 iki $+70$ °C temperatūros diapazonas ir atlikti 9 pilni ciklai. Nors standartiniams ilgaamžiškumo bandymams reikalaujama didesnio ciklų skaičiaus, šiame tyrime pasirinktas kiekis yra pakankamas nustatyti reprezentatyvius pirminio struktūrinio vientisumo pokyčius bei ankstyvą delaminaciją. Tokia apimtis leidžia identifikuoti kritinius medžiagų nesuderinamumus dar iki prasidedant ilgalaikiam nuovargio procesui. 1 ciklo matavimas truko apie 2 valandas.

3. REZULTATAI

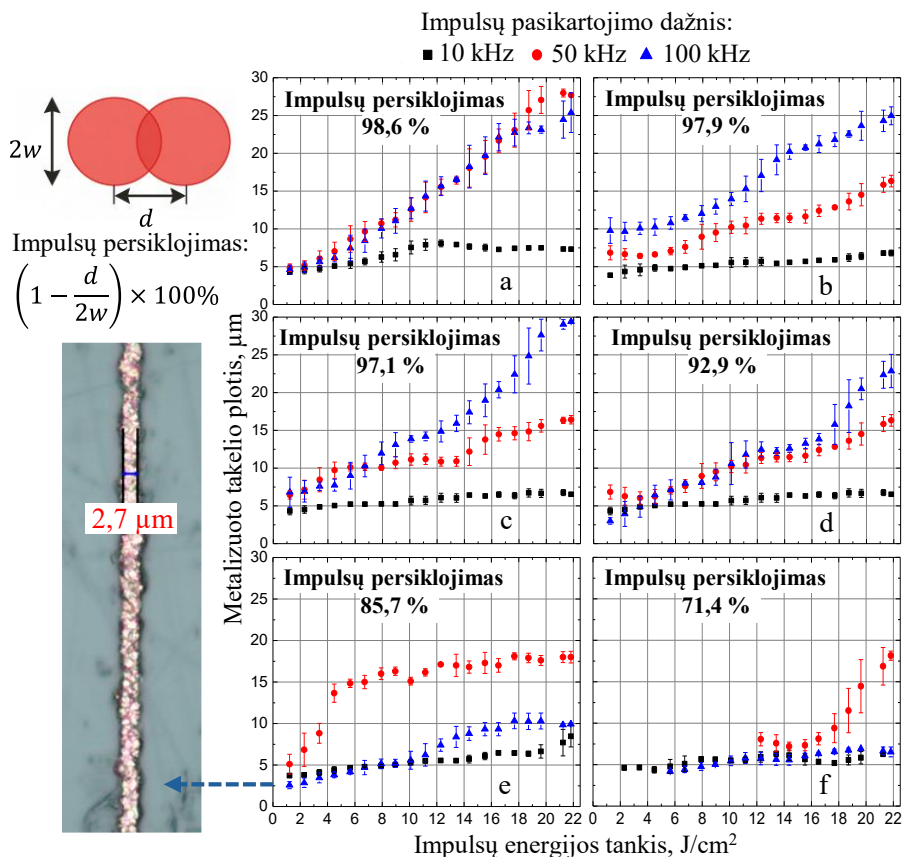
3.1. Modifikavimas Gauso pluoštu

Ant kalcio–natrio silikatinio 1 mm storio stiklo bei 125 μm PET plėvelės, naudojant įvairius lazerinius parametrus (žr. 3 lentelę), buvo formuojamos 5 mm ilgio linijos, kurios vėliau buvo metalizuojamos SSAIL technologija. Šio poskyrio rezultatai buvo išspausdinti [A1] straipsnyje.

3.1.1. Tyrimai ant PET polimero padėklo

3.1.1.1. Impulsų energija bei jų persiklojimas

Didinant lazerinio impulso energiją, modifikuojamas didesnis polimero plotas ir gaunama didesnė poveikio zona, todėl suformuota linija ant polimero paviršiaus metalizuojasi plačiau. Esant didesniam impulso energijos tankiui, fokusuoto pluošto srities, kurioje viršijamas energijos slenkstis, skersmuo yra šiek tiek didesnis nei tas, kuris gaunamas naudojant mažesnę impulso energiją. Ankstesni tyrimai parodė, kad SSAIL procesui būdingas tam tikras spinduliuotės dozės slenkstis, kurį viršijus tampa įmanomas paviršiaus metalizavimas [12, 13]. Didėjant lazerio impulso energijos tankiui, didėja ir spinduliuotės dozė, o tai lemia didesnę modifikuotą plotą, kuriame viršijama ši slenkstinė vertė. 35 pav. pavaizduota, kad metalizuoto takelio plotis didėja tendencingai didinamam energijos tankiui. Ši tendencija išlieka būdinga visiems naudotiems impulsų pasikartojimo dažniams (10, 50 ir 100 kHz), tačiau augimo sparta skiriasi. Esant didesniam impulsų pasikartojimo dažniui, stebimas staigesnis metalizuotos linijos plėtėjimas (žr. 35 pav. a). Didėjantis impulsų pasikartojimo dažnis reiškia trumpesnį laiko tarpą tarp gretimų lazerinių impulsų (ties 10 kHz laikas tarp gretimų impulsų yra lygus 100 μs , kai ties 100 kHz šis laikas sumažėja iki 10 μs). Trumpesnis laikas tarp impulsų gali sukelti terminę akumuliaciją [179], kuri gali turėti įtakos lazerinės modifikacijos slenksčiui.



35 pav. Metalizuoto takelio pločio ant PET polimero priklausomybė nuo impulsų energijos tankio, esant skirtingiems impulsų persiklojimams: a) 98,6 %; b) 97,9 %; c) 97,1 %; d) 92,9 %; e) 85,7 %; f) 71,4 %. Kairėje pateikta impulsų persiklojimo schema ir optinio mikroskopo nuotrauka.

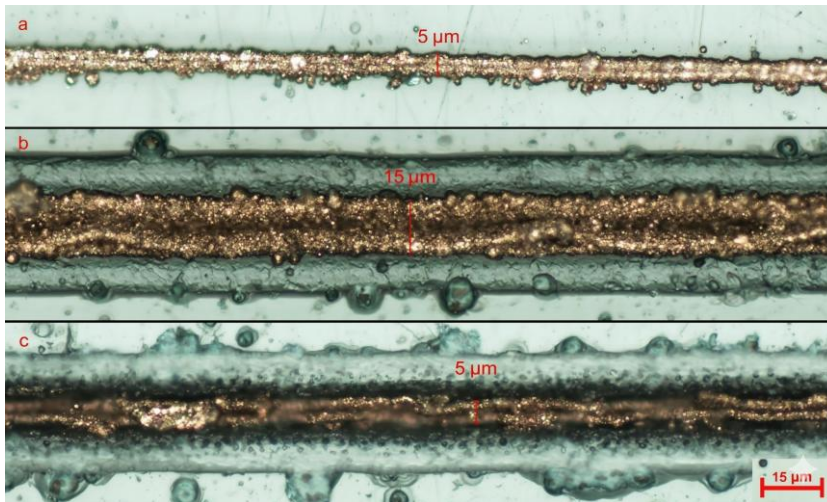
Didinant impulsų persiklojimą (žr. 35 pav. a), daugiau impulsų patenka į tą patį plotą, todėl modifikavimo zonai tenka didesnis energijos kiekis, lemiantis platesnės srities aktyvavimą. Didėjant impulsų persiklojimui, kartu didėja ir spinduliuotės dozė, todėl susiformuoja platesnė zona, viršijanti reikiamą slenkstinę ribą. Įtakos procesui taip pat turi inkubaciniai bei akumuliaciniai reiškiniai [180]. Naudojant didesnius impulsų pasikartojimo dažnius (50 ir 100 kHz, žr. 35 pav.), stebimos panašios tendencijos: didėjant rašymo greičiui (mažėjant impulsų persiklojimui) ir mažėjant impulso energijai, metalizuoti takeliai siaurėja. Impulso energijos tankis turi mažesnę įtaką, naudojant 10 kHz pasikartojimo dažnį nei didesnius dažnius; tai galima sieti su terminės akumuliacijos poveikiu aktyvacijos slenkščiu.

Naudojant tą patį impulso energijos tankį bei impulsų persiklojimą, bet didinant impulsų pasikartojimo dažnį, suformuojami platesni metalizuoti

takeliai. Tai aiškinama terminė akumuliacija: didėjant impulsų pasikartojimo dažniui, trumpėja laikas tarp gretimų impulsų, todėl medžiaga nespėja išsklaidyti gautos energijos. Kitas impulsas pasiekia medžiagą, kurios temperatūra vis dar yra pakilusi po ankstesnio impulso poveikio. Šis terminės akumuliacijos efektas dėl didesnių impulsų pasikartojimo dažnių yra ypač pastebimas, esant didesnėms impulso energijoms (žr. 35 pav. a–f). Mažinant impulsų persiklojimą, terminės akumuliacijos efekto įtaka žymiai sumažėja naudojant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnį ir šiek tiek mažėja naudojant 50 kHz dažnį. Kaip matyti iš 35 pav. d, esant 92,9 % impulsų persiklojimui, kreivė tampa plokštesnė, lyginant ją su didesniu persiklojimu (98,6 %, 97,9 %, 97,1 % s, žr. 35 pav. a, b, ir c).

Esant dar mažesniai impulsų persiklojimui (85,7 % bei 71,4 %) ir 100 kHz dažniui, takelio plotis didėja, didinant impulso energijos tankį panašiai kaip ir 10 kHz atveju (žr. 35 pav. e, f). Tačiau iš 36 pav. matyti, jog esant 100 kHz dažniui paveikta zona yra gerokai didesnė nei 10 kHz atveju, tačiau aplink takelį esanti perlydyta zona nesimetalizuoja. Panašus medžiagos atsakas stebimas ir 50 kHz dažniui: takelio plotis staigiai auga didinant impulso energijos tankį iki $5,2 \text{ J/cm}^2$, kol įsisotina; tolesnį takelio platėjimą stabdo išsilydžiusi zona aplink modifikuotą takelį (žr. 35 pav. b). Tai galima paaiškinti skirtingais šilumos sklaidos režimais: esant dideliui impulsų persiklojimui, susiformuoja stabilus, kvazinuolatinis šiluminis laukas, kuris užtikrina tolygią paviršiaus aktyvaciją ir morfologiją, palankią SSAIL procesui. Tuo tarpu didinant rašymo greitį (mažinant persiklojimą), impulsų sąveika tampa labiau diskretiška. Esant aukštam dažniui, kiekvienas vėlesnis impulsas sukelia staigų temperatūros šuolį jau paveiktoje, bet nespėjusioje stabilizuotis zonoje, todėl įvyksta perteklinis medžiagos perlydymas ar net terminė degradacija. Tokiu būdu susiformavęs lydalas praranda reikiamą cheminį aktyvumą, todėl metalizacija apribojama tik centrine takelio dalimi.

Esant 71,4 % impulsų persiklojimui ir 50 kHz dažniui, modifikuota zona, naudojant impulso energiją iki $12,5 \text{ J/cm}^2$ nesimetalizuoja.



36 pav. SSAIL technologija suformuotas vario takelis ant PET polimero, naudojant $5,2 \text{ J/cm}^2$ energijos tankį, ir 98,6 % impulsų persiklojimą bei: a – 10 kHz, b – 50 kHz, c – 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnį

Siauriausias metalizuotas takelis ($1,4 \mu\text{m}$, 37 pav.) buvo suformuotas, naudojant 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnį, 1 mm/s (97,1 % impulsų persiklojimas) rašymo greitį bei $0,2 \text{ J/cm}^2$ energijos tankį. Mažiausia spinduliuotės dozė su kuria metalizavosi takelis siekė $4,4 \text{ J/cm}^2$ ir tai gerai atitinka anksčiau nustatytą $\sim 4 \text{ J/cm}^2$ spinduliuotės dozės slenkstį SSAIL technologijai [19].



37 pav. Siauriausias SSAIL technologija suformuotas vario takelis ant PET polimero naudojant Gauso pluoštą

3.1.1.2. Lazero spinduliuotės poliarizacijos įtaka

Darbuose [181, 182] buvo parodyta, jog lazerinės spinduliuotės poliarizacija tiesiogiai veikia formuojamo kanalo geometriją. Teoriškai, tiesinė poliarizacija, orientuota statmenai rašymo kryptčiai (s), suformuoja platesnius kanalus, o lygiagreči poliarizacija (p) – siauresnius, bet gilesnius kanalus. Apskritiminė poliarizacija šiame kontekste užima tarpinę poziciją.

Šis reiškinys dažniausiai aiškinamas nevienoda spinduliuotės sugertimi sienelėse (Frenelio dėsniai), kuri išryškėja formuojantis giliems kanalams. Esant statmenai poliarizacijai, elektrinio lauko vektorius yra kritimo plokštumoje sienelių atžvilgiu (veikia kaip p -poliarizacija), todėl, remiantis Frenelio dėsniais, atspindys nuo sienelių yra minimalus, o energijos sugertis –

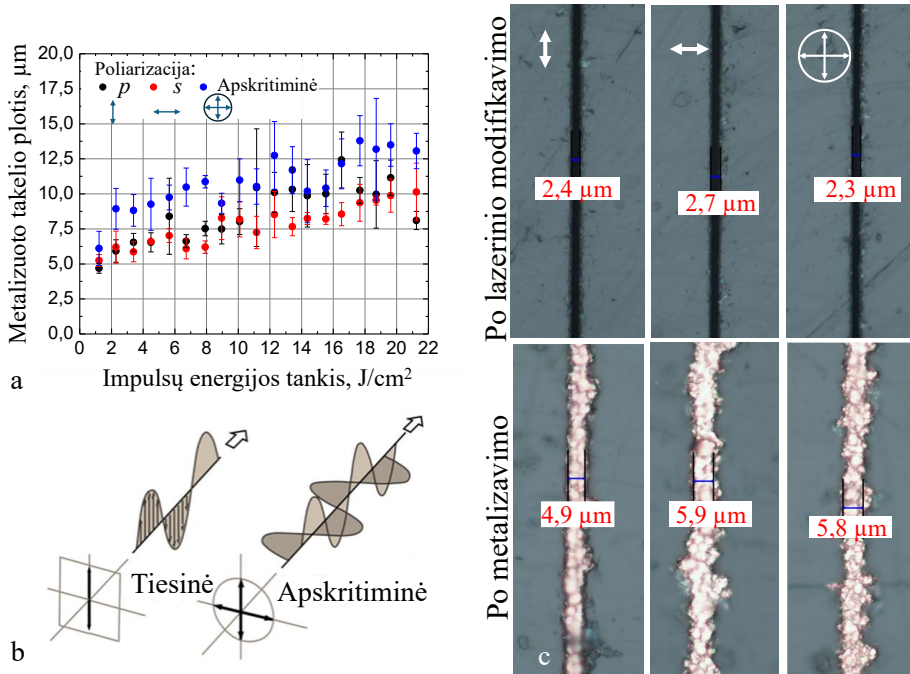
maksimali. Tai leidžia spinduliuotei efektyviau skverbtis į kanalo šonus didinant kanalo plotį. Priešingai, esant lygiagrečiai poliarizacijai, spinduliuotė į sienelės krenta kaip s -poliarizuota šviesa. Tokiu atveju atspindžio koeficientas išlieka aukštas net ir esant dideliems kritimo kampams, todėl energija nėra sugerama sienelėse, o atspindima link kanalo centrinės dalies (dugno). Tai lemia energijos koncentraciją kanalo ašyje, todėl kanalas tampa gilesnis, bet išlaiko siaurą profilį.

Papildomą įtaką daro ir lazeriu indukuotos periodinės paviršiaus struktūros (LIPSS), kurios formuojasi statmenai elektrinio lauko vektoriui. Esant lygiagrečiai (p) poliarizacijai, LIPSS formuojasi statmenai rašymo kryptiai, sukurdamos periodinį „laiptelių“ reljefą. Šios skersinės struktūros veikia kaip efektyvūs sklaidos centrai, kurie nukreipia spinduliuotę į medžiagos gylį ir riboja jos sklaidą į šonus. Tai leidžia pasiekti didesnę energijos sukonzentravimą kanalo ašyje, todėl formuojami kanalai yra siauresni ir gilesni. Priešingu atveju, naudojant statmeną (s) poliarizaciją, suformuojamos išilginės LIPSS, kurios orientuotos lygiagrečiai kanalo sienelėms. Šios struktūros veikia tarsi nanobangolaidžiai, kurie lokalizuoja dalį spinduliuotės energijos ir nukreipia ją palei kanalo kraštus, taip padidindami efektyvųjį abliacijos plotą sienelėse. Apskritiminės poliarizacijos atveju elektrinio lauko vektorius nuolat sukasi, todėl vieninga periodinė struktūra nesusiformuoja – vietoj jos stebimos fragmentuotos mikrostruktūros, o energijos sugertis ir atspindys pasiskirsto izotropiškai.

Tačiau vertinant eksperimentinius rezultatus iškart po lazerinio modifikavimo, stebimas tik nežymus pločio skirtumas tarp s ir p poliarizacijų (38 pav. c). Tai aiškinama naudojama santykinai maža skaitine apertūra ($NA = 0,5$) bei kanalo formavimu vienu praėjimu. Esant tokioms sąlygoms, spinduliuotės kritimo kampai yra nedideli, o impulsas sąveikauja su dar nesusiformuoto kanalo paviršiumi, todėl Frenelio atspindžių įtaka pirminiam kanalo pločiui yra minimali. Dėl šios priežasties, įvertinus matavimų standartinį nuokrypį, tiesinių poliarizacijų suformuotų takelių pločių vertės didžiaja dalimi persidengia (žr. 38 pav. a).

Visgi, nors pirminis abliacijos plotis skiriasi nežymiai, poliarizacija nulemia skirtingą vidinę mikrostruktūrą, kuri tampa lemiamą metalizacijos etape. Šis poveikis pasireiškia per lazeriu indukuotas periodines paviršiaus struktūras (LIPSS), kurios visada formuojasi statmenai elektrinio lauko vektoriui:

- Esant lygiagrečiai (p) poliarizacijai, LIPSS formuojasi statmenai rašymo kryptčiai. Šios skersinės struktūros veikia kaip energijos sklaidos barjerai, ribojantys modifikacijos zonos plitimą į šonus, todėl po metalizavimo šie takeliai išlieka siauriausi (4,9 μm).
- Naudojant statmeną (s) poliarizaciją, formuojasi išilginės LIPSS, kurios veikia tarsi nanobangolaidžiai. Nors jų įtaka pirminiam abliacijos pločiui dėl mažo NA yra menka, metalizacijos metu jos padeda metalo sluoksniui tolygiau ir plačiau nusėsti palei kanalo kraštus, todėl galutinis plotis išauga iki 5,9 μm .



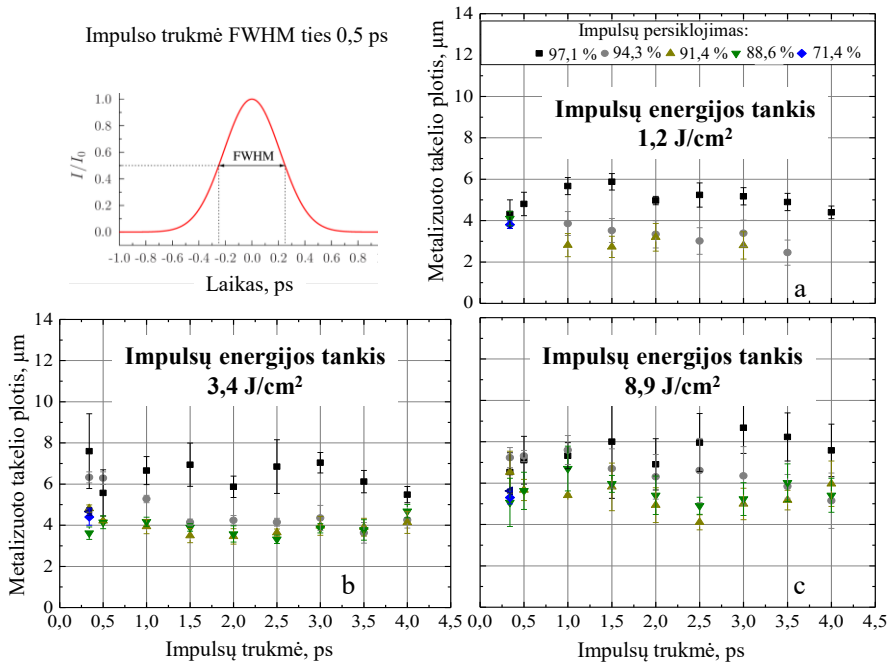
38 pav. Lazero spinduliuotės poliarizacijos įtaka formuojamų takelių pločiui: a) takelio pločio priklausomybė nuo impulsų energijos tankio (10 kHz, impulsų persiklojimas – 98,9 %); b) spinduliuotės poliarizacijos schema; c) optinės nuotraukos po lazerinio modifikavimo ir metalizavimo, naudojant skirtingas poliarizacijas, kai energijos tankis 1 J/cm^2 ;

Ypač išsiskiria apskritiminės poliarizacijos atvejais. Nors po abliacijos dėl izotropiško energijos pasiskirstymo takelis yra siauriausias (2,3 μm), po metalizavimo jo plotis pasiveja statmeną poliarizaciją (5,8 μm). Tai patvirtina,

jog apskritiminė poliarizacija suformuoja chaotišką, netvarkingą nanostruktūrų tinklą, kuris užtikrina didžiausią modifikacijos zonos išsiplėtimą metalizacijos etape, nepriklausomai nuo to, kad pirminiai atspindžio efektai abliacijos metu buvo nežymūs.

3.1.1.3. Modifikavimas keičiant impulso trukmę

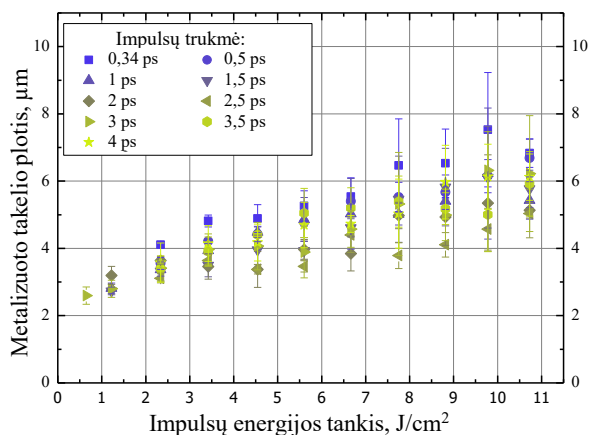
Keičiant impulso trukmę, kinta ir impulso smailinis intensyvumas, kurio dydis gali skirtis eile, lyginant 0,3 ps ir 3 ps trukmės impulsus. Norint įvertinti, kokią įtaką impulsų smailinis intensyvumas gali turėti SSAIL procesui, takelių formavimui buvo naudotos impulso trukmės iš 0,3–4 ps intervalo. Impulso trukmės yra pateikiamos kaip visas plotis, išmatuotas ties puse didžiausios intensyvumo vertės (FWHM, 39 pav.). Takelio pločio priklausomybė nuo impulso trukmės yra pavaizduota 39 pav. a–c dalyse. Iš 39 pav. pateiktų rezultatų galima daryti prielaidą, jog impulso trukmė (smailinis intensyvumas) neturi kritinės įtakos metalizuoto takelio pločiui. Išmatuoti metalizuotų takelių pločiai, esant tam pačiam impulso energijos tankiui, impulso pasikartojimo dažniui bei impulsų persiklojimui, yra panašūs standartinio nuokrypio ribose, nepriklausomai nuo naudotos impulso trukmės (žr. 39 pav. a–c). Didesnis išmatuotų pločių standartinis nuokrypis fiksuojamas naudojant didesnes impulsų energijas (žr. 39 pav. b–c).



39 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo impulsų trukmės, esant skirtingiems impulsų persiklojimams ir energijos tankiams: a) $1,2 \text{ J/cm}^2$; b) $3,4 \text{ J/cm}^2$; c) $8,9 \text{ J/cm}^2$.

Viršuje kairėje pateikta lazerio impulso trukmės (FWHM) schema.

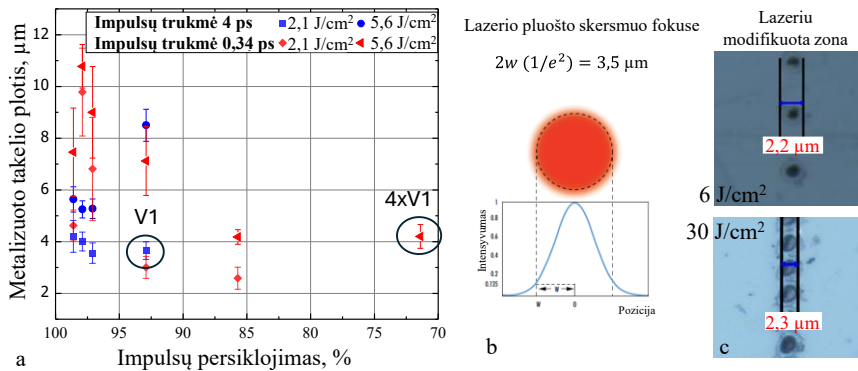
Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo impulso energijos tankio, esant skirtingoms impulso trukmėms (kai impulsų persiklojimas yra lygus 88,6 %), pateikta 40 paveiksle. Iš šios priklausomybės matyti, jog, naudojant trumpiausius impulsus, suformuojami platesni takeliai, kai naudojamas didesnis impulso energijos tankis. Tai galima paaiškinti optiniu fokusavimu naudojamame objektyve, pasireiškiant netiesiniams efektams. Netiesinė sugertis optiniame stikle yra didesnė trumpesniems lazeriniams impulsams, todėl ši sugertis gali lemti terminio lęšio susidarymą objektyve. Kuo didesnė impulso energija, tuo stipresnis terminio lęšio efektas gali būti indukuotas, o tai lemia sufokusuotos dėmės pokyčius ties medžiagos paviršiumi.



40 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo impulsų energijos tankio, esant skirtingoms impulsų trukmėms (impulsų pasikartojimo dažnis 10 kHz, impulsų persiklojimas – 88,6 %)

Lyginant trumpiausius (340 fs) ir ilgiausius impulsus (4 ps), pagrindinis skirtumas yra tas, kad, naudojant trumpesnius lazerinius impulsus, modifikuoti takeliai gali būti metalizuoti naudojant mažesnę impulsų persiklojimą (41 pav. a). Impulsų persiklojimas gali būti 4 kartus mažesnis, naudojant 340 fs nei 4 ps trukmės impulsus, o tai leidžia pasiekti 4 kartus didesnę rašymo greitį.

Nors išmatuotas sufokusuoto pluošto skersmuo yra lygus 3,5 µm, suformuotos modifikacijos ant PET paviršiaus yra gerokai mažesnės (žr. 41 pav. c).



41 pav. Metalizuoto takelio charakteristikos ir lazerio pluošto parametrai: a) takelio pločio priklausomybė nuo impulsų persiklojimo, esant femtosekundinei (0,34 ps) bei pikosekundinei (4 ps) impulsų trukmei ir skirtingiems energijos tankiams; b) sufokusuoto lazerio pluošto skersmens $1/e^2$ lygmenyje schema; c) femtosekundiniais impulsais modifikuotos zonos optinės nuotraukos, esant skirtingiems energijos tankiams

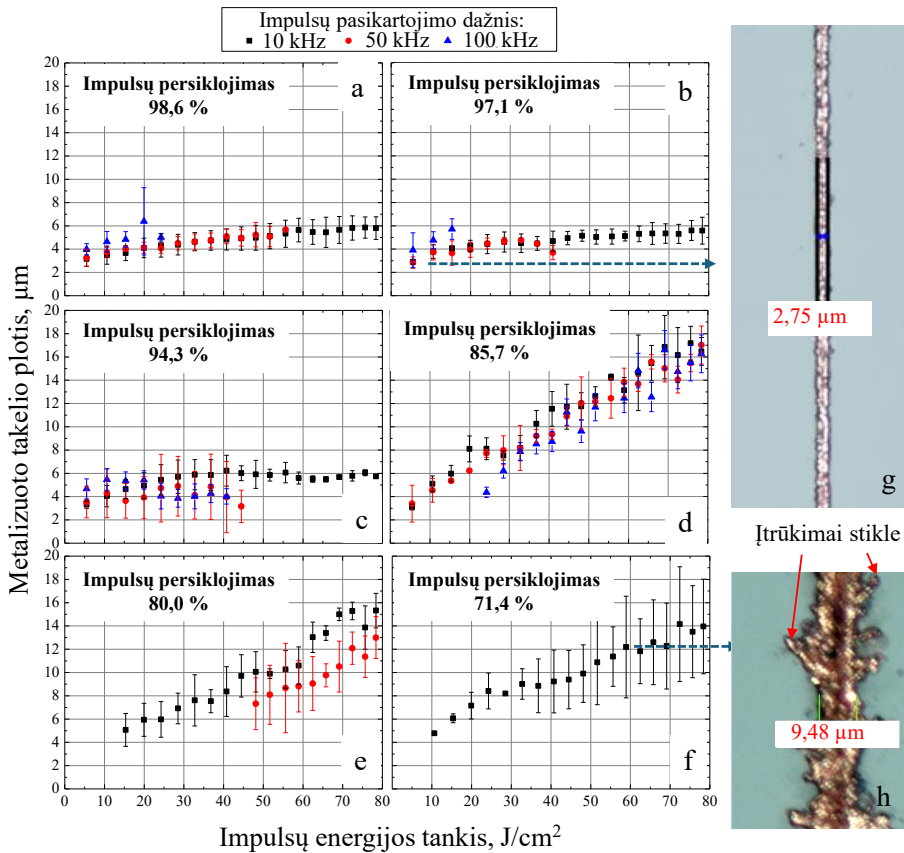
3.1.2. Tyrimai ant stiklo padėklo

3.1.2.1. Impulso energija bei jų persiklojimas

Tie patys eksperimentai buvo atlikti ir ant silikatinio 1 mm storio stiklo. Metalizuoto takelio pločio kitimas, didėjant impulso energijos tankiui, yra labai panašus kaip ir polimero (PET) atveju, t. y. didėjant energijai, takeliai plėtėja (kaip parodyta 42 pav. a–f). Naudojant didesnę impulsų pasikartojimo dažnį, taip pat yra stebimas terminės akumuliacijos efektas. Esant dideliame impulsų persiklojimui, siekiančiam 98,6–97,1 % (lėtas rašymo greitis) (žr. 42 pav. a, b), takelio formavimo metu atsiranda impulso energijos tankio riba, naudojant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnį. Takeliai nesimetalizuoja, kai impulso energijos tankis yra didesnis nei $24,9 \text{ J/cm}^2$. Dėl aukštos energijos bei didesnio impulsų pasikartojimo dažnio didelę įtaką turi šilumos akumuliacija stikle, dėl kurios stiklas apskilinėja ties rašoma linija.

Priešingai nei polimero atveju, didinant rašymo greitį (mažinant persiklojimą), metalizuoti takeliai plėtėja – tai ypač akivaizdu su didesnėmis impulso energijomis (žr. 42 pav. a–f). Tai galima priskirti susidariusiems skilimams aplink formuojamą liniją (žr. 42 pav. h). Šie mikroįtrūkimai gali paveikti metalizavimo procesą – linijos metalizuojasi plačiau. Įtrūkimai gali susidaryti dėl terminio plėtimosi ir susitraukimo įtempių stikle, kuriuos sukelia staigus medžiagos temperatūros pakilimas ir sumažėjimas. Esant dideliame impulsų persiklojimui, stiklo temperatūra lazerinio rašymo zonoje kinta nežymiai, t. y. kitas impulsas pataiko beveik į tą pačią zoną, kurią paveikė prieš tai buvęs impulsas, todėl gerokai sumažėja temperatūros

svyravimų amplitudė. Tačiau didinant rašymo greitį, temperatūros šuoliai gali būti gana dideli, taip prisidedant prie įtrūkimų formavimosi (žr. 42 pav. h).



42 pav. Metalizuoto takelio pločio ant silikatinio stiklo priklausomybė nuo impulsų energijos tankio, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams ir persiklojimams: a) 98,6 %; b) 97,1 %; c) 94,3 %; d) 85,7 %; e) 80,0 %; f) 71,4 %. Takelio optinės nuotraukos: g) esant mažam energijos tankiui ir 97,1 % persiklojimui; h) esant dideliame energijos tankiui ir 71,4 % persiklojimui (matomi įtrūkimai stikle)

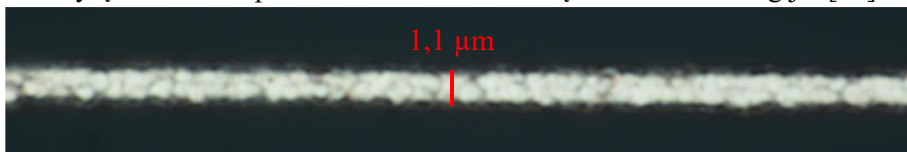
Naudojant didesnę rašymo greitį, susidaro gana dideli temperatūros pasiskirstymo skirtumai rašomoje linijoje tarp gretimų impulsų, kai tuo tarpu naudojant mažesnę rašymo greitį (didesnį persiklojimą), šie temperatūros skirtumai yra daug mažesni ir stiklo įtrūkimai nėra stebimi aplink modifikuojamą liniją. Esant didesniam rašymo greičiui, stebima ir daugiau linijos netolygumų (didesnis metalizuotos linijos pločio standartinis nuokrypis – žr. 42 pav. f), kurie atsiranda dėl prieš tai minėtų stiklo įtrūkimų (žr. 42 pav. h).

Modifikuojant linijas su 50 ir 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniais bei esant mažesniame impulsų persiklojimui, stiklo paviršius nesiaktyvuoja

sėkmingam metalizavimui. 42 pav. e–f matoma, jog esant 80 % impulsų persiklojimui, linijos nesimetalizuoja jas formuojant 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu, o dar sumažinus impulsų persiklojimą iki 71,4 %, jos nesimetalizuoja ir su 50 kHz impulsų pasikartojimo dažniu. Pažymėtina, kad naudojant didelį impulsų pasikartojimo dažnį bei didelį rašymo greitį, takeliai nebesimetalizuoja dėl intensyvios mechaninės stiklo pažaidos: įtrūkimai formuojasi ne tik ties kraštais, bet ir skersai takelio. Be to, dėl lokalaus stiklo perlydimo, modifikuota zona tampa lygaus paviršiaus.

Mažas 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnis suformuoja gana lygių kraštų ir siaurą takelį, naudojant didelį impulsų persiklojimą (98,6 ir 97,1 %) bei gana nedidelę impulso energiją (5,2–15,6 J/cm²) (žr. 42 pav. a, b ir g). Naudojant didesnius rašymo greičius, linijų kraštai tampa ne tokie lygūs bei atsiranda daugiau įtrūkimų (žr. 42 pav. h).

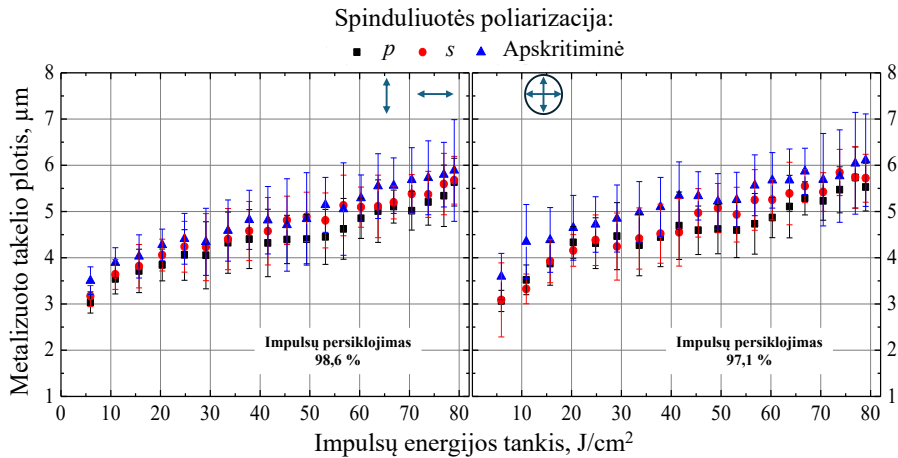
Siauriausias metalizuotas takelis (1,1 μm, 43 pav.) buvo gautas, naudojant 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnį, 1 mm/s (97,1 % impulsų persiklojimas) rašymo greitį bei 0,5 J/cm² energijos tankį. Mažiausia spinduliuotės dozė su kuria metalizavosi takelis siekė 19,8 J/cm² ir tai gerai atitinka anksčiau nustatytą ~20 J/cm² spinduliuotės dozės slenkstį SSAIL technologijai [19].



43 pav. Siauriausias SSAIL technologija suformuotas vario takelis ant silikatinio stiklo naudojant Gauso pluoštą

3.1.2.2. Lazero spinduliuotės poliarizacijos įtaka

Analogiškai kaip ir polimero atveju, buvo ištirta lazerinės spinduliuotės poliarizacijos įtaka takelių formavimui ant silikatinio stiklo. Lazero apdirbimo parametrai išlaikyti tokie patys, keičiant tik šviesos poliarizacija. Pasirinktas 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnis bei du rašymo greičiai, atitinkantys 98,6 ir 97,1 % impulsų persiklojimą. Poliarizacijos įtaka metalizuoto takelio pločiui pateikta 44 pav. a, b.



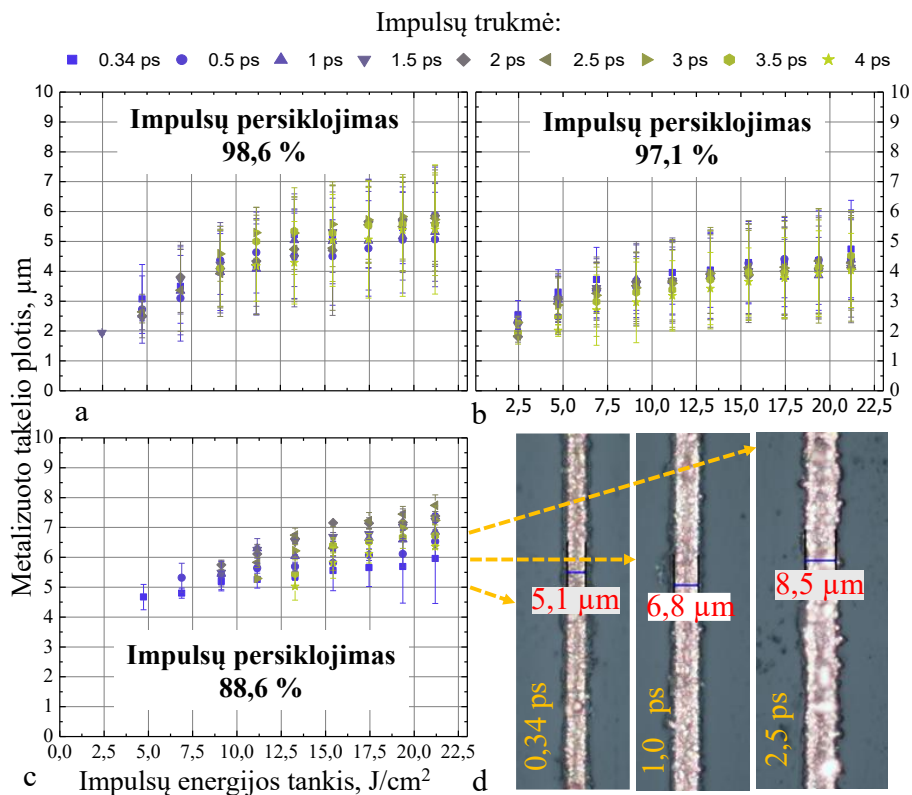
44 pav. Spinduliuotės poliarizacijos įtaka metalizuotų takelių pločiui ant silikatinio stiklo (10 kHz), esant skirtingam impulsų persiklojimui: a) 98,6 %; b) 97,1 %

Gauti rezultatai rodo, kad spinduliuotės poliarizacija takelio metalizavimui ant silikatinio stiklo turi tik minimalią įtaką, o išmatuoti pločiai sutampa standartinio nuokrypio ribose (žr. 44 pav. a, b). Tai patvirtina PET poskyryje (3.1.1.) aptartą fizikinį modelį: esant vidutinei skaitinei apertūrai ($NA = 0,5$) bei Gauso intensyvumo pasiskirstymo dominavimui, poliarizacijos nulemti Frenelio atspindžių skirtumai pradiniam abliacijos etape išlieka nežymūs.

Visgi metalizacijos etapas vėl išryškina apskritiminės poliarizacijos specifiką, lyginant su tiesine. Ši tendencija parodo, kad izotropinis paviršiaus aktyvavimas ir chaotiškų LIPSS struktūrų formavimasis yra universalus reiškinys, užtikrinantis platesnę ir tolygesnę sidabro jonų redukciją SSAIL proceso metu, nepriklausomai nuo dielektriko rūšies.

3.1.2.3. Modifikavimas keičiant impulso trukmę

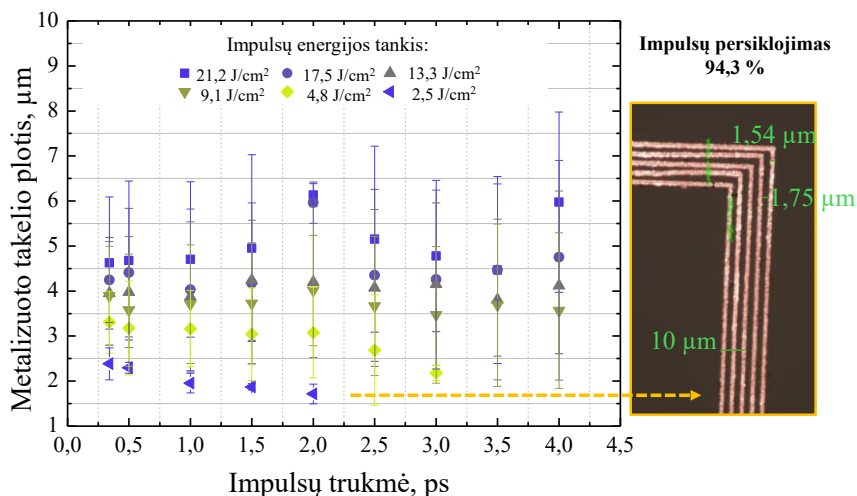
Takelių formavimui ant silikatinio stiklo buvo naudojamos įvairios impulsų trukmės (atitinkančios skirtingą smailinį intensyvumą) bei tirta jų įtaka metalizuotų takelių pločiui. Kaip ir polimero atveju, pasirinktos devynios impulsų trukmės (nuo 0,3 iki 4 ps). Eksperimento rezultatai, atvaizduojantys metalizuoto takelio plotį esant skirtingiems lazerinio proceso parametrams, pateikti 45 paveiksle. Didėjant impulsų energijos tankiui, metalizuoti takeliai plėtėja visoms naudotoms impulsų trukmėms bei rašymo greičiams 45 pav. a, b.



45 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo impulsų energijos tankio ant silikatinio stiklo, esant skirtingoms impulsų trukmėms ir persiklojimams: a) 98,6 %; b) 97,1 %; c) 88,6 %. d) dalyje pateiktos skirtingomis impulsų trukmėmis suformuotų takelių optinės nuotraukos.

Lyginant metalizuotų linijų pločius esant skirtingoms impulsų trukmėms (0,34–4 ps) ir įvairioms impulsų energijos tankio vertėms, naudojant mažą rašymo greitį (impulsų persiklojimas), didelių skirtumų nepastebėta. Tačiau, naudojant didesnę rašymo greitį (88,6 % impulsų persiklojimas) bei trumpesnius impulsus, suformuoti siauresni metalizuoti takeliai esant didesnėms energijoms (žr. 45 pav. c). 45 pav. d pateiktos metalizuotų takelių, suformuotų naudojant tris skirtingas impulsų trukmes (0,34, 1 ir 2,5 ps), 88,6 % impulsų persiklojimą bei 20,8 J/cm² impulso energijos tankį, optinio mikroskopo nuotraukos. Takelis, suformuotas naudojant 0,34 ps impulsų trukmę, pasižymi lygesniais kraštais ir mažesniu įtrūkimų kiekiu nei takeliai, suformuoti naudojant ilgesnius impulsus. Naudojant trumpesnius impulsus, galima suformuoti lygesnių kraštų takelius esant didesniems rašymo greičiams. Tai yra svarbu praktiniam technologijos pritaikymui, nes mažesnis impulsų persiklojimas leidžia padidinti rašymo greitį.

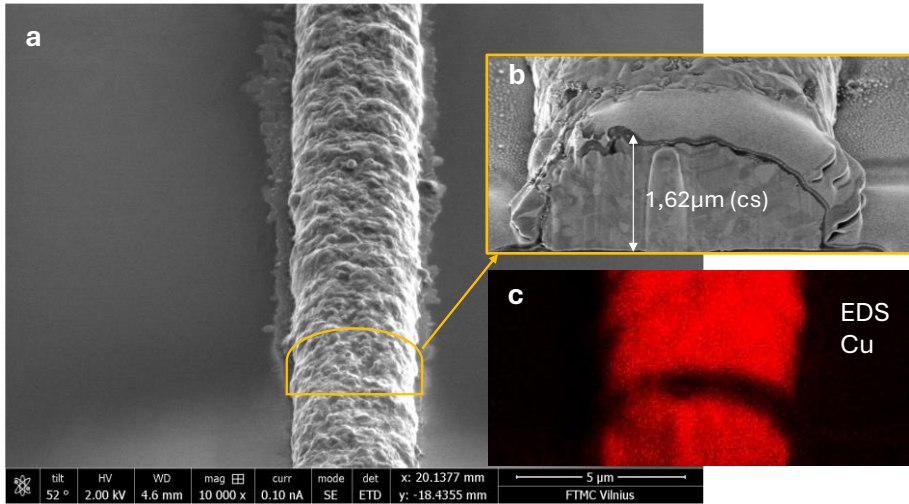
Impulsų trukmės tyrimai parodė, jog siauriausi takeliai yra suformuojami, modifikuojant paviršių energija, kuri tik šiek tiek viršija SSAIL technologijos aktyvacijos slenkstį (žr. 45 pav. a, b).



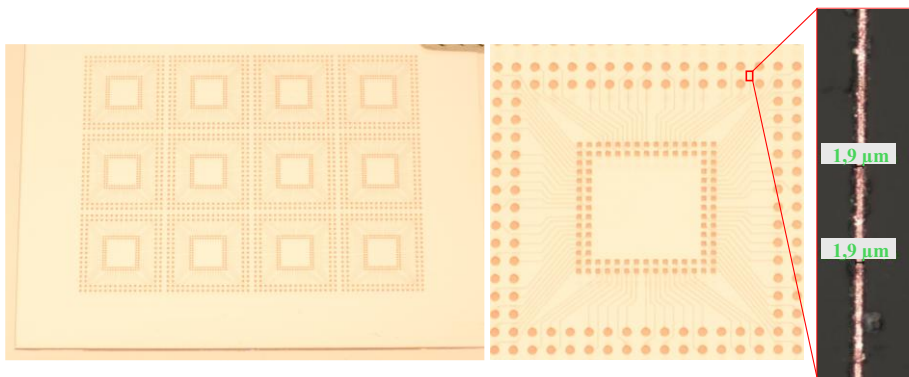
46 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo impulsų trukmės ant silikatinio stiklo:
 a) grafikas, esant skirtingiems impulsų energijos tankiams (persiklojimas – 94,3 %);
 b) metalizuoto takelio, suformuoto naudojant 2 ps trukmės impulsus, optinė nuotrauka

Nusodinto vario sluoksnio storis kontroliuotas keičiant metalizavimo trukmę (vario nusodinimo sparta – 3 μm/h). Visi bandiniai metalizuoti 30 min. Perpjovus metalizuotą takelį fokusuotu jonų pluoštu (angl. *Focused Ion Beam*, FIB), skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo išmatuotas jo skerspjūvio storis, kuris siekė 1,6 μm (žr. 47 pav. b).

Pasirinkus optimalų lazerinio apdirbimo režimą, kuriuo suformuojami siauriausi metalizuoti takeliai, ant stiklo paviršiaus buvo pagamintas elektronikos perskirstymo grandynas, skirtas puslaidininkių komponentų pakavimui (žr. 48 pav.).



47 pav. Metalizuoto takelio ant silikatinio stiklo SEM nuotraukos ir vario pasiskirstymas: a) paviršiaus morfologija (energijos tankis – 4,8 J/cm², impulsų persiklojimas – 94,3 %, trukmė – 340 fs); b) takelio skerspjūvio vaizdas; c) vario pasiskirstymo EDS žemėlapis

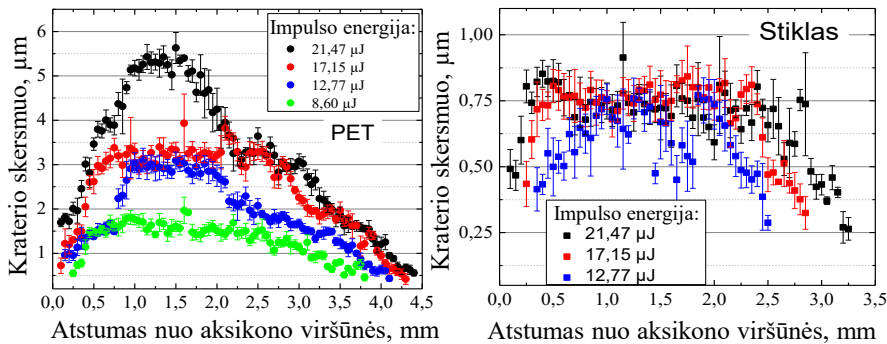


48 pav. Puslaidininkių pakavimo perskirstymo grandyno pavyzdys ant silikatinio stiklo, suformuotas naudojant SSAIL technologiją

3.2. Modifikavimas Beselio pluoštu

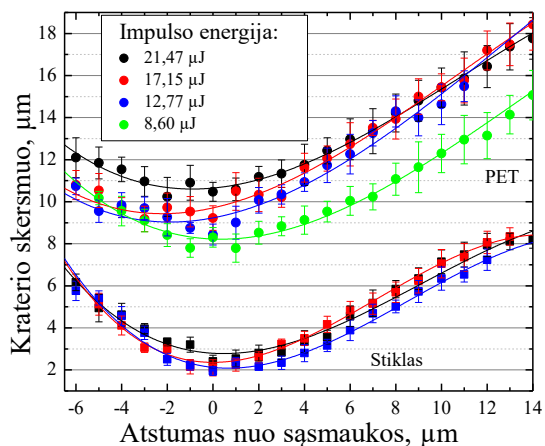
Fokusuojant Gauso pluoštą lęšiu, teorinis Reilėjaus ilgis $z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \approx 17,6 \mu\text{m}$ (kai $w_0 \approx 1,7 \mu\text{m}$), tačiau naudojant aksikoną galima pasiekti, jog centrinės smailės skersmuo būtų panašus, bet Beselio zonos ilgis galėtų siekti kelis ar net keliasdešimt milimetrų. Tai palengvintų paviršiaus modifikavimą, kuris būtų mažiau jautrus objektyvo atstumui iki bandinio paviršiaus (būtų galima apdirbti didelius medžiagos plotus ar lanksčias, nelygias polimerų plėveles), ypač naudojant impulso energijos tankį, kuris tik šiek tiek viršija abliacijos slenkstį.

Tam buvo pasirinktas aksikonas, kurio viršūnės kampas lygus 130° – teorinis centrinės smailės skersmuo $\approx 1,8 \mu\text{m}$, o Beselio zonos ilgis priklauso nuo spinduliuotės pluošto dydžio (kuo didesnis pluoštas prieš aksikoną, tuo ilgesnė Beselio zona). Ant stiklo paviršiaus skirtingais atstumais nuo aksikono viršūnės ($z = 0$) buvo eksponuojami pavieniai impulsai, siekiant nustatyti Beselio zonos ilgį. Tuo pačiu buvo stebima, kaip keičiasi pažeistos zonos skersmuo, kintant atstumui tarp aksikono viršūnės bei bandinio paviršiaus (žr. 49 pav.). Plastiko pažeidimo slenkstis yra gerokai žemesnis nei stiklo, tad naudojant didesnes impulso energijas ($> 8,60 \mu\text{J}$) plastiko paviršių gali paveikti ir aplink centrinį maksimumą žieduose esanti spinduliuotė, dėl šios priežasties sparčiai išauga išabliuoto kraterio skersmuo. Stiklo atveju, naudojant impulso energiją iki $22 \mu\text{J}$, spinduliuotės intensyvumas žiede aplink centrinį maksimumą nėra pakankamas, kad pažeistų stiklo paviršių. Fokusavimo atstumo ruožas, kuriame išabliuoto kraterio skersmuo beveik nekinta, stikliui yra gan platus ($\sim 2 \text{ mm}$). Plastiko atveju taip pat siekiama formuoti kuo siauresnius takelius, todėl būtina riboti impulso energiją, su kuria taip pat būtų gaunamas platus ruožas, kuriame kraterio skersmuo kinta nežymiai.



49 pav. Išabliuoto kraterio skersmuo, kintant atstumui tarp aksikono viršūnės bei bandinio paviršiaus. Kairėje – PET plastikas, dešinėje – silikatinis stiklas

Naudojant Gauso pluoštą, išabliuoto kraterio skersmuo kinta žymiai sparčiau (žr. 50 pav.). Šiuo atveju sufokusuotos Gauso spinduliuotės skersmuo yra beveik du kartus didesnis ($\approx 3,5 \mu\text{m}$) nei centrinė Beselio smailė ($\approx 1,8 \mu\text{m}$). Tačiau, jeigu fokusuoto Gauso pluošto skersmuo taip pat būtų lygus $2 \mu\text{m}$, išabliuoto kraterio skersmens pokytis būtų dar spartesnis nei atvaizduotas 50 paveiksle.

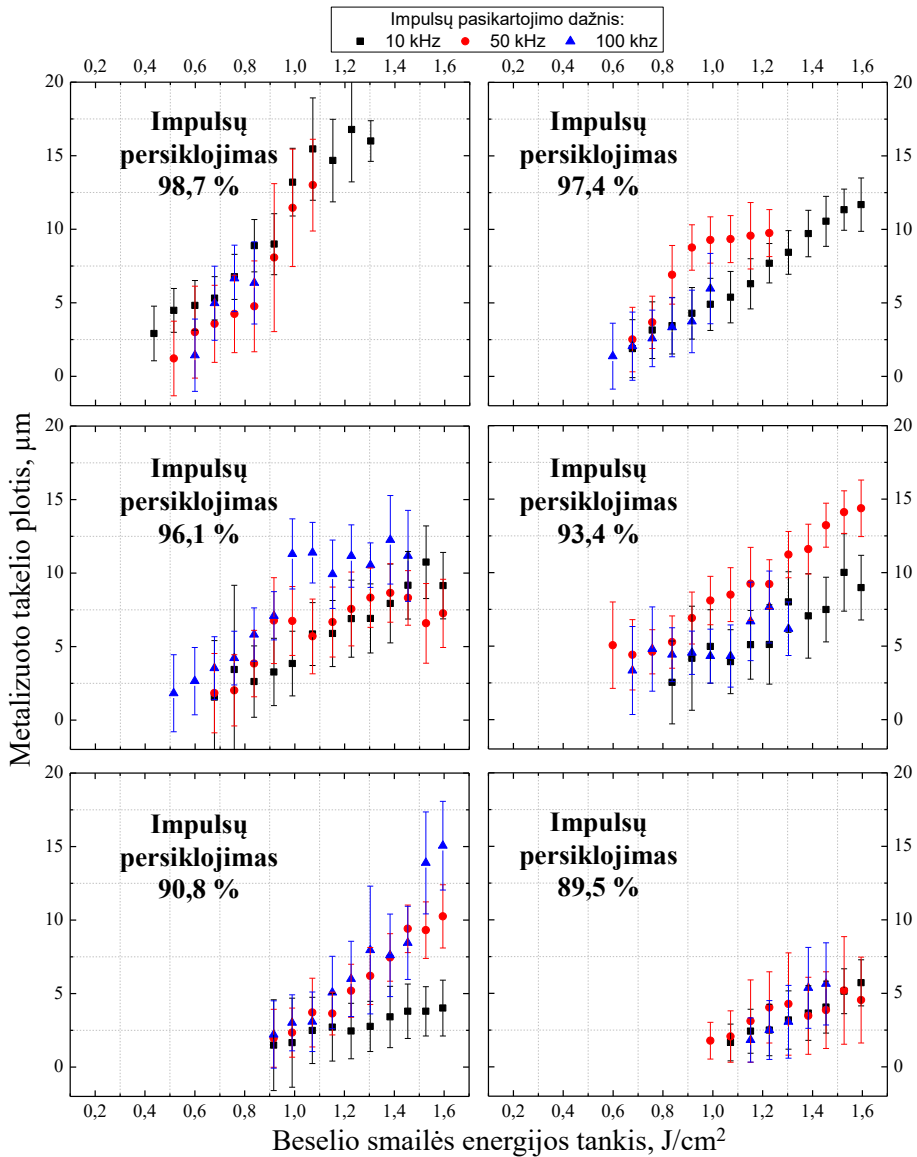


50 pav. Išabliuoto kraterio skersmuo, kintant atstumui nuo sufokusuoto Gauso pluošto sąsmaukos iki bandinio paviršiaus. Viršutinėje dalyje – PET plastikas, apatinėje – stiklas

Tiek ant PET polimero, tiek ant stiklo Beselio pluoštu, kaip ir prieš tai buvusiame poskyryje (3.1.) su Gauso pluoštu, buvo rašomos 5 mm ilgio linijos, keičiant įvairius lazerinio proceso parametrus (buvo keičiama impulso energija, rašymo greitis bei impulsų pasikartojimo dažnis – 4 lentelė), ir vėliau metalizuojamos SSAIL technologija. Stiklo atveju taip pat tirta, kaip metalizuoto takelio plotis kinta, keičiant metalizavimo trukmę. Šio poskyrio rezultatai ant D263 stiklo buvo išspausdinti [A2] straipsnyje.

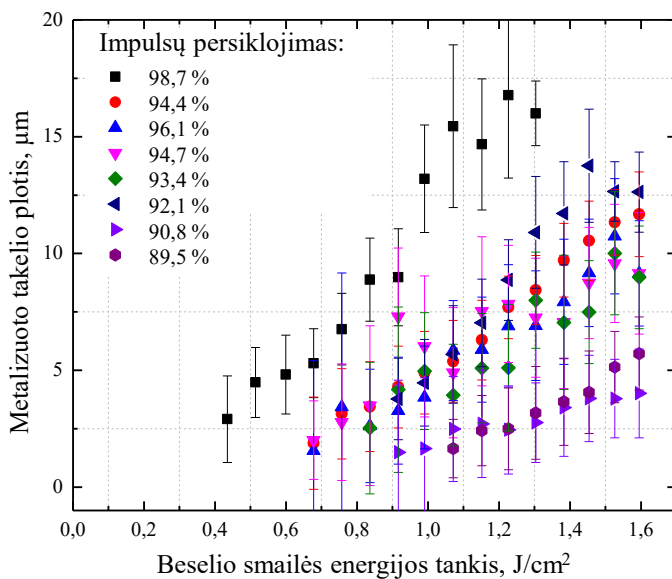
3.2.1. Tyrimai naudojant PET padėklą

Kaip ir Gauso pluošto atveju, didinant impulso energijos tankį, išlieka tokia pati tendencija – modifikuota sritis aplink formuojamą liniją plečiasi, todėl vėliau susidaro platesnis metalizuotas takelis (žr. 51 pav.).



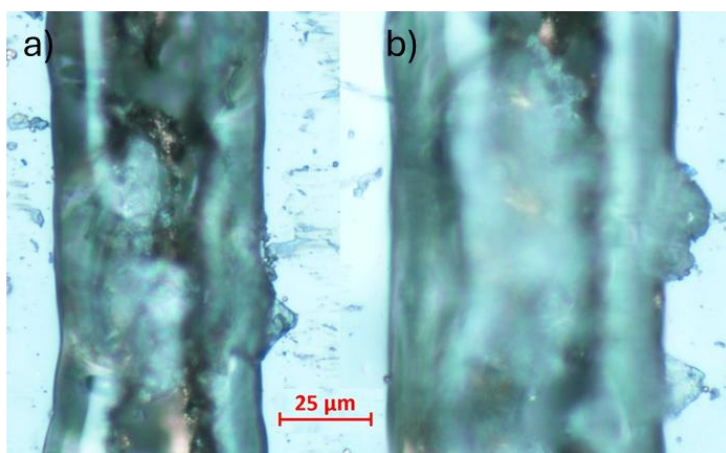
51 pav. Metalizuotų takelių pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant PET polimero, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams ir persiklojimams: 98,7 %; 97,4 %; 96,1 %; 93,4 %; 90,8 % ir 89,5 %

Didėjant rašymo greičiui, taip pat didėja minimalus impulso energijos tankis, reikalingas paviršiaus aktyvavimui. Ši tendencija atitinka anksčiau aptartą SSAIL technologijai būdingą slenkstinę spinduliuotės dozę, kurią būtina viršyti sėkmingam procesui (žr. 52 pav.).



52 pav. Metalizuotų takelių pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant PET polimero, esant skirtingiems impulsų persiklojimams (dažnis – 10 kHz)

51 paveiksle taip pat matomas terminės akumuliacijos efektas: pavyzdžiui, kai impulsų persiklojimas siekia 96,1 %, takelio plotis padidėja maždaug du kartus, lyginant 10 kHz ir 100 kHz impulsų pasikartojimo dažnius. Naudojant didesnę impulsų persiklojimą (98,6 ar 97,2 %) ir impulsų pasikartojimo dažnį, viršijantį 10 kHz, esant didesniai energijos tankiui ($> 0,8 \text{ J/cm}^2$), metalizuotų takelių susidarymas nebevyksta. Kaip parodyta 53 paveiksle, tiek pats takelis, tiek sritis aplink jį yra visiškai išsilydžiusios, o tai rodo stiprų šiluminį poveikį ir perteklinę energijos akumuliaciją.



53 pav. Metalizuotų takelių ant PET polimero optinės nuotraukos, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams: a) 50 kHz ir b) 100 kHz (impulsų persiklojimas – 98,7 %, Beselio smailės energijos tankis – $1,2 \text{ J/cm}^2$)

Siauriausias takelis, suformuotas naudojant Beselio pluoštą ant PET polimero, buvo $1,2 \mu\text{m}$ pločio (žr. 54 pav.).



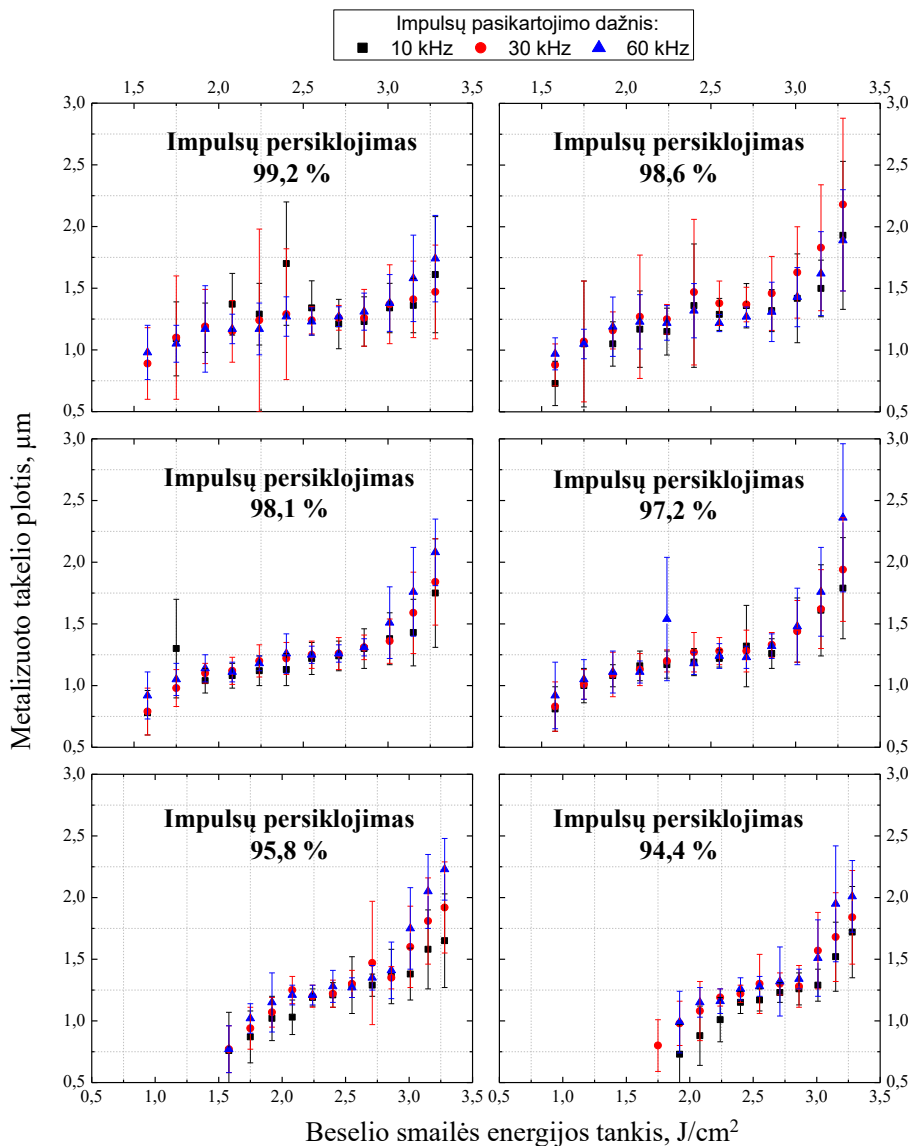
54 pav. Siauriausias Beselio pluoštu ant PET polimero suformuotas takelis (impulsų pasikartojimo dažnis – 50 kHz, rašymo greitis – 1,25 mm/s (impulsų persiklojimas – 92,9 %), Beselio smailės energijos tankis $0,4 \text{ J/cm}^2$)

3.2.2. Tyrimai naudojant stiklo padėklą

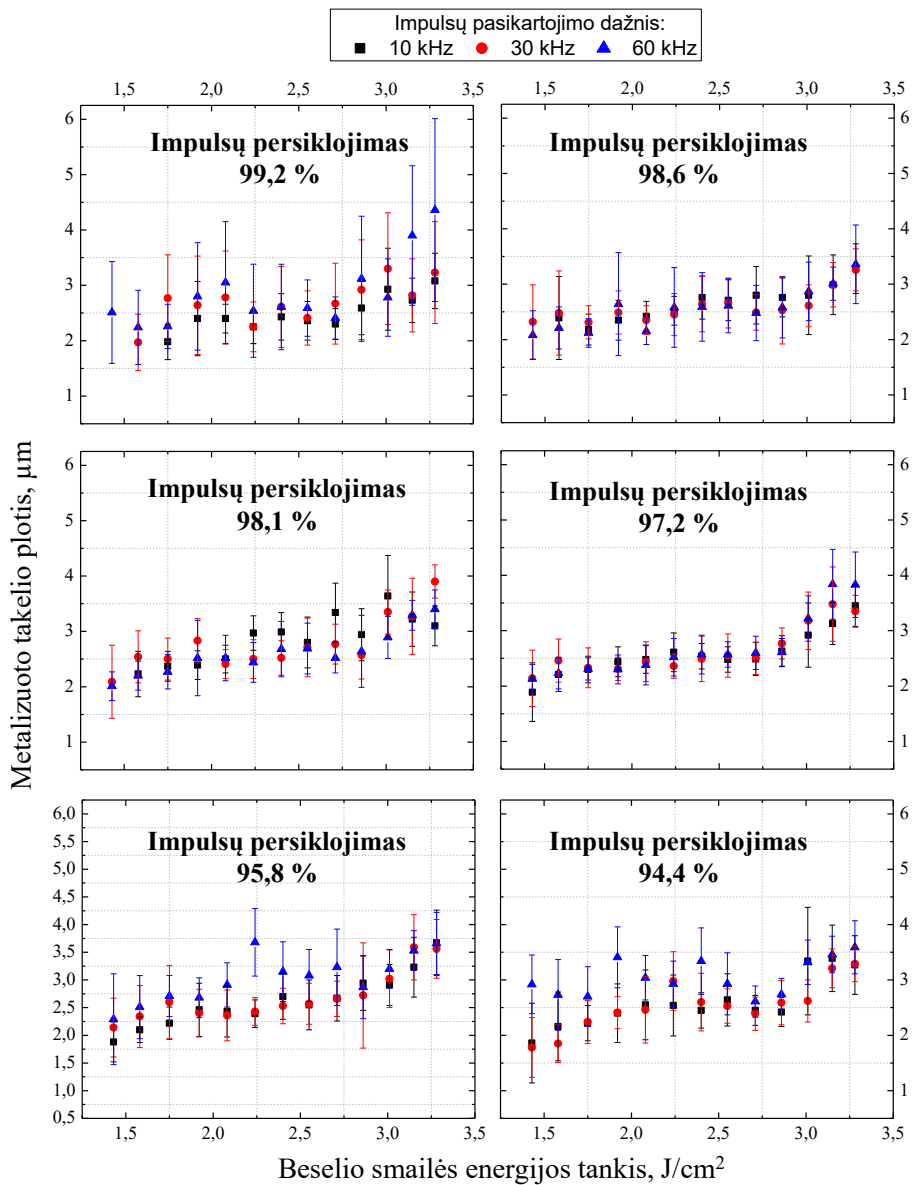
Atliekant eksperimentus su stiklo bandiniais, be metalizuotų takelių priklausomybės nuo lazerio parametrų, buvo įvertinta ir metalizavimo trukmės įtaka takelių pločiui. Tyrimui pasirinktos trys skirtingos metalizavimo trukmės: 10, 25 ir 45 minutės.

Priešingai nei polimero atveju, terminė akumuliacija ant stiklo nėra stebima: takelių plotis, nepriklausomai nuo naudoto dažnio, standartinio nuokrypio ribose sutampa. Tačiau naudojant mažesnę, 10 kHz impulsų pasikartojimo dažnį, metalizuotų takelių kraštai yra tolygesni – tai patvirtina mažesnis standartinis nuokrypis, lyginant su didesnių dažnių atvejais (žr. 56 pav.). Nors naudojant sufokusuotą Gauso pluoštą stiklo bandiniuose buvo stebimas terminės akumuliacijos sukeltas skilinėjimas ar metalizacijos sutrikimai, Beselio pluošto atveju šių neigiamų reiškinių pavyko išvengti. Tai galima paaiškinti specifiniu Beselio pluošto energijos pasiskirstymu: centrinę smailę supantys žiedai veikia kaip papildomas, tolygus šilumos šaltinis, kuris mažina temperatūros gradientus. Priešingai nei Gauso pluošto atveju, kur energija sukoncentruota mažame tūryje, Beselio pluoštas leidžia išvengti staigių lokalizuotų įtempimų, todėl net ir didinant impulsų pasikartojimo dažnį iki 60 kHz, stiklo paviršius išlieka vientisas ir tinkamas tolesnei metalizacijai.

Formuojant linijas su didesniu nei $2,9 \text{ J/cm}^2$ impulso energijos tankiu, stebimas staigus metalizuoto takelio platėjimas (žr. 55 pav. ir pav. 56). Šis efektas yra ryškesnis metalizuojant trumpesnę laiką (10 min). Tai galima priskirti aplink centrinį maksimumą esančio pirmojo Beselio žiedo įtakai, kurio energijos tankio jau užtenka stiklui modifikuoti.

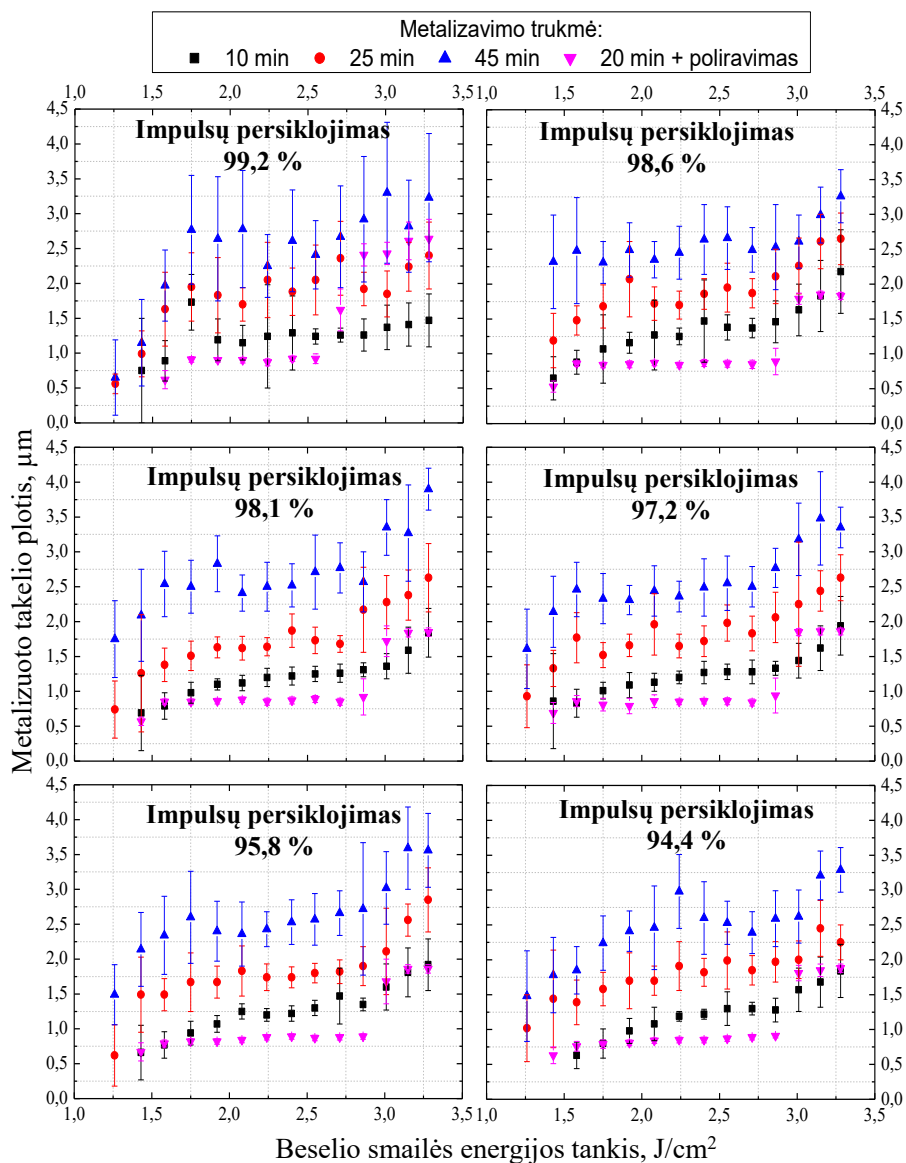


55 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant D263 stiklo, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams ir persiklojimams: 99,2 %; 98,6 %; 98,1 %; 97,2 %; 95,8 % ir 94,4 %. Metalizavimo trukmė – 10 min

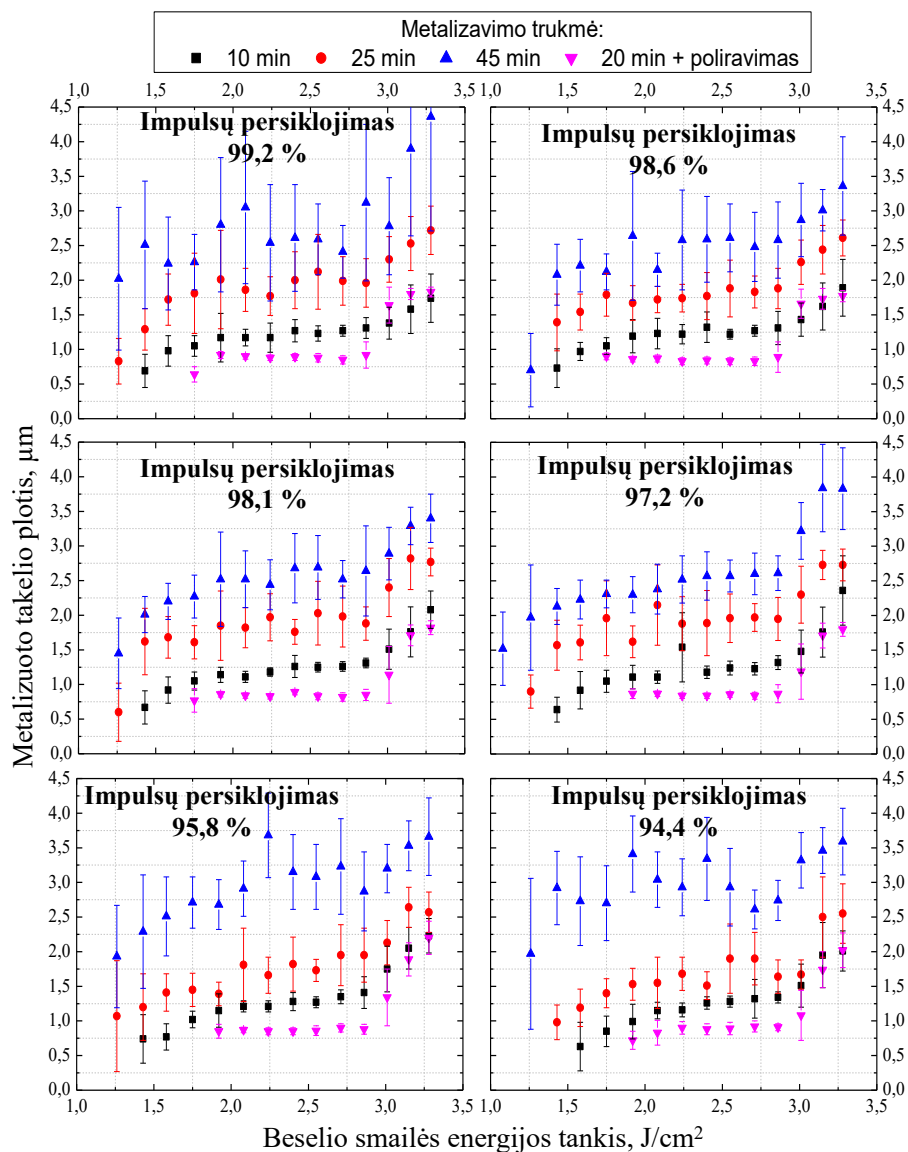


56 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant D263 stiklo, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams ir persiklojimams: 99,2 %; 98,6 %; 98,1 %; 97,2 %; 95,8 % ir 94,4 %. Metalizavimo trukmė – 45 min

57 ir 58 paveiksluose matoma, jog takelio plotis auga gan tolygiai, ilginant metalizavimo trukmę (esant tiems patiems lazerinio modifikavimo parametrams). Keičiant lazerinio proceso parametrus, galima koreguoti formuojamo kraterio, kuris vėliau bus metalizuojamas, gylį bei plotį, o ilginant metalizavimo trukmę, suformuoti takeliai dar labiau plėtėja.

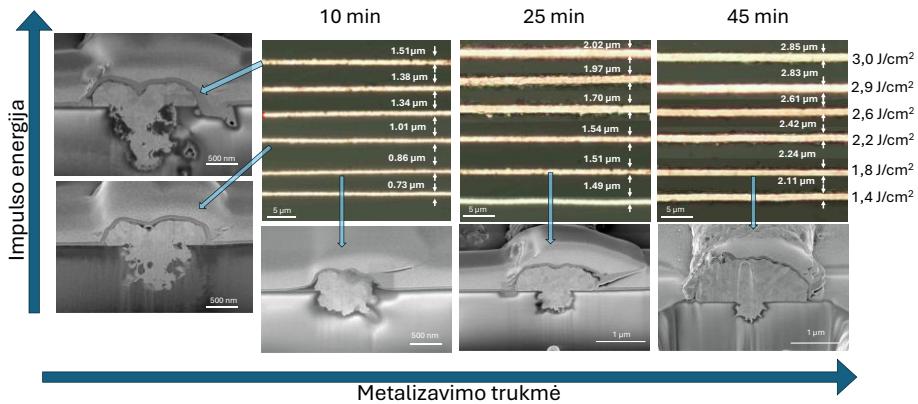


57 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant D263 stiklo, esant skirtingoms metalizavimo trukmėms ir impulsų persiklojimams (dažnis – 30 kHz). Impulsų persiklojimas: 99,2 %; 98,6 %; 98,1 %; 97,2 %; 95,8 % ir 94,4 %



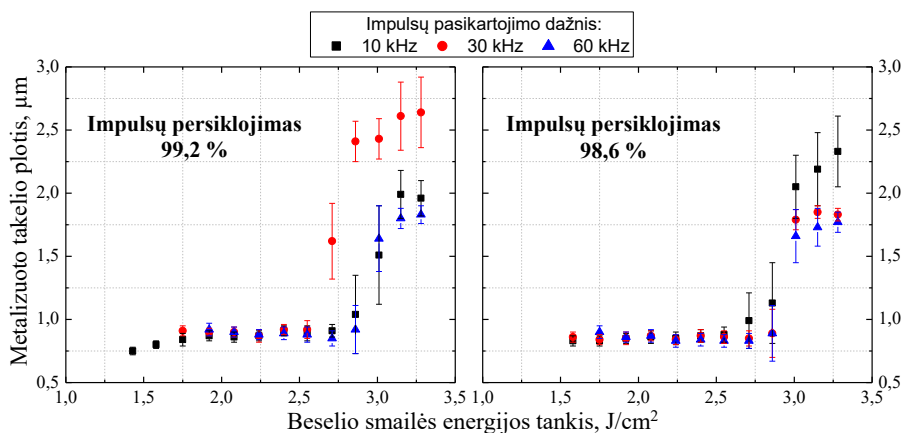
58 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant D263 stiklo, esant skirtingoms metalizavimo trukmėms ir impulsų persiklojimams (dažnis – 60 kHz). Impulsų persiklojimas: 99,2 %; 98,6 %; 98,1 %; 97,2 %; 95,8 % ir 94,4 %

Taip yra todėl, kad metalizavimo metu, varis auga izotropiškai, t. y. tiek į viršų, tiek į plotį (žr. 59 pav.). Todėl suformuojamo ir vėliau metalizuojamo takelio plotis priklauso tiek nuo lazerinio proceso parametru, tiek nuo metalizavimo trukmės.



59 pav. Metalizuotų takelių morfologijos priklausomybė nuo metalizavimo trukmės ir Beselio smailės energijos tankio. Pateikiamos paviršiaus optinės nuotraukos ir takelių skerspjūvių vaizdai (SEM nuotraukos)

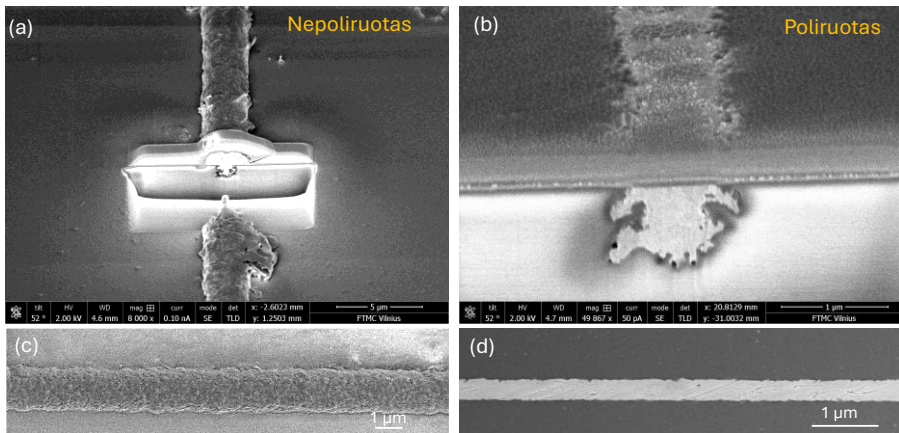
Formuoti takelius 10 kHz impulsų pasikartojimo dažniu, net ir pasirinkus mažiausią naudotą impulsų persiklojimą (94,4 %), būtų gana lėta – 1 mm/s. Tačiau pasirinkus didesnę impulsų pasikartojimo dažnį, takelių kraštai tampa ne tokie lygūs. Šią problemą būtų galima išspręsti atlikus papildomą stiklo poliravimo žingsnį po takelių metalizavimo. Po papildomo mechaninio poliravimo metalizuoto takelio plotis, suformuotas naudojant skirtingą impulso energijos tankį (iki 2,9 J/cm²) bei skirtingą impulsų pasikartojimo dažnį, sutapo ir buvo lygus 0,7 µm (57 pav. ir 58 pav.). Tokių poliruotų takelių kraštai taip pat tapo tolygūs, nepaisant naudoto impulsų pasikartojimo dažnio (žr. 60 pav.). Kaip ir prieš tai, net ir po poliravimo stebimas staigus metalizuoto takelio plėtėjimas jį formuojant aukštesniu nei 2,9 J/cm² impulso energijos tankiu.



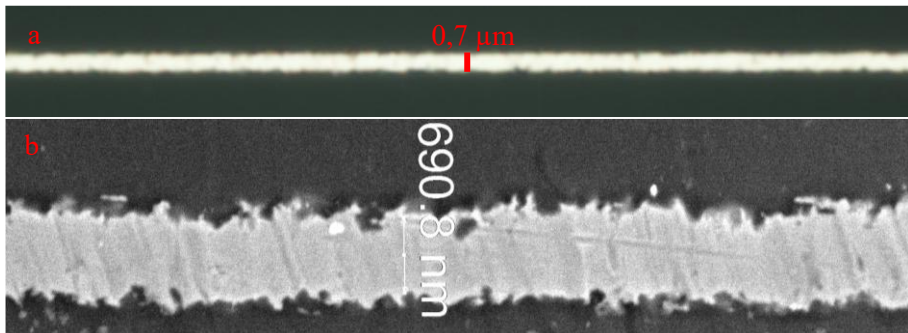
60 pav. Metalizuoto takelio pločio priklausomybė nuo Beselio smailės energijos tankio ant D263 stiklo, esant skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams ir persiklojimams: 99,2 % ir 98,6 %. Metalizavimo trukmė – 20 min, papildomai atliktas mechaninis poliravimas

Svarbu paminėti, kad po poliravimo gautas minimalus takelio plotis ($0,7 \mu\text{m}$) yra gerokai mažesnis už teorinį centrinės Beselio smailės skersmenį ($1,8 \mu\text{m}$). Tai paaiškinama tuo, kad abliacija vyksta tik toje smailės dalyje, kurioje intensyvumas viršija medžiagos pažeidimo slenkstį. Kadangi centrinė Beselio smailė (J_0^2 pasiskirstymas) pasižymi itin stačiais intensyvumo kraštais, tai užtikrina aukštą proceso stabilumą: suformuoto takelio plotis išlieka beveik pastovus plačiame impulsų energijos diapazone (iki $2,9 \text{ J/cm}^2$), kol nėra pasiekiamas pirmojo Beselio žiedo abliacijos slenkstis. Tai patvirtina faktą, jog pati centrinė smailė dėl savo stačių kraštų riboja laipsnišką modifikuotos srities plėtimąsi – pasiekus kritinį energijos lygį, takelio plotis staigiai padidėja tik dėl pirmojo žiedo įtakos. Tai reiškia, kad smailė fiziškai negali suformuoti tarpinio (pavyzdžiui, $1,4 \mu\text{m}$) pločio takelio: arba išgaunamas stabilus $\approx 0,7\text{--}1 \mu\text{m}$ režis, arba „išsijungus“ žiedui, plotis staigiai šoka iki $> 2 \mu\text{m}$.

Panaudojus papildomą poliravimo žingsnį (žr. 60 pav.), galima išvengti takelių išplatėjimo naudojant didelius impulsų pasikartojimo dažnius ir sulygtinti metalizuotą takelį su stiklo paviršiumi (žr. 61 pav.), taip suformuojant siauriausią įmanomą metalizuotą takelį – $0,7 \mu\text{m}$ (žr. 62 pav.).



61 pav. Napoliruotų (a, c) ir poliruotų (b, d) metalizuotų takelių SEM nuotraukos:
a, b – takelių skerspjūvių vaizdai; c, d – takelių paviršiaus morfologija



62 pav. Siauriausias Beselio pluoštu ant D263 stiklo suformuotas takelis:
 a) optinio mikroskopo nuotrauka; b) SEM nuotrauka (impulsų pasikartojimo dažnis – 10 kHz, rašymo greitis – 0,15 mm/s, impulsų persiklojimas – 99,2 %, Beselio smailės energijos tankis – 1,4 J/cm²)

3.3. Lazerinio paviršiaus modifikavimo apibendrinimas

Taikant SSAIL technologiją, galutiniai elektrodų formavimo rezultatai – takelio plotis, morfologija bei proceso stabilumas – stipriai priklauso nuo pasirinktos lazerio spinduliuotės erdvinio pasiskirstymo (Gauso ar Beselio pluošto) ir apdirbamo padėklo (PET polimero ar stiklo) šiluminių bei optinių savybių.

3.3.1. Pluoštų palyginimas

Naudojant tradicinį Gauso pluoštą, pasiekiamas itin mažas fokusavimo gylis (teorinis Reilėjaus ilgis $z_R \approx 17,6 \mu\text{m}$), todėl procesas tampa labai jautrus atstumui tarp objektyvo ir bandinio paviršiaus. Net menki paviršiaus nelygumai lemia spartų išabliuoto kraterio skersmens kitimą. Tuo tarpu Beselio pluoštas, suformuotas aksikonu, leidžia sukurti kelis milimetrus siekiančią židinio zoną. Dėl to modifikavimo procesas tampa daug stabilesnis – stiklo atveju pasiekiamas platus ~2 mm ruožas, kuriame kraterio skersmuo išlieka beveik nepakitęs.

Skiriasi ir spinduliuotės sukeltas terminis poveikis, kurį lemia tiek lazerio pluošto intensyvumo skirstinys, tiek paties padėklo šiluminės savybės. Formuojant takelius Gauso pluoštu ant kalcio–natrio silikatinio stiklo, dėl didelės energijos koncentracijos mažame tūryje, didelių rašymo greičių ir aukštų impulsų pasikartojimo dažnių stebimi dideli temperatūros gradientai. Tai sukelia terminį šoką, dėl kurio formuojasi mikroįtrūkimai ir takelis nevaldomai plėtėja.

Beselio pluošto eksperimentuose šios problemos išvengiama dėl dviejų priežasčių. Visų pirma, eksperimentams naudotas D263 stiklas pasižymi geresnėmis šiluminėmis savybėmis (mažesniu šiluminio plėtimosi

koeficientu) nei silikatinis stiklas, todėl yra natūraliai atsparesnis terminiam šokui. Antra, pati Beselio pluošto intensyvumo skirstinio specifika smarkiai prisideda prie terminio streso mažinimo: centrinę smailę supantys žiedai neabliuoja medžiagos, tačiau veikia kaip papildomas, švelnus ir tolygus šilumos šaltinis, kuris sumažina temperatūros gradientą abliacijos zonos kraštuose. Šių veiksmų (medžiagos atsparumo ir pluošto erdvinio skirstinio ypatumų) sinergija leidžia išvengti staigių lokalių įtempimų, tad net ir esant dideliems impulsų dažniams stiklo paviršius išlieka vientisas ir nesuskilinėjęs.

Kalbant apie išgaunamą skyrą, Gauso pluoštu ant stiklo pavyko suformuoti mažiausiai 1,1 μm , o ant PET polimero – 1,4 μm pločio metalizuotus takelius. Beselio pluoštas PET polimerui leido pasiekti 1,2 μm skyrą. Tačiau esminis Beselio pluošto pranašumas išryškėjo stikle: dėl itin stačių centrinės smailės intensyvumo kraštų ir po metalizavimo pritaikyto mechaninio poliravimo, takelio plotį pavyko sumažinti net iki 0,7 μm , kas yra gerokai mažiau už teorinį pačios centrinės smailės skersmenį (1,8 μm).

3.3.2. Medžiagų palyginimas

Apdirbant skirtingas medžiagas stebimi ryškūs abliacijos bei aktyvavimo slenksčių skirtumai. PET polimeras pasižymi žemu abliacijos slenksčiu ($\sim 0,5 \text{ J/cm}^2$) ir atitinkamai maža SSAIL modifikavimui reikalinga spinduliuotės doze ($\sim 4\text{--}5 \text{ J/cm}^2$). Silikatiniam stiklui reikalingos kur kas didesnės energijos: abliacijos slenkstis siekia $\sim 2,7 \text{ J/cm}^2$, o sėkmingai aktyvacijai būtina maždaug 20 J/cm^2 spinduliuotės dozė. Kadangi išmatuotas D263 stiklo abliacijos slenkstis yra labai artimas ($\sim 2,6 \text{ J/cm}^2$), tikėtina, kad ir aktyvacijai reikalingas dozės slenkstis turėtų būti panašus.

Šie skirtumai lemia specifinį medžiagų elgesį apdirbimo metu. PET polimeras, turėdamas prastą šiluminį laidumą ir žemą lydymosi temperatūrą, yra itin jautrus terminei akumuliacijai. Sumažinus impulsų persiklojimą (padidinus rašymo greitį) ir išlaikant aukštą dažnį, impulsų sąveika tampa diskretiškesnė. Tai lemia, kad aplink takelį susidaręs lydalas negauna pakankamos spinduliuotės dozės, reikalingos cheminiam aktyvumui užtikrinti. Dėl šios priežasties cheminio aktyvumo zona – metalizacija apribojama tik takelio centre, o aplinkinė perlydyta zona lieka nemetalizuota. Esant mažiems rašymo greičiams, dėl didelės suminės dozės, net ir ši perlydyta zona geba redukuoti metalą, todėl takelis tampa platesnis.

Tuo tarpu stiklas pasižymi geresniu šiluminiu stabilumu, tačiau yra jautrus mechaniniams įtempimams. Kaip minėta anksčiau, stiklui labiausiai kenkia staigūs temperatūros svyravimai formuojant Gauso pluoštu, tuo tarpu Beselio žiedų energija jam gali būti palanki. Kadangi stiklo pažeidimo slenkstis

aukštas, Beselio žiedai jo nemodifikuoja, tik prevenciškai šildo, leidžiant pasiekti idealią metalizuoto takelio kokybę be terminio šoko defektų, kurie yra būdingi polimerams.

3.3.3. Parametrų įtaka

Nepriklausomai nuo pasirinkto dielektriko ir taikomo lazerio pluošto formavimo metodo, SSAIL technologijoje stebimi universalūs dėsningumai, kuriuos lemia pagrindiniai lazerio spinduliuotės parametrai.

Viena ryškiausių ir universaliausių tendencijų – nuoseklus metalizuoto takelio plėtėjimas didinant lazerio impulso energijos tankį. Šis reiškinys stebimas tiek apdirbant polimerą, tiek stiklą. Fizikinis šio proceso mechanizmas yra tiesioginis: didinant lazerio impulso energiją, plečiasi erdvinė pluošto sritis, kurioje viršijamas medžiagos abliacijos (ir kartu aktyvavimo) slenkstis. Dėl to išabliuojamas gilesnis ir platesnis takelis, suformuojama didesnė modifikuota poveikio zona, kurioje vėlesnio cheminio proceso metu autokatalitiškai nusėda metalas. Taigi, takelio plotis yra tiesiogiai proporcingas zonai, kurioje pasiekta slenkstinė spinduliuotės dozė.

Ekperimentai, atlikti keičiant impulso trukmę ultratrumpųjų impulsų (0,34–4 ps) diapazone, atskleidė, kad pats impulso trukmės pokytis ir su tuo susiję smailinio intensyvumo skirtumai neturi kritinės įtakos galutiniam metalizuoto takelio pločiui. Esant tam pačiam energijos tankiui, impulsų persiklojimui ir pasikartojimo dažniui, gauti takelių pločiai sutampa matavimų paklaidų (standartinio nuokrypio) ribose. Visgi, impulso trukmė yra kritiškai svarbi technologinio našumo ir kokybės atžvilgiu. Naudojant trumpiausius tirtus impulsus (340 fs), sėkmingas paviršiaus aktyvavimas pasiekiamas su gerokai mažesniu impulsų persiklojimu nei naudojant ilgesnius (4 ps) impulsus. Tai leidžia pasiekti lygesnius takelio kraštus, sumažinti mikroįtrūkimų tikimybę.

Priešingai nei dažnai teigiama formuojant galias mikrostruktūras, atliekant paviršiaus modifikavimą SSAIL technologija stebima tik minimali lazerio spinduliuotės poliarizacijos įtaka. Formuojant takelius vienu praėjimu ir naudojant santykinai mažą skaitinę apertūrą (pvz., NA = 0,5), spinduliuotės kritimo kampai yra nedideli, todėl Frenelio atspindžių skirtumai tarp skirtingų poliarizacijų pradiniam abliacijos etape išlieka nežymūs. Stiklo atveju poliarizacijos (tiesinės lygiagrečios, tiesinės statmenos ar apskritiminės) poveikis takelio pločiui beveik nepastebimas. Tuo tarpu PET polimero atveju poliarizacija turi įtakos ne tiek abliacijos pločiui, kiek vidinei kanalo mikrostruktūrai (išilginių ar skersinių LIPSS formavimuisi), kuri lemia skirtingą paviršiaus aktyvumą ir metalo nusėdimo tolygumą metalizacijos

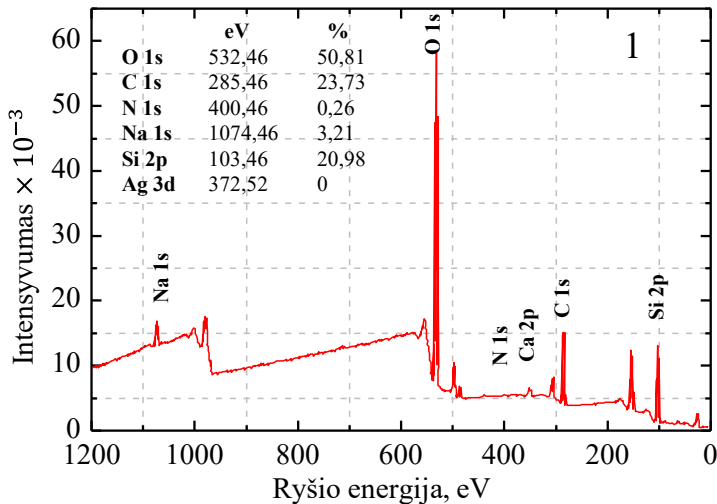
etape. Vis dėlto bendruoju atveju poliarizacija nėra dominuojantis veiksnys, lemiantis erdvinę abliacijos skyrą

3.4. XPS tyrimai

Šio poskyrio rezultatai buvo išspausdinti [A2] straipsnyje.

Stiklo paviršiaus cheminė sudėtis buvo analizuojama naudojant rentgeno fotoelektronų spektroskopiją (XPS), siekiant įvertinti pokyčius, kuriuos sukėlė lazerinis modifikavimas, o vėliau – bandinio panardinimas į AgNO_3 tirpalą. Ištirti penki bandiniai, atitinkantys skirtingus SSAIL technologinio proceso etapus:

1. etaloninis – silikatinis stiklas, įmerktas į AgNO_3 tirpalą;
2. silikatinis stiklas po lazerinio modifikavimo;
3. silikatinis stiklas po lazerinio modifikavimo ir plovimo izopropanolyje;
4. silikatinis stiklas po lazerinio modifikavimo, plovimo ir merkimo į AgNO_3 tirpalą;
5. silikatinis stiklas po visų etapų, įskaitant 2 min trunkantį metalizavimą vario tirpale.

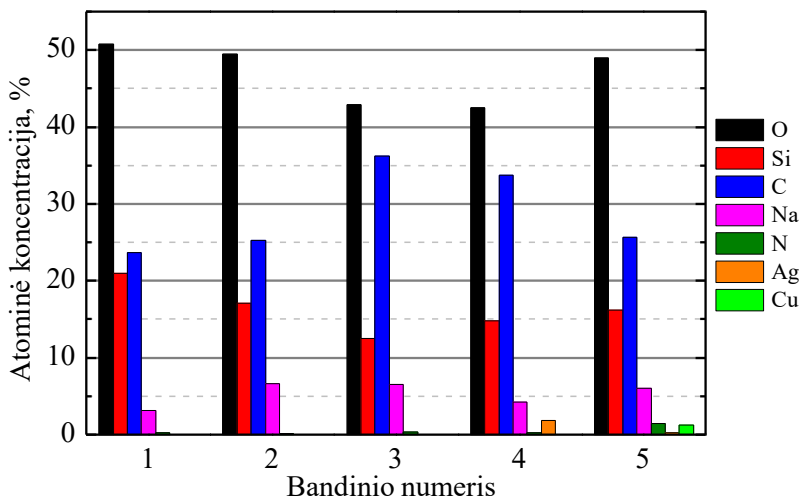


63 pav. Etaloninio bandinio (1) apžvalginis XPS spektras po cheminio aktyvavimo

Analizuojant silikatinio stiklo tik įmerktą į AgNO_3 tirpalą spektrą (žr. 63 pav.), be stiklui būdingų elementų, aptikta ir anglies (C), kurios atominė koncentracija (at. %) siekia net 24 %. Kadangi XPS metodu yra analizuojamas tik viršutinis bandinio sluoksnis (1–10 nm, tai atitiktų 3–30 atominių sluoksnių), spektre registruojamas anglies signalas, atsirandantis dėl iš aplinkos ant paviršiaus adsorbuotų angliavandenilių ir anglies oksidų (šis

sluoksnis gali siekti 1–2 nm). Įprastai stiklų gamybos metu anglis junginiuose virsta į CO₂ ir yra pašalinama, tačiau jos gali likti ir tūryje. Bet tokia didelė koncentracija gali būti paaiškinama tik anglimi, kuri nusėdo iš aplinkos. Kadangi silikatinio stiklo sudėtyje azoto (N) nėra, etaloniniame bandinyje fiksuojamas nedidelis N signalas (~0,3 at. %) yra taip pat priskiriamas paviršinei atmosferinei taršai. Dar vienas svarbus pastebėjimas, nors stiklo bandinys buvo merkiamas į AgNO₃ tirpalą, jokios Ag smailės (ties 368 eV energija) 63 pav. nestebima.

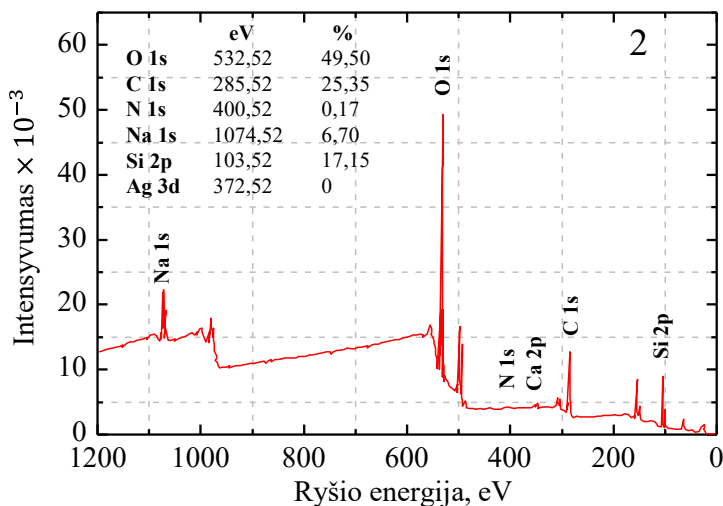
Po SSAIL proceso etapų stiklo paviršiaus elementinė sudėtis (atominė koncentracija) pakinta (žr. 64 pav.).



64 pav. Bandinių paviršiaus elementinės sudėties (atominės koncentracijos) kitimas skirtingais apdirbimo etapais XPS analizės duomenimis. Bandiniai: 1 – etaloninis; 2 – po lazerinio modifikavimo; 3 – po papildomo plovimo; 4 – po cheminio aktyvavimo; 5 – po 2 min metalizavimo

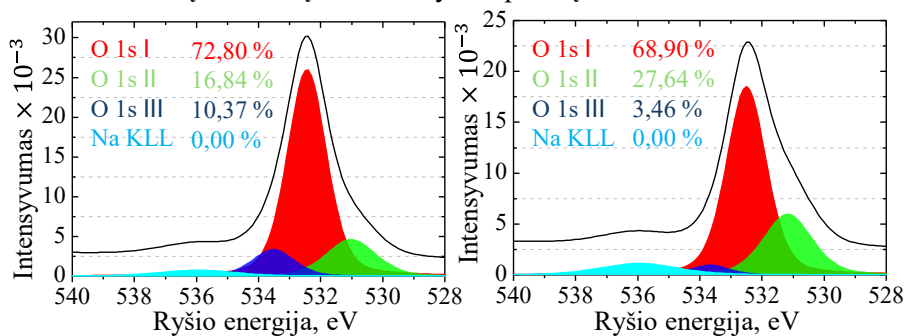
Po lazerinio modifikavimo (žr. 65 pav.) yra stebimas padidėjęs anglies signalas (nuo 23,7 at. % iki 25,4 at. %) – iš karto po lazerinio apdirbimo aukštą paviršiaus energiją turintis stiklas momentiškaiai adsorbuoja aplinkoje dominuojančius anglies turinčius organinius junginius ir sudaro naujas anglies turinčias funkcines grupes. Šios grupės gali veikti aktyviosios vietos Ag⁺ jonų adsorbicijai ir inkaravimui [183]. Kadangi azoto turinčių organinių teršalų koncentracija aplinkoje yra nepalyginamai mažesnė, jų adsorbicijos greitis yra per mažas, kad XPS užfiksuotų reikšmingą N signalą po modifikavimo etapo, todėl stebimas jo sumažėjimas (nuo 0,26 at. % iki 0,17 at. %). Taip pat pastebėtas natrio (Na) kiekio padidėjimas nuo 3,2 at. % iki 6,7 at. %, indikuojantis natrio jonų migraciją link paviršiaus, sukeltą lokalaus kaitinimo ir stiklo struktūros pokyčių, įvykusių veikiant ultratrumpiems lazerio impulsams [184, 185]. Be azoto, taip pat stebimas deguonies (O) ir silicio (Si)

koncentracijos po lazerinio apdirbimo mažėjimas. Deguonies kiekis sumažėjo nuo 50,8 at. % iki 49,5 at. %, o silicio – nuo 21,0 at. % iki 17,2 at. %. Tai rodo dalinį stiklo struktūros suardymą paviršiaus srityje. Šie pokyčiai patvirtina, kad lazerinė spinduliuotė reikšmingai modifikuoja stiklo paviršiaus cheminę sudėtį, sudarydama palankias sąlygas vėlesnei sidabro jonų redukcijai ir metalinių sidabro branduolių susidarymui, kurie vėliau veikia kaip kataliziniai centrai besroviam vario nusodinimui.



65 pav. Silikatinio stiklo bandinio (2) apžvalginis XPS spektras po lazerinio modifikavimo

Atominės koncentracijos duomenys leidžia nustatyti elementinės sudėties kitimo dėsningumus paviršiuje, tačiau norint įvertinti cheminių ryšių persitvarkymą (naujų jungčių susidarymą ar esamų nutraukimą), būtina detalesnė atskirų elementų didelės skynos spektrų analizė.



66 pav. Etaloninio (1) ir po lazerinio modifikavimo (2) bandinių XPS O 1s srities spektrai. Juoda kreivė – eksperimentinis signalas, spalvoti plotai – išskirtos cheminės būsenos

Analizuojant deguonies signalo sritį, pastebima, jog deguonies signalas susideda iš trijų pagrindinių komponentų: O 1s I, O 1s II ir O 1s III. Įprastai silikatinio stiklo matricią sudaro kovalentiniai Si–O–Si ryšiai, kuriuose

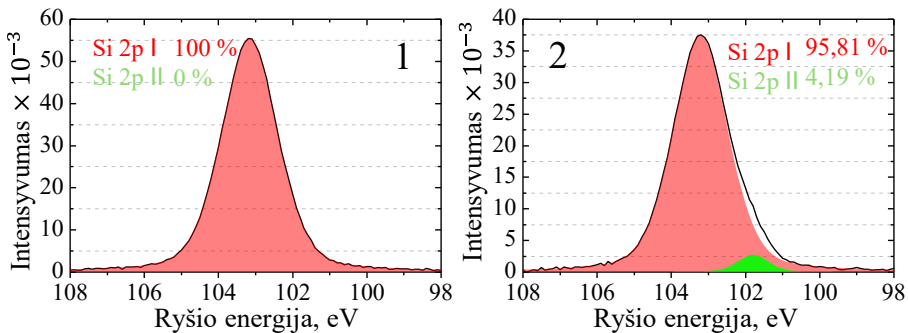
deguonis jungia du silicio atomus. Toks deguonis vadinamas tiltelinium deguonimi ir atitinka O 1s I komponentą.

Lazerinio modifikavimo metu paviršiui perduotas didelis energijos kiekis nutraukia kovalentinius Si–O–Si ryšius, taip suardydamas stiklo tinklą ir suformuodamas netiltelinį deguonį (Si–O⁻) – NBO (angl. *Non-Bridging Oxygen*). Kadangi šis deguonis turi daugiau laisvų elektronų, jo smailė pasislenka į mažesnės energijos pusę – atitinka O 1s II komponentą. Etaloniniame bandinyje dalis NBO centrų jau egzistuoja (16,8 at. %), tačiau pradinėje stiklo matricioje jie yra struktūriškai ir termodinamiškai kompensuoti šarminių metalų modifikatoriais (pvz., Si–O⁻Na⁺). Nors tokie kompensuoti centrai gali dalyvauti jonų mainuose pritraukiant Ag⁺ jonus, jie neturi redukcinio potencialo. Po lazerinio modifikavimo NBO defektų koncentracija padidėjo nuo 16,8 at. % iki 27,6 at. %. Nors šis 10,8 at. % prieaugis gali atrodyti nedidelis, paviršių chemijoje ir plonų plėvelių augimo kinetikoje jis yra kritinis. Šis pokytis atspindi staigų naujų, fotochemiškai sužadintų inkaravimo taškų susidarymą pačiame viršutiniame, nanometriniame stiklo paviršiuje. Sukurta kritinė adsorbcijos vietų masė leidžia peržengti energetinį barjerą ir efektyviai pritraukti sidabro jonus. Tuomet paviršiuje esantys redukciniai centrai redukuoja šiuos inkaruotus Ag⁺ jonus, suformuodami metalinio sidabro nanodaleles.

Galiausiai, trečiasis komponentas (O 1s III), pasižymintis aukščiausia ryšio energija, yra priskiriamas paviršinėms silanolio (Si–OH) grupėms bei adsorbuotai drėgmei (H₂O). Pastebėtas O 1s III koncentracijos mažėjimas po lazerinio modifikavimo (nuo 10,4 at. % iki 3,5 at. %) yra tiesiogiai siejamas su termine desorbcija – dėl intensyvaus lazerio spinduliuotės poveikio nuo paviršiaus yra pašalinama didžioji dalis adsorbuoto vandens.

67 paveiksle pateiktas Si dalies spektro palyginimas prieš ir po lazerinio modifikavimo. Idealoje stiklo matricioje vienas silicio atomas yra apsuptas 4 deguonies atomais (SiO₂ struktūra). Sveiko, nesuardyto stiklo (Si⁴⁺ būsenos) smailė XPS spektre visada yra ties 103–103,5 eV. Po lazerinio modifikavimo Si signale atsiranda nauja komponentė (Si 2p II), kai yra pašalinamas deguonis ir silicis lieka susijungęs tik su 3 (arba 2) deguonies atomais. Tai vadinama silicio suboksidais (SiO_x, kur 0 < x < 2). Kadangi dabar aplink silicį yra mažiau deguonies atomų, jo paties elektronų debesis tampa tankesnis, branduolys geriau izoliuojamas, ir išmušti elektroną tampa lengviau. Dėl pašalinto deguonies atsiranda deguonies vakansija. Svarbu tai, jog nutraukus kovalentinį Si–O ryšį, vietoje jo lieka silicio atomai su atsilaisvinusiais, neporiniais elektronais – susiformuoja vadinamieji silicio radikalai. Būtent todėl šie lazerio indukuoti silicio suboksidai yra ne tik struktūriniai pokyčiai,

bet ir aktyvūs redukcijos centrai, gebantys atiduoti laisvą elektroną paviršiuje inkaruotam sidabro jonui.

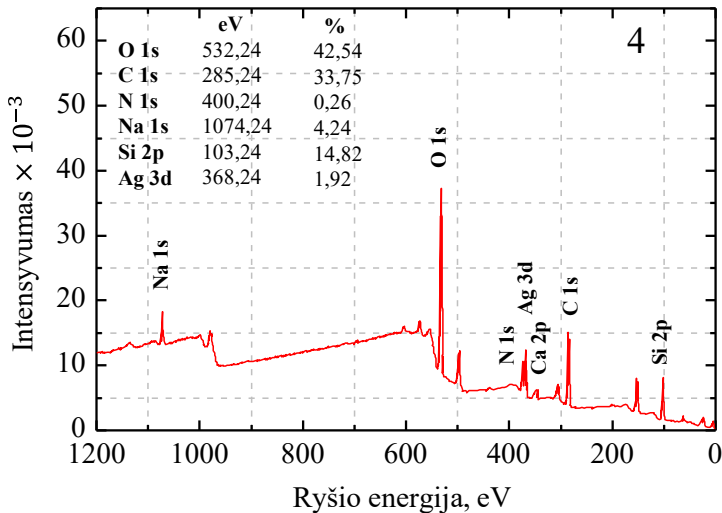


67 pav. Etaloninio (1) ir po lazerinio modifikavimo (2) bandinių XPS Si 2p srities spektrai. Juoda kreivė – eksperimentinis signalas, spalvoti plotai – išskaidytos cheminės dedamosios

Apibendrinant XPS duomenimis užfiksuotus cheminius ir struktūrinius pokyčius po lazerinio stiklo modifikavimo, visus stebimus paviršiaus elementus ir defektus tikslinga suskirstyti į dvi pagrindines funkcines grupes, nulemiančias tolesnę besrovio metalizavimo efektyvumą: (1) sidabro jonų (Ag^+) inkaravimo ir (2) lokalaus redukavimo ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) centrus. Pirmajai grupei priskiriami NBO bei stiklo matricoje esantys Na^+ jonai, kurie kartu sukuria prielaidas paviršiniams Na^+/Ag^+ jonų mainams. Šią pritraukimo funkciją taip pat sustiprina išaugęs silanolio (Si-OH) ir polinių anglies grupių (pvz., C-O , C=O) kiekis, atliekantis papildomą koordinacinę vaidmenį tirpale. Antrajai, redukuojančiajai grupei, priklauso išskirtinai lazerinės spinduliuotės indukuoti fotocheminiai defektai – deguonies vakansijos bei silicio radikalai. Toks funkcinis atskyrimas yra konceptualiai svarbus: nors tam tikras inkaravimo centrų (anglies junginių, natūralaus NBO, silanolio) kiekis fiksuojamas ir etaloniniame bandinyje, tik lazerio sukurta abiejų grupių – padidinto inkaravimo tankio ir aktyvių elektronų donorų (reduktorių) – sinergija įgalina sėkmingą autokatalizinių sidabro užuomazgų suformavimą.

Įprastai po lazerinio modifikavimo bandinys plaunamas izopropanolyje, siekiant pašalinti abliacijos produktus nuo nmodifikuoto paviršiaus. Po plovimo stebimas padidėjęs anglies kiekis (lyginant modifikuotą ir vėliau plautą – nuo 25,3 at. % padidėjo iki 36,3 at. %). Didelis anglies koncentracijos šuolis po plovimo izopropanoliu yra specifiskas tik lazeriu modifikuotam paviršiui. Tai rodo stiprią organinių molekulių adsorbciją lazerio indukuotuose defektų centruose (tokiuose kaip netiltelinis deguonis) ir fizinių alkoholio sulaikymą naujai susiformavusiose mikroporose. Inertiškame, nmodifikuotame stikle tokio efekto nebūtų, nes izopropanolis nuo lygaus, defektų neturinčio paviršiaus tiesiog nugaruotų atlikdamas tik valomąją funkciją. Polinės anglies grupės (ypač C-O ir C=O / O-C=O), kurių

koncentracija padidėja po lazerinio modifikavimo bei plovimo dėl adsorbcijos iš aplinkos, veikia išvien su NBO defektais kaip pirminiai adsorbcijos centrai (inkarai). Jie efektyviai pritraukia Ag^+ jonus iš tirpalo ir erdviškai orientuoja juos paviršiuje. Galutinę šių inkaruotų jonų redukciją iki metalinio Ag^0 atlieka antrajai funkcinei grupei priskiriami lazerinės spinduliuotės sukurti elektronų donoriai, tuo tarpu adsorbuotos organinės grupės toliau tarnauja kaip stabilizuojanti matrica, užkertanti kelią suformuotų sidabro nanodalelių agregacijai.

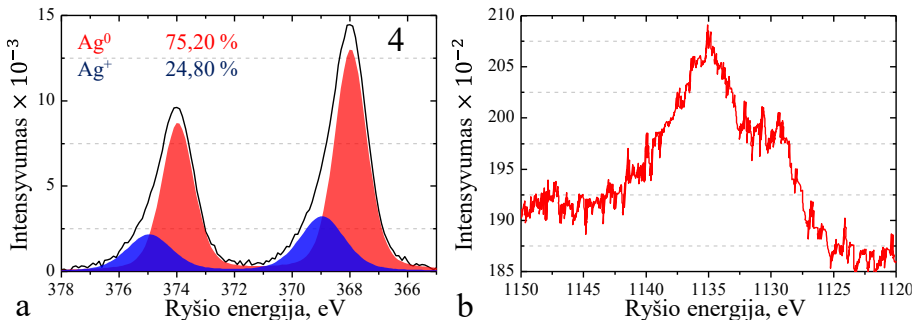


68 pav. Silikatinio stiklo bandinio (4) apžvalginis XPS spektras po lazerinio modifikavimo, plovimo ir cheminio aktyvavimo

Silikatinio stiklo paviršius po lazerinio modifikavimo ir plovimo geba pritraukti ir redukuoti sidabro jonus dėl prieš tai minėtų sukurtų defektų. Tai patvirtina šio bandinio XPS spektras, kuriame ties 368 eV energija identifikuojama sidabro smailė (žr. 68 pav.). Taip pat yra stebimas ir Na sumažėjimas (nuo 6,61 at. % iki 4,24 at. %), kuris yra atsveriamas panašaus kiekio Ag atsiradimu (1,92 at. %). Tai paaiškinama vykstant Na^+/Ag^+ jonų mainams [186, 187]. Kai modifikuotas stiklas yra panardinamas į AgNO_3 tirpalą, įvyksta spontaniška reakcija, pagrįsta jonų spindulių panašumu ($\text{Na}^+ \approx 1,02 \text{ \AA}$, $\text{Ag}^+ \approx 1,15 \text{ \AA}$). Na^+ stikle yra pakeičiami Ag^+ jonais iš tirpalo, kur Ag^+ užima Na^+ vietas šalia NBO atomų. Šie jonų mainai, kartu su papildoma silanolio bei anglies grupių koordinacija, sėkmingai užpildo paviršių inkaruotu sidabru, tačiau jis vis dar yra pradinės, joninės formos (Ag^+). Galutinis šio proceso etapas įvyksta tik todėl, jog stiklo matricioje, visai šalia šių inkaravimo centrų, yra suformuotos antrajai funkcinei grupei priklausančios deguonies vakansijos bei silicio suboksida (radikalai). Būtent

jų galingas redukcinis potencialas ir atiduodami laisvi elektronai paverčia pritrauktus Ag^+ jonus į kataliziškai aktyvias Ag^0 nanodaleles.

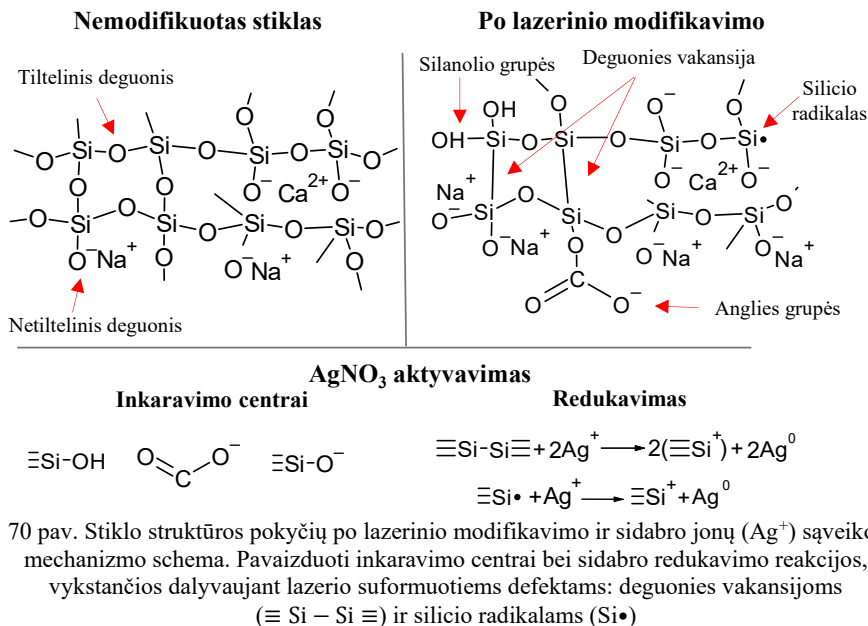
Iš šio spektro išsikirpus tik sidabro smailės dalį, galima suprasti, kokios sidabro būsenos sudaro signalą (žr. 69 pav. a). XPS duomenimis apie 75 % lazeriu modifikuotame paviršiuje esančio sidabro yra metalinio pavidalo (Ag^0); tai įrodo efektyvų jonų redukcijos procesą. Antrasis komponentas priskiriamas joninei sidabro būsenai (Ag^+). Ši smailė atspindi sidabro jonus, kurie yra integruoti į stiklo matricą ir veikia kaip stiklo tinklo modifikatoriai. Padidėjusi ryšio energija rodo stiprią elektrostatinę sąveiką tarp sidabro jonų ir stiklo tinklo netiltelinių deguonies atomų, formuojant Si–O–Ag tipo paviršinius kompleksus. Kadangi cheminis poslinkis tarp gryno metalo (Ag^0) ir oksido/jono (Ag^+) Ag 3d spektre yra vos 0,1–0,3 eV, tiksli spektrinių komponentų identifikacija ir jų kiekybinis įvertinimas tampa komplikuotas. Gautiems rezultatams patvirtinti buvo papildomai analizuojamas Ag MNN Ožė (Auger) elektronų spektras (žr. 69 pav. b). Šiame spektre fiksuojama ryški Ag MNN smailė, kurios kinetinė energija siekia ~351,6 eV (apskaičiuota iš Al K_{α} šaltinio 1486,6 eV ir išmatuotos 1135 eV ryšio energijos). Ši vertė idealiai atitinka gryno metalinio sidabro literatūrinės vertes (351,5–352,0 eV) ir aiškiai skiriasi nuo oksiduotų būsenų (< 350,5 eV). Tokiu būdu Ožė elektronų spektro duomenys kaip nepriklausomas parametras patvirtina Ag išskaidymo rezultatus – lazerio indukuoti defektai sėkmingai redukavo sidabro jonus į metalines nanodaleles (Ag^0), kurios sudarė vyraujančią (75 %) paviršinio sidabro dalį.



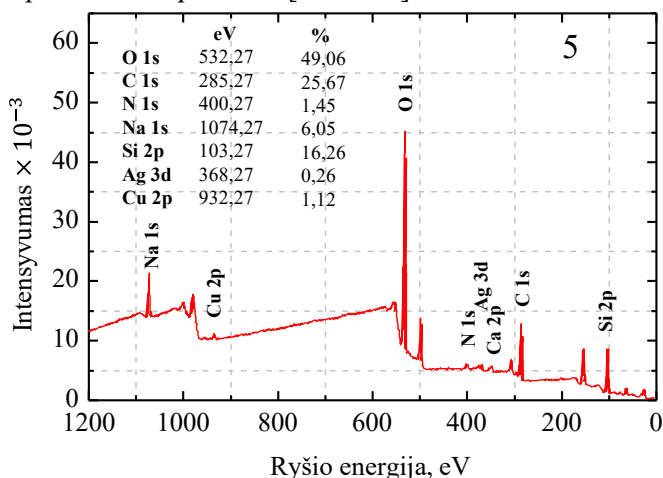
69 pav. Silikatinio stiklo bandinio (4) XPS Ag 3d (a) ir Ag MNN Ožė (b) spektrai. Juoda kreivė – eksperimentinis signalas, spalvoti plotai – išskaidytos cheminės dedamosios (Ag^0 ir Ag^+)

Sidabro nukleacijos procesas lazeriu modifikuotame stikle yra nulemtas nuoseklaus dviejų funkcinių grupių veikimo. Pirmajame etape Ag^+ jonai yra efektyviai pritraukiami ir inkaruojami paviršiuje dėl jonų mainų bei sąveikos su NBO sritimis, silanolio ir polinėmis anglies grupėmis, kurios užtikrina didelį pradinį sidabro prekursoriaus tankį. Tačiau galutinį $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ virsmą

sąlygoja išskirtinai lazerinio poveikio metu sugeneruoti redukciniai centrai – deguonies vakansijos bei silicio suboksidai (radikalai). Šie defektai veikia kaip lokalūs elektronų donoriai, kurie, be jokių papildomų išorinių cheminių reduktorių, perduoda elektronus adsorbuotiems jonams, taip inicijuodami metalinių Ag⁰ nanodalelių susiformavimą (žr. pav. 70).

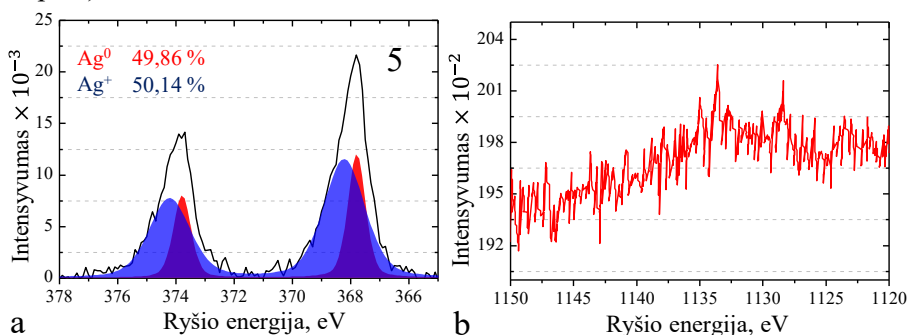


Panašūs redukcijos mechanizmai, susiję su lazerio sukeltu laisvųjų elektronų generavimu ir defektų formavimosi, buvo aprašyti sidabrą turinčiuose fosfatiniuose ir silikatiniuose stikluose po femtosekundinės lazerinės spinduliuotės poveikio [177–182].



71 pav. Silikatinio stiklo bandinio (5) apžvalginis XPS spektras po lazerinio modifikavimo, plovimo, cheminio aktyvavimo ir 2 min trukmės metalizavimo

71 paveiksle pavaizduotas trumpai (2 min) metalizuoto bandinio XPS spektras, kuriame ties 933 eV energija yra stebima nežymi smailė, atitinkanti Cu atomus. Nors ši smailė tik nedaug išsiskiria iš triukšmo (fiksuojama tik 1,12 at. %), bet kartu stebint ir Ag smailės mažėjimą panašia koncentracija (iš 1,92 at. % iki 0,26 at. %), galima daryti prielaidą, jog varis formuojasi ir pradeda uždengti sidabro aktyvacijos centrus. Šis signalas yra ganėtinai mažas dėl labai trumpos dengimo trukmės, per kurią spėjo susiformuoti tik pavieniai vario branduoliai ar neištisinis itin plonas (subnanometrinis) sluoksnis aplink sidabro nanodaleles. Užfiksuotas metalinio sidabro dalies sumažėjimas (nuo 75,2 at. % iki 49,9 at. %) ir santykinis joninės būsenos prieaugis patvirtina prielaidą, kad varis selektyviai nusėda būtent ant metalinio sidabro fazės (žr. 72 pav.).



72 pav. Silikatinio stiklo bandinio (5) XPS Ag 3d (a) ir Ag MNN Ožė (b) spektrai po 2 min metalizavimo. Juoda kreivė – eksperimentinis signalas, spalvoti plotai – išskaidytos cheminės dedamosios (Ag⁰ ir Ag⁺)

Besrovio vario dengimo tirpaluose metalinės sidabro nanodalelės (Ag⁰) veikia kaip kataliziniai centrai. Reduktorius (kuris yra vario vonioje) atiduoda elektronus sidabro dalelėms, o šios perduoda juos vario jonams (Cu²⁺), paversdamos juos metaliniu variu (Cu⁰). Kadangi varis pritraukiamas ir kristalizuojasi išskirtinai tik ant metalinio sidabro užuomazgų, susidaro vadinamasis salelinis augimas (Volmerio–Weberio mechanizmas [188, 189]). Augantis varis apgaubia Ag⁰ daleles. Kadangi XPS fiksuoja tik ~5 nm paviršiaus gylį, vario sluoksniui gaubiant Ag⁰ dalelę, fotoelektronai iš Ag⁰ branduolio nebegali prasiskverbti pro vario kevalą. Tuo tarpu Ag⁺ jonai, kurie po jonų mainų yra tiesiog įsiterpę stiklo matricoje (surišti su deguonimi), nėra laidūs ir nėra kataliziniai centrai – varis ant jų nesėda. Dėl šio selektyvaus metalinio sidabro uždengimo XPS spektre fiksuojamas staigus Ag⁰ kritimas, tuo tarpu Ag⁺ komponento slopinimas yra gerokai mažesnis. Verta pažymėti, jog nors Ag spektre (žr. 72 pav. a) po metalizavimo vis dar fiksuojama reikšminga santykinė Ag⁺ būsenos dalis (~50 %), Ag MNN Ožė spektre (žr. 72 pav. b) atitinkamas joninio sidabro signalas (ties ~1137 eV) nėra

išskiriamas. Tai paaiškinama signalo ir triukšmo santykio apribojimais: kadangi varis selektyviai uždengia metalinio sidabro saleles, absoliuti likusio atviro Ag^+ koncentracija paviršiuje smarkiai nukrenta (iki $< 0,6$ % visos atominės koncentracijos). Esant tokiai mažai absoliučiai koncentracijai, platesnė ir mažesnio intensyvumo Ožė smailė tiesiog nusileidžia žemiau prietaiso aptikimo ribos ir susilieja su išaugusiu foniniu triukšmu, kurį sukelia naujai susiformavusio vario sluoksnio netamprioji elektronų sklaida.

Šiame tyrime nustatyta, kad puiki vario, nusodinto besroviu būdu, adhezija prie stiklo padėklo pasiekama dėl sinerginio poveikio tarp cheminės *in situ* nukleacijos ir mechaninio susikabinimo tarp lazeriu redukuotų Ag^0 nanodalelių ir stiklo paviršiaus. Šį procesą nulemia lazerio modifikuotame paviršiuje suformuotos dvi funkcinės defektų grupės:

1. Aukštas inkaravimo centrų tankis: ultratrumpųjų impulsų lazerio spinduliuotė depolimerizuoja stiklo tinklą, sukuriant gausią netiltelinių deguonies (NBO), hidrokso (Si-OH) bei polinių anglies grupių sankaupą. Šie centrai, kartu su aktyviais Na^+/Ag^+ jonų mainais, veikia kaip pirminės adsorbcijos vietos, kurios užtikrina maksimalų Ag^+ jonų pritraukimą ir stabilų jų išsidėstymą paviršiuje.
2. Lokalizuota redukcija: tuo pačiu metu sugeneruoti antrosios grupės defektai – deguonies vakansijos bei silicio suboksida (radikalai) – veikia kaip energetiškai palankios nukleacijos sritys. Jie perduoda laisvuosius elektronus inkaruotiems jonams, todėl Ag^+ redukuojasi į metalinius Ag^0 atomus tiesiogiai defektinėse vietose. Tai leidžia susiformuoti stiprioms paviršinėms cheminėms sąsajoms (pvz., Ag-O ir Ag-Si-O) pačioje stiklo ir metalo sandūroje, kurios užtikrina aukštą adhezijos lygį

Šis dviejų funkcinių grupių mechanizmas pabrėžia fundamentalų lazerinės modifikacijos vaidmenį, nepriklausomai nuo specifinės pradinės stiklo sudėties. Pavyzdžiui, lydyto kvarco (angl. *fused silica*) atveju, kurio matrica yra itin stabili ir praktiškai neturi pradinių netiltelinių deguonies atomų ar šarminių metalų jonų, sidabro inkaravimas be lazerinio poveikio būtų praktiškai neįmanomas. Tokiame gryno stiklo tinkle lazerio indukuota depolimerizacija tampa vieninteliu keliu sukurti aktyvius centrus. Tai įrodo, kad procesas remiasi ne atsitiktine stiklo sudėtimi, o kryptingu kovalentinių ryšių suardymu, kuris suformuoja nepusiausvirovius defektus ten, kur jų natūraliai nėra.

Analogiška tendencija būtų stebima ir naudojant borosilikatines medžiagas, pavyzdžiui, D263 stiklą. Nors jo sudėtyje yra šarminių metalų, boro oksidas (B_2O_3) stabilizuoja struktūrą surišdamas dalį modifikatorių jonų, todėl etaloninis paviršius išlieka dar inertiškesnis sidabro tirpalo poveikiui nei

įprasto natrio–kalcio stiklo atveju. Visgi lazerio spinduliuotė efektyviai nutraukia ne tik Si–O, bet ir silpnesnius B–O ryšius, suformuodama itin didelį lokalių defektų tankį. Tai dar labiau padidina energetinį kontrastą tarp modifikuotų ir nemonifikuotų sričių, užtikrinant ypač selektyvų sidabro užuomazgų fiksavimą.

Šis lyginamieji samprotavimai leidžia daryti prielaidą, jog aprašytas modelis yra universalus įvairioms silikatinėms sistemoms. Nors specifinė stiklo sudėtis gali lemti pradinį adsorbcijos centrų kiekį ar jonų mainų kinetiką, būtent lazerio sukelta nepusiausviroji būseną yra kritinis veiksnys, dirbtinai sumažinantis energetinį barjerą sidabro nukleacijai. Tai leidžia sėkmingai inicijuoti metalizaciją net ant tų paviršių, kurie savo prigimtimi yra termodinamiškai itin stabilūs ir chemiškai pasyvūs.

Priešingai nei tradicinėse fizikinėse nusodinimo technologijose (pvz., dulkinime ar garinime), kur dažnai formuojasi silpnas tarpinis barjerinis sluoksnis, šis tiesioginis cheminis augimas užtikrina atominio lygio kontaktą sidabro ir stiklo sąsajoje. Be cheminio prisitvirtinimo, lazerinis apdirbimas sukelia mikromastelio paviršiaus šiurkštėjimą, sukuriant tekstūruotą morfologiją. Tai papildomai pagerina mechaninį augančių nanodalelių susipynimą su stiklo matrica.

Galutiniame etape šis stabilus, tvirtai inkaruotas ir redukuotas sidabro nanodalelių sluoksnis veikia kaip autokatalizinis pagrindas [183], užtikrinantis tolygų vario augimą. Stipri sąveika Ag–Cu sąsajoje [122] bei „išsišaknijusi“ sidabro užuomazgų struktūra stiklo paviršiuje lemia neginčijamai aukštą galutinio vario sluoksnio sukibimą.

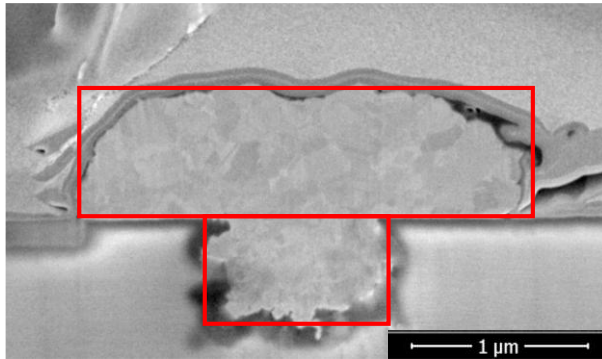
3.5. Suformuotų vario mikrotakelių elektrinių savybių charakterizavimas

3.5.1. Varžos palyginimas su teorine

SSAIL technologija suformuoto 16 mm ilgio, 2 μm pločio ir iki 1,5 μm storio vario takelio varža yra lygi 130 ± 5 Ω. Palyginimas su teorine varžos verte leidžia objektyviai įvertinti besroviu būdu suformuoto vario sluoksnio kokybę ir jo struktūrinį artumą tūriniam variui. Kadangi teoriniam skaičiavimui naudojama tūrinio gryno vario savitoji varža (ρ), šis palyginimas naudojamas kaip kokybės rodiklis, leidžiantis įvertinti cheminio nusodinimo proceso artumą maksimaliam medžiagos laidumui. Teorinę varinio laido varžą galima apskaičiuoti pagal lygtį:

$$R = \frac{\rho L}{A}, \quad (33)$$

kur R – varža (Ω), ρ – vario savitoji varža yra lygi $1,68 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$, L – laido ilgis (m), A – laido skerspjūvis (m^2). 73 paveiksle yra pavaizduotas suformuoto takelio skerspjūvis ir raudonai pažymėta zona, pagal kurią bus įvertinama teorinė takelio varža – pasirenkami du $0,75 \mu\text{m}$ aukščio stačiakampiai, kurių pločiai yra 1 ir $2 \mu\text{m}$.

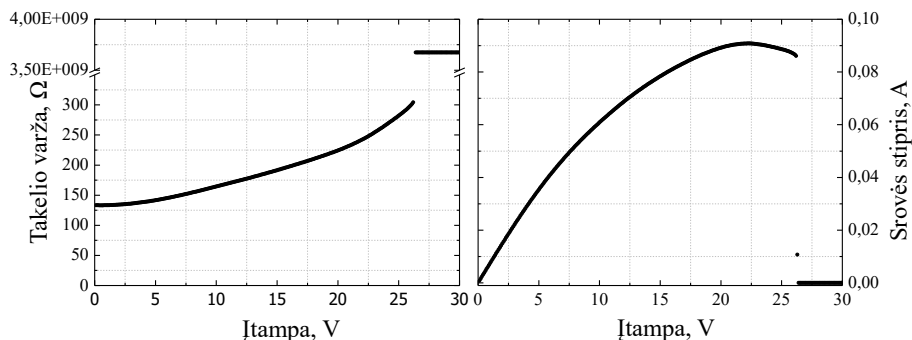


73 pav. SSAIL technologija suformuoto mikrotakelio skerspjūvio SEM nuotrauka. Raudonai apibrėžtas efektyvusis plotas, naudotas teorinei takelio varžai apskaičiuoti

Pagal (33) lygtį apskaičiuota teorinė laido varža siekia apie 119Ω , o SSAIL technologija suformuoto varinio takelio varža šią vertę viršija tik 9 %. Toks nedidelis skirtumas laikomas puikiu rezultatu besroviams procesams, kadangi įprastai šiuo metodu nusodinto vario savitoji varža būna gerokai didesnė ($2\text{--}5 \cdot 10^{-8} \Omega \text{ m}$) nei tūrinio vario [190, 191]. Mažas varžos nuokrypis nuo teorinės vertės taip pat netiesiogiai patvirtina aukštą nusodinto sluoksnio tankį. SEM nuotraukoje (žr. 73 pav.) matoma, kad vario takelis užpildo suformuotą kanalą be stambių vidinių tuštumų ar ryškių porų, kurios būtų būdingos neoptimaliems besroviams procesams. Tai rodo, jog SSAIL technologijos metu vykstantis autokatalizinis procesas yra tolygus ir užtikrina gerą medžiagos vientisumą per visą takelio skerspjūvį.

3.5.2. Voltamperinė charakteristika

Siekiant įvertinti SSAIL technologija suformuoto vario takelio elektrinį stabilumą bei nustatyti maksimalią srovės apkrovą, buvo išmatuota jo voltamperinė charakteristika (žr. 74 pav.). Matavimai atlikti nuosekliai didinant įtampą nuo 0 iki 30 V (0,1 V žingsniu), kartu registruojant srovės stiprio pokyčius bei skaičiuojant dinaminę takelio varžą.



74 pav. SSAIL technologija suformuoto 2 μm pločio vario takelio voltamperinė charakteristika (dešinėje) ir varžos priklausomybė nuo įtampos (kairėje). Ties ~ 26 V įtampa stebimas takelio perdegimas (terminis suirimas)

Idealiu atveju ši charakteristika turėtų atitikti tiesę, o varža išlikti stabili visame įtampų diapazone (pagal Omo dėsnį: $U = IR$). Tačiau iš 74 pav. pateiktų rezultatų matyti, jog didinant įtampą, takelio varža taip pat neproporcingai didėja. Tai galima paaiškinti išsiskiriančia šiluma, tekant srovei variniu takeliu, kuri būtų lygi:

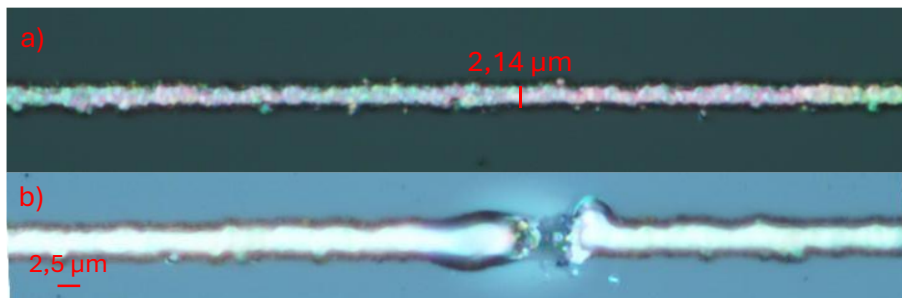
$$P = I^2 R. \quad (34)$$

Laidininko varžos priklausomybė nuo temperatūros aprašoma lygtimi:

$$R(T) = R_0 [1 + \alpha_{\text{temp}}(T - T_0)], \quad (35)$$

kur α_{temp} – varžos temperatūrinis koeficientas, T – laidininko temperatūra, T_0 – pradinė laidininko temperatūra, R_0 – pradinė laidininko varža. Iš 74 pav. matyti, kad iki maždaug 15 V įtampos takelis išlaiko santykinį stabilumą, tačiau toliau didinant apkrovą, generuojamas šilumos kiekis viršija šilumos sklaidos į padėklą galimybes. Pasiekus 22,3 V įtampą, srovės stipris siekė 90,8 mA, o toliau didinant įtampą srovė ėmė mažėti dėl itin sparčiai augančios varžos. Galiausiai, ties 26,2 V riba, stebimas staigus srovės kritimas iki 0 A, indikuojantis negrįžtamą elektrinio kontakto praradimą (žr. 74 pav.).

Po matavimo atlikta optinė analizė (žr. 75 pav. b) atskleidė takelio trūkį. Pastebima suapvalėjusi trūkio vietos morfologija leidžia daryti prielaidą apie lokalų medžiagos perkaitimą. Nors tiesioginis temperatūros matavimas nebuvo atliekamas, matomi struktūriniai pokyčiai yra būdingi vario lydymosi procesui, kurio teorinė temperatūra siekia 1085 °C. Tai patvirtina, jog SSAIL technologijos suformuotas takelis pasižymi dideliu vientisumu ir nenutrūksta dėl mechaninių defektų, o suyra tik pasiekus kritines srovės tankio vertes, sukeliančias medžiagos fazinį virsmą.



75 pav. SSAIL technologija suformuoto vario takelio optinio mikroskopo nuotraukos: a) prieš matavimą; b) po voltamperinės charakteristikos matavimo (matomas terminis suirimas).
Nuotraukos darytos skirtingose takelio vietose

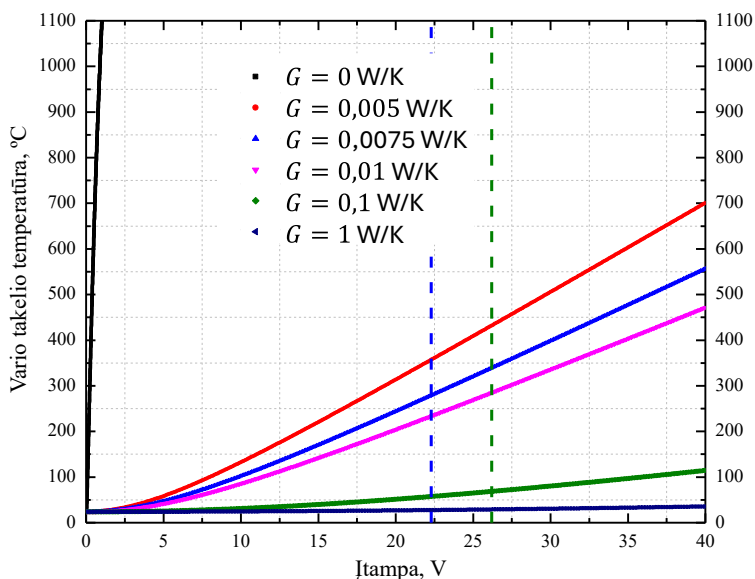
3.5.2.1. Vario takelio temperatūros skaičiavimas

Siekiant teoriškai pagrįsti voltamperinės charakteristikos matavimų metu stebėtą vario takelio suirimą, pirmiausia atliktas skaitinis modeliavimas naudojant vienalytį šiluminio balanso modelį (aprašytą 2.10.1. skirsnyje). Skaičiavimams naudoti vario takelio fizikiniai, geometriniai bei aplinkos parametrai yra pateikti 6 lentelėje. Šiame etape buvo vertinama, kokią įtaką sistemos temperatūriniam stabilumui turi šiluminio laidumo parametras G , apibūdinantis šilumos perdavimą į kontaktines aikšteles bei stiklo padėklą. Skaičiavimų rezultatai pateikti 76 ir 77 paveiksluose.

6 lentelė. Vario takelio temperatūros skaičiavimo parametrai

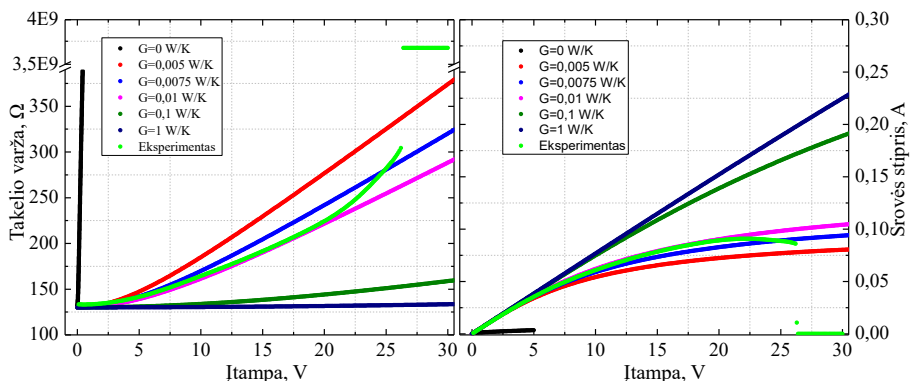
Vario varža ties 24 °C (R_0), Ω	130
Vario takelio skersmuo (d), μm	2
Vario takelio skerspjūvis (A), 10^{-12} m^2	1,77
Takelio ilgis (L), mm	16
Cilindro formos takelio paviršiaus plotas (A_{pav}), m^2	$7,54 \cdot 10^{-8}$
Vario savitoji varža (ρ), $\Omega \cdot \text{m}$	$1,68 \cdot 10^{-8}$
Varžos temperatūrinis koef. (α_{temp}), $^{\circ}\text{C}^{-1}$	0,00393
Konvekcijos koef. (h_k), $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$	10
Stefano–Bolcmano konstanta (σ), $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$	$5,67 \cdot 10^{-8}$
Spinduliavimo koef. (ϵ)	0,05
Vario šiluminis laidumas (k_{Cu}), $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	400

Iš skaičiavimų rezultatų matyti, kad pusiausvyrinė temperatūra T kritiškai priklauso nuo pasirinktos G koeficiento vertės. Esant idealiai šiluminei izoliacijai ($G = 0 \text{ W/K}$), takelio temperatūra pasiekia vario lydymosi ribą (1085 °C) dar nepasiekus 1 V įtampos. Tai akivaizdžiai prieštarauja eksperimentiniams stebėjimams, kur takelis išliko stabilus iki 22,3 V.



76 pav. Vario takelio temperatūros priklausomybė nuo įtampos esant skirtingoms šilumos nunešimo (G) vėrtėms (modeliavimo rezultatai). Mėlyna punktyrinė linija žymi takelio degradacijos pradžią (22,3 V), žalia – galutinį elektrinio kontakto praradimą (26,2 V)

Lyginant teorines kreives su eksperimentiniais duomenimis (žr. 77 pav.), nustatyta, kad geriausią atitiktį iki degradacijos pradžios užtikrina modelis, kuriame $G = 0,01$ W/K. Šiuo atveju skaičiuojama srovės stiprio ir varžos priklausomybė nuo įtampos beveik sutampa su matavimo rezultatais. Tačiau, esant šiai šilumos sklaidos sąlygai, apskaičiuota takelio temperatūra ties 22,3 V riba siekia tik maždaug 235 °C (žr. 76 pav.).



77 pav. Vario takelio varžos (kairėje) ir srovės stiprio (dešinėje) priklausomybės nuo įtampos: eksperimentinių duomenų ir modeliavimo rezultatų, esant skirtingoms šilumos nunešimo (G) vėrtėms, palyginimas

Nors gauta 235 °C temperatūra yra pakankama sukelti pirminius vario struktūros pokyčius, ji yra gerokai žemesnė už teorinę lydymosi temperatūrą

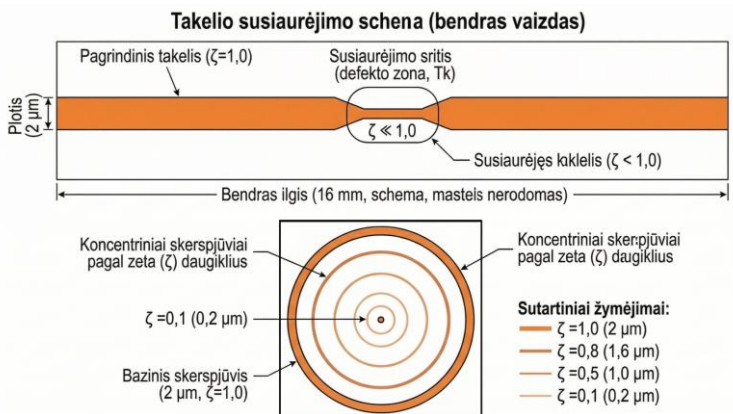
1085 °C). Šis atotrūkis indikuoja, kad vienalytis modelis yra nepakankamas dėl šių priežasčių:

- Netolygi geometrija: modelyje daroma prielaida, kad takelis yra taisyklingos cilindro formos, tačiau realus SSAIL technologijos takelio skerspjūvis yra „V“ formos, o tai keičia srovės tankio pasiskirstymą.
- Lokalus karštieji taškai: modelyje neįvertinamas temperatūros gradientas takelyje. Realybėje dėl geometrinių nuokrypių ar medžiagos porėtumo centrinėje takelio dalyje susidaro lokali zona, kurioje temperatūra auga gerokai sparčiau nei likusiame tūryje.
- Medžiagos savybės: skaičiavimams naudoti tūrinio vario parametrai (α_{temp} , k_{Cu}), tačiau besroviu būdu suformuoto vario savitoji varža ir šiluminis laidumas dėl struktūrinių ypatumų gali skirtis, taip skatinant greitesnį vietinį perkaitimą.

Kadangi vienalytis modelis negali paaiškinti takelio išsilydymo prie gautų sąlygų, tolimesniam tyrimui pasitelktas dviejų mazgų heterogeninis modelis (2.10.2. skirsnis), leidžiantis įvertinti lokalizuoto defekto įtaką sistemos suirimui.

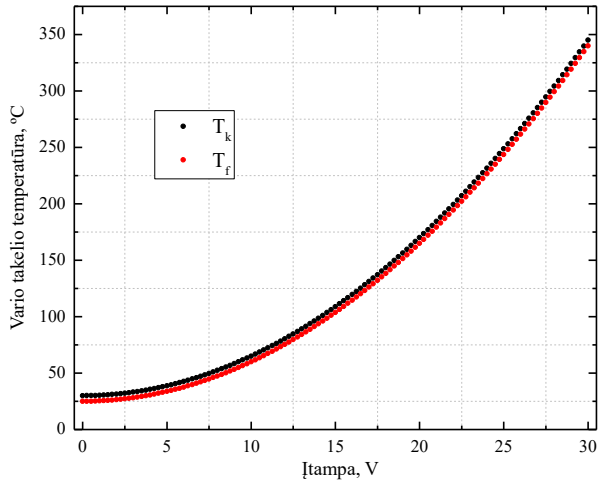
3.5.2.2. Lokalizuoto defekto modelis

Remiantis eksperimento stebėjimais, kuriuose takelio trūkis įvyko centrinėje dalyje, modelis suskaidytas į tris zonas: centrinę $3 \mu\text{m}$ ilgio defekto zoną, pasižyminčią temperatūra T_k (karštasis taškas), ir likusį takelį, kurio temperatūra žymima T_f (fondo temperatūra).



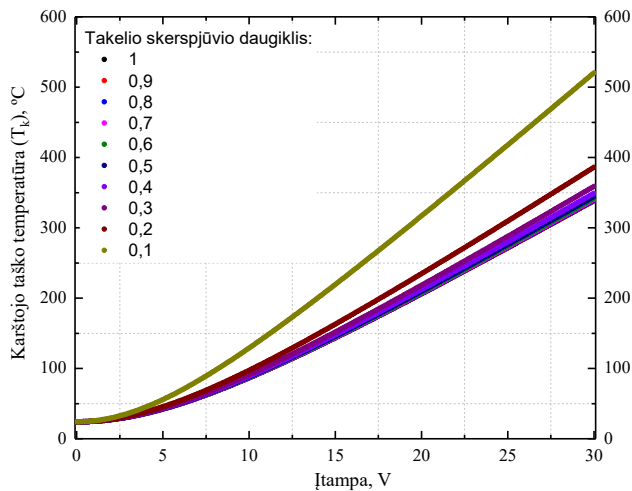
Šiame modelyje kritinę reikšmę turi skerspjūvio mažinimo daugiklis ζ (žr. 78 pav.). Šis parametras parodo, kokia dalis pradinio skerspjūvio ploto išlieka defekto zonoje: pavyzdžiui, $\zeta = 1$ reiškia idealų takelį, o $\zeta = 0,1$ indikuoja

drastišką, net 90 % siekiantį takelio susiaurėjimą (nuo 2 μm iki 0,2 μm skersmens).



79 pav. Vario takelio karštojo taško (T_k) ir likusio takelio temperatūros (T_f) priklausomybė nuo įtampos (skaičiavimo rezultatai)

Pradiniame skaičiavime (79 pav.) daroma prielaida, kad takelis yra be defektų ($\zeta = 1$). Rezultatai rodo, kad temperatūrų skirtumas tarp T_k ir T_f yra minimalus (iki 5 $^{\circ}\text{C}$), o tai nepaaiškina stebėto suirimo. Tolimesnė analizė varijuojant ζ (80 pav.) atskleidė, kad net ir esant kritiniam susiaurėjimui ($\zeta = 0,1$), pasiekiamą temperatūrą vis dar nesiekia vario lydymosi ribos. Tai rodo, jog vien geometrinis defektas, nevertinant medžiagos savybių kitimo, nėra pakankama sąlyga takeliui išsilydyti.



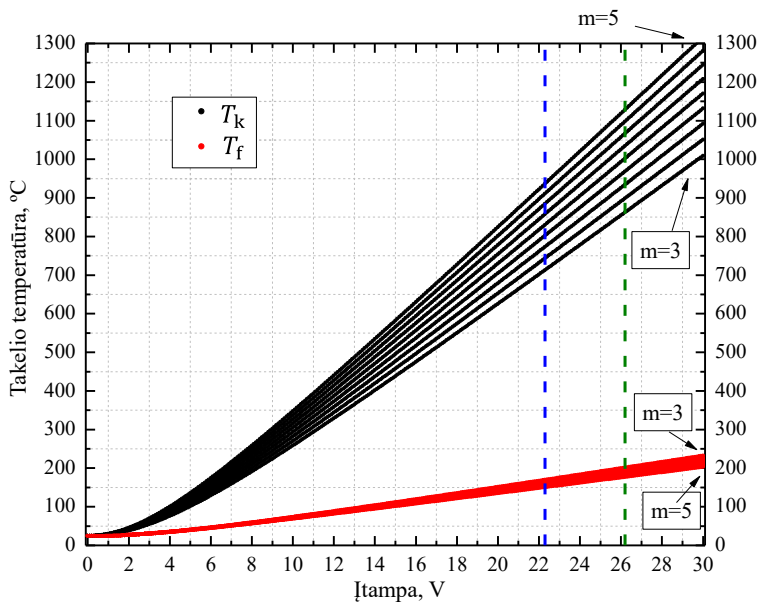
80 pav. Vario takelio karštojo taško temperatūros (T_k) priklausomybė nuo įtampos, keičiant takelio skerspjūvio daugiklį (skaičiavimo rezultatai)

3.5.2.3. Parametrinė jautrumo analizė

Galutiniame etape atlikta sisteminė parametų analizė (pagal 2.10.3. skirsnį), apribojant geometrinį susiaurėjimą iki realistiškesnės vertės $\zeta = 0,8$. Siekiant teoriškai paaiškinti takelio suirimą, įvesti papildomi daugikliai, apibūdinantys besroviu būdu suformuoto vario ir stiklo padėklo sistemos elgseną veikiant didelei elektrinei ir terminei apkrovai:

- m – lokali varžos daugiklis. Nors pradinė takelio struktūra vizualiai atrodo tolygi ir be akivaizdžių porų (kaip matyta ankstesnėse SEM nuotraukose), tekant ypač stipriai srovei mikroskalėje pasireiškia dinaminiai efektai. Didelis srovės tankis net ir nedideliame susiaurėjime ($j \approx 5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$) sukelia elektromigraciją – kryptingas elektronų judėjimas „stumia“ vario atomus, formuodamas mikrotušumas ir taip drastiškai didindamas lokalią varžą [192]. Be to, besroviu metodu nusodintame varyje galimos vandenilio ar organinių junginių priemaišos kaitinant virsta dujomis ir dar labiau ardo struktūrą iš vidaus [193]. Modelyje $m = 5$ atitinka tokios stipriai degradavusios zonos varžą.
- G_F – šiluminio laidumo faktorius. Nors bendra takelio adhezija su stiklo padėklu gali būti gera, karštajame taške dėl didžiulio temperatūros gradiento ir skirtingų vario bei stiklo šiluminio plėtimosi koeficientų gali atsirasti milžiniški termomechaniniai įtempiai. Tai gali lemti mikroskopinį takelio atšokimą (lokalią delaminaciją) būtent defekto zonoje. Praradus tiesioginį fizinį kontaktą su stiklo padėklu, užtikrinančiu šilumos sklaidą, šilumos nuvedimas iš to taško tampa minimalus ($G_F \leq 0,01$).

Iš 81 pav. pateiktų rezultatų matyti, kad tik susidarius šiai kritinių sąlygų kombinacijai (stipriai išaugusi varža ir prarastas lokalus šilumos nuvedimas), temperatūra skaičiuojamame karštajame taške (T_k) peržengia 1000 °C ribą. Tačiau vertinant realų fizikinį procesą, takelio išsilydymas greičiausiai nėra tolygus ir momentinis visos defekto zonos įkaitimas, o greičiau pakopinės degradacijos finalas. Eksperimento metu stebima degradacijos pradžia ties 22,3 V žymi momentą, kai srovė pradeda kristi, o varža – negrįžtamai augti.



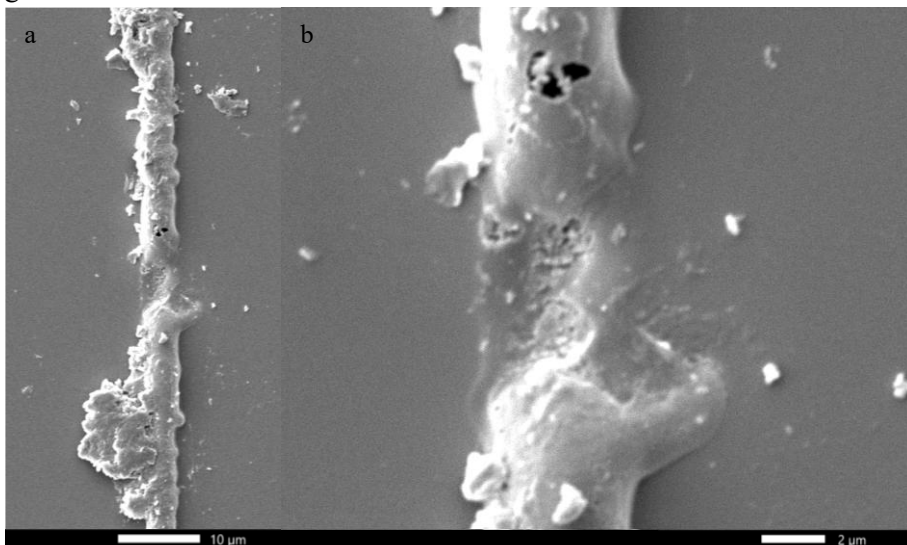
81 pav. Karštojo taško (T_k) ir likusio takelio (T_f) temperatūrų priklausomybė nuo įtampos, modeliuojant kritines sąlygas: 20 % sumažintą skerspjūvį ir 100 kartų mažesnę šilumos perdavimą. Karštojo taško savitosios varžos daugiklis m kito nuo 3 iki 5. Punktyrinės linijos žymi degradacijos pradžią (22,3 V) ir galutinį suirimą (26,2 V)

Literatūros šaltiniuose [194–199] nurodoma, kad pasiekus 100–300 °C temperatūros diapazoną, varyje prasideda intensyvi oksidacija ir struktūrinė rekristalizacija. Galima daryti prielaidą, kad takelio fono temperatūrai (T_f) ar lokaliai zonai (T_k) pasiekus šią ribą, vario paviršiuje susidarantis srovės nepraleidžiantis vario oksidų (Cu_2O ir CuO) sluoksnis pradeda sparčiai mažinti efektyvųjį laidininko skerspjūvį [200]. Tai sukuria klasikinį terminio pabėgimo (angl. *thermal runaway*) scenarijų: mažėjantis skerspjūvis didina varžą, didesnė varža generuoja daugiau Džaulio šilumos, o tai dar labiau greitina oksidaciją ir elektromigraciją. Galiausiai, takeliui susiaurėjus iki kritinės ribos, šis toje vietoje perdega.

Pats vario išsilydymas (kurio teorinė temperatūra 1085 °C), stebimas optinėse nuotraukose kaip suapvalęję lašeliai (žr. 75 pav. b), yra dinaminis procesas, pasiekiantis kulminaciją paskutinėmis suirimo mikrosekundėmis. Kai dėl šiluminio pabėgimo lokalus skerspjūvis sumažėja iki kritinės ribos, trūkio vietoje susiformuoja skysto metalo tiltelis [200]. Srovei toliau tekant per šį mikroskopinį skystą kanalą, varis ima sparčiai garuoti, kol dėl paviršiaus įtempimo jėgų ir masės pernašos tiltelis galutinai nutrūksta. Būtent šią akimirką tarp atsiskiriančių takelio dalių susidarius nanometriniu dydžio tarpeliui, grandinėje esanti įtampa (eksperimento metu siekusi iki 26,2 V) sukuria milžinišką elektrinio lauko stiprį. Jo pakanka aplinkos molekulėms ir

vario garams jonizuoti, todėl tarpelyje užsidega elektros lankas (angl. *arcing*) [200, 201]. Lanko plazma akimirksniu sugeneruoja milžinišką lokalų karštį, pasižymintį kelių tūkstančių laipsnių temperatūra, kuri išlydo tik pačius nutrūkusio takelio galus. Tuo tarpu likusi laidininko dalis veikia kaip šiluminis rezervuaras, todėl nespėja įkaisti iki lydymosi ribos ir išlieka sąlyginai žemos temperatūros bei stabili.

Šį mechanizmą ir elektros lanko poveikį tiesiogiai pagrindžia atlikta trūkio vietos SEM analizė (82 pav.). Didelio didinimo nuotraukoje (82 pav. b) matomi sustingę sferinės formos vario lašeliai bei medžiagos masėje likusios mikroporos liudija apie ekstremalų lokalų karštį ir metalo virimo procesą. Itin svarbus pastebėjimas yra SSAIL būdu suformuoto mikrokanalo geometrijos išnykimas trūkio zonoje. Kadangi naudojamo D263 stiklo suminkštėjimo temperatūra (850 °C) yra žemesnė už vario lydymosi temperatūrą (1085 °C), takelio trūkio metu stiklo pagrindas jau buvo pasiekęs plastinę būseną. Tačiau visiškas kanalo sienelių išnykimas ir paviršiaus deformacija rodo papildomą didelės energijos poveikį. Tai patvirtina elektros lanko plazmos susidarymą, kuri ne tik akimirksniu sumažino stiklo klampą, bet ir mechaniniu slėgiu deformavo kanalo struktūrą prieš jai sustingstant. Šis mechanizmas paaiškina, kodėl bendram takelio suirimui pakanka pradinių struktūrinių mikrodefektų, nulemiančių lokalų perkaitimą, net jei makroskopinės takelio savybės išlieka geros.



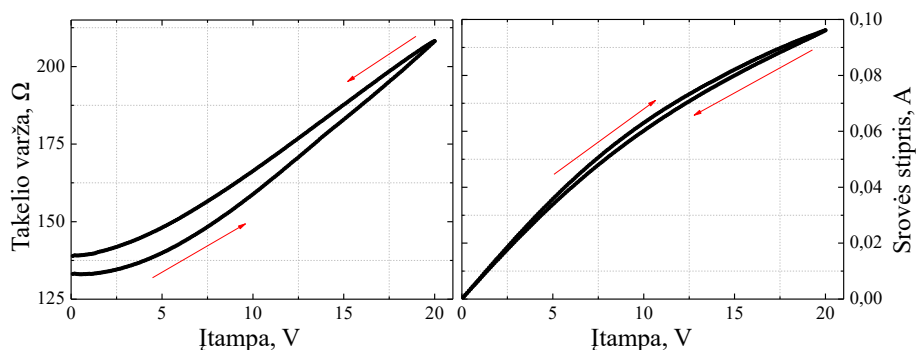
82 pav. SSAIL technologija suformuoto vario takelio suirimo vietos SEM nuotraukos: a) bendras trūkio zonos vaizdas; b) detalus vaizdas, kuriame matomi sustingę vario lašeliai ir stiklo padėklo terminė deformacija. Padidinimai: a) 1500×, b) 6000×

3.5.3. Stabilios voltamperinės charakteristikos režimas

Siekiant nustatyti SSAIL technologija suformuotų takelių darbinį patikimumą ir elektrinių parametrų stabilumą, buvo atlikti matavimai saugiamo galios diapazone. Remiantis ankstesne analize, eksperimentai buvo apriboti iki 2 W suminės sklaidomos galios, kuri yra laikoma kritine riba, užtikrinančia, kad takelyje neprasidėtų negrįžtami terminės degradacijos procesai. Ši saugaus darbo riba buvo pasiekama dviem būdais, priklausomai nuo konkretaus bandinio parametro:

- Įtampos ribojimas: takeliams, pasižymintiems mažesne pradine varža, matavimo įtampa buvo sumažinta taip, kad net srovės stipriui artėjant prie 100 mA ribos, suminė išskiriama galia neviršytų 2 W.
- Varžos įtaka: bandiniams su didesne pradine varža matavimai galėjo būti vykdomi platesniame įtampų diapazone (iki 25 V), nes dėl didesnės vidinės varžos srovės stipris išlikdavo pakankamai mažas, kad nepasiektų kritinės galios ribos.

Antrajam voltamperinės charakteristikos matavimui įtampa buvo sumažinta iki 20 V. Pasiekus nustatytą įtampą, ji buvo palaipsniui mažinama iki 0 V. Šis matavimas kartotas 50 kartų, stebint srovės stiprio ir varžos kitimą (žr. 83 pav.).

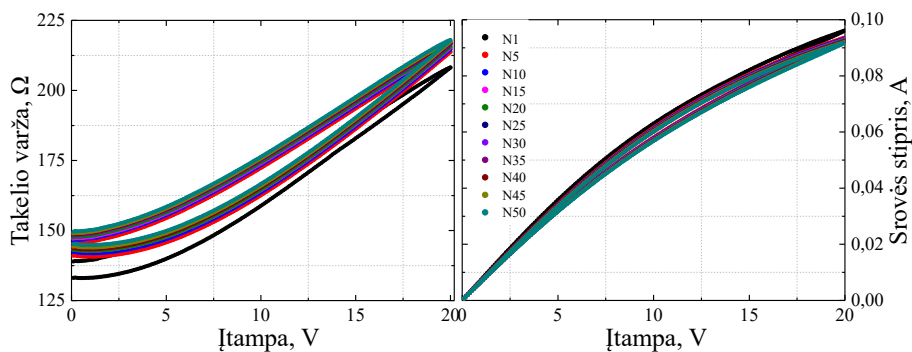


83 pav. SSAIL technologija suformuoto 2 μm pločio vario takelio voltamperinė charakteristika (dešinėje) ir varžos priklausomybė nuo įtampos (kairėje) ciklinio matavimo metu (0 V \rightarrow 20 V \rightarrow 0 V). Raudonos rodyklės rodo įtampos keitimo kryptį

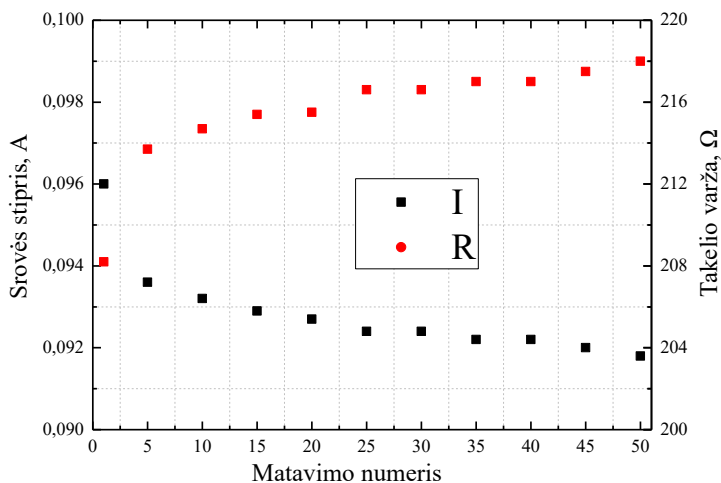
Pirmojo matavimo metu (3.5.2. skirsnis) vario takelis buvo negrįžtamai pažeistas ties 26,3 V. Šio matavimo metu, apribojus maksimalią įtampą iki 20 V, matavimas užbaigtas sėkmingai. 83 paveiksle voltamperinėje charakteristikoje yra stebima histerzė – reiškinys, kai sistemos būseną priklauso ne tik nuo nustatytų parametrų, bet ir nuo prieš tai buvusių būsenų (šiuo atveju – kylančios temperatūros). Iš anksčiau atliktų skaičiavimų (76 pav.) matome, jog kylant įtampai, didėja ir takelio temperatūra. Mažinant

įtampą, takelis jau yra įkaitęs, todėl fiksuojama mažesnė srovės stiprio vertė nei didinimo etape (esant tai pačiai įtampai). Atitinkamai skiriasi ir apskaičiuota varža: pasiekus 10 V didinant įtampą, ji lygi 159 Ω, o mažinant ties ta pačia 10 V reikšme, varža jau siekia 166 Ω (4,4 % padidėjimas).

Pakartojus šį matavimą 50 kartų, nustatyta, jog su kiekvienu ciklu pradinė (ties 0 V) ir maksimali (ties 20 V) varža nuosekliai didėja (žr. 84 pav.). Šis augimas yra staigus per pirmuosius 5 ciklus, o vėliau pokytis stabilizuojasi. Pasiekus 50-ąjį ciklą, sistema artėja prie šiluminės pusiausvyros (žr. 85 pav.).



84 pav. SSAIL technologija suformuoto 2 μm pločio vario takelio 50-ies ciklinių matavimų serija: varžos (kairėje) ir srovės stiprio (dešinėje) priklausomybės nuo įtamos (0 V → 20 V → 0 V)



85 pav. Vario takelio srovės stiprio (I) ir varžos (R) verčių kaita ties 20 V įtampa, atliekant 50 ciklinių matavimų seriją

Išmatuotos srovės stiprio vertės siekė iki 100 mA, o antruoju matavimu takelis sėkmingai atlikė net 50 ciklų, kurių metu pasiekta > 90 mA srovė. Realiuose elektronikos įrenginiuose naudojami komponentai dažnai tenkinasi mikroamperų (μA) eilės srovėmis, todėl esant mažesniai srovės stipriui,

išsiskiriantis šilumos kiekis būtų dar mažesnis. Gauti rezultatai rodo, jog SSAIL būdu suformuotų takelių laidumo charakteristikos gerokai viršija tipinius reikalavimus, keliamus mažos galios elektronikos įtaisams ir jutikliams (palyginimui žr. 7 lentelę).

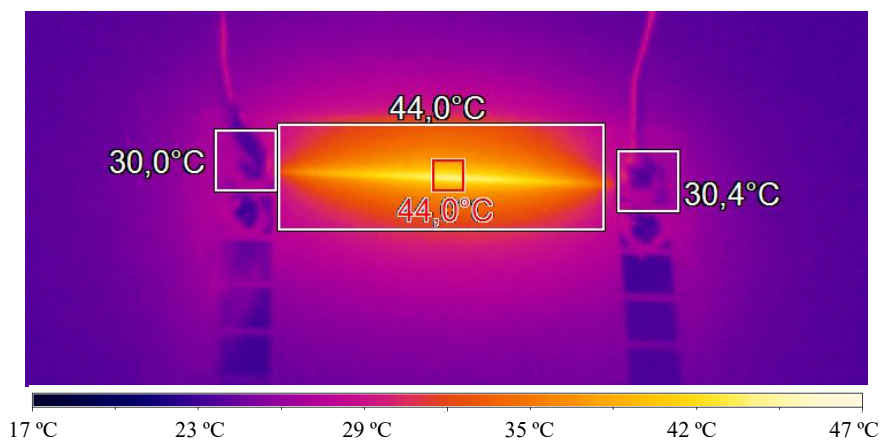
7 lentelė. Elektronikos prietaisų ir sensorių naudojama elektros srovė

Komponentas	Įprasta srovė pilno veikimo režimu	Įprasta srovė miego režimu
„Bluetooth“ sistema	5–15 mA	1–10 μ A
Optinis širdies pulso jutiklis	10–50 mA	0
Akselerometras	10–200 μ A	< 1 μ A
Giroskopas	1–10 mA	~10–100 μ A
Magnetometras / kompasas	10–200 μ A	< 1 μ A
Barometras	10–20 μ A	< 1 μ A
Temperatūros jutiklis	1–10 μ A	< 1 μ A
Mikrofonas	0,5–3 mA	~nA – μ A eilės
Srovės jutiklis	dešimtys μ A – keli mA	~nA – μ A eilės

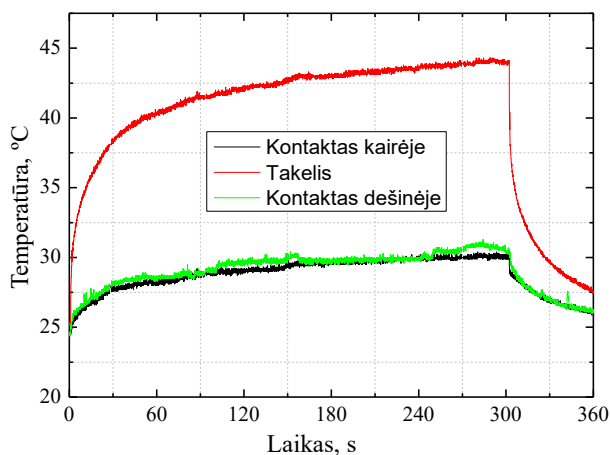
3.5.4. Temperatūros matavimai

Vario mikrotakelių kaitimo savybės ir šiluminis stabilumas buvo tiriami naudojant bekontaktį temperatūros matavimo metodą – termografiją. Eksperimentui parinktas SSAIL technologija suformuotas takelis (ilgis – 16 mm, plotis – 2 μ m, aukštis – iki 1 μ m), kurio pradinė varža $R_0 = 335 \Omega$.

Pirmuoju etapu buvo tiriamas sistemos atsakas į pastovią srovės apkrovą. Nustačius pastovų $I = 30$ mA srovės stiprį, įtampa buvo dinamiškai koreguojama nuo 5 V iki 6 V, taip kompensuojant dėl kaitimo augančią takelio varžą ir išlaikant stabilią srovę. Matavimo metu, trukusiame 5 minutes, stebėtas staigus temperatūros kilimas per pirmąją minutę (nuo 24 °C iki 40 °C). Vėliau temperatūros kilimas lėtėjo, kol ketvirtąją minutę nusistovėjo ties 44 °C riba. Tai rodo pasiektą dinaminę pusiausvyrą tarp generuojamos Džaulio šilumos ir jos sklaidos dėl šiluminio laidumo į padėklą bei konvekcijos į aplinką (86 pav. ir 87 pav.).

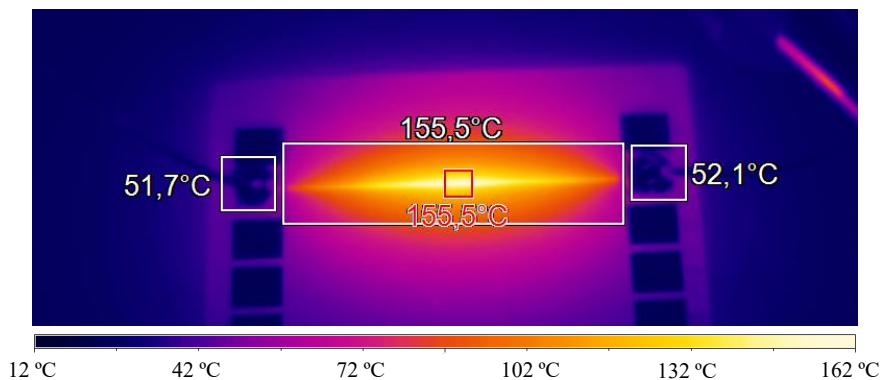


86 pav. Vario takelio temperatūros pasiskirstymo termograma, juo tekant 30 mA srovei

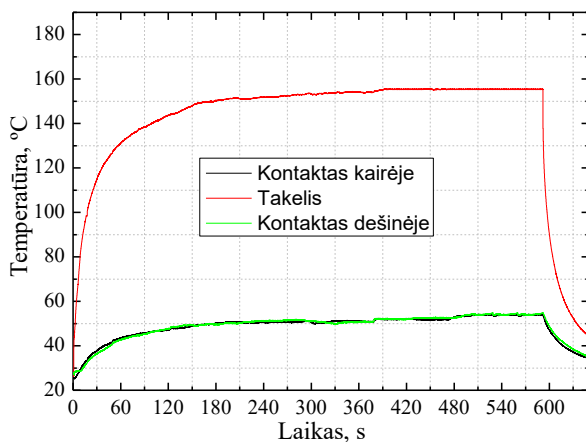


87 pav. Vario takelio ir kontaktinių aikštelių temperatūros kinetika esant pastoviam 30 mA srovės stipriui. Takelio matmenys: 16 mm ilgis, 2 μm plotis, iki 1 μm aukštis; pradinė varža $R_0 = 335 \Omega$

Padidinus srovės stiprį iki $I = 50 \text{ mA}$ ir pratęsus stebėjimo trukmę iki 10 minučių, fiksuotas gerokai intensyvesnis šiluminis poveikis. Šiuo atveju maksimali temperatūra pasiekta ties centrine takelio dalimi (karštuoju tašku) ir sudarė 155,5 °C (žr. 88 pav.). Analogiškai ankstesniam bandymui, didžiausias temperatūros šuolis vyko pradinėje stadijoje, o pilnas terminis stabilizavimasis įvyko maždaug septintąją minutę (89 pav.).

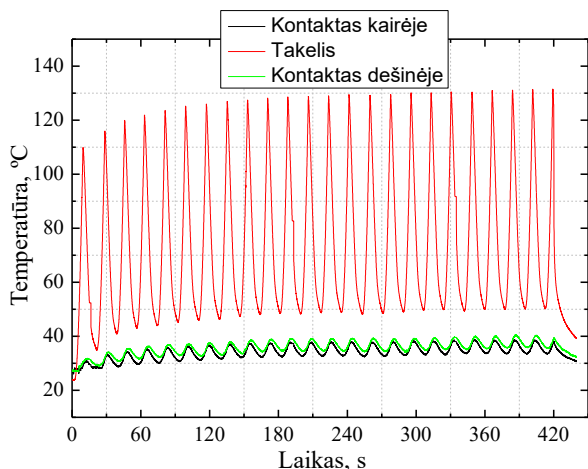


88 pav. Vario takelio temperatūros pasiskirstymo termograma, juo tekant 50 mA srovei

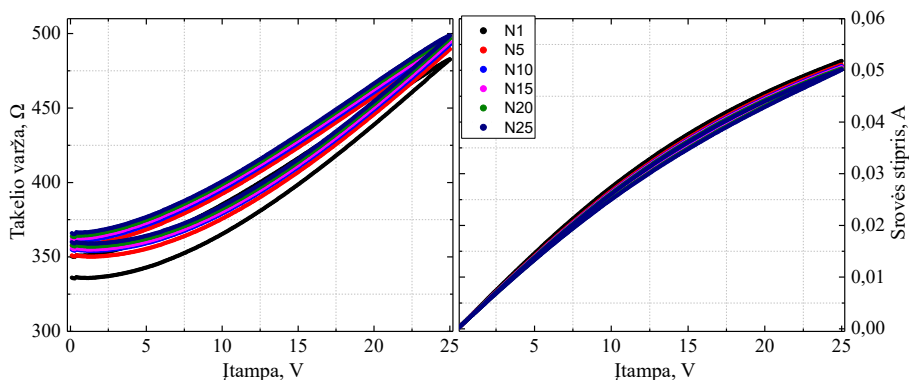


89 pav. Vario takelio ir kontaktinių aikštelių temperatūros kinetika esant pastoviam 50 mA srovės stipriui. Takelio matmenys: 16 mm ilgis, 2 μm plotis, iki 1 μm aukštis; pradinė varža $R_0 = 335 \Omega$

Galutiniame tyrimo etape buvo vertinama takelio temperatūrinė elgsena atliekant ciklinius voltamperinės charakteristikos matavimus (keičiant įtampą 0 V \rightarrow 25 V \rightarrow 0 V ir kartojant tai 25 kartus). Iš 90 pav. pateiktų rezultatų matyti, jog su kiekvienu ciklu minimali temperatūra ciklo pradžioje ir maksimali temperatūra pasiekus 25 V įtampą nuosekliai kyla.



90 pav. Vario takelio temperatūros kinetika atliekant 25 ciklinių voltamperinių charakteristikų matavimų serijas (įtampa keliama iki 25 V)



91 pav. Vario takelio varžos (kairėje) ir srovės stiprio (dešinėje) priklausomybės nuo įtampos, kartojant matavimus 25 kartus

Šis reiškinys tiesiogiai koreliuoja su 91 pav. stebimu varžos R augimu. Kadangi vienas matavimo ciklas trunka trumpiau nei laikas, reikalingas pilnam takelio atvėsimui, sistemoje vyksta šiluminė akumuliacija. Kiekvienas naujas ciklas pradedamas nuo vis aukštesnės pradinės temperatūros, o tai didina pradinę takelio varžą ir skatina dar intensyvesnį šilumos išsiskyrimą kito ciklo metu. Nors po 25 ciklų stebimas tendencingas temperatūros kilimas, takelis išliko stabilus, o tai patvirtina, jog SSAIL būdu suformuotas varis gali patikimai veikti aukštesnių temperatūrų diapazone (iki 155 °C) nepraradamas elektrinio vientisumo.

3.5.5. Terminio ciklo matavimas

SSAIL technologija suformuotų vario mikrotakelių ilgalaikis patikimumas ir atsparumas aplinkos temperatūros svyravimams buvo vertinamas atliekant terminio ciklavimo bandymus. Tyrimui paruošti šeši bandiniai ant skirtingų stiklo padėklų (takelių ilgis – 16 mm, plotis – 2 μm). Penki bandiniai (Nr. 2–6) metalizuoti 45 min, siekiant gauti iki 1,5 μm vario storį, o vienas bandinys (Nr. 1) metalizuotas 30 min (storis $\sim 1 \mu\text{m}$). Visų takelių kraštuose suformuotos kontaktinės aikštelės, skirtos varžos matavimams.

Atliekant terminio ciklavimo bandymus, bandiniai temperatūros kameroje buvo veikiami nuo $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ iki $+70 \text{ }^\circ\text{C}$. Pasiekus aukščiausią temperatūrą, kamera buvo aušinama iki pradinės ribos ir procesas kartojamas. Iš viso atlikti 9 pilni terminiai ciklai. Matavimo rezultatai, atspindintys takelių varžos R kitimą, pateikti 8 lentelėje.

8 lentelė. Terminio ciklo matavimo rezultatai. Takelio varža prieš ir po 9 terminių ciklų

Bandinio numeris	Metalizavimo trukmė, min	Varža prieš ciklą, Ω	Varža po 9 ciklų, Ω	Varžos pokytis, %
1	30	187,3	189,7	+1,27
2	45	149,0	149,9	+0,60
3	45	142,2	143,3	+0,77
4	45	150,6	151,6	+0,66
5	45	145,7	147,2	+1,03
6	45	142,0	143,0	+0,70

Iš 8 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad po terminių ciklų varžos padidėjimas yra minimalus ir siekia iki 1,27 %. Tarptautiniai standartai (pvz., MIL-STD) dažnai apibrėžia varžos pokytį $< 5 \%$ kaip nežymų, patvirtinantį aukštą komponentų stabilumą ir patikimumą.

Toks nedidelis pokytis rodo, kad nusodintas varis pasižymi stabilia mikrokristaline struktūra. Plonų sluoksnių elektronikoje terminiai ciklai dažnai sukelia grūdelių ribų reorganizavimąsi arba mikrotuštumų plitimą, kas lemia žymių varžos augimą. Šiuo atveju stebimas stabilumas rodo, kad suformuotas varis yra pakankamai tankus, todėl išvengiama struktūrinės relaksacijos efekto, būdingo porėtiems ar prastos adhezijos sluoksniams [202]. Rezultatai taip pat patvirtina takelių atsparumą vidinei oksidacijai, nes net ir nedidelis nelaidžių oksidų intarpų susidarymas kristalinių ribose būtų lėmęs gerokai ryškesnį laidumo sumažėjimą.

Terminis ciklavimas veikia takelį ir periodiniu mechaniniu nuovargiu dėl vario ir stiklo CTE nesutapimo. Didesnis varžos šuolis paprastai rodytų mikroplyšių formavimąsi arba mikrodėlaminacijos pradžią [203]. Tai, kad

varža išlieka stabili, įrodo vario–stiklo jungties cheminį ir mechaninį tvirtumą bei gebėjimą amortizuoti kylančią įtampą be mikroįtrūkimų susidarymo. Pažymėtina, kad didžiausias pokytis (1,27 %) užfiksuotas ploniausiame bandinyje (Nr. 1), kas patvirtina anksčiau modeliuotą prielaidą, jog mažesnio skerspjuvio takeliai yra jautresni bet kokiems struktūriniais pokyčiams.

3.5.6. Elektrinių savybių apibendrinimas

Atliktas nuoseklus SSAIL technologija suformuotų mikrotakelių tyrimas leidžia sudaryti vientisą jų elektrinės bei šiluminės elgsenos vaizdą, kuriame kiekvienas etapas papildė ir pagrindžia ankstesnes išvagas. Pradinėje stadijoje pasitelktas skaitinis modeliavimas leido numatyti, kad takelio stabilumas yra kritiškai priklausomas nuo lokalių geometrinių parametrų bei šiluminio nuvedimo į padėklą sąlygų. Šie teoriniai numatymai vėliau buvo sėkmingai susieti su eksperimentiniais termografijos duomenimis, kur užfiksuota 155,5 °C temperatūra esant 50 mA srovei parodė gerą atitiktį modelio prognozėms. Tokia rezultatų atitiktis leidžia teigti, kad pasirinktas matematinis modelis yra adekvatus aprašyti SSAIL technologijos suformuotų struktūrų makroskopinį šiluminį balansą.

Svarbi sąsaja išryškėja lyginant voltamperinių charakteristikų matavimus su dinaminiais temperatūros pokyčiais. Anksčiau stebėta histerezė ir nuoseklus varžos augimas ciklų metu yra tiesiogiai paaiškinami užfiksuotu šiluminės akumuliacijos reiškiniu. Kadangi matavimo ciklai trunka trumpiau nei laikas, reikalingas pilnam takelio atvėsimui, kiekvienas naujas bandymas prasideda esant vis aukštesnei pradinei temperatūrai. Tai ne tik patvirtina matavimų metu fiksuojamą dinaminį varžos poslinkį, bet ir paaiškina, kodėl sistemos būseną tampa priklausoma nuo jos ankstesnės šiluminės istorijos.

Analizuojant takelio suirimo mechanizmą, išryškėja matavimo prietaisų skiriamosios gebos ir realių fizikinių procesų santykis. Nors termovizorius fiksavo santykinai saugią vidutinę fono temperatūrą, takelio negrįžtamas pažeidimas ties 26,3 V įrodo modelio prielaidą apie submikrometrinio dydžio karštųjų taškų egzistavimą. Kadangi prietaisas dėl erdvinio vidurkinimo negali identifikuoti momentinio temperatūros šuolio lokaliame defekte, galutinis takelio perdegimas per elektros lanką tampa pagrindiniu įrodymu, kad lokaliūs procesai mikroskalėje vyksta nepalyginamai intensyviau nei bendras takelio įkaitimas. Tai leidžia daryti išvadą, kad perdegimą lemia ne makroskopinis medžiagos lydymasis, o kryptinga lokali degradacija.

Galiausiai po terminių ciklų gauti rezultatai galutinai patvirtina suformuotų struktūrų mechaninį patikimumą. Tai, kad net po terminio ciklavimo (nuo -20 °C iki +70 °C) varžos pokytis neviršijo 1,27 %, rodo, kad anksčiau

modeliuota mikrodelaminacija ar metalo–stiklo jungties suirimas pasireiškia tik esant ekstremalioms, perdegimą sukeliančioms apkrovoms. Stabilios darbinio režimo charakteristikos liudija apie tankią vario mikrokristalinę struktūrą bei puikią adheziją, o tai įrodo SSAIL technologijos tinkamumą kurti patikimus komponentus, kurių darbiniai parametrai su dideliu rezervu viršija tipinius jutiklių sistemų reikalavimus.

3.6. Technologijų palyginimas

Vertinant elektrodų ir laidžiųjų takelių formavimo metodikų efektyvumą, SSAIL technologija išsiskiria unikaliu fizikinių ir cheminių procesų balansu, leidžiančiu įveikti daugelį tradicinių metodų ribotumą. Šio metodo technologinis potencialas ir pritaikymo ribos geriausiai atsiskleidžia vertinant jį greta kitų plačiai taikomų alternatyvų (fotolitografijos, rašalinio bei aerolinio spausdinimo, lazerinio sukepinimo, LIFT ir kitų) pagal esminius eksploatacinius kriterijus.

Mikroelektronikos pramonėje skyra yra vienas kritiškiausių parametru. Nors standartinė fotolitografija (ypač naudojant ekstremalią UV spinduliuotę) leidžia pasiekti aukštą skyrą – nuo submikrometrinės iki vienaženkliai nanometrų skaičiaus (< 10 nm), šis metodas yra itin sudėtingas ir iš esmės apribotas absoliučiai plokščių (2D) paviršių. Alternatyvūs tiesioginio rašymo metodai atsilieka: rašalinis ar aerolinis spausdinimas dažniausiai apsiriboja 3–50 μm skyra [6, 8, 9]. LIFT technologija teoriškai leidžia suformuoti < 10 μm pločio struktūras [81], tačiau skyrą realybėje apriboja donorinės medžiagos sklidimo dinamika ir lašelių deformacijos.

Tuo tarpu SSAIL technologija pasižymi išskirtine tiesioginio rašymo skyra, kuri priklauso nuo pasirinktos optinės sistemos ir suformuoto pluošto parametru. Nors standartinio Gauso pluošto atveju skyrą lėmė suformuotos dėmės dydis (eksperimente naudota apie 3,5 μm dėmė), sistemoje pritaikius kūginę optiką (aksikoną) ir išnaudojant siauresnę Beselio pluošto centrinę smailę, pavyko dar labiau priartėti prie sistemos difrakcinės ribos. Eksperimentiškai pademonstruota, kad ant stiklo padėklų išgaunami vos 0,7–1,1 μm , o ant PET polimerų 1,2–1,3 μm pločio laidūs takeliai. Be to, SSAIL suformuoti sluoksniai pasižymi dideliu tolygumu ir tankiu: kadangi metalas auga autokatalitinio redukavimosi būdu iš apačios į viršų, susiformuoja ištisinis, neporėtas ir tūriniam metalui artimas kristalinis tinklas, leidžiantis išvengti struktūrinių tuštumų, būdingų spausdinimo ar lazerinio sukepinimo technologijoms.

Tvirtos ryšio tarp metalo ir dielektriko užtikrinimas yra iššūkis daugelyje metodų [204, 205]. Naudojant fotolitografiją ant stiklo ar polimerų, dažnai

tenka formuoti papildomus adhezinius posluoksnius (pvz., titano ar chromo) [206, 207]. LIFT ar lazeriu sukepintų nanorašalų takeliai dažnai pasižymi prastu sukibimu dėl terminio streso arba nepakankamo cheminio ryšio su padėklu, todėl sluoksniai lengvai delaminuojasi [208, 209]. SSAIL metodo atveju lazerinė spinduliuotė modifikuoja medžiagos paviršių ne tik reljefiškai (sukurdama mikropašiurkštinius, veikiančius kaip inkarai), bet ir chemiškai (suformuodama aktyvias redukuojančias grupes). Dėl šios priežasties gaunama itin aukšta adhezija, kuri, priklausomai nuo dielektriko, gali siekti nuo 5 MPa iki 32 MPa [19]. Pavyzdžiui, ant stiklo suformuotų vario takelių adhezijos jėga viršija 20 MPa, o tai daugiau nei dešimčia kartų viršija standartinių spausdintinių plokščių (PCB) pramonės reikalavimus (1 MPa).

Dėl technologinio specifiškumo nanorašalų (spausdinimo) ar sukepintų metalo miltelių varža dažniausiai yra 3–5 kartus didesnė nei teorinė gryno metalo varža [210]. Porėta struktūra, mikrotuštumos ir organinių rišiklių likučiai riboja krūvininkų judrį. LCLD taip pat gali lemti oksiduotos ir purios struktūros susidarymą [211]. Tuo tarpu SSAIL technologija užtikrina didelį nusodinto metalo sluoksniu struktūrinį vientisumą ir tankį. Išmatuota SSAIL būdu suformuotų vario takelių savitoji varža yra labai artima teorinei – vos ~10 % didesnė už idealaus tūrinio vario varžą. Nėgana to, šie takeliai yra ypač stabilūs termiškai – po pakartotinių termininių ciklų (nuo –20 °C iki +70 °C) varža kinta mažiau nei 1,5 %. Tai garantuoja ilgalaikį patikimumą ir puikų tinkamumą jutiklių bei aukštadažnės elektronikos gamybai.

Tradicinė fotolitografija reikalauja daugiapakopio proceso (fotorezisto dengimo, vakuuminio eksponavimo per brangias kaukes, ryškavimo, išdžiovinimo), kas užima laiko prototipojant ir generuoja didelius toksiškų cheminių atliekų bei rūgščių kiekius. Spausdinimo ir LIFT metodams būtinos brangios donorinės medžiagos (nanometalų rašalai ar pastos), o LIFT greitį papildomai riboja nuolatinis mechaninis donorinės plėvelės perstūmimas. Priešingai, SSAIL yra adityvus trijų žingsnių procesas (lazerinė modifikacija, cheminis aktyvavimas, besrovis nusodinimas), nereikalaujantis brangių kaukių gamybos, nanometalų priedų matricoje, toksiškų išdžiovinimo ar vakuumo įrangos. Nors besrovis nusodinimas užtrunka (įprastai 20–60 min), šis procesas yra lengvai pritaikomas masinei gamybai – cheminėse voniose vienu metu galima lygiagrečiai metalizuoti tūkstančius detalių. Pats lazerinis modifikavimas gali būti atliekamas itin greitai, naudojant galvanometrinius skenerius, kur tiesinis greitis gali siekti net iki 10 m/s. Tiesa, mikrotakelių formavimui, kai yra reikalinga itin aukšta skyra, šis greitis technologiniais sumetimais apribojamas iki dešimčių mm/s.

Galiausiai, esminis SSAIL pranašumas prieš fotolitografiją, LIBWE, LCLD ar LIFT yra lankstumas apdirbant erdvinčius objektus (3D-MID). Ypač

panaudojant Beselio pluoštus, kurių fokusavimo gylis gali būti labai didelis (siekti 2–4 milimetrus), eliminuojamas poreikis nuolat tiksliai sekti paviršiaus topografiją ar naudoti sudėtingas Z ašies autofokusavimo sistemas. Tai leidžia vientisai ir stabiliai metalizuoti išgaubtus, lenktus ar lanksčius (pvz., PET) paviršius, kas atveria plačias perspektyvas nešiojamosios elektronikos, automobilių pramonės komponentų bei lanksčiųjų ekranų technologijose.

PAGRINDINIAI REZULTATAI

1. Nustatyta, kad lazerinio rašymo etape modifikuotos zonos plotis (o kartu ir galutinis metalizuoto takelio plotis) didėja didinant impulso energiją ir mažinant rašymo greitį, t. y. didinant paviršiui tenkančią spinduliuotės dozę. Sėkmingai metalizacijai būtina viršyti lazerinio modifikavimo slenkstinę dozės vertę. Tirtame parametų diapazone lazerinės spinduliuotės poliarizacija (tiesinė ir apskritiminė) reikšmingos įtakos takelių formavimui neturėjo.
2. Taikant Gauso pluoštą modifikavimo etape, mažiausias suformuotų vario takelių plotis siekė 1,4 μm ant PET polimero ir 1,1 μm ant silikatinio stiklo. Nors impulsų pasikartojimo dažnio didinimas virš 10 kHz leidžia didinti rašymo našumą, viršijus ~ 50 kHz ribą stebimas terminės akumuliacijos efektas, lemiantis takelių plėtimą. Be to, esant dideliame impulsų persidengimui ($> 97,1\%$) ir dideliems energijos tankiams ($> 15 \text{ J/cm}^2$), dėl lokalaus stiklo paviršiaus išlydymo metalizacija nebevyksta.
3. Parodyta, kad SSAIL aktyvavimui sėkmingai pritaikomas Beselio pluoštas, užtikrinantis ilgą nedifrakcinę zoną (kelių milimetrų eilės). Tai suteikia didesnę atsparumą bandinio vertikalaus pozicionavimo paklaidoms bei paviršiaus nelygumams. Optimizuojant optinės schemos parametrus, galima rasti kompromisą tarp takelio pločio ir fokusavimo gylio. Naudojant šį pluoštą, minimalus pasiektas takelių plotis siekė 1,2 μm ant PET polimero ir 0,7 μm ant D263 stiklo (pastaruoju atveju pasiekta submikrometrinė rezoliucija, artima naudotam 515 nm bangos ilgiui).
4. XPS analizė patvirtino, kad femtosekundiniu lazeriu aktyvuoto stiklo paviršiuje susiformuoja redokso aktyvūs centrai – deguonies vakansijos ir silicio radikalai (susiję su SiO_x suboksidų susidarymu). Panardinus į AgNO_3 tirpalą, šie lazeriu indukuoti defektai veikia kaip elektronų donorai, skatinantys Ag^+ redukciją be išorinių reduktorių: apie 75 % paviršinio sidabro redukuojama iki metalinės būsenos (Ag^0), *in situ* suformuojant sidabro branduolius.
5. Susiformavęs užuomazginis Ag^0 sluoksnis užtikrina stiprų besrovio vario sukibimą su padėklu dėl sinerginės cheminės sąveikos ir mechaninio susikabinimo tekstūruotoje morfologijoje.
6. Besrovio vario nusodinimo etape takelio plotis reikšmingai priklauso nuo metalizavimo trukmės (tiriant 10–45 min intervalą, stebėtas takelių plėtimasis dėl šoninio metalo augimo). Minimalaus pločio takeliams

nusodinimo trukmė turi būti optimizuojama kaip kompromisas tarp pločio, storio ir reikiamos elektrinės varžos.

7. Įvedus papildomą poliravimo žingsnį po metalizacijos, takelių kraštų nelygumas sumažinamas, o paviršius sulyginamas su padėklu, taip pagerinant integravimo galimybes.
8. SSAIL metodu suformuoti mikrotakeliai pasižymi savitąja elektrine varža, artima tūrinio vario vertei. Takeliai pasižymi dideliu srovės pralaidumo rezervu (sėkmingai atlaiko ≤ 100 mA srovę, išskleidant ~ 2 W galią) nestebint degradacijos, todėl jų patikimumas ženkliai viršija tipinius reikalavimus, keliamus mažos galios jutikliams ar mikroelektronikos komponentams.
9. Terminų ciklų bandymai (nuo -20 °C iki $+70$ °C) parodė itin aukštą struktūrų stabilumą – po 9 ciklų savitosios varžos pokytis neviršijo 1,27 %. Tai patvirtina tankią vario mikrokristalinę struktūrą bei patikimą mechaninį ryšį su padėklu, atsparų oksidacijai ir terminiams įtempiams.

IŠVADOS

1. Eksperimentai parodė, kad lazerinio modifikavimo slenkstis glaudžiai susijęs su tiekiamos spinduliuotės dozės verte: paviršiaus aktyvavimas, būtinas selektyviam besroviam vario nusodinimui įvyksta tik viršijus kritinę dozės ribą. Dėl Gauso pluošto intensyvumo skirstinio netolygumo ir netiesinio medžiagos atsako į spinduliuotę, įmanoma lokalizuoti aktyvavimo zoną, kuri yra siauresnė už pluošto skersmenį ties $1/e^2$ intensyvumo riba. Metalizuoto takelio plotis tiesiškai priklauso nuo impulso energijos tankio, o tai leidžia preciziškai kontroliuoti formuojamų mikrodarinių matmenis valdant procesinius lazerio parametrus.
2. Naudojant 130° viršūnės kampo aksikonu suformuotą Beselio pluoštą, pasiekta submikrometrinė paviršiaus modifikacijos skyra ($0,7 \mu\text{m}$), artima naudojamos spinduliuotės bangos ilgiui (515 nm). Priešingai nei Gauso pluošto atveju, Beselio pluoštui būdinga ilga nedifrakcinė zona užtikrina proceso stabilumą plačiame gylio diapazone. Tai suteikia didesnę atsparumą bandinio vertikalaus pozicionavimo paklaidoms bei paviršiaus nelygumams, įrodant Beselio pluošto pranašumą formuojant itin siaurus darinius realiomis gamybos sąlygomis.
3. Išsami paviršiaus analizė rentgeno fotoelektronų spektroskopijos metodu atskleidė, kad lazerinio apdirbimo metu indukuoti struktūriniai defektai atlieka dvigubą funkciją selektyvaus aktyvavimo procese. Nustatyta, kad netilteliniai deguonies atomai ir silanolio grupės veikia kaip inkaravimo centrai, užtikrinantys efektyvią sidabro jonų (Ag^+) adsorbciją ant paviršiaus. Tuo tarpu lazerinės spinduliuotės sugeneruotos deguonies vakansijos bei silicio suboksidai (radikalai) veikia kaip lokalūs redukcijos centrai, kurie, būdami elektronų donorais, redukuoja jonus iki metalinio sidabro užuomazgų ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$). Tik šių dviejų grupių – pritraukiančiųjų centrų ir lazeriu indukuotų redukuojančiųjų defektų – sinergija įgalina autokatalizinių sidabro branduolių suformavimą *in situ*, užtikrinant aukštą metalizacijos selektyvumą bei stiprią adheziją su padėklu.
4. Elektrinių savybių tyrimai patvirtino, kad SSAIL metodu suformuoti variniai mikrotakeliai pasižymi savitąja elektrine varža, kuri yra artima tūrinio vario vertei (tik apie 10 % didesnė). Tai liudija apie aukštą nusodinto metalo kokybę ir neporėtą struktūrinį vientisumą. Takelių elektrinis stabilumas išlieka nepakitęs tiek esant ilgalaikėms srovės apkrovoms (iki 100 mA), tiek veikiant kintamai aplinkos temperatūrai, todėl suformuotos struktūros yra tinkamos taikyti funkcinėse, didelio patikimumo mikroelektronikos ir jutiklių sistemos.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. V. Sukumaran, T. Bandyopadhyay, V. Sundaram ir R. Tummala, „Low-Cost Thin Glass Interposers as a Superior Alternative to Silicon and Organic Interposers for Packaging of 3-D ICs“, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **2**(9), 1426–1433 (2012).
2. G. Cummins ir M. P. Y. Desmulliez, „Inkjet printing of conductive materials: a review“, *Circuit World* **38**(4), 193–213 (2012).
3. H. B. Lee, W.-Y. Jin, M. M. Ovhall, N. Kumar ir J.-W. Kang, „Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: a review“, *Journal of Materials Chemistry C* **7**(5), 1087–1110 (2019).
4. D. Corzo, G. Tostado-Blázquez ir D. Baran, „Flexible Electronics: Status, Challenges and Opportunities“, *Frontiers in Electronics* **1**, 1–10 (2020).
5. D. Tobjörk ir R. Österbacka, „Paper Electronics“, *Advanced Materials* **23**(17), 1935–1961 (2011).
6. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat ir G. E. Jabbour, „Inkjet Printing—Process and Its Applications“, *Advanced Materials* **22**(6), 673–685 (2010).
7. Y. Wang, H. Liu, L. Huo, H. Li, W. Tian, H. Ji ir S. Chen, „Research on the Reliability of Advanced Packaging under Multi-Field Coupling: A Review“, *Micromachines* **15**(4), 422 (2024).
8. R. Ramakrishnan, N. Saran ir R. J. Petcavich, „Selective Inkjet Printing of Conductors for Displays and Flexible Printed Electronics“, *Journal of Display Technology* **7**(6), 344–347 (2011).
9. K. K. Christenson, J. A. Paulsen, M. J. Renn, K. McDonald ir J. Bourassa, „Direct Printing of Circuit Boards Using Aerosol Jet“, *NIP & Digital Fabrication Conference* **27**(1), 433–436 (2011).
10. A. Pique ir D. B. Chrisey, *Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping Applications: Sensors, Electronics, and Integrated Power Sources* (Academic Press, 2002).
11. D.-H. Dinh, H.-L. Chien ir Y.-C. Lee, „Maskless lithography based on digital micromirror device (DMD) and double sided microlens and spatial filter array“, *Optics & Laser Technology* **113**, 407–415 (2019).
12. K. Ratautas, M. Andrulėvičius, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus ir G. Račiukaitis, „Laser-assisted selective copper deposition on commercial PA6 by catalytic electroless plating – Process and activation mechanism“, *Applied Surface Science* **470**, 405–410 (2019).
13. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, M. Sadauskas, E. Norkus ir G. Račiukaitis, „Evaluation and optimisation of the SSAIL method for laser-assisted selective electroless copper deposition on dielectrics“, *Results in Physics* **16**, 102943 (2020).
14. E. M. Khairullina, M. S. Panov, V. S. Andriianov, K. Ratautas, I. I. Tumkin ir G. Račiukaitis, „High rate fabrication of copper and copper–gold electrodes by laser-induced selective electroless plating for enzyme-free glucose sensing“, *RSC Advances* **11**(32), 19521–19530 (2021).
15. K. Ratautas, V. Vosylius, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus ir G. Račiukaitis, „Laser-Induced Selective Electroless Plating on PC/ABS Polymer: Minimisation of Thermal Effects for Supreme Processing Speed“, *Polymers* **12**(10), 2427 (2020).

16. E. M. Khairullina, K. Ratautas, M. S. Panov, V. S. Andriianov, S. Mickus, A. A. Manshina, G. Račiukaitis ir I. I. Tumkin, „Laser-assisted surface activation for fabrication of flexible non-enzymatic Cu-based sensors“, *Microchimica Acta* **189**(7), 259 (2022).
17. J. Žemgulytė, M. Sadauskas, P. Ragulis, R. Trusovas, K. Ratautas, R. Simniškis, Ž. Kancleris ir G. Račiukaitis, „Effects of different manufacturing techniques on the performance of planar antennas“, *Scientific Reports* **13**(1), 22510 (2023).
18. A. Kamarauskas, D. Seliuta, G. Šlekas, M. Sadauskas, E. Kvietkauskas, R. Trusovas, K. Ratautas ir Ž. Kancleris, „Experimental demonstration of multiple Fano resonances in a mirrored array of split-ring resonators on a thick substrate“, *Scientific Reports* **12**(1), 15846 (2022).
19. K. Ratautas, „Laser-assisted formation of electro-conductive circuit traces on dielectric materials by electroless metal plating technique“, *Daktaro disertacija* (Vilniaus universitetas, 2019).
20. S. Sharma, S. Shrivastava, S. Kumar, K. Bhatt ir C. C. Tripathi, „Alternative transparent conducting electrode materials for flexible optoelectronic devices“, *Opto-Electronics Review* **26**(3), 223–235 (2018).
21. R. Gupta, K. D. M. Rao, S. Kiruthika ir G. U. Kulkarni, „Visibly Transparent Heaters“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**(20), 12559–12575 (2016).
22. F. Wang, J. Tong, Y. Li, C. Bian, J. Sun ir S. Xia, „An Electrochemical Microsensor Based on a AuNPs-Modified Microband Array Electrode for Phosphate Determination in Fresh Water Samples“, *Sensors* **14**(12), 24472–24482 (2014).
23. Y. Wang, Y. Xu, J. Jiang, Y. Li, J. Tong ir C. Bian, „A Portable Sensor System with Ultramicro Electrode chip for the Detection of Heavy-Metal Ions in Water“, *Micromachines* **12**(12), 1468 (2021).
24. C. Grosse, M. Abo Ras, A. Varpula, K. Grigoras, D. May, B. Wunderle, P.-O. Chapuis, S. Gomès ir M. Prunnila, „Microfabricated sensor platform with through-glass vias for bidirectional 3-omega thermal characterization of solid and liquid samples“, *Sensors and Actuators A: Physical* **278**, 33–42 (2018).
25. Z. Liu, H. Fu, S. Hunegnaw, J. Wang, M. Merschky, T. Magaya, A. Mieno, A. Shorey, S. Kuramochi, M. Akazawa ir H. Yun, „Electroless and Electrolytic Copper Plating of Glass Interposer Combined with Metal Oxide Adhesion Layer for Manufacturing 3D RF Devices“, iš *66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (IEEE, 2016), p. 62–67.
26. S. Kuramochi, S. Koiwa, H. Nagano, J. Iida, M. Akazawa, H. Mawatari, K. Suzuki ir Y. Fukuoka, „Glass interposers with metalized through via“, iš *2016 Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific)* (IEEE, 2016), p. 1–9.
27. C. Gu, A.-B. Jia, Y.-M. Zhang ir S. X.-A. Zhang, „Emerging Electrochromic Materials and Devices for Future Displays“, *Chemical Reviews* **122**(18), 14679–14721 (2022).
28. C. G. Granqvist, „Electrochromics for smart windows: Oxide-based thin films and devices“, *Thin Solid Films* **564**, 1–38 (2014).
29. C. D. Chin, V. Linder ir S. K. Sia, „Lab-on-a-chip devices for global health: Past studies and future opportunities“, *Lab on a Chip* **7**(1), 41–57 (2007).
30. D. Mark, S. Haeberle, G. Roth, F. von Stetten ir R. Zengerle, „Microfluidic lab-on-a-chip platforms: requirements, characteristics and applications“, *Chemical Society Reviews* **39**(3), 1153–1182 (2010).
31. D. Ye, L. Lu, J. D. Joannopoulos, M. Soljačić ir L. Ran, „Invisible metallic mesh“, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**(10), 2568–2572 (2016).

32. E. R. Escobar, N. J. Kirsch, G. Kontopidis ir B. Turner, „5.5 GHz optically transparent mesh wire microstrip patch antenna“, *Electronics Letters* **51**(16), 1220–1222 (2015).
33. W. Cao, J. Li, H. Chen ir J. Xue, „Transparent electrodes for organic optoelectronic devices: a review“, *Journal of Photonics for Energy* **4**(1), 040990 (2014).
34. D. S. Hecht, L. Hu ir G. Irvin, „Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures“, *Advanced Materials* **23**(13), 1482–1513 (2011).
35. E. J. López-Naranjo, L. J. González-Ortiz, L. M. Apátiga, E. M. Rivera-Muñoz ir A. Manzano-Ramírez, „Transparent Electrodes: A Review of the Use of Carbon-Based Nanomaterials“, *Journal of Nanomaterials* **2016**, 1–12 (2016).
36. Y. S. Woo, „Transparent Conductive Electrodes Based on Graphene-Related Materials“, *Micromachines* **10**(1), 13 (2018).
37. S. Majee, M. Song, S.-L. Zhang ir Z.-B. Zhang, „Scalable inkjet printing of shear-exfoliated graphene transparent conductive films“, *Carbon* **102**, 51–57 (2016).
38. J. H. Lau, „Recent Advances and Trends in Advanced Packaging“, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **12**(2), 228–252 (2022).
39. J. H. Lau, *Semiconductor Advanced Packaging* (Springer Singapore, 2021).
40. T. Ebefors ir D. Perttu, „CTE matched interposer and method of making“, JAV patentas 9,224,681 (2015 m. gruodžio 29 d.).
41. A. Shorey, J. Keech, G. Piech, Bor-Kai Wang ir L. Tsai, „Glass substrates for carrier and interposer applications and associated metrology solutions“, iš *SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference (ASMC)* (IEEE, 2013), p. 142–147.
42. B. Sawyer, H. Lu, Y. Suzuki, Y. Takagi, M. Kobayashi, V. Smet, T. Sakai, V. Sundaram ir R. Tummala, „Modeling, design, fabrication and characterization of first large 2.5D glass interposer as a superior alternative to silicon and organic interposers at 50 micron bump pitch“, iš *64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)* (IEEE, 2014), p. 742–747.
43. H. Lu, R. Furuya, B. M. D. Sawyer, C. Nair, F. Liu, V. Sundaram ir R. R. Tummala, „Design, Modeling, Fabrication and Characterization of 2–5- μm Redistribution Layer Traces by Advanced Semiadditive Processes on Low-Cost Panel-Based Glass Interposers“, *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology* **6**(6), 959–967 (2016).
44. C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials* (Elsevier, 1995).
45. A. Piccolo, „Thermal performance of an electrochromic smart window tested in an environmental test cell“, *Energy and Buildings* **42**(9), 1409–1417 (2010).
46. A. Piccolo, C. Marino, A. Nucara ir M. Pietrafesa, „Energy performance of an electrochromic switchable glazing: Experimental and computational assessments“, *Energy and Buildings* **165**, 390–398 (2018).
47. A. M. Ślusarz, K. Komorowska, T. Baraniecki, S. J. Zelewski ir R. Kudrawiec, „Transparent Metal Mesh Electrodes Microfabricated by Structuring Water-Soluble Polymer Resist via Laser Ablation“, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **10**(25), 8196–8205 (2022).
48. E. K. Sackmann, A. L. Fulton ir D. J. Beebe, „The present and future role of microfluidics in biomedical research“, *Nature* **507**(7491), 181–189 (2014).
49. S. K. Sia ir G. M. Whitesides, „Microfluidic devices fabricated in Poly(dimethylsiloxane) for biological studies“, *Electrophoresis* **24**(21), 3563–3576 (2003).

50. Z. Zou, A. Jang, E. T. MacKnight, P.-M. Wu, J. Do, J. S. Shim, P. L. Bishop ir C. H. Ahn, „An On-Site Heavy Metal Analyzer With Polymer Lab-on-a-Chips for Continuous Sampling and Monitoring“, *IEEE Sensors Journal* **9**(5), 586–594 (2009).
51. P. S. Dittrich ir A. Manz, „Lab-on-a-chip: microfluidics in drug discovery“, *Nature Reviews Drug Discovery* **5**(3), 210–218 (2006).
52. C. Rivet, H. Lee, A. Hirsch, S. Hamilton ir H. Lu, „Microfluidics for medical diagnostics and biosensors“, *Chemical Engineering Science* **66**(7), 1490–1507 (2011).
53. D. Huh, B. D. Matthews, A. Mammoto, M. Montoya-Zavala, H. Y. Hsin ir D. E. Ingber, „Reconstituting Organ-Level Lung Functions on a Chip“, *Science* **328**(5986), 1662–1668 (2010).
54. „Transparent Antennas“, <https://metamaterial.com/solutions/transparent-antennas/> (žiūrėta 2026 m. kovo 29 d.).
55. S. Yu, S. Lee, H. Lee ir Y. B. Park, „Study of Mesh Pattern for Optically Transparent Flexible Antenna with Feedline“, *Applied Sciences* **11**(21), 10002 (2021).
56. P. Qin, Q. Wang, P. Zhang, G. Huang, Q. Li, B. Liu, L. Li, L. Gui, J. Liu ir Z. Deng, „A Highly Transparent Flexible Antenna Based on Liquid Metal Mesh Film“, *International Journal of RF and Microwave Computer-Aided Engineering* **2023**(1), 1–12 (2023).
57. M. El Halaoui, P. Dupuis, O. Pigaglio, A. Asselman, G. Zissis ir L. Canale, „Optically Transparent Honeycomb Mesh Antenna Integrated into OLED Light Source“, *Electronics* **13**(2), 289 (2024).
58. S. Y. Park, S. Lee, J. Yang ir M. S. Kang, „Patterning Quantum Dots via Photolithography: A Review“, *Advanced Materials* **35**(41), 2206631 (2023).
59. Z. Zhong, K. Woo, I. Kim, H. Kim, P. Ko, D. Kang, S. Kwon, H. Kim, H. Youn ir J. Moon, „Defect-Free, Highly Uniform Washable Transparent Electrodes Induced by Selective Light Irradiation“, *Small* **14**(21), 1800676 (2018).
60. W. Ebina, A. C. Rowat ir D. A. Weitz, „Electrodes on a budget: Micropatterned electrode fabrication by wet chemical deposition“, *Biomicrofluidics* **3**(3), 034104 (2009).
61. W.-K. Kim, S. Lee, D. Hee Lee, I. Hee Park, J. Seong Bae, T. Woo Lee, J.-Y. Kim, J. Hun Park, Y. Chan Cho, C. Ryong Cho ir S.-Y. Jeong, „Cu Mesh for Flexible Transparent Conductive Electrodes“, *Scientific Reports* **5**(1), 10715 (2015).
62. S. Hunegnaw, L. Brandt, H. Fu, Z. Liu ir T. Magaya, „Adhesion Enabling Technology for Reliable Metallization and Patterning of Glass Interposers“, iš *International Symposium on Microelectronics* **2014**(1), 000393–000396 (2014).
63. Z. Liu, S. Hunegnaw, H. Fu, J. Wang, T. Magaya, M. Merschky, T. Bernhard, A. Shorey ir H. Yun, „A metal oxide adhesion layer prepared with water based coating solution for wet Cu metallization of glass interposer“, iš *International Symposium on Microelectronics* **2015**(1), 000365–000369 (2015).
64. P. Benjamin ir C. Weaver, „Adhesion of metal films to glass“, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **254**(1277), 177–183 (1960).
65. M. N. Nassajfar, I. Deviatkin, V. Leminen ir M. Horttanainen, „Alternative Materials for Printed Circuit Board Production: An Environmental Perspective“, *Sustainability* **13**(21), 12126 (2021).
66. P. Serra, „Laser-induced forward Transfer: a Direct-writing Technique for Biosensors Preparation“, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **1**(3), 236–242 (2006).
67. M. Nagel ir T. Lippert, *Nanomaterials* (Wiley, 2012).

68. P. Delaporte ir A.-P. Alloncle, „Laser-induced forward transfer: A high resolution additive manufacturing technology“, *Optics & Laser Technology* **78**, 33–41 (2016).
69. Y. Tsuboi, Y. Furuhashi ir N. Kitamura, „A sensor for adenosine triphosphate fabricated by laser-induced forward transfer of luciferase onto a poly(dimethylsiloxane) microchip“, *Applied Surface Science* **253**(20), 8422–8427 (2007).
70. P. Serra ir A. Piqué, „Laser-Induced Forward Transfer: Fundamentals and Applications“, *Advanced Materials Technologies* **4**(1), 1800099 (2019).
71. A. Piqué, H. Kim, R. C. Y. Auyeung ir A. T. Smith, „Laser Forward Transfer of Functional Materials for Digital Fabrication of Microelectronics“, *Journal of Imaging Science and Technology* **57**(4), 40404-1–40404-8 (2013).
72. T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama, J. Laakso, R. Tuokko ir M. Mäntysalo, „Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers“, *Optics & Laser Technology* **43**(3), 570–576 (2011).
73. M. Zenou, O. Ermak, A. Saar ir Z. Kotler, „Laser sintering of copper nanoparticles“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **47**(2), 025501 (2014).
74. D. Chen, Q. Lu ir Y. Zhao, „Laser-induced site-selective silver seeding on polyimide for electroless copper plating“, *Applied Surface Science* **253**(3), 1573–1580 (2006).
75. H. Hidai ir H. Tokura, „Direct laser writing of aluminum and copper on glass surfaces from metal powder“, *Applied Surface Science* **174**(2), 118–124 (2001).
76. H.-G. Kim ir M. S. Park, „Circuit patterning using laser on transparent material“, *Surface and Coatings Technology* **315**, 377–384 (2017).
77. H.-G. Kim ir M.-S. Park, „Fast Fabrication of Conductive Copper Structure on Glass Material Using Laser-Induced Chemical Liquid Phase Deposition“, *Applied Sciences* **11**(18), 8695 (2021).
78. J. M. Seo, K.-K. Kwon, K. Y. Song, C. N. Chu ir S.-H. Ahn, „Deposition of Durable Micro Copper Patterns into Glass by Combining Laser-Induced Backside Wet Etching and Laser-Induced Chemical Liquid Phase Deposition Methods“, *Materials* **13**(13), 2977 (2020).
79. J. Xu, Y. Liao, H. Zeng, Z. Zhou, H. Sun, J. Song, X. Wang, Y. Cheng, Z. Xu, K. Sugioka ir K. Midorikawa, „Selective metallization on insulator surfaces with femtosecond laser pulses“, *Optics Express* **15**(20), 12743 (2007).
80. S. Hong, J. Yeo, G. Kim, D. Kim, H. Lee, J. Kwon, H. Lee, P. Lee ir S. H. Ko, „Nonvacuum, Maskless Fabrication of a Flexible Metal Grid Transparent Conductor by Low-Temperature Selective Laser Sintering of Nanoparticle Ink“, *ACS Nano* **7**(6), 5024–5031 (2013).
81. J. Song, „Fabrication of Gold Microelectrodes on a Glass Substrate by Femtosecond-Laser-Assisted Electroless Plating“, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **7**(3), 334–338 (2012).
82. M. Sadauskas, R. Trusovas, E. Kvietkauskas, V. Vrubliauskaitė, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, T. Murauskas, D. Balkauskas, A. Belosludtsev ir K. Ratautas, „Advancing Nanoscale Copper Deposition Through Ultrafast-Laser-Activated Surface Chemistry“, *Nanomaterials* **15**(11), 830 (2025).
83. E. Kraus, B. Baudrit, P. Heidemeyer, M. Bastian, O. Stoyanov ir I. Starostina, „Surface treatment with ultraviolet laser for adhesive bonding of polymeric materials“, *The Journal of Adhesion* **93**(3), 204–215 (2017).
84. C. B. Schaffer, A. Brodeur ir E. Mazur, „Laser-induced breakdown and damage in bulk transparent materials induced by tightly focused femtosecond laser pulses“, *Measurement Science and Technology* **12**(11), 1784–1794 (2001).

85. A. Andrásik, J. Budai, T. Szörényi, Cs. Vass, R. Flender ir B. Hopp, „Spot size dependence of the ablation threshold of BK7 optical glass processed by single femtosecond pulses“, *Applied Physics A* **129**(7), 515 (2023).
86. S. Martin, A. Hertwig, M. Lenzner, J. Krüger ir W. Kautek, „Spot-size dependence of the ablation threshold in dielectrics for femtosecond laser pulses“, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**(7), 883–884 (2003).
87. B. C. Stuart, M. D. Feit, A. M. Rubenchik, B. W. Shore ir M. D. Perry, „Laser-Induced Damage in Dielectrics with Nanosecond to Subpicosecond Pulses“, *Physical Review Letters* **74**(12), 2248–2251 (1995).
88. T. Endo, S. Tani, H. Sakurai ir Y. Kobayashi, „Probing thermal dissipation dimensionality to laser ablation in the pulse duration range from 300 fs to 1 μ s“, *Optics Express* **31**(22), 36027 (2023).
89. D. Giguère, G. Olivié, F. Vidal, S. Toetsch, G. Girard, T. Ozaki, J.-C. Kieffer, O. Nada ir I. Brunette, „Laser ablation threshold dependence on pulse duration for fused silica and corneal tissues: experiments and modeling“, *Journal of the Optical Society of America A* **24**(6), 1562 (2007).
90. Z. Sun, M. Lenzner ir W. Rudolph, „Generic incubation law for laser damage and ablation thresholds“, *Journal of Applied Physics* **117**(7), 73102 (2015).
91. J. Prada-Rodrigo, Y. Di Maio, N. Faure, E. Kachan, J. P. Colombier ir X. Sedao, „Influence of the Wavelength on Femtosecond Laser Ablation Thresholds and Incubation Coefficients of Silicon and Germanium“, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **19**(3), 2024.
92. R. De Palo, A. Volpe, C. Gaudioso, P. Patimisco, V. L. Spagnolo ir A. Ancona, „A study on the incubation effect during multi-shot fs laser ablation of quartz“, iš *Laser-Based Micro- and Nanoprocessing XVII*, R. Kling, W. Pflöging ir A. Watanabe, red. (SPIE, 2023), p. 4.
93. D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* (Springer Berlin Heidelberg, 1996).
94. A. Dubietis, *Netiesinė optika* (Vilniaus universiteto leidykla, 2011).
95. D. J. Little, M. Ams ir M. J. Withford, „Influence of bandgap and polarization on photo-ionization: guidelines for ultrafast laser inscription“, *Optical Materials Express* **1**(4), 670 (2011).
96. Y. H. A. Fawzy, H. M. Abdel-Hamid, M. M. El-Okr ir A. Atta, „Structural, optical and electrical properties of PET polymer films modified by low energy Ar⁺ ion beams“, *Surface Review and Letters* **25**(03), 1850066 (2018).
97. S. Costanzo, „Localized Bessel Beams: Basic Properties and Emerging Communication Applications“, iš *Wave Propagation Concepts for Near-Future Telecommunication Systems* (InTech, 2017).
98. Y. Lin, W. Seka, J. H. Eberly, H. Huang ir D. L. Brown, „Experimental investigation of Bessel beam characteristics“, *Applied Optics* **31**(15), 2708 (1992).
99. A. Curatolo, „Characterising and improving image quality in Optical Coherence Tomography and Elastography by means of optical beam shaping and simulations“, *Doktoro disertacija* (The University of Western Australia, 2017).
100. G. Scott, „Efficient generation of nearly diffraction-free beams using an axicon“, *Optical Engineering* **31**(12), 2640 (1992).
101. P. Wu, C. Sui ir W. Huang, „Theoretical analysis of a quasi-Bessel beam for laser ablation“, *Photonics Research* **2**(3), 82 (2014).
102. S. R. Mishra, „Generation of hollow conic beams using a metal axicon mirror“, *Optical Engineering* **46**(8), 084002 (2007).

103. M. Osbild, E.-A. Gerhorst, S. Sivankutty, G. Pallier ir G. Labroille, „Submicrometer surface structuring with a Bessel beam generated by a reflective axicon“, *Journal of Laser Applications* **33**(4), 042013 (2021).
104. P. Boucher, J. Del Hoyo, C. Billet, O. Pinel, G. Labroille ir F. Courvoisier, „Generation of high conical angle Bessel–Gauss beams with reflective axicons“, *Applied Optics* **57**(23), 6725–6732 (2018).
105. J. Durnin, „Exact solutions for nondiffracting beams I. The scalar theory“, *Journal of the Optical Society of America A* **4**(4), 651–654 (1987).
106. J. Durnin, J. J. Miceli ir J. H. Eberly, „Diffraction-free beams“, *Physical Review Letters* **58**(15), 1499–1501 (1987).
107. G. Mallory, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications* (William Andrew, 1990).
108. S. Ghosh, „Electroless copper deposition: A critical review“, *Thin Solid Films* **669**, 641–658 (2019).
109. R. Muraliraja, R. Anthoni Sagaya Selvan, A. Selvakumar, M. Franco, T. R. Tamilarasan, U. Sanjith, W. Sha ir J. Sudagar, „A review of electroless coatings on non-metals: Bath conditions, properties and applications“, *Journal of Alloys and Compounds* **960**, 170723 (2023).
110. S. Gharde ir B. Kandasubramanian, „The Importance of Electroless Metallic Build-Up on Surface Modified Substrates for Multifunctional Engineering Applications: A Recent Progress Update“, *Transactions of the Indian Institute of Metals* **71**(12), 2873–2892 (2018).
111. Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, Y. Okinaka, A. Sugiyama ir V. Dubin, „30 years of electroless plating for semiconductor and polymer micro-systems“, *Microelectronic Engineering* **132**, 35–45 (2015).
112. F. Muench, „Electroless Plating of Metal Nanomaterials“, *ChemElectroChem* **8**(16), 2993–3012 (2021).
113. X. Xu, Z. D. Cui, S. L. Zhu, Y. Q. Liang ir X. J. Yang, „Preparation of nickel-coated graphite by electroless plating under mechanical or ultrasonic agitation“, *Surface and Coatings Technology* **240**, 425–431 (2014).
114. N. K. Kim, S. M. Kang, T. Kim, S. Kim ir G. H. Kim, „Electroless Plating on Polymer Surfaces: Comprehensive Review of Mechanism, Process, Analysis, and Future Applications“, *Advanced Materials Interfaces* **12**(11), 2400931 (2025).
115. G. Wen, X. Guo ir C. Davies, „Electroless Plating for the Enhancement of Material Performance“, *Materials Technology* **14**(4), 210–217 (1999).
116. J. H. Chang, J. G. Duh ir B. S. Chiou, „Morphology and adhesion strength in electroless Cu metallized AlN substrate“, *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology* **16**(8), 1012–1020 (1993).
117. F. Muench, B. Juretzka, S. Narayan, A. Radetinac, S. Flege, S. Schaefer, R. W. Stark ir W. Ensinger, „Nano- and microstructured silver films synthesised by halide-assisted electroless plating“, *New Journal of Chemistry* **39**(9), 6803–6812 (2015).
118. S. Yun ir S. Ted Oyama, „Correlations in palladium membranes for hydrogen separation: A review“, *Journal of Membrane Science* **375**(1–2), 28–45 (2011).
119. J. K. Pancracious, S. B. Ulaeto, R. Ramya, T. P. D. Rajan ir B. C. Pai, „Metallic composite coatings by electroless technique – a critical review“, *International Materials Reviews* **63**(8), 488–512 (2018).

120. J. N. Pang, S. W. Jiang, H. Lin ir Z. Q. Wang, „Significance of sensitization process in electroless deposition of Ni on nanosized Al₂O₃ powders“, *Ceramics International* **42**(3), 4491–4497 (2016).
121. M. Schlesinger ir M. Paunovic, *Modern Electroplating* (Wiley, 2010).
122. C.-C. Hung, H.-Y. Liu, Y.-M. Huang, S.-C. Lin ir T.-H. Yang, „Replacing Pd with Ag Nanocatalysts To Mitigate Hydrogen Embrittlement and Enhance Peel Strength in Industrial-Scale Electroless Cu Deposition on Surface-Modified Substrates“, *ACS Applied Nano Materials* **8**(8), 4240–4251 (2025).
123. A. Sharma, C.-S. Cheon ir J. P. Jung, „Recent Progress in Electroless Plating of Copper“, *Journal of the Microelectronics and Packaging Society* **23**(4), 1–6 (2016).
124. P. Bindra ir J. Roldan, „Mechanisms of Electroless Metal Plating: II. Formaldehyde Oxidation“, *Journal of the Electrochemical Society* **132**(11), 2581–2589 (1985).
125. M.-L. Cheng ir J. Yang, „Influences of Composition on Electroless Deposition of Silver Nanoparticles on Glass Substrates for Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements“, *Applied Spectroscopy* **62**(12), 1384–1394 (2008).
126. X. Gan, K. Zhou, W. Hu ir D. Zhang, „Role of additives in electroless copper plating using hypophosphite as reducing agent“, *Surface and Coatings Technology* **206**(15), 3405–3409 (2012).
127. F. Muench, A. Eils, M. E. Toimil-Molares, U. H. Hossain, A. Radetinac, C. Stegmann, U. Kunz, S. Lauterbach, H.-J. Kleebe ir W. Ensinger, „Polymer activation by reducing agent absorption as a flexible tool for the creation of metal films and nanostructures by electroless plating“, *Surface and Coatings Technology* **242**, 100–108 (2014).
128. K. Prušinskas, „Autokatalizinių Cu(II) redukcijos procesų tyrimas cheminio variavimo sistemoje ligandais naudojant gamtinius polihidroksilius junginius“, Daktaro disertacija (Vilniaus universitetas, 2013).
129. L. Yu, L. Guo, R. Preisser ir R. Akolkar, „Autocatalysis during Electroless Copper Deposition using Glyoxylic Acid as Reducing Agent“, *Journal of the Electrochemical Society* **160**(12), D3004–D3008 (2013).
130. V. Kepenienė, „Cheminio variavimo sistemų, Cu(II) ligandais naudojant hidroksikarboksirūgštis, ypatumų tyrimas“, Daktaro disertacija (Vilniaus universitetas, 2012).
131. B. Hu, R. Sun, G. Yu, L. Liu, Z. Xie, X. He ir X. Zhang, „Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys“, *Surface and Coatings Technology* **228**, 84–91 (2013).
132. V. Vitry ir L. Bonin, „Effect of temperature on ultrasound-assisted electroless nickel-boron plating“, *Ultrasonics Sonochemistry* **56**, 327–336 (2019).
133. K. Cheng, M. Yang, W. W. W. Chiu, C. Huang, J. Chang, T. Ying ir Y. Yang, „Ink-Jet Printing, Self-Assembled Polyelectrolytes, and Electroless Plating: Low Cost Fabrication of Circuits on a Flexible Substrate at Room Temperature“, *Macromolecular Rapid Communications* **26**(4), 247–264 (2005).
134. G. P. Ling ir Y. Li, „Influencing factors on the uniformity of copper coated nano-Al₂O₃ powders prepared by electroless plating“, *Materials Letters* **59**(13), 1610–1613 (2005).
135. S. Siau, J. De Baets, A. Van Calster, L. Heremans ir S. Tanghe, „Processing quality results for electroless/electroplating of high-aspect ratio plated through holes in industrially produced printed circuit boards“, *Microelectronics Reliability* **45**(3–4), 675–687 (2005).

136. M. Menzinger ir R. Wolfgang, „The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy“, *Angewandte Chemie International Edition in English* **8**(6), 438–444 (1969).
137. Y. Su, Y. Ding, L. Xiao, Z. Zhang, Y. Yan, Z. Liu, Z. Chen ir H. Xie, „An ultra-deep TSV technique enabled by the dual catalysis-based electroless plating of combined barrier and seed layers“, *Microsystems & Nanoengineering* **10**(1), 76 (2024).
138. L. J. Rodríguez-Aragón ir J. López-Fidalgo, „Optimal designs for the Arrhenius equation“, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* **77**(1–2), 131–138 (2005).
139. D. C. Robertson, L. Flores, A. R. Dunlop, S. E. Trask, F. L. E. Usseglio-Viretta, A. M. Colclasure, Z. Yang ir I. Bloom, „Effect of Anode Porosity and Temperature on the Performance and Lithium Plating During Fast-Charging of Lithium-Ion Cells“, *Energy Technology* **9**(1), 2000666 (2021).
140. Y. Dong, X. He, R. Ud-din, C. Guo, L. Xu, Y. Huang ir X. Qu, „Fabrication and thermal stability of Ni-P coated diamond powder using electroless plating“, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* **18**(4), 479–486 (2011).
141. Y. Yao, J. Rodriguez, J. Cui, A. Lennon ir S. Wenham, „Uniform Plating of Thin Nickel Layers for Silicon Solar Cells“, *Energy Procedia* **38**, 807–815 (2013).
142. M. Oita, M. Matsuoka ir C. Iwakura, „Deposition rate and morphology of electroless copper film from solutions containing 2,2'-dipyridyl“, *Electrochimica Acta* **42**(9), 1435–1440 (1997).
143. U. Sahaym, S. L. Miller ir M. G. Norton, „Effect of plating temperature on Sn surface morphology“, *Materials Letters* **64**(14), 1547–1550 (2010).
144. M. V. Cardoso, S. T. Amaral ir E. M. A. Martini, „Temperature effect in the corrosion resistance of Ni–Fe–Cr alloy in chloride medium“, *Corrosion Science* **50**(9), 2429–2436 (2008).
145. E. Duru, F. Dogan, M. Uysal, H. Akbulut ir S. Aslan, „Optimization of Ni-B coating bath and effect of DMAB concentration on hardness and wear“, *Surfaces and Interfaces* **22**, 100880 (2021).
146. M. Cailler, A. Lahmar ir G. H. Lee, „Adhesion studies of magnetron-sputtered copper films on chemically etched nickel substrates: Effects of the concentration and the temperature of the bath“, *Thin Solid Films* **182**(1–2), 167–184 (1989).
147. Y. D. Yu, M. G. Li, G. Y. Wei ir H. L. Ge, „Effects of pH values on electroless deposition of CoP films“, *Surface Engineering* **29**(10), 767–771 (2013).
148. T. Anik, M. E. Touhami, K. Himm, S. Schireen, R. A. Belkhhmima, M. Abouchane ir M. Cissé, „Influence of pH Solution on Electroless Copper Plating Using Sodium Hypophosphite as Reducing Agent“, *International Journal of Electrochemical Science* **7**(3), 2009–2018 (2012).
149. C. Kerr, D. Barker ir F. Walsh, „Electroless Deposition of Metals“, *Transactions of the IMF* **79**(1), 41–46 (2001).
150. D. Barker, „Electroless Deposition of Metals“, *Transactions of the IMF* **71**(3), 121–124 (1993).
151. E. G. Vinokurov, G. M. Mukhametova, T. F. Burukhina, V. D. Skopintsev ir V. P. Meshalkin, „Physicochemical Model of Selection of Complex Compounds for Electroless Metal Plating“, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* **54**(3), 474–481 (2020).
152. H. Garich, S. Shimpalee, V. Lilavivat, S. Snyder ir E. J. Taylor, „Non-Traditional Cell Geometry for Improved Copper Plating Uniformity“, *Journal of The Electrochemical Society* **163**(8), E216–E222 (2016).

153. V. K. Bulasara, H. Thakuria, R. Uppaluri ir M. K. Purkait, „Combinatorial performance characteristics of agitated nickel hypophosphite electroless plating baths“, *Journal of Materials Processing Technology* **211**(9), 1488–1499 (2011).
154. M. Zhao, L. Du, Z. Xu, X. Zhang, Q. Cao, X. Ji, Z. Wei ir J. Liu, „Improving the thickness uniformity of micro electroforming layer by megasonic agitation and the application“, *Materials Chemistry and Physics* **239**, 122331 (2020).
155. J. T. Chang, C. H. Yeh, J. L. He ir K. C. Chen, „Cavitation erosion and corrosion behavior of Ni–Al intermetallic coatings“, *Wear* **255**(1–6), 162–169 (2003).
156. Y. Lu, „Improvement of copper plating adhesion on silane modified PET film by ultrasonic-assisted electroless deposition“, *Applied Surface Science* **256**(11), 3554–3558 (2010).
157. Q. Zhao, M. Xie, Y. Liu ir J. Yi, „Improved electroless plating method through ultrasonic spray atomization for depositing silver nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes“, *Applied Surface Science* **409**, 164–168 (2017).
158. A. Agarwal, M. Pujari, R. Uppaluri ir A. Verma, „Optimal electroless plating rate enhancement techniques for the fabrication of low cost dense nickel/ceramic composite membranes“, *Ceramics International* **40**(1), 691–697 (2014).
159. D. Frascari, M. Zuccaro, A. Paglianti ir D. Pinelli, „Optimization of Mechanical Agitation and Evaluation of the Mass-Transfer Resistance in the Oil Transesterification Reaction for Biodiesel Production“, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **48**(16), 7540–7549 (2009).
160. J. M. Liu, „Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes“, *Optics Letters* **7**(5), 196–198 (1982).
161. D. Nieto, J. Arines, G. M. O’Connor ir M. T. Flores-Arias, „Single-pulse laser ablation threshold of borosilicate, fused silica, sapphire, and soda-lime glass for pulse widths of 500 fs, 10 ps, 20 ns“, *Applied Optics* **54**(29), 8596–8603 (2015).
162. C. B. Schaffer, „Interaction of Femtosecond Laser Pulses with Transparent Materials“, Daktaro disertacija (Harvard University, 2001).
163. A. Ben-Yakar ir R. L. Byer, „Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass“, *Journal of Applied Physics* **96**(9), 5316–5323 (2004).
164. T. K. Lippert, „Polymers and Light“, *Advances in Polymer Science* **168**, 1–10 (2004).
165. D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry* (Springer, 2011).
166. *ISO 2409:2020, Paints and varnishes — Cross-cut test (2020)*.
167. *ASTM D3359-23, Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test (2023)*.
168. *ISO 4624:2023, Paints and varnishes — Pull-off test for adhesion (2023)*.
169. T. N. Olayiwola, S.-H. Hyun ir S.-J. Choi, „Photovoltaic Modeling: A Comprehensive Analysis of the I–V Characteristic Curve“, *Sustainability* **16**(1), 432 (2024).
170. F. H. Pilz ir P. Kielb, „Cyclic voltammetry, square wave voltammetry or electrochemical impedance spectroscopy? Interrogating electrochemical approaches for the determination of electron transfer rates of immobilized redox proteins“, *BBA Advances* **4**, 100095 (2023).
171. C. Batchelor-McAuley, E. Kätelhön, E. O. Barnes, R. G. Compton, E. Laborda ir A. Molina, „Recent Advances in Voltammetry“, *ChemistryOpen* **4**(3), 224–260 (2015).
172. M. H. Maruf ir S. I. Ali, „Review and comparative study of I-V characteristics of different memristor models with sinusoidal input“, *International Journal of Electronics* **107**(3), 349–375 (2020).

173. Sbyrnes321, „Current–voltage characteristic – Wikipedia“, https://en.wikipedia.org/wiki/Current–voltage_characteristic (žiūrėta 2026 m. kovo 29 d.).
174. *MIL-STD-883H, Temperature Cycling (U.S. Department of Defense, 2010)*.
175. *JEDEC Standard JESD22-A104E, Temperature Cycling (JEDEC Solid State Technology Association, 2014)*.
176. E. Suhir, „Predictive Analytical Thermal Stress Modeling in Electronics and Photonics“, *Applied Mechanics Reviews* **62**(4), 1–20 (2009).
177. D. S. Steinberg, *Vibration Analysis for Electronic Equipment*, 3-ias leid. (John Wiley & Sons, 2000).
178. *IPC-TM-650, Thermal Stress (Global Electronics Association, 2020)*.
179. X. Wen, W. A. Tolbert ir D. D. Dlott, „Ultrafast temperature jump in polymers: Phonons and vibrations heat up at different rates“, *The Journal of Chemical Physics* **99**(5), 4140–4151 (1993).
180. J. Byskov-Nielsen, J.-M. Savolainen, M. S. Christensen ir P. Balling, „Ultra-short pulse laser ablation of metals: threshold fluence, incubation coefficient and ablation rates“, *Applied Physics A* **101**(1), 97–101 (2010).
181. S. Shin, J.-G. Hur, J. K. Park ir D.-H. Kim, „Polarization effects on ablation efficiency and microstructure symmetricity in femtosecond laser processing of materials—developing a pattern generation model for laser scanning“, *Optics Express* **30**(11), 18018 (2022).
182. J.-M. Guay, A. Villafranca, F. Baset, K. Popov, L. Ramunno ir V. R. Bhardwaj, „Polarization-dependent femtosecond laser ablation of poly-methyl methacrylate“, *New Journal of Physics* **14**(8), 085010 (2012).
183. G. A. Lawrance, *Introduction to Coordination Chemistry* (John Wiley & Sons, 2010).
184. Y. Liu, B. Zhu, L. Wang, J. Qiu, Y. Dai ir H. Ma, „Femtosecond laser induced coordination transformation and migration of ions in sodium borate glasses“, *Applied Physics Letters* **92**(12), 121908 (2008).
185. A. O. Rybaltovsky, E. O. Epifanov, V. N. Sigaev, S. S. Fedotov, V. I. Yusupov ir N. V. Minaev, „Femtosecond Laser Fabrication of Silver Microstructures in Nanoporous Glasses“, *Photonics* **10**(9), 1055 (2023).
186. S. Berneschi, G. C. Righini ir S. Pelli, „Towards a Glass New World: The Role of Ion-Exchange in Modern Technology“, *Applied Sciences* **11**(10), 4610 (2021).
187. R. H. Doremus, *Glass Science* (Wiley-Interscience, 1994).
188. A. I. Danilov, E. B. Molodkina ir Yu. M. Polukarov, „Initial Stages of Copper Electrocrystallization on a Glassy-Carbon Ring–Disk Electrode from Sulfate Electrolytes of Various Acidity: A Cyclic Voltammetry Study“, *Russian Journal of Electrochemistry* **38**(7), 732–742 (2002).
189. G. Abadias, L. Simonot, J. J. Colin, A. Michel, S. Camelio ir D. Babonneau, „Volmer-Weber growth stages of polycrystalline metal films probed by in situ and real-time optical diagnostics“, *Applied Physics Letters* **107**(18), 183105 (2015).
190. K. Pawar ir P. Dixit, „A critical review of copper electroless deposition on glass substrates for microsystems packaging applications“, *Surface Engineering* **38**(6), 576–617 (2022).
191. X. Cui, D. A. Hutt ir P. P. Conway, „Evolution of microstructure and electrical conductivity of electroless copper deposits on a glass substrate“, *Thin Solid Films* **520**(19), 6095–6099 (2012).

192. K. N. Tu, „Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects“, *Journal of Applied Physics* **94**(9), 5451–5473 (2003).
193. S. Nakahara ir Y. Okinaka, „Microstructure and Mechanical Properties of Electroless Copper Deposits“, *Annual Review of Materials Science* **21**(1), 93–129 (1991).
194. L. Dong, F. Yang, T. Yu, N. Zhang, X. Zhou, Z. Xie ir F. Fang, „Contribution of grain boundary to strength and electrical conductivity of annealed copper wires“, *Journal of Materials Research and Technology* **26**, 1459–1468 (2023).
195. C. Y. Mak, S. Nakahara, Y. Okinaka, H. S. Tropic ir J. A. Taylor, „Annealing Behavior of Fine-Grained Electroless Copper Deposits“, *Journal of the Electrochemical Society* **140**(8), 2363–2369 (1993).
196. J. Aromaa, M. Kekkonen, M. Mousapour, A. Jokilaakso ir M. Lundström, „The Oxidation of Copper in Air at Temperatures up to 100 °C“, *Corrosion and Materials Degradation* **2**(4), 625–640 (2021).
197. Y. Unutulmazsoy, C. Cancellieri, M. Chiodi, S. Siol, L. Lin ir L. P. H. Jeurgens, „In situ oxidation studies of Cu thin films: Growth kinetics and oxide phase evolution“, *Journal of Applied Physics* **127**(6), 65101 (2020).
198. J. Han, Y. Wu ir X. Liu, „Correlation study of self-annealing-induced recrystallization and grain growth mechanism in copper foil“, *Materials & Design* **243**(18–19), 113041 (2024).
199. S.-C. Yang, D.-P. Tran ir C. Chen, „Recrystallization and Grain Growth in Cu-Cu Joints under Electromigration at Low Temperatures“, *Materials* **16**(17), 5822 (2023).
200. R. Holm, *Electric Contacts* (Springer, 1967).
201. P. G. Slade, *Electrical Contacts: Principles and Applications* (Marcel Dekker, 1999).
202. C. W. Park ir R. W. Vook, „The Kinetics of Electromigration Damage in Copper Films Studied by Isothermal Resistance Change Analysis“, *MRS Proceedings* **225**, 119 (1991).
203. M. Huang, Z. Suo, Q. Ma ir H. Fujimoto, „Thin Film Cracking and Ratcheting Caused by Temperature Cycling“, *Journal of Materials Research* **15**(6), 1239–1242 (2000).
204. V. K. Khanna, „Adhesion–delamination phenomena at the surfaces and interfaces in microelectronics and MEMS structures and packaged devices“, *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**(3), 034004 (2011).
205. K. Croes, Ch. Adelman, C. J. Wilson, H. Zahedmanesh, O. V. Pedreira, C. Wu, A. Lesniewska, H. Oprins, S. Beyne, I. Ciofi, D. Kocaay, M. Stucchi ir Zs. Tokei, „Interconnect metals beyond copper: reliability challenges and opportunities“, iš *2018 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* (IEEE, 2018), p. 5.3.1–5.3.4.
206. M. Merschky, F. Michalik, M. Thoms, R. Taylor, D. Reinoso-Cocina, S. Hotz ir P. Brooks, „Using a Metal Oxide Adhesion Layer and Wet Chemical Cu Metallization for Fine Line Pattern Formation on Glass“, iš *International Symposium on Microelectronics* **2017**(1), 000458–000463 (2017).
207. M. Todeschini, A. Bastos da Silva Fanta, F. Jensen, J. B. Wagner ir A. Han, „Influence of Ti and Cr Adhesion Layers on Ultrathin Au Films“, *ACS Applied Materials & Interfaces* **9**(42), 37374–37385 (2017).
208. E. Balliu, H. Andersson, M. Engholm, T. Öhlund, H.-E. Nilsson ir H. Olin, „Selective laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks on paper substrates to achieve highly conductive patterns“, *Scientific Reports* **8**(1), 10408 (2018).
209. R. Pohl, „Laser-induced forward transfer of pure metals“, Doktoro disertacija (University of Twente, 2015).

210. A. Kamyshny ir S. Magdassi, „Conductive Nanomaterials for Printed Electronics“, *Small* **10**(17), 3515–3535 (2014).
211. V. A. Kochemirovsky, L. G. Menchikov, S. V Safonov, M. D. Bal'makov, I. I. Tumkin ir Y. S. Tver'yanovich, „Laser-induced chemical liquid phase deposition of metals: chemical reactions in solution and activation of dielectric surfaces“, *Russian Chemical Reviews* **80**(9), 869–882 (2011).

SUMMARY

Introduction

In the current era of rapid technological advancement, the ongoing quest to create increasingly compact and powerful electronic devices has driven the demand for micro- and submicrometre-scale components. This trend is particularly evident in microengineering, where integrating complex electronic circuits into glass substrates offers an attractive solution for various industries. Glass is characterised by its transparency, mechanical durability, thermal stability, and excellent dielectric properties, making it an ideal platform for micro- and submicrometre electronic circuits [1], such as electronic redistribution layers, display electronics, transparent electrodes, and electronic packaging systems [2, 3]. Beyond traditional glass-based electronics, flexible electronics is another rapidly developing field. Due to its ability to seamlessly integrate electronic components onto flexible surfaces, this field has paved the way for fundamentally new applications, ranging from wearable health devices to foldable displays [4].

However, producing narrow, electrically conductive traces on glass or flexible polymers remains a major challenge. Traditional metallisation methods, such as photolithography, vacuum deposition, and etching, are complex, time-consuming, and costly [2, 5, 6]. These processes often require multiple steps, specific masks for each design, and cleanroom environments. Furthermore, their complexity limits design flexibility, can result in poor adhesion, and may adversely affect surface transparency [7]. To simplify manufacturing, maskless alternative technologies have emerged, such as inkjet and aerosol jet printing. Although economical and flexible, these methods are limited by their structural resolution (typically tens of micrometres) [8, 9] and often necessitate high-temperature post-processing [2, 6]. Similarly, while widely adopted in industry, screen printing is constrained by its resolution – typically exceeding 50 μm – and the gradual degradation of the stencils [5].

Recently, maskless photolithography systems, such as direct writing based on digital light processing (DLP), have been developed to enhance throughput while maintaining high resolution. These technologies utilise dynamically changing digital masks to project patterns onto a photoresist, achieving microscale precision. However, despite their precision, they still rely on photoresist materials and involve multi-step procedures (deposition, exposure, and development), followed by metallisation, which further increases process complexity [10, 11].

Consequently, Selective Surface Activation Induced by Laser (SSAIL) technology has gained prominence for forming narrow metal traces [12–18]. This method involves the localised modification of a substrate surface using ultrashort laser pulses to create chemically active areas, enabling selective metal deposition in an additive, non-etching manner. SSAIL technology allows for the creation of catalytic zones with submicrometre precision without the need for masks or additional sacrificial layers. The process is material-versatile – applicable to glass, polymers, ceramics, and other non-traditional surfaces – and is well suited for flexible electronics, semiconductor packaging, and integrated photonics, where the mechanical and electrical properties must be precisely balanced.

A key advantage of SSAIL is the high adhesion of the deposited metal to the substrate (5–32 MPa [19]), a critical factor for ensuring long-term reliability in high-density interconnect applications. While this technology is increasingly used for Moulded Interconnect Devices [12, 13], typically employing high-speed galvanometric scanners on 3D surfaces, the working range of such systems is often limited by the F-theta lens. This lens defines the minimum focal spot size (typically 15–50 μm), which in turn limits the minimum feature size in conventional SSAIL applications.

In this work, two distinct systems were employed for laser beam focusing: 1) a microscope objective lens and 2) an axicon (a conical lens used to generate a Bessel beam). In both cases, the focused spot size was reduced to several micrometres, enabling the formation of structures on the micrometre scale. The structures formed via SSAIL depend on numerous parameters, including pulse energy, scanning speed, repetition rate, pulse duration, and metallisation conditions. This research investigates the influence of these parameters on the formation of narrow copper traces and explores the interfacial chemistry between the copper and the glass substrate. To this end, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was employed to characterise the bonding states that facilitate the SSAIL process on dielectric surfaces.

Aim and Research Objectives of the Thesis

The aim of this research was to investigate the processes and parameters of Selective Surface Activation Induced by Laser technology for forming narrow copper traces on transparent dielectric surfaces (PET and glass) and to evaluate their morphological and electrical properties.

To achieve this aim, the following objectives were set:

1. To investigate the influence of ultrashort laser pulse parameters (pulse energy, duration, scanning speed, and repetition rate) on the formation of narrow metal microstructures on PET and glass surfaces using a silver-based catalyst and electroless copper deposition.
2. To analyse the physical and chemical processes occurring during selective surface activation – specifically those determining surface modification and metallisation selectivity – using SEM, XPS, and optical characterisation methods.
3. To evaluate the morphological and electrical properties of the resulting copper traces and their dependence on surface treatment and metallisation conditions to determine the technological potential for functional electronics applications.

Practical Value and Novelty

A novel implementation of SSAIL technology involved the use of a laser Bessel beam, which provides a large depth of focus, allowing conductive traces to be formed with enhanced geometric accuracy, even on non-flat surfaces. The mechanism of copper deposition on transparent glass surfaces was explained for the first time, encompassing the stages of surface activation, catalysis, and deposition. This provides a new interpretation of the principles of SSAIL operation, applicable not only to polymers but also to amorphous substrates. Furthermore, the feasibility of forming conductive copper traces less than 5 μm wide using non-contact laser and chemical methods was experimentally demonstrated for the first time.

The developed methodology enables the simple and selective formation of conductive metal traces on glass and flexible surfaces without the need for photolithographic masks or complex vacuum deposition – capabilities essential for the fabrication of printed and flexible electronics. The proposed post-metallisation polishing step increases the resolution of the technology and enables new applications that require submicrometre resolution. The electrical properties of the formed traces demonstrate their suitability for practical electronic applications, including electrochromic windows,

microchips, and "invisible" antennas. SSAIL technology can be adapted for advanced semiconductor integrated circuit (IC) packaging solutions, specifically for forming metal traces on glass for electronic redistribution layers (RDLs) or interposers. Due to its high adhesion, geometric accuracy, and compatibility with materials of low thermal expansion, this technology can complement or even replace photolithographic methods in semiconductor chip packaging.

Statements to Defend

1. The formation of copper micro-traces using ultrashort pulsed Gaussian laser radiation, facilitated by the laser modification threshold effect, enables the fabrication of copper traces with widths approaching the beam radius at the $1/e^2$ intensity limit.
2. SSAIL technology employing a Bessel beam enables the formation of copper traces with widths close to the radius of the central intensity peak, while ensuring the stability of process parameters over a wide focusing range.
3. Selective copper deposition can be achieved on laser-activated glass surface zones, where photochemical reactions lead to the formation of catalytic silver centres, which initiate autocatalytic copper growth.
4. The electrical resistivity of copper traces formed via the SSAIL method is close to the value of bulk copper; the resulting structures exhibit high thermal and electrical stability.

Approbation

The main results of the research stated in this thesis were published in 3 scientific peer-reviewed papers [A1-A3] and presented at 6 international conferences [C1-C6]

Author's Contribution

The author has carried out most of the experimental work, data collection, analysis, characterization in this thesis.

Co-authors' Contribution

- Dr. Karolis Ratautas supervised all the research, helped with data analysis and interpretation.

- Evaldas Kvietkauskas ir Viktorija Vrubliauskaitė helped with electroless copper deposition experiments.
- Dr. Ina Stankevičienė ir Dr. Aldona Jagminienė, chemical setup preparations
- Tomas Murauskas helped with XPS spectroscopy measurements.

Experimental Methods and Characterisation Techniques

Borosilicate D263 and soda-lime 1 mm thick glass were used for experiments. For flexible electronics applications, experiments were also performed on 125 μm thick transparent PET film.

A femtosecond solid-state (Yb:KGW) PHAROS laser from "Light Conversion" was employed for laser material modification. To investigate the influence of pulse duration on the modification process, it was varied from 340 fs to 4 ps. Radiation with a wavelength of 515 nm (the second harmonic) was used. This wavelength was selected to achieve a lower diffraction limit, which allows the beam to be focused into a smaller spot diameter, thereby ensuring higher processing resolution. Furthermore, in SSAIL technology, the use of the second harmonic yields higher-quality modification results compared to the fundamental harmonic (1030 nm) [19]. The pulse repetition rate was varied from 10 to 100 kHz. When using higher repetition rates, the writing speed was re-calculated to maintain the same pulse density as that used at lower frequencies. Structures were formed while the laser beam position remained fixed, with the sample position controlled using "Aerotech" XY stages. Two optical systems were used for radiation focusing:

- (a) the beam was focused using a microscope objective (100 \times "Mitutoyo" Plan Apo NIR, NA 0.5);
- (b) a Bessel beam was employed, formed by an axicon with an apex angle of 130 $^\circ$.

An objective with a moderate numerical aperture (NA 0.5) was chosen to ensure an optimal compromise between the focused spot size and the Rayleigh length (z_R). Although higher-aperture objectives (e.g., NA 0.9) allow for a lower theoretical diffraction limit, the extremely short depth of focus they generate – proportional to NA^2 – makes the process critically sensitive to even the slightest irregularities in the sample surface or stage displacements along the Z-axis. In contrast, the selected configuration ensured greater process stability and a sufficient working distance.

The measured spot size at the waist for the microscope objective was 3.5 μm , while the theoretical diameter of the central lobe of the Bessel beam was 1.8 μm . During laser modification, 5 mm long lines were formed by

varying several parameters, such as scanning speed, pulse energy, and radiation polarisation (using $\lambda/2$ and $\lambda/4$ plates). Lower pulse energies were used for the polymer due to its lower damage threshold and melting temperature. When using the Bessel beam, higher pulse energies were required due to greater losses – as a portion of the energy is distributed into the Bessel rings, which do not participate in the surface modification process. For the same reason, the repetition rate for glass was limited to 60 kHz; at 100 kHz, the pulse energy was insufficient for glass processing. The laser parameters used are specified in the tables below.

Table 1. Laser parameters for dielectric surface modification with Gaussian beam

Material	Soda-lime glass	PET
Pulse duration, ps	0.34–4	
Writing speed, mm/s	0.05–300	
Fluence, J/cm ²	up to 72.8	up to 23.9
Pulse repetition rate, kHz	10–100	
Light polarization	linear (<i>s</i> and <i>p</i>) and circular	

Table 2. Laser parameters for dielectric surface modification with Bessel beam

Material	D263 glass	PET
Pulse duration, ps	0,34	
Writing speed, mm/s	0.05–6	0.25–40
Fluence of Bessel beam central lobe, J/cm ²	up to 3.3	up to 1.6
Pulse repetition rate, kHz	10–60	10–100

After laser modification and chemical activation (SSAIL), formed traces were plated with copper for various durations (from 10 to 45 min). As additional processing step for more even edges on the metallized traces, polishing with zirconium-based slurry (particles up to 400 nm in size) was introduced.

Various methods were employed to characterize the copper traces: SEM and optical microscopy, XPS spectroscopy, and the measurement of electrical and thermal properties.

Modification with Gaussian Beam

On soda-lime glass (1 mm) and PET film (125 μm) 5 mm in length lines were formed with various laser parameters (pulse duration, pulse energy, repetition rate, pulse pitch, light polarisation), which later were copper plated with SSAIL technology. When modifying the plastic surface with laser

irradiation, lower pulse energy was used, as plastic contains more impurities, meaning it absorbs better than glass, and its thresholds for modification (SSAIL process) and ablation are significantly lower.

It was showed that the width of the metallized traces varies as the material is modified with different laser parameters.

PET

The investigation of Polyethylene Terephthalate (PET) reveals that the formation of conductive traces is dictated by a direct correlation between laser fluence and the resulting metallised width. Due to its low thermal conductivity, PET is exceptionally prone to heat accumulation – an effect most pronounced at higher pulse repetition rates, such as 50 kHz and 100 kHz. At these frequencies, the interval between successive laser pulses is too short for the material to cool, causing a significant local temperature rise. This thermal buildup effectively lowers the activation threshold for the electroless plating process, causing the modified zone to expand beyond the actual laser spot diameter.

It was demonstrated that by increasing the writing speed – and thus decreasing the pulse overlap – the influence of heat accumulation is significantly mitigated. For instance, at a 100 kHz repetition rate, reducing the overlap from 98.6% to 71.4% results in much more stable trace widths that are less sensitive to fluctuations in laser fluence. Consequently, to achieve the finest possible traces on flexible PET, it is essential to operate at lower fluences just above the activation threshold while maintaining a pulse overlap that prevents excessive thermal overlap. Under these optimised conditions, the narrowest trace formed on PET using a Gaussian beam reached a width of 1.4 μm .

Furthermore, no significant influence of light polarisation was observed; the resulting trace widths coincided within the margin of standard deviation. Similarly, varying the pulse duration – and consequently the peak intensity – did not yield substantial differences, indicating that peak intensity is not a critical factor for the SSAIL process on PET in this regime.

Soda-Lime Glass

Turning the focus to soda-lime glass, it was demonstrated that the minimum width of the achieved copper traces was 1.1 μm . Glass exhibits a different thermal response to PET because its thermal conductivity is approximately five times higher, allowing for much finer control over the

laser's thermal footprint. A key finding for glass was the impact of pulse duration. Although pulse durations between 0.34 ps and 4 ps showed little difference at high overlaps, a clear advantage emerged at higher writing speeds (e.g., at a pulse overlap of 88.6%). Specifically, the 0.34 ps pulses produced copper traces with significantly smoother edges and a near-total absence of micro-cracking compared to their longer-pulse counterparts.

The role of beam polarisation was also explored. Shifting between linear polarisations – parallel or perpendicular to the scanning direction – had a negligible effect on trace width, as the values coincided within the margin of standard deviation. Similarly to the results on PET, the experimental data suggests that the specific orientation of the electric field does not critically govern the selectivity or the final dimensions of the traces in this SSAIL regime.

Modification with Bessel Beam

For the first time, a Bessel beam – generated using an axicon lens – was employed for surface modification via SSAIL technology. Unlike conventional Gaussian beams, the Bessel beam provides an extended depth of focus while maintaining a constant central lobe diameter over a significant propagation distance. Beyond the optimisation of laser parameters, the duration of electroless copper deposition was also adjusted to evaluate its influence on the metallisation process.

PET

The experimental results revealed that the trends in the formation of metallised traces using a Bessel beam remain similar to those observed with a Gaussian beam: a direct correlation was observed, where the width of the metallised trace increases proportionally with pulse energy and pulse overlap. Under optimised parameters, extremely high resolution was achieved, with the narrowest traces ranging from 1.2 μm to 2 μm in width.

However, the process is significantly influenced by the thermal accumulation effect, which is particularly evident when varying the pulse repetition rate. When comparing rates of 10 kHz and 100 kHz, the trace width can increase up to twofold due to heat buildup. A critical threshold was also established: when employing a high pulse overlap (98.6% or 97.2%) at repetition rates exceeding 10 kHz and a laser fluence greater than 1.1 J/cm^2 at the central lobe of the Bessel beam, selective metallisation ceases. Under these conditions, both the trace itself and the surrounding area undergo complete

melting. This confirms a dominant thermal effect and excessive energy accumulation, which becomes destructive to the features being formed.

Borosilicate D263 Glass

Unlike the results observed with polymer substrates, no significant thermal accumulation was detected during the experiments on glass – the width of the metallised traces remained stable regardless of the selected frequency and coincided within the margin of experimental error. However, it was noted that the pulse repetition frequency has a direct impact on the quality of the structures: at a lower frequency of 10 kHz, the edges of the metallised traces are noticeably more even, while increasing the frequency leads to larger measurement errors, indicating reduced process stability.

A key achievement in this process is the total absence of glass chipping around the laser-written trace. This was particularly evident when using D263 borosilicate glass, which possesses superior thermal and mechanical properties compared to standard soda-lime glass. The maintenance of structural integrity was further facilitated by the specific architecture of the Bessel beam. The secondary rings surrounding the central maximum and the large depth of focus (approximately 3–4 mm) provide additional, uniform heating of the glass substrate. This effect, potentially acting as a localised pre-heating or annealing mechanism, helps to prevent the drastic temperature gradients typically associated with laser ablation, which usually induce mechanical stress and subsequent cracking.

A pivotal discovery was the existence of a precise fluence threshold at 2.9 J/cm^2 . When the laser pulse energy remained below this level, copper deposition was strictly confined to a single central zone, enabling the fabrication of exceptionally fine traces with widths as small as $0.7 \text{ }\mu\text{m}$. However, exceeding this threshold caused the secondary rings of the Bessel beam to reach the activation intensity, triggering a dual-growth pattern where copper deposition initiated from two symmetrical zones.

The final dimensions and quality of these traces were also dictated by the duration of the electroless plating process. While longer plating times improved the electrical continuity and thickness of the metal, they also introduced isotropic growth, which resulted in a slight widening of the traces.

Polishing

While a 10 kHz pulse repetition rate ensures high quality, the process is inherently throughput-limited – even with a pulse overlap of 94.4%, the

writing speed reaches only 1 mm/s. Increasing the repetition rate to enhance throughput typically leads to a degradation in the smoothness of the metallised trace edges. However, this trade-off between quality and speed can be effectively resolved by introducing a mechanical polishing step after metallisation.

Post-polishing observations revealed that the width of the copper traces became uniform at approximately 0.7 μm , independent of the repetition rate or laser fluence used, up to the 2.9 J/cm² threshold. Crucially, this additional post-processing not only standardised the geometric parameters but also enabled the achievement of smooth trace edges even in high-frequency operating modes. This demonstrates that polishing effectively removes the irregularities and excess metal deposition that occur during the SSAIL process, rendering higher writing speeds compatible with stringent microelectronics manufacturing standards.

XPS Analysis

To understand why the non-conductive glass surface becomes receptive to metal plating, X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) was employed. The analysis revealed that ultrafast laser pulses do more than physically alter the surface; they fundamentally rewrite the glass chemistry by creating a dense field of nanoscale defects. Based on the XPS data, these chemical and structural changes can be categorised into two primary functional groups that govern the efficiency of subsequent electroless metallisation: (1) silver ion (Ag^+) anchoring centres and (2) local reduction ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$) centres.

The first group, responsible for anchoring, includes non-bridging oxygen (NBO) sites and Na^+ ions within the glass matrix, which together facilitate Na^+/Ag^+ surface ion exchange. This attraction is further reinforced by an increased concentration of silanol groups (Si-OH) and polar carbon groups (e.g., C-O , C=O), which perform an additional coordination role in the solution. The second, reducing group, consists of photochemical defects exclusively induced by laser radiation – specifically oxygen vacancies and silicon radicals. These defects act as localised electron-donating centres.

The XPS data specifically showed that approximately 75% of the silver found on the laser-treated surface was in its metallic state (Ag^0). This indicates that the glass itself acts as a reducing agent, "donating" electrons to the silver ions in the activation solution and transforming them into solid metallic nanoparticles without the need for external chemical reducers.

This functional distinction is conceptually vital: while certain anchoring centres (carbon compounds, natural NBO, silanol) are present even in the

reference sample, only the laser-induced synergy between an increased anchoring density and active electron donors enables the successful formation of autocatalytic silver seeds. These metallic silver nanoparticles serve as the essential "template" for the final copper deposition. In the electroless bath, copper ions are attracted to these specific metallic sites, ensuring that the metal grows only in the patterns precisely defined by the laser. By providing a "photonic battery" of electrons through surface defects, the laser enables a spatially selective chemical reaction that bridges the analytical gap between a transparent insulator and a highly conductive micro-circuit.

Electrical and Thermal Characterisation

The electrical performance of the SSAIL-formed micro-traces was investigated to assess their suitability for practical electronic applications. Comparative analysis revealed that the electrical resistance of the copper traces is approximately 9% higher than the theoretical value for bulk copper. Given that the actual trace geometry deviates from an ideal shape due to manufacturing specifics, this performance is considered highly favourable. Measured current-voltage (I - V) characteristics demonstrated that traces as narrow as 2.5 μm (1 μm in height and 16 mm in length) can sustain a stable current of up to 100 mA, significantly exceeding the requirements for most low-power electronic devices.

The thermal behaviour of these structures was evaluated through a combination of numerical modelling and experimental validation. Numerical simulations of current-induced heating showed excellent agreement with experimental thermography – where a recorded temperature of 155.5 °C at a current of 50 mA confirmed the model's accuracy in describing the macroscopic thermal balance. However, dynamic measurements during cycling exhibited hysteresis and a sequential resistance increase, which is directly attributed to thermal accumulation and the system's thermal history.

Finally, the long-term reliability of the structures was confirmed through thermal cycling (from -20 °C to +70 °C), which resulted in a resistance change of less than 1.27%. This high level of stability indicates that micro-delamination or bond failure only occurs under extreme, destructive loads. These results attest to a dense copper micro-crystalline structure and superior adhesion, proving that SSAIL technology is capable of producing reliable components that meet the stringent requirements of advanced sensor systems.

Comparative Analysis of Technologies

In evaluating the efficiency of electrode and conductive trace fabrication, SSAIL technology distinguishes itself through a unique balance of physical and chemical processes that overcome many limitations of traditional methods. Its technological potential is best demonstrated when compared against widely used alternatives – such as photolithography, inkjet and aerosol jet printing, laser sintering, and LIFT – based on key performance criteria.

Resolution remains a critical parameter in the microelectronics industry. While standard photolithography (especially extreme UV) achieves sub-micrometre to single-digit nanometre resolution (< 10 nm), it is highly complex and inherently limited to planar (2D) surfaces. Alternative direct-writing methods often lag behind: inkjet or aerosol jet printing is typically limited to a resolution of 3–50 μm . Although LIFT technology theoretically allows for structures narrower than 10 μm , in practice, resolution is constrained by donor material dynamics and droplet deformation.

In contrast, SSAIL technology offers exceptional direct-write resolution. While the resolution of the standard Gaussian beam was limited by the spot size (approximately 3.5 μm in this study), the integration of conical optics (axicons) to generate Bessel beams allowed for a closer approach to the diffraction limit. Experimentally, conductive traces as narrow as 0.7–1.1 μm on glass and 1.2–1.3 μm on PET were achieved. Furthermore, because the metal grows via autocatalytic reduction from the bottom up, the resulting layers are dense, non-porous, and possess a crystalline lattice close to that of bulk metal, avoiding the structural voids typical of printing or laser sintering.

Ensuring a robust bond between the metal and the dielectric is a significant challenge for many methods. Photolithography often requires additional adhesion layers (e.g., Ti or Cr), while LIFT or laser-sintered traces frequently suffer from poor adhesion due to thermal stress, leading to delamination. In SSAIL, laser radiation modifies the substrate both topographically – creating micro-roughening that acts as mechanical anchors – and chemically – forming active reducing groups. This dual modification results in exceptionally high adhesion, ranging from 5 to 32 MPa depending on the dielectric. For instance, copper traces on glass exhibited adhesion exceeding 20 MPa, which is more than ten times the standard requirement for the printed circuit board (PCB) industry (1 MPa).

Due to their porous nature and residual organic binders, the resistivity of printed or sintered metal traces is typically 3–5 times higher than that of pure metal. In contrast, SSAIL ensures high structural integrity and density. The

measured resistivity of SSAIL-formed copper traces is remarkably close to the theoretical value – only ~10% higher than ideal bulk copper. Moreover, these traces are thermally stable; after repeated thermal cycling (from $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $+70\text{ }^{\circ}\text{C}$), the resistance change remained below 1.5%, ensuring long-term reliability for sensor and high-frequency electronic applications.

Traditional photolithography is a multi-step process involving photoresist coating, mask alignment, vacuum exposure, and etching – all of which are time-consuming and generate significant toxic waste. Printing and LIFT methods require expensive donor materials, such as nano-metal inks or pastes. SSAIL, however, is an additive three-step process (laser modification, chemical activation, and electroless deposition) that requires no masks, expensive nano-additives, toxic etchants, or vacuum equipment. While electroless deposition is a batch process (typically 20–60 min), it is highly scalable, allowing for the simultaneous metallisation of thousands of components.

A pivotal advantage of SSAIL over photolithography and LIFT is its flexibility in processing three-dimensional objects (3D-MID). By utilising Bessel beams with an extended depth of focus (2–4 mm), the need for precise surface topography tracking or complex Z -axis autofocusing systems is eliminated. This enables the stable metallisation of convex, curved, or flexible surfaces (such as PET), opening broad prospects for wearable electronics, automotive components, and flexible display technologies.

Main Results

1. It was established that the width of the modified zone – and consequently the final metallised trace width – increases with higher pulse energy and lower writing speeds (i.e., an increased irradiation dose). Successful metallisation requires exceeding a specific threshold dose for laser modification. Within the investigated parameter range, laser polarisation (linear or circular) had no significant impact on trace formation.
2. When using a Gaussian beam, the minimum achieved copper trace widths were $1.4\text{ }\mu\text{m}$ on PET and $1.1\text{ }\mu\text{m}$ on soda-lime glass. Increasing the pulse repetition rate beyond 10 kHz enhances throughput; however, thermal accumulation above ~50 kHz leads to trace widening. At extreme pulse overlaps ($> 97.1\%$) and high fluences ($> 15\text{ J/cm}^2$), local surface melting occurs, which inhibits the metallisation process.
3. It was demonstrated that Bessel beams are highly effective for SSAIL activation, providing an extended depth of focus (several millimetres) and high tolerance to focal plane shifts. By adjusting the optical configuration,

the trade-off between trace width and depth of focus can be optimised. Minimum trace widths achieved with this beam reached 1.2 μm on PET and 0.7 μm on D263 glass, the latter achieving sub-micrometre resolution close to the 515 nm laser wavelength.

4. XPS analysis confirmed that redox-active centres – specifically oxygen vacancies and silicon radicals associated with the formation of SiO_x suboxides – are generated on the glass surface upon femtosecond laser activation. When immersed in an AgNO_3 solution, these laser-induced defects act as electron donors that facilitate Ag^+ reduction without external reducing agents. Approximately 75% of the surface silver is reduced to a metallic state (Ag^0), resulting in the *in situ* formation of silver nuclei.
5. The resulting Ag^0 seed layer ensures robust adhesion of the electroless copper due to the synergy between chemical bonding and mechanical interlocking within the laser-textured surface morphology.
6. During the electroless copper deposition stage (investigated within a 10–45 min interval), the trace width increases significantly due to lateral metal growth. The deposition duration must be optimised as a compromise between trace width, thickness, and the required electrical resistance.
7. The introduction of a post-metallisation mechanical polishing step effectively reduces edge roughness and aligns the trace surface with the substrate, thereby improving integration possibilities for microelectronic components.
8. Micro-traces formed via the SSAIL method exhibit specific electrical resistivity close to that of bulk copper. They possess a high current-carrying capacity, sustaining currents of up to 100 mA (dissipating ~ 2 W of power) without degradation. Their reliability significantly exceeds typical requirements for low-power sensors and microelectronics.
9. Thermal cycling tests (from -20 °C to $+70$ °C) demonstrated exceptional structural stability, with resistivity changes not exceeding 1.27% after nine cycles. This confirms a dense copper micro-crystalline structure and a robust mechanical bond with the substrate that is highly resistant to oxidation and thermal stress.

Conclusions

1. Experiments demonstrated that the laser modification threshold is closely linked to the irradiation dose: surface activation required for selective electroless copper deposition occurs only upon exceeding a critical dose limit. Due to the non-uniform intensity distribution of the Gaussian beam

- and the non-linear response of the material, it is possible to localize surface activation within a zone narrower than the spot size at the $1/e^2$ limit. The results show that the width of the metallised trace depends linearly on the laser fluence, allowing for precise control over the dimensions of the formed microstructures via laser processing parameters.
2. By employing a Bessel laser beam generated by an axicon with a 130° apex angle, a submicrometre surface modification resolution was achieved ($0.7\ \mu\text{m}$), approaching the laser wavelength ($515\ \text{nm}$). In contrast to the Gaussian beam, the extended depth of focus characteristic of the Bessel beam allows for the stable maintenance of this submicrometre resolution over a wide depth range, regardless of changes in the specimen's surface topography. This proves the superiority of the Bessel beam for forming exceptionally narrow features under real-world manufacturing conditions.
 3. Detailed surface analysis using X-ray Photoelectron Spectroscopy revealed that structural defects induced during laser processing perform a dual function in the selective activation process. It was established that non-bridging oxygen atoms and silanol groups act as anchoring centres, ensuring efficient adsorption of silver ions (Ag^+) onto the surface. Meanwhile, oxygen vacancies and silicon suboxides (radicals) generated by laser radiation function as local reduction centres which, by acting as electron donors, reduce ions to metallic silver seeds ($\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$). Only the synergy between these two groups – the anchoring centres and the laser-induced reducing defects – enables the *in situ* formation of autocatalytic silver nuclei, ensuring high metallisation selectivity and robust adhesion to the substrate.
 4. Electrical characterisation confirmed that the copper micro-traces formed via the SSAIL method possess a specific electrical resistivity close to that of bulk copper (only approximately 10 % higher). This attests to the high quality of the deposited metal and its non-porous structural integrity. The electrical stability of the traces remains unchanged under long-term current loads (up to 100 mA) and varying ambient temperatures, confirming the suitability of the formed structures for application in functional, high-reliability microelectronics and sensor systems.

CURRICULUM VITAE

Name: Modestas
Surname: Sadauskas
Place of birth: Mažeikiai, Lithuania
E-mail: modestas.sadauskas@ftmc.lt

Education

2021 – 2026 Center for Physical Sciences and Technology
PhD studies in Materials Engineering

2019 – 2021 Vilnius University
Master's degree in Materials Technology

2015 – 2019 Vilnius University
Bachelor's degree in Physics

2011 – 2015 Mažeikių Merkelio Račkausko gymnasium
High school education

Work experience

2021 – now Center for Physical Sciences and Technology
Junior researcher

2019 – 2021 Center for Physical Sciences and Technology
Engineer

2018 – 2019 Center for Physical Sciences and Technology
Technician

UŽRAŠAI

UŽRAŠAI

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt,
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 15 egz.