

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Kamilė Kasačiūnaitė
LAZERIO SPINDULIUOTĖS IR CHEMINIO ĖSDINIMO KOMBINUOTA ĮTAKA STIKLŲ
METALIZAVIMUI

Bakalauro studijų baigiamasis darbas

Taikomosios fizikos
studijų programa

Studentė	Kamilė Kasačiūnaitė
Leista ginti	2020-06-01
Darbo vadovas	dr. Antanas Urbas
Konsultantas	dr. Justinas Čeponkus
Instituto direktorius	prof. habil. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2020

Turinys	
Įvadas	3
Lazerinės spinduliuotės generavimas.....	4
1.1 Ultratrumpųjų impulsų lazeriai	4
1.2 Gauso - Beselio pluoštai	7
Lazerinių impulsų poveikis stiklui.....	11
1.3 Stiklas	11
1.4 Lazerio ir medžiagos (stiklo) sąveika	13
1.5 Lazerio indukuotų struktūrinių pokyčių analizė	17
Cheminis ėsdinimas	18
Mikro-struktūrų metalizavimas.....	20
1.6 Metalizavimo tipai.....	20
5 Straipsniai ir jų analizė	21
5.1 Apžvalga	24
5.2 Lazerinis poveikis stiklams.....	26
5.3 Cheminis poveikis stiklams.....	28
Išvados.....	30
Literatūros sąrašas.....	31
Santrauka	35
Summary.....	36

Įvadas

Lazerinis skaidrių medžiagų apdirbimas yra plati mokslinių tyrimų ir technologijų kūrimo sritis. Lazerinio poveikio medžiagai tyrimai buvo pradėti po lazerio išradimo 1960 m. Pradžioje stebėti didelio intensyvumo pažeidimai medžiagoje buvo laikomi potencialia sritimi kontroliuojamam medžiagų apdirbimui. Tolimesnis lazerinių sistemų tobulinimas leido sufokusuoti galingus aukštos kokybės lazerinius impulsus ir sukurti mažų matmenų pažeidimus (nanometrų eilės). Taip lazeris tapo universaliu bekontakčiu medžiagų apdirbimo įrankiu. Lazerio pagalba skaidriose medžiagose yra kuriamos įvairios mikrometrų eilės struktūros, pavyzdžiui, tokios kaip trijų dimensijų kanalai, tam pasitelkiant dar ir cheminį ėsdinimą [1]. Šie kanalai yra naudojami mikro-srautams valdyti ar kuriant mikroelektroniką, metalizuojant lazerio paveiktas vietas.

Lazerio bei cheminio ėsdinimo indukuotas selektyvusis autokatalizinis metalo nusodinimas yra technologija, su kuria galima itin greitai sukurti mikrometrų dydžio elektrines grandines. Efektyviam šios technologijos panaudojimui būtina suprasti lazerinį ir cheminį poveikį medžiagai fundamentiniame lygmenyje – kokia yra fizikinė šių procedūrų sukeliamų efektų metalizavimui prigimtis. Taip pat svarbios yra dielektriko paviršiaus savybės.

Šio darbo tikslas yra nustatyti geriausią selektyviojo metalizavimo techniką bei išsiaiškinti lazerinių impulsų bei cheminio ėsdinimo įtaką dielektrikų metalizavimui. Darbo tikslui pasiekti buvo iškeltos šios užduotys:

1. Apžvelgti literatūrą, susijusią su beelektrių stiklų metalizavimu pasitelkiant lazerinę spinduliuotę.
2. Apžvelgti literatūrą, susijusią su beelektrių stiklų metalizavimu pasitelkiant cheminį ėsdinimą.
3. Nustatyti kas sąlygoja selektyvųjį metalizavimą pasitelkus lazerinę spinduliuotę.
4. Įvertinti kokią įtaką daro cheminis ėsdinimas selektyviam metalizavimui.

Lazerinės spinduliuotės generavimas

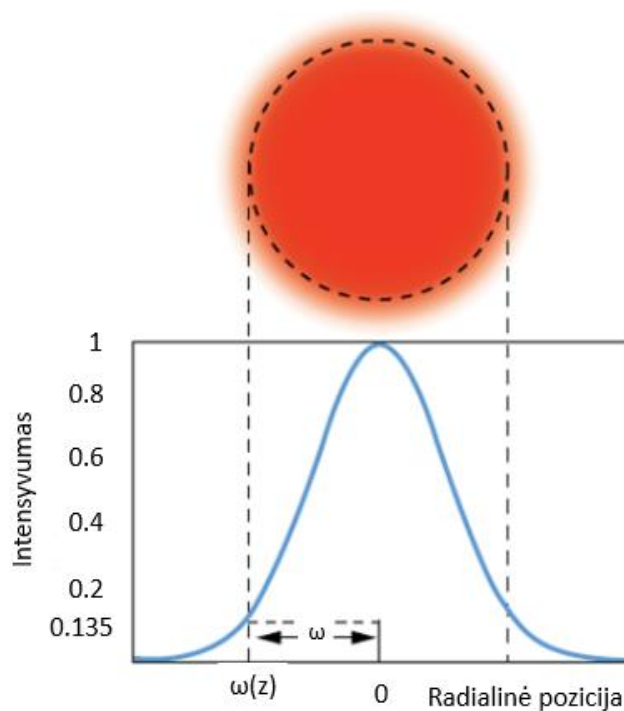
1.1 Ultratrumpųjų impulsų lazeriai

Ultratrumpųjų impulsų lazeriai yra vystomi jau pusę šimtmečio. Kasmet jie tampa vis patogesnio naudojimo ir kainuoja vis mažiau. Lazeriams toliau tobulėjant ir siekiant atosekundinius ($1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) impulsus, femtosekundiniai ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$), pikosekundiniai ($1 \text{ ps} = 10^{-12} \text{ s}$) ir nanosekundiniai ($1 \text{ ns} = 10^{-9} \text{ s}$) lazeriai yra naudojami medžiagos apdirbimui. Lyginant su ilgesniais impulsais, ultratrumpieji impulsai yra unikalūs savo didelio intensyvumo smailinėmis galiomis bei gebėjimu sąveikauti su medžiaga trumpiau nei kristalinė gardelė spėja įšilti ar išsiskiria šiluma pažeidimo vietoje. Šie du parametrai leidžia ultratrumpųjų impulsų lazeriais tiksliai valdyti medžiagos būseną.

Pirmiesiems lazeriniams medžiagos apdirbimams buvo naudojami eksimeriniai lazeriai, veikiantys ultravioletinių bangų srityje. Šie lazeriai 1980 metų pradžioje buvo naudojami litografijoje. Revoliuciją lazerinėje industrijoje sukėlė 1964 metais sukurtas modų sinchronizavimo metodas, kuris pasižymi tuo, jog elektrinio lauko svyravimo dažnis kinta per visą impulso trukmę. Dėl to pirmą kartą istorijoje buvo sugeneruoti pikosekundiniai impulsai, turintys didesnes impulsų smailines galias, siekiančias 10^9 W/cm^2 . Norint gauti tokio dydžio energijas ir sustiprinti itin trumpus impulsus, pirmiausia reikia atsižvelgti į netiesinius efektus, atsirandančius medžiagos sąveikos su didelės galios impulsais metu. Esant dideliame spinduliuotės intensyvumui, skaidrios terpės lūžio rodiklis tampa priklausomas nuo intensyvumo (tai – optinis Kero efektas):

$$n = n_0 + n_2 I, \quad (1)$$

kur n_2 – netiesinė lūžio rodiklio dalis. To pasekoje, intensyvus šviesos pluoštas praėjęs skaidrią kietojo kūno terpę pradeda savaime fokusuotis. Naudojant iš rezonatoriaus išeinantį pluoštą, kurio intensyvumo skirstinys aprašomas Gauso funkcija $I(r)$ (1 pav.), dėl Kero efekto skirtingo intensyvumo pluošto dalys įgauna skirtingą fazės poslinkį,

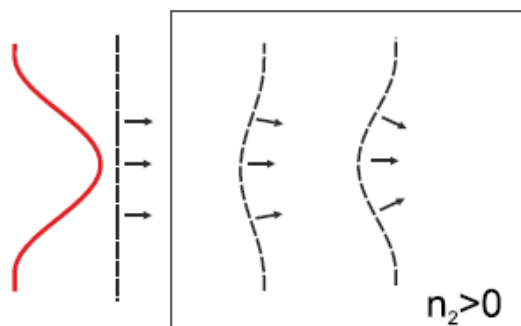


1 pav. Gauso pluošto skersmuo ties $1/e^2$ intensyvumo. Adaptuota pagal [2].

kuris didžiausias pluošto centre:

$$\delta\varphi(r) = \frac{2\pi n_2 l_n}{\lambda} I(r), \quad (2)$$

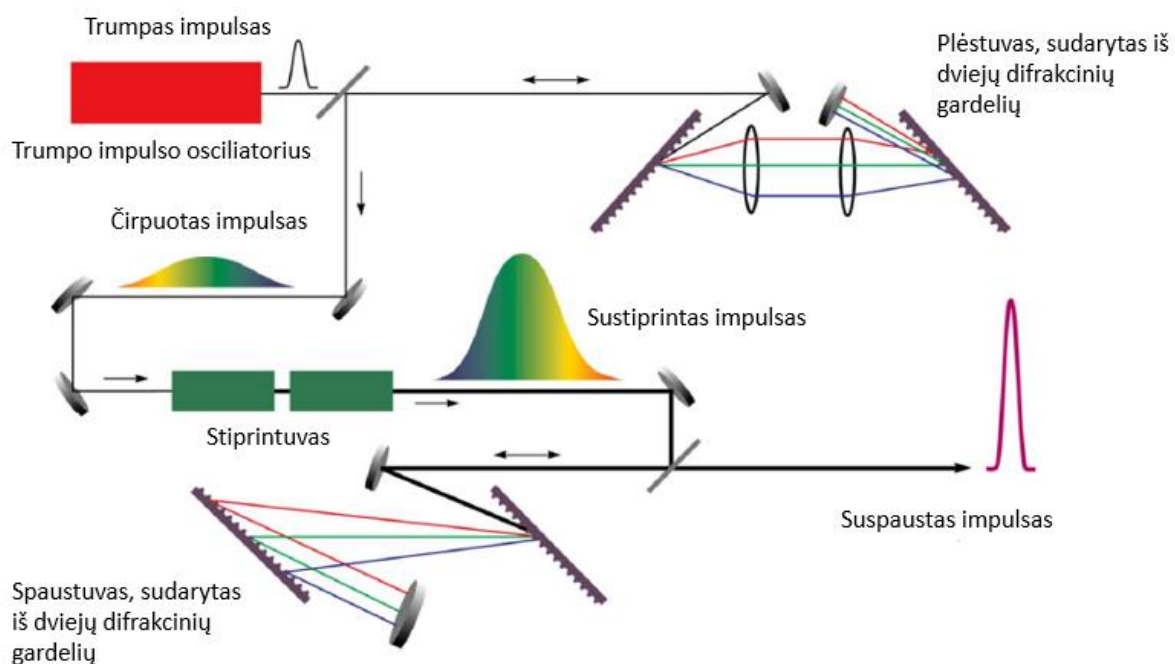
l_n – netiesinės terpės ilgis. Dėl fazės poslinkio iškraipomas pluošto fazinis frontas: pluošto centre, kur intensyvumas didžiausias, jis ima vėluoti pluošto kraštų, kur intensyvumas yra mažas, atžvilgiu – pluoštas fokusuojamas, lyg sklindant pro glaudžiamąjį lęšį (2 pav.).



2 pav. Šviesos pluošto fazinio fronto iškraipymai dėl netiesinio lūžio rodiklio, lemiantys pluošto fokusavimąsi. Adaptuota pagal [3].

Šis efektas yra svarbus stiprinant didelio intensyvumo impulsus, kadangi, esant savaiminiam pluošto fokusavimuisi, dėl nekontroliuojamai mažėjančio pluošto matmenų ir didėjančio intensyvumo yra pažeidžiami optiniai stiprintuvo elementai.

Faziškai moduluoti (čirpuoti) impulsai buvo panaudoti, norint pasiekti aukšto intensyvumo impulsus nesugadinant optinių elementų. Šis impulsų stiprinimo metodas susideda iš trijų etapų: impulso ištempimo erdvėje, jo sustiprinimo ir impulso suspaudimo (žr. 3 pav.).



3 pav. Čirpuotų impulsų principinė schema. Adaptuota pagal [4].

Ištempiant impulsą laike, impulso intensyvumas yra smarkiai sumažinamas. Tada impulsą galima sustiprinti nepasiekiant kristalo pramušimo slenksčio. Ištempto impulso bendras energijos tankis išlieka toks pat, bet kiekvieno dažnio galia yra daug mažesnė. Po sustiprinimo, impulsas suspaudžiamas, taip yra sukuriama trumpi ir didelį intensyvumą turintys impulsai.

Impulso ištempimas gali būti pasiekiamas įvairiomis konfigūracijomis: difrakcinėmis gardelėmis, prizmėmis ar lęšiais. Pirmasis plėstuvas buvo sukurtas 1985 m. naudojant šviesolaidį su lygiagrečiomis gardelėmis suspaudimui. Esant trumpiems impulsams, atitinkamas impulsų spektras yra platus. Disperguojant impulsą išplėstuve, impulsas tampa čirpuotas, t.y. impulsą

sudarantys dažniai yra atskirti laike. Sukūrus metodą, kaip čirpuoti lazerio impulsus, ultratrumpieji lazeriai tapo galingesni, su trumpesniais impulsais bei didesniu pasikartojimo dažniu.

1.2 Gauso - Beselio pluoštai

Difrakcija yra fizikinis reiškinys, kuris yra susietas su šviesos bangų prigimtimi ir pasireiškia bangai susidūrus su kliūtimi. Difrakcija yra bangos amplitudės ir/arba fazės pokytis. Bangos dalis, kuri sklinda už kliūties interferuoja pati su savimi ir taip susikuria difrakcinis vaizdas. Difrakcijos sąlygota skėstis yra Gauso pluošto esminė charakteristika. Šiuolaikiniai lazeriai, ypač naudojami medžiagų apdirbimui, konstruojami taip, kad rezonatoriuje generuojama TEM_{00} (angl. *Transverse ElectroMagnetic* - skersinė elektromagnetinė). TEM yra viena iš skersinių modų tipų, kuri neturi nei elektrinio nei magnetinio lauko dedamosios išilgai elektromagnetinės bangos sklidimo krypties. Lazerio optinui reonatoriui pasižymint cilindrine simetrija, skersinės modos yra aprašomos intensyvumo profiliu, sudarytu iš Gauso pluošto profilio bei Lagero polinomo sandaugos. Šios modos yra žymimos TEM_{pl} , kur p ir l žymi radialinę bei azimutes dedamąsias. Dėl difrakcijos šis pluoštas plečiasi. Relėjaus ilgis, žymimas z_R , yra vienas iš Gauso pluošto parametrų, kuris nusako pluošto skėstį ir nurodo atstumą, per kurį Gauso plotas padidėja du kartus.

$$z_R = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (3)$$

kur λ yra bangos ilgis, w_0 – pluošto sąsmaukos spindulys. Teoriškai difrakcijos sąlygotos skėsties kampas aprašomas kaip

$$\vartheta_{teor} = \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (4)$$

Tuo tarpu realus skėsties kampas Θ būna didesnis $\Theta = M^2 \vartheta$, kur M^2 yra bedimensis pluošto kokybės parametras.

$$\Theta = \vartheta_{real} = M^2 \frac{\lambda}{\pi w_0}. \quad (5)$$

Realių lazerių pluoštai dažniausiai yra kelių milimetrų skersmens (pvz.: Pharos lazeriui (Light Conversion, Lietuva) tai tipiškai yra 4 mm, $M^2 \approx 1,2$).

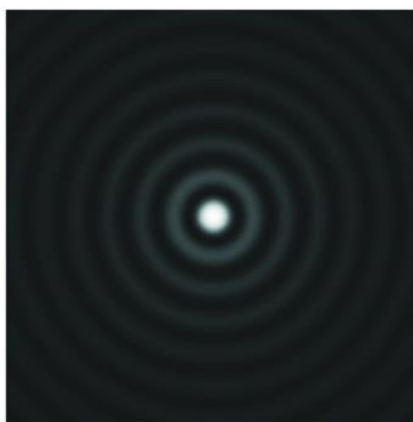
Ultratrumpieji lazeriniai impulsai yra itin naudingi, kai reikia apdirbti dielektrikus. Tačiau, siekiant sukurti mikrogriovelius ar skylutes, kurių gylis būtų daug didesnis už plotį, pasitelkiant

Gauso pluoštą, išskyla įvairių sunkumų. Vienas iš didžiausių šio pluošto trūkumų yra tai, kad kuriant minėtąsias struktūras, procesas užima daug laiko. Norint pasiekti medžiagos pažeidimo slenkstį, pluoštą reikia aštriai sufokusuoti, kad z_R ir w_0 būtų bangos ilgio λ eilės. Kadangi pluošto sukuriamas pažeidimas yra labai trumpas, reikia kelis kartus keisti pluošto sąsmaukos poziciją per norimo sukurti pažeidimo gylį, taip paveikiant visą reikiamą bandinio tūrį. Akivaizdu, kad giliems pjūviams ar kiaurymėms padaryti reikia pluošto, kuris fokusuotųsi ne į „tašką“, kaip Gauso pluoštas, o į liniją. Taigi, norint padaryti didelį santykį turinčius pažeidimus (lyginant skylės diametrą ir ilgį) geriau tinka Gauso – Beselio pluoštai. Pasitelkus šiuos pluoštus, užtenka vieno ultratrumpojo impulso norint greitai ir efektyviai sukurti reikiamo ilgio pažeidimą.

Gauso – Beselio pluoštas yra elektromagnetinė banga, kurios elektrinio vektoriaus amplitudė yra aprašoma Beselio funkcija. Idealus Beselio pluoštas yra Durnin [5] pavadintas nedifraguojančiu pluoštu, kas yra puiki alternatyva Gauso pluoštui. Beselio pluoštas yra Helmholtso lygties (6) sprendinys cilindrinėje koordinatinių sistemoje.

$$(\nabla^2 + k_0^2)E = 0, \quad (6)$$

čia $k_0 = \omega/c$ yra bangos skaičius, ω – bangos dažnis, c – šviesos greitis vakuume, E – elektrinio lauko funkcija, ∇^2 – Laplaso operatorius. Durnin pastebėjo, kad kai kurie šios lygties sprendiniai buvo nepriklausomi nuo bangos sklidimo krypties. Dar svarbiau, buvo pastebėta pluošto savybė nedifraguoti, tai yra nesiplėsti erdvėje. Žinoma, idealūs Beselio pluoštai neegzistuoja. Matematiškai Beselio pluoštas turi begalybę koncentrinį žiedų ir begalinėje erdvėje turėtų begalinę energiją. Visgi, Beselio pluošto aproksimacija yra galima, kvazi-Beselio pluoštai (4 pav.).



4 pav. Skersinis idealaus Beselio pluošto profilis. Adaptuota pagal [6].

Idealus Beselio pluoštas yra aprašomas:

$$E(r, t, z) = A_0 e^{i(\omega t - k_z z)} J_n(k_r r), \quad (7)$$

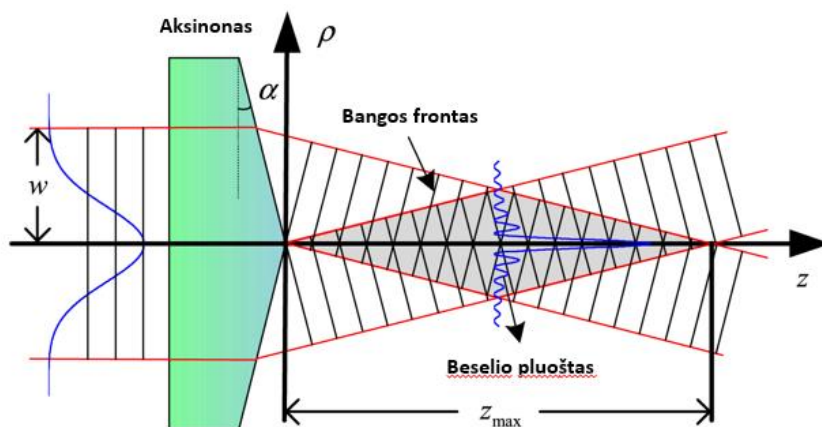
J_n yra n -tosios eilės Beselio funkcija, k_r ir $k_z = (k_x^2 + k_y^2)^{1/2}$ yra atitinkamai išilginė ir radialinė bangos vektoriaus komponentė, z ir r – skersinė ir išilginė koordinatė, A_0 ašinė pluošto amplitudė, t – laikas. Tai yra sprendinys, kurio intensyvumo profilis susideda iš centrinės smailės, kurią supa begalinis skaičius, mažesnį intensyvumą turinčių žiedų.

Vienas įdomiausių šio sprendinio aspektų yra tai, kad bangai sklindant z ašies kryptimi:

$$I(x, y, z \geq 0) = I(x, y), \quad (8)$$

tai reiškia, kad skerspjūvyje nėra pokyčio, todėl pluoštas gali būti laikomas nedifraguojančiu. Jei įsivaizdavus, kad plokščios bangos sklinda pro kūgio formos kliūtį, tai kiekvienos bangos fazė pasislenka tiek pat, $k_z \Delta z$ nusklidus Δz atstumą. Ši Beselio pluošto dekompozicija į plokščias bangas turi kampinį sklidimą, kas k erdvėje yra žiedas. Optikoje žiedo Furje transformacija rezultatas yra Beselio pluoštas, ir būtent taip Durnin pirmą kartą eksperimentiškai stebėjo Beselio pluoštą.

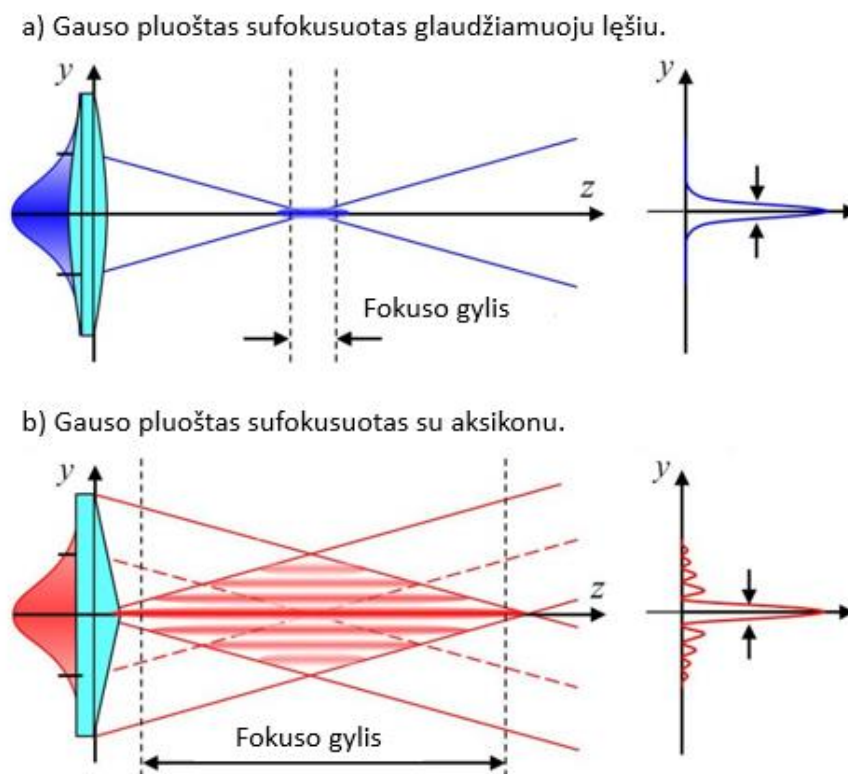
Praktikoje, Beselio pluoštai dažniausiai yra generuojami Gauso pluoštui sklindant pro kūgio formos lęšį – aksikoną (pav. 5) arba pro optinę sistemą, kuri sukuria atitinkamą fazinį poslinkį (pvz.: erdvinės šviesos modulatorius (angl. *Spatial Light Modulator*)).



5 pav. Gauso - Beselio pluošto generavimo aksikonu schema. Adaptuota pagal [7].

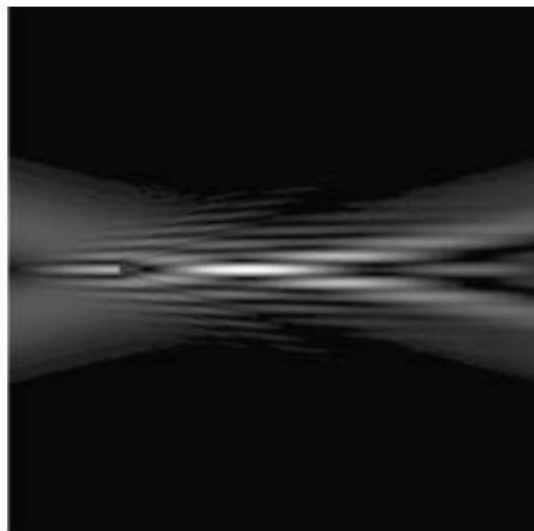
Kadangi Beselio pluoštas yra suformuojamas baigtinio skersmens Gauso pluoštui sklindant pro aksikoną, šie pluoštai vadinami Gauso – Beselio pluoštais, tik dėl paprastumo vadinami Beselio pluoštu. Svarbu paminėti, kad suformuoto Beselio pluošto energija tolygiai pasiskirto tarp žiedų. Taigi kuo daugiau žiedų, tuo mažesnė energijos dalis tenka centriniam maksimumui. Ir nors

gali pasirodyti, kad šis pluoštas ne taip efektyviai perneša energiją kaip Gauso pluoštas, taip nėra dėl didesnio intensyvumo smailėje. Be visa ko, Beselio pluoštai turi daug didesnį lauko gylį (6 pav.).



6 pav. a) Gauso pluošto, sufokusuoto glaudžiamuoju lęšiu ir b) Gauso pluošto, sufokusuoto aksikonu į Gauso-Beselio pluoštą, fokuso gylių palyginimas. Adaptuota pagal [8].

Dėl savo savybių pluoštas išlieka kolimuotas kelis kartus didesnį atstumą už Relėjaus ilgį. Tai reiškia, kad centrinis maksimumas išlieka tolygaus intensyvumo daug didesnį atstumą, lyginant su Gauso pluoštu (Beselio intensyvumas yra panašus į „adatos“ formą (7 pav.). Būtent šis profilis ir padaro Beselio pluoštą tokį naudingą, norint greitai bei tolygiai apdirbti peršviečiamas medžiagas, nes jis aprėpia didelį bandinio plotį.

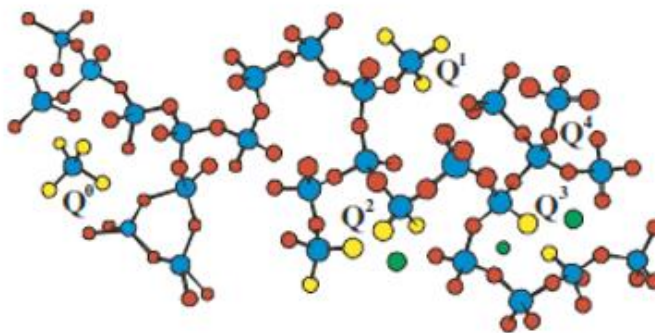


7 pav. Beselio pluošto skerspjūvio rekonstrukcija. Pluoštas sklinda iš kairės į dešinę. Adaptuota pagal [9].

Lazerinių impulsų poveikis stiklui

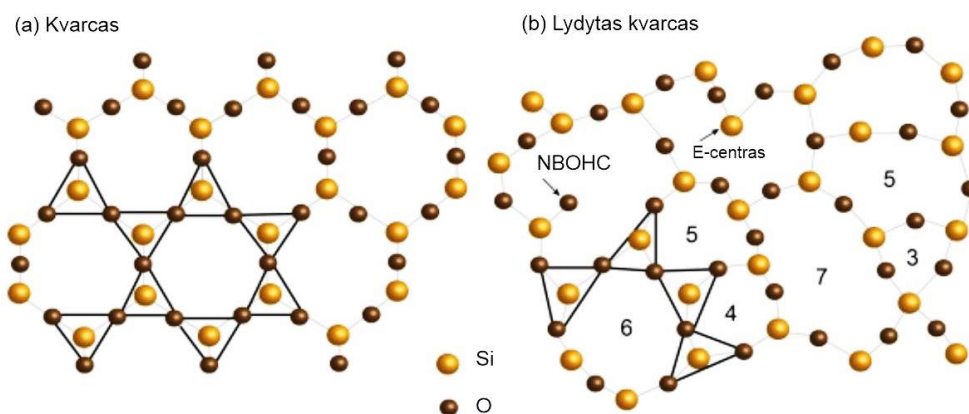
1.3 Stiklas

Stiklas yra amorfinis kietakūnis, kuris neturi ilgos tvarkingos periodiškios struktūros lyginant su kristalų gardelėmis. Dažniausiai naudojami stiklai yra gaminami silicio dioksido (SiO_2) pagrindu. Grynasis silicio dioksidas yra žinomas kaip lydytas kvarcas, kurį sudaro SiO_4 tetraedrinės struktūros su silicio katijonu tetraedro viduje ir deguonies anijonais viršūnėse [10]. Šie tetraedrai yra sujungti tarpusavyje tetraedrų viršūnėmis (tilteliniais deguonies atomais (8 pav.)). Taigi, kiekvienas silicio atomas yra apsuptas 4 deguonies atomų ir kiekvienas deguonies atomas yra



8 pav. SiO_4 ryšių iliustracija. Izoliuotasis narys (Q_0), vieno (Q_1), dviejų (Q_2), trijų (Q_3) ir keturių (Q_4) jungtys Si-O-Si sukabintos tilteliniais deguonies atomais. Adaptuota pagal [11].

susijungęs su dviem silicio atomais. Tetraedrų išsidėstymas yra lydyto kvarco patvarumo priežastis [12]. Kristalinė silicio oksido forma yra vadinama kvarcu, kurio struktūra yra įprastinė trigonaliniams kristalams. Trigonalinių kristalų žiedinė struktūra, sudaryta iš 6 tetraedrų yra pavaizduota 9 pav. a).



9 pav. a) Kvarco ir b) stiklo – lydyto kvarco kristalinių struktūrų atvaizdavimas. Adaptuota pagal [13].

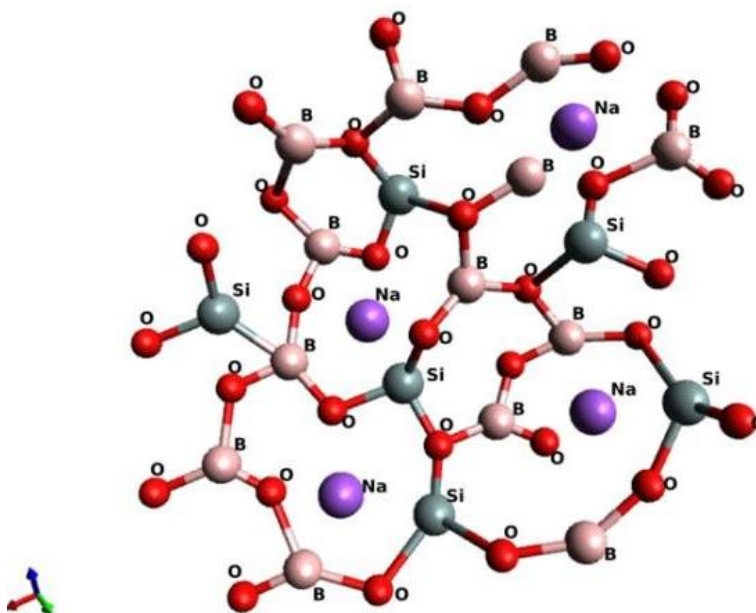
Lydyto kvarco struktūra, priešingai nuo kvarco, yra labiau chaotiška. Ją sudaro įvairaus ilgio grandinėlės, dažniausiai 5 ar 6 tetraedrai, bet galima rasti ilgesnių ir trumpesnių (žr. 9 pav. b)) [14, 15]. Paveikslėlyje matosi tik 3 iš 4 tetraedro deguonies atomų, ketvirtasis yra statmenas pagrindinei plokštumai. Kiekvienos žiedinės struktūros valentingumas pažymėtas skaičiumi prie jų. Viena, gerai žinoma defektų grupių yra kabančio (angl. *dangling*) ryšio defektai. Si atomas, kuriam trūksta ryšio ($\equiv\text{Si}\cdot$), yra vadinamas E' -centru, tuo tarpu kai deguoniui trūksta jungties ($\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$), vadinami NBOHC (angl. *non bridging oxygen hole center*) [10, 16, 17].

Antroji svarbi fundamentinė stiklų savybė - yra stiklo pokyčiai laikui einant. Stiklai paprastai yra suformuojami atvėsinant lydinį. Gaminant stiklą, svarbu išvengti kristalų augimo. Tai įvyksta tuomet, jei stiklas vės ta per greitai. Šaldant skystį galima pasiekti žemesnę nei jam būdinga užšalimo temperatūra. Tokiu būdu gaunamas persaldytas skystis ir išvengiama kristalizacija. Sistemos entalpija (arba tūris) tolygiai mažėja, tuo pat didėja klampumas ir kliudo atomų persiskirstymui į pusiausvyrą skysčio struktūrą. Temperatūros sritis tarp pusiausviro skysčio ir kietakūnio stiklo yra vadinama transformacijos sritimi. Fiktyvi temperatūra yra apibūdinama kaip temperatūra, kurioje persaldyto skysčio ir kietakūnio stiklo riba susikerta. Kitaip

sakant, galutinai susiformavęs stiklas yra laikomas sušalęs pusiausvyras skystis fiktyvioje temperatūroje [15, 18].

Temperatūra, kurioje entalpija nukrypsta nuo pusiausvirosios padėties yra nulemta kinetinių faktorių, tokių kaip vėsimo sparta. Greitai aušinamas stiklas pasižymi didesne fiktyvia temperatūra nei lėtai aušinamas stiklas. Vadinasi, stiklai su skirtingomis fiktyviomis temperatūromis pasižymi skirtingomis grandinėlių struktūromis. Pavyzdžiui, grandinėlės sudarytos iš 3 ar 4 tetraedrų didinant fiktyvią temperatūrą didėja [19, 20]. Tai galima nustatyti naudojant Ramano sklaidos spektroskopiją [21].

Pridedant į stiklo gamybą modifikatorių (K, Na, Ba), stiklo struktūra tampa sudėtingesnė, kadangi modifikatoriai sutrikdo įprastinę SiO_4 struktūrą. Modifikatoriai pakeičia stiklo savybes, tokias kaip klampumo sumažėjimą arba lydymosi tašką. Pavyzdžiui, borosilikatiniai stiklai yra panašūs į lydytą kvarcą, tik boro atomai pakeičia kai kuriuos silicio atomus (10 pav.). Dėl to, iš dalies suyra tetraedrinė struktūra.



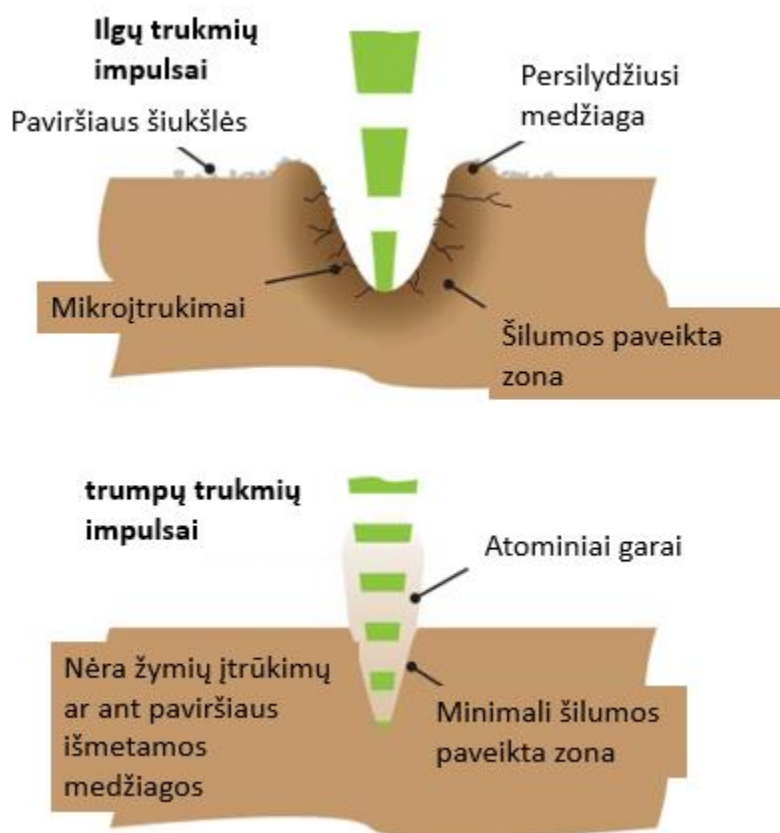
10 pav. Atominė borosilikatinio stiklo struktūra. Tarp tetraedrų grandinėlių įterpti modifikatoriaus – natrio – jonai. Adaptuota pagal [22].

1.4 Lazerio ir medžiagos (stiklo) sąveika

Nukreipiant intensyvų lazerio šviesos impulsą į medžiagos paviršių, galima pasiekti sąlygas kai, dalis tos medžiagos pašalinama nuo paviršiaus dėl šviesos sąveikos su medžiaga.

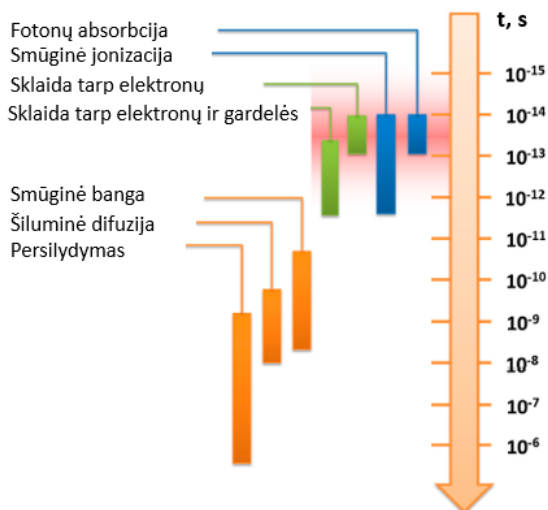
Pašalintos medžiagos kiekis priklauso nuo medžiagoje sugerto energijos kiekio. Tai reiškia, kad procesas priklauso nuo lazerinės spinduliuotės bangos ilgio, impulso trukmės, impulsų, tenkančių į tą pačią vietą, skaičiaus, energijos naudojamos procese, bei pačios medžiagos savybių.

Ultratrumpųjų impulsų tyrimų rezultatai parodė, kad femtosekundžių ir nanosekundžių trukmės impulsai sąveikauja su medžiaga skirtingai. Esminiai skirtumai slypi šių impulsų poveikyje medžiagos elektronams ir gardelei. Femtosekundiniai impulsai nestipriai paveikia medžiagą terminiškai, nes visa fotonų energija nukeliauja elektronams ir nespėjama perduoti gardelei. Medžiaga yra staigiai pašalinama karštos plazmos forma, paliekant gardele vis dar šaltą, tai leidžia sukurti siaurus pažeidimus stikle. Naudojant ilgus, nanosekundžių trukmės, impulsus fotonų energija yra spėjama perduoti tiek elektronams tiek medžiagos gardelei. Ilgos trukmės impulso veikiami medžiaga pasiekia lydymosi temperatūrą ir tai stipriai sumažina pažeistos vietos kokybę (11 pav.).



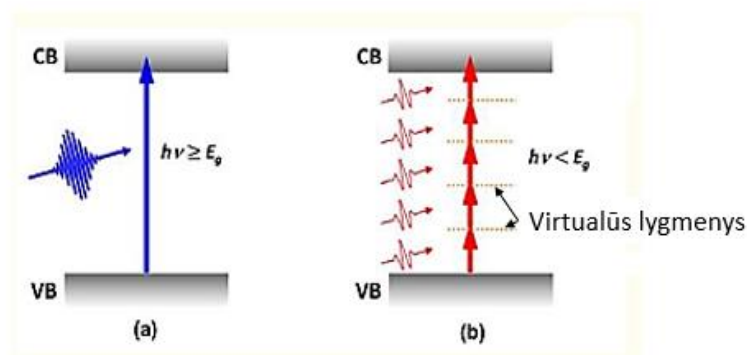
11 pav. Medžiagos apdirbimo procesų naudojant ilgą trukmės (viršuje) ir trumpesnius (apačioje) impulsus schemas. Adaptuota pagal [23].

Minėtieji procesai nevyksta vienas po kito, o persikloja ir sukuria įvykių ciklą (12 pav.), pavyzdžiui, elektronai šyla, bet vėsdami perduoda energiją gardelei [24].



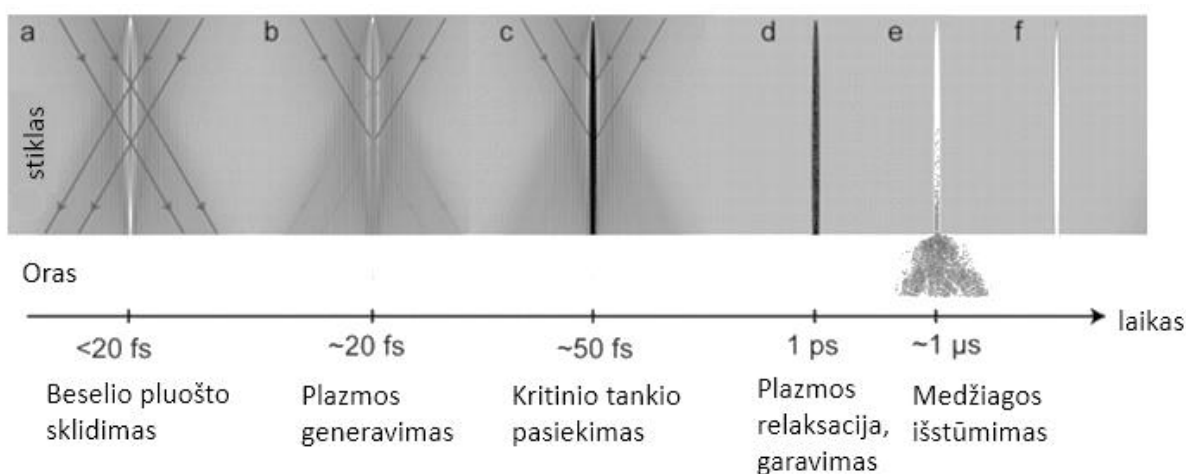
12 pav. Ultratrumpųjų impulsų sąveikos su medžiaga reiškinių eiga. Adaptuota pagal [25].

Šiame darbe buvo tiriamas stiklo lazerinis apdirbimas artimosios infraraudonosios srities spinduliuote, po kurio siekiama ruošinį metalizuoti. Stiklas yra dielektrinė medžiaga, kuri pasižymi plačiu tarpu tarp energetinių juostų. Taigi, fotono energija turi būti pakankamai didelė, kad elektronas būtų sužadintas iš valentinės juostos į laidumo (13 pav. a)). Tačiau, esant labai intensyviai spinduliuotei, elektronas gali būti sužadintas didelio fotonų kiekio per virtualiuosius lygmenis, net jeigu atskiro fotono energija nėra pakankama perkelti elektroną iš valentinės juostos į laidumo juostą (13 pav. b)). Kai yra sugeriami du ar daugiau fotonų, kurie turi mažesnę energiją už energijos tarpą vyksta netiesinė sugertis vadinama daugiafotone sugertimi. Šis procesas fundamentaliai skiriasi nuo smūginės jonizacijos, kuris vyksta nanosekundinių impulsų metu. Ilgesnių ultratrumpųjų impulsų metu (nanosekundinių impulsų), kai dominuoja smūginė jonizacija, medžiaga yra smarkiai paveikiama aplink impulso poveikio vietą, susiformuoja netolygus pažeidimas su mikro-įtrūkimais. Tuo tarpu, dominuojant daugiafotonei sugerčiai (femtosekundinių impulsų metu), medžiaga pažeidžiama tolygiai. Tai leidžia kontroliuoti ir atkartoti rezultatus.



13 pav. a) vieno fotono ir b) daugiafotonės fotonų sugerties iliustracija. CB yra laidumo juosta (angl. conduction band), VB – valentinė juosta (angl. valence band). Adaptuota pagal [25].

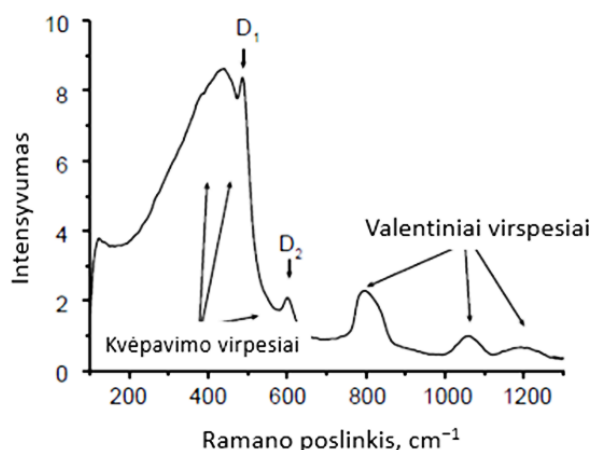
Naudodamas Beselio pluoštą stikle, sukuriame mikro-griovelius fizikinius procesus bandė interpretuoti F. Courvoisier [26] (žr. 14 pav.). Jis rėmėsi mikro-sprogimų modeliu, naudojamu aiškinti tuštumų susiformavimą stikluose, juos apdirbant stipriai sufokusuotais femtosekundiniais impulsais [26, 27]. Pirmųjų dešimties femtosekundžių Beselio pluošto sąveikos su stiklu metu, centrinio maksimumo intensyvumas yra pakankamai didelis sukelti plazmos formavimąsi. Jei centrinio maksimumo intensyvumas pakankamai didelis, stebimas lokalus stiklo pramušimas. Plazmos relaksacijos metu išsiskiriantis energijos kiekis šildo dielektrinę medžiagą. Terminiai efektai sukelia medžiagos agregatinės būsenos pokyčius ir staigų medžiagos pašalinimą iš kanalo bei įtempių susiformavimą aplink dielektriko kanalą.



14 pav. Mikro-kanalų susidarymą lemiančių fizikinių reiškinių aiškinimo schema. Adaptuota pagal [5].

1.5 Lazerio indukuotų struktūrinių pokyčių analizė

Kaip buvo minėta, amorfinis lydytas kvarcas turi 3D struktūrą suformuotą iš SiO_4 tetraedrų, kurie dalinasi savo deguonies atomais su kitais tetraedrais, suformuodami Si-O-Si tiltelius turinčius žinomus virpesinius dažnius – tempimo bei lenkimo modas. Tokius stiprius kovalentinius ryšius galima nagrinėti, naudojant Ramano spektroskopiją. Lydyto kvarco Ramano sklaidos spektre stebimos spektrinės juostos susijusios su Si-O ryšiais (Si-O valentiniais, deformaciniais ir kolektyviniais virpesiais). Taip pat, analizuojant Ramano sklaidos spektrus galima nustatyti skirtingą tetraedrų išsidėstymą (skirtingo ilgio grandinėles) [11, 28].



15 pav. Lydyto kvarco Ramano spektras. Adaptuota pagal [13].

Tipinis lydyto kvarco Ramano sklaidos spektras pateikiamas 15 pav. Plati spektrinė juosta, esanti ties 440 cm^{-1} , yra siejama su Si-O-Si žiedų kvėpavimo virpesiais (kvėpavimo virpesiai – virpesiai, kur atomai virpa išilgai jungčių kintant jų ilgiui). Pagrindinė spektrinė juosta, esanti ties 440 cm^{-1} , gali būti priskiriama 6 narių žiedinės struktūros kvėpavimo virpesiui, o dėl 5, 7 ir net didesnių narių žiedinių struktūrų virpesių dažnio (jo poslinkio) ši spektrinė juosta yra išplitusi. Dvi spektrinės juostos ties 495 cm^{-1} ir 606 cm^{-1} yra vadinamos defektinėmis juostomis D_1 ir D_2 . Šios spektrinės juostos yra siejamos su žiedo kvėpavimo virpesiais, kur D_1 yra 4 narių, o D_2 yra 3 narių žiedinių Si-O struktūrų virpesius atitinkančios juostos. Spektrinė juosta, esanti ties 800 cm^{-1} yra priskiriama valentinams Si-O-Si virpesiams.

Terminiai tyrimai parodė, kad defektinių juostų intensyvumas padidėja su fiktyvia stiklo temperatūra [19]. Taip pat, buvo užfiksuotas defektinių juostų intensyvumo padidėjimas po apšvitinimo ultratrumpaisiais impulsais, parodantis, kad lazerinis apdirbimas padaro struktūrinius

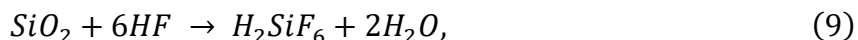
pokyčius [15, 29, 30]. Po šiluminio lazerinio apdirbimo nebuvo pastebėta reikšmingų su valentiniais virpesiais susijusių juostų pokyčių. Taip pat, lazerinė spinduliuotė indukuoja daug skirtingų defektų (E' tipo) ir vakansijų. [31, 32].

Cheminiis ėsdinimas

Femtosekundinės spinduliuotės inicijuotas cheminis ėsdinimas (angl. *Femtosecond laser induced chemical etching*) yra technologija sudaryta iš dviejų etapų: 1) bandinio modifikavimas su femtosekundiniais impulsais ir 2) modifikuoto bandinio ėsdinimas cheminiu reagentu. Ši technologija padeda sukurti mikro-kanalus ar mikro-įrenginius [1].

Fotocheminių procesų metu, lazerinė spinduliuotė butraukia medžiagos cheminius ryšius. Fotocheminis ryšių nutraukimas gali būti sąlygotas elektronų sužadinimo. Tai vyksta regimojoje arba ultravioletinėje spektro srityje, arba dėl daugiafotonės sugerties infraraudonųjų bangų srityje. Lazerinis paviršiaus atomų ryšių nutraukimas suformuoja trumpesnes grandinėlių struktūras bei defektus medžiagoje. Lazerio modifikuotose srityse yra stebimas didesnis cheminis aktyvumas, vadinamas cheminiu selektyvumu. Yra manoma, kad pažeistose vietose padidėjęs cheminis selektyvumas atsiranda dėl Si-O-Si jungčių pokyčių.

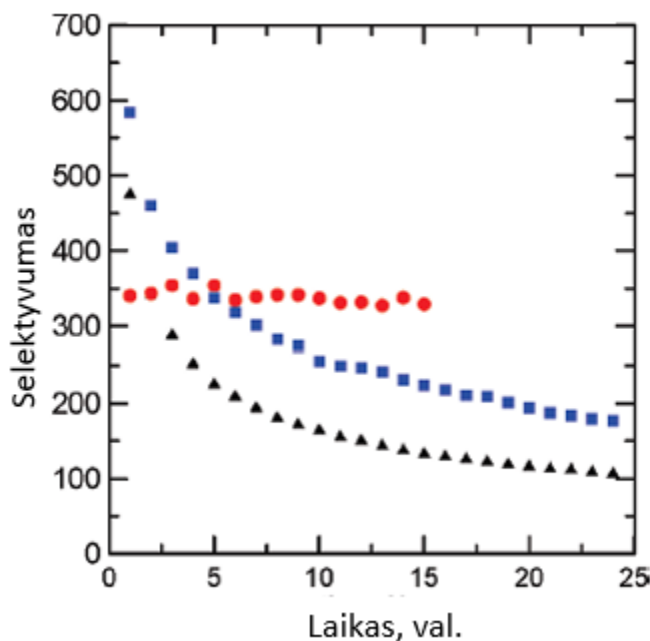
Vienas labiausiai paplitusių cheminių reagentų ėsdinimui yra fluoro vandenilio rūgštis (HF tirpalas vandenyje). Oksidinio stiklo SiO₂ tirpimas HF rūgštyje yra aprašomas reakcija:



Ši reakcija yra supaprastinta reakcijų grandinės, kuri iš tiesų vyksta tirpimo metu, lygtis. Iš tiesų stiklo struktūroje esančio SiO₂ tirpinimas yra nevienalytis procesas. Taigi, prieš pasiekiant aprašytą reakciją (9), įvyksta kelios reakcijos iki sutraukant stiklo struktūros jungtis. Stiklo ėsdinimas HF rūgštyje ne tik nuėsdina medžiagos kiekį, bet ir pakeičia pačią paviršiaus struktūrą (nupoliruoto stiklo šiurkštumas ženkliai padidėja) [34]. Vandenilio fluorida rūgštis ir kiti HF turintys tirpalai yra laikomi pavojingais ir nuodingais, be to pašalinti šias medžiagas gali būti sunku.

Kaip alternatyva HF rūgšties tirpalui buvo išbandytas kalio šarmas (KOH), kuris demonstruoja puikias ėsdinimo savybes. Lyginant KOH ir HF ėsdinimo spartą tose pačiose ėsdinimo temperatūrose, pastebima, kad ėsdinimas kalio šarmu yra lėtesnis, tačiau pakaitinus šarmą iki aukštesnės temperatūros ėsdinimo sparta padidėja. Taip pat, naudojant KOH yra

pasiekiamas žymiai mažesnis paviršiaus šiurkštumas (dešimtys nanometrų), bei pasižymi didesniu selektyvumu ėsdinimo metu (tai yra, lazerio pažeistose vietose yra išėsdinamas palyginamai didesnis kiekis medžiagos, nei nepaveiktose zonose) ir ši ėsdinimo sparta nepriklauso nuo laiko (žr. 16 pav.).



16 pav. Ėsdinimo selektyvumo grafikas. Raudonais rutuliukais pažymėtas 10 M KOH tirpalas 80 °C.

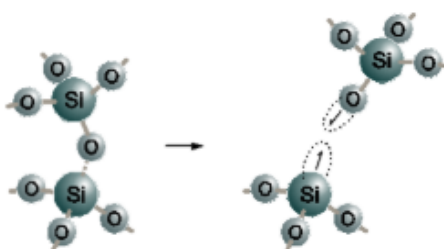
Mėlynais kvadratais 2 % fluoro vandenilio rūgštis (HF) kambario temperatūroje ir juodais trikampiukais 0,5 % HF kambario temperatūroje. Selektivumas yra sprendžiamas lyginant ėsdinimo spartą lazerio modifikuotos zonos su lazerio nemodifikuota zona. Adaptuota pagal [35].

Būdinga, kad HF rūgšties ėsdinimo selektyvumas sparčiai mažėja laike, kadangi HF koncentracija sparčiai mažėja, jai reaguojant su stiklakūniu. Taigi, tik nuolat keičiant HF šviežia rūgštimi yra išlaikoma ėsdinimo sparta.

Ėsdinimo sparta taip pat yra glaudžiai susijusi su lazerinės spinduliuotės poliarizacija, naudojant mažas energijas (70-100 nJ/impulsui). Pavyzdžiui, paveikus stiklą tiesinės poliarizacijos lazeriniu impulsu su elektrinio lauko vektoriumi statmenu lazerio skenavimo kryptiai, ėsdinimas yra spartesnis, nei esant lygiagrečiam elektriniam laukui. Šis reiškinys nėra stebimas naudojant didelės energijos impulsus.

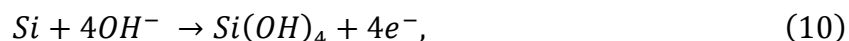
Pasitelkus virpesinę spektroskopiją galima geriau suprasti selektyviojo ėsdinimo mechanizmą. Apšvitinus stiklą lazerine spinduliuote ir ištyrus jo Ramano sklaidos spektrus, buvo

pastebėtas žiedinių struktūrų sudarytų iš 3 SiO₄ tetraedrų pagausėjimas, o 4 narių žiedinės struktūros išliko nepakitusios [35]. Ramano spektroskopijos rezultatai parodo, kad stiklo struktūra tampa tankesnė ir mažiau stabili. Jei ėsdinimo mechanizmas yra panašus į HF rūgšties mechanizmą, tada OH⁻ jonai (HF rūgštyje F⁻ jonai) skaido Si-O-Si jungtis, o lazerinė modifikacija tik palengvina šį procesą. Šiuos pokyčius gali lemti ir lazerinės spinduliuotės sukurtas aukštos temperatūros ir slėgio bei smūginės bangos poveikis Si-Si ryšiams. Lazerinė spinduliuotė sukuria teigiamą krūvį turinčius defektus E' centrus (≡Si•), kurie per laiką sunyksta sukurdami deguonies stygiaus centrus (O₃≡Si-Si≡O₃ arba O₃t≡Si:) (17 pav.). Si-Si ryšio susiformavimas yra



17 pav. Ryšių sutraukiojimas po lazerinio apšvitinimo, E' centrų ir betiltelinių deguonies jungčių susidarymas. Adaptuotas pagal [36].

reikšmingas, nes jis sąveikauja su OH⁻ jonais. Taigi, atsižvelgiant į prielaidas, yra žinoma lydyto kvarco reakcija su KOH:



Mikro-struktūrų metalizavimas

1.6 Metalizavimo tipai

Mikronų skalės elektrinės grandinės turi poreikį įvairioms sritims. Kuriant plonus, laidžius modelius galima pagaminti įvairių elektroniką ir jutiklius, vėliau pritaikomus kaip mikro-šildytuvai, mikro-skysčio sistemos, elektromagnetiniai kontrolieriai, mikro-mechaniniai komponentai ar tiesiog elektrodai. Dažniausiai taikomi smulkių elektrinių grandinių kūrimo metodai yra fotolitografija, 3D spausdinimas ir lazerinis modeliavimas [37]. Fotolitografija yra puikus metodas kuriant mikro- ir nano-struktūras. Plonas metalo sluoksnis yra padengiamas

fotorezisto medžiagos sluoksniu. Ši medžiaga pasižymi jautrumu šviesai ir atsparumu chemiškai agresyvioms medžiagoms. Vėliau šis darinys pro specialų negatyvą yra apšviečiamas ultravioletine šviesa arba selektyviai apšvitinamas lazeriu. Galiausiai pašalinama nereikalinga fotorezisto dalis ir selektyviai nuėsdinamas metalo sluoksnis. Pagrindiniai fotolitografijos trūkumai yra ilga proceso trukmė ir kaina. Kaip alternatyva fotolitografijai, gali būti panaudotas 3D spausdinimas. Spausdinimo metu metalo lašeliai purkštuko pagalba yra suformuojami į mikrostruktūras. Kadangi rašalo stabilizavimas vis dar išlieka didžiuliu iššūkiu, ploniausias laidininkas, sukurtas šiuo metodu, tėra 10 μm . Efektyvų metalizavimą galima pasiekti ir įvairiais lazeriniais metodais, tokiais kaip cheminis nusodinimas lazeriu, lazeriu indukuoto paviršiaus metalizavimas, lazerinis prikepinimas, lazerio sukeltų mikro-burbulų metodas bei lazerinė fotoredukcija. Kai kuriais iš išvardytų metodų galima sukurti iki 1 μm dydžio laidininkus. Lazeriniai metodai skiriasi pradinių medžiagų būsenomis (dujinė, skystoji, milteliai, plėvelės) bei naudojamais lazeriais (nuolatinės veikos arba impulsiniai lazeriai). Šiame darbe bus aptariama lazerių impulsais stikle suformuotų struktūrų metalizavimas ir to priežastingumas.

5 Straipsniai ir jų analizė

Lentelėje pateikiamos nuorodos į straipsnius, naudota metodika, lazeriniai parametrai ir autorių pagrindiniai rezultatai bei išvados. Darbo metu buvo nagrinėjama mokslinė literatūra beelektrinio stiklų metalizavimo tema pasitelkiant lazerinę spinduliuotę bei cheminį ėsdinimą. Taip pat, buvo atsižvelgta į naudojamų lazerių parametrus. Nagrinėtos literatūros apibendrinimas yra pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė. Literatūros analizė stiklų metalizavimo tema pasitelkiant lazerinę spinduliuotę ir cheminį ėsdinimą apibendrinimas.

Straipsnis	Stiklas	Procedūra	Lazerio parametrai	Rezultatai ir išvados
[38]	Lydytas kvarcas.	1. Stiklas padengiamas sidabro nitrato plėvele. 2. Bandinys apdirbamas femtosekundinio lazerio impulsais. 3. Beelektris metalizavimas variu.	$\tau = 40 \text{ fs}$, $\lambda = 800 \text{ nm}$, $f = 1 \text{ kHz}$, $P = 8 \text{ mW}$, $v = 180 \mu\text{m/s}$, Glaudžiamasis lęšis $\text{NA} = 0,45$.	1. Sidabro nitrato plėvele dengtas lydytas kvarcas yra nusodinamas lazerio pagalba ir prikeptos sidabro dalelės tampa tarsi „sėkla“ selektyviam vario metalizavimui.

				2. Svarbu kontroliuoti pažeidimo gylį ir plotį, nes beelektrio metalo nusodinimo metu, variu gali spėti pasidengti tik griovelio šonai, palikdami tuščiavidurius laidininkus.
[39]	-Natrio ir kalcio silikatinis stiklas -K9 stiklas (panašus savybėmis į BK7); -Lydytas kvarcas.	1. Stiklas yra įmerkiamas į CuSO_4 / FeSO_4 skystį ir nanosekundinis lazeris yra sufokusuojamas per permatomą bandinį į jo apatinę dalį, kur yra stiklo ir skysčio sąlytis. Pakartotinai skenuojant paviršių, sukuriama mikrogrioveliai. 2. Beelektris metalizavimas variu.	$\lambda = 1064 \text{ nm}$, $\tau = 100 \text{ ns}$ F-Theta lęšis $f = 40 \text{ kHz}$, Gauso pluoštas su $32 \mu\text{m}$ sąsmaukos diametru.	1. Maža varža: $1,9 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 2. Puikus metalo prikibimas prie dielektriko, net po garso bangų vonelių, ar šveitimu švitrinio popieriumi. 3. $\sim 4 \mu\text{m}$ vario sluoksnis po 15 min laikymo vario jonų tirpale. 4. Paviršiaus padengimas variu yra susijęs su paviršiaus morfologija („inkaro“ efektu), o ne su paviršiaus chemine struktūra. 5. Didesnis „inkaro“ efektas negu tiesiogiai užrašinėjant struktūras (esant oro ir stiklo sąlyčiui). 6. Šis metodas, skirtingai nei tiesiogiai užrašant struktūras, nepriklauso nuo stiklo sudėties, kadangi reikiamam „inkaro“ efekto sukėlimui yra svarbi stiklo sudėtis. 7. Pigu, nes naudojama nanosekundinių impulsų trukmių lazeris.
[40]	-FOTURAN (Schott Glass). -Lydytas kvarcas.	1. Bandinys apdirbamas femtosekundinio lazerio impulsais. 2. Selektivus cheminis ėsdinimas HF rūgštimi. 3. Femtosekundinis lazeris sufokusuojamas ant 3D mikrokano sienelių siekiant sukurti šiurkštumą. 4. Beelektris metalizavimas vario jonų tirpale.	$\lambda = 775 \text{ nm}$, $\tau = 140 \pm 5 \text{ fs}$, $f = 1 \text{ kHz}$, Gauso pluoštas sufokusuotas ant bandinio paviršiaus su glaudžiamuoju lęšiu ($\text{NA} = 0,46$), sąsmaukos diametras $\sim 5 \mu\text{m}$. $v = 50 \mu\text{m/s}$, $P = 3 \text{ mW}$.	1. Nusodinta $\sim 4 \mu\text{m}$ vario ant stiklo. (Sluoksnio storis nepriklausė nuo naudotos lazerio galios). 2. Nusodintas varis atlaikė lipnios juostos testą. 3. Linijų plotis ir nusėdusio Cu užimamas plotis didėja didėjant lazerio galiai. 4. Varža: $5,2 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$. 5. Buvo pademonstruotas selektivus metalizavimas sukūrus pakankamo

				šiurkštumo paviršius femtosekundiniu lazeriu. 6. Tik tam tikro šiurkštumo paviršiais sukuria „inkaro“ efektą.
[41]	FOTURAN (Schott Glass)	1. Stiklas yra įmerkiamas į Cu jonų tirpalą ir femtosekundiniu lazeriu yra užrašomos linijos sufokusuojant pluoštą ant galinės stiklo senelės taip suaktyvinant paviršių ant kurio selektyviai nusėda varis.	$\lambda = 775 \text{ nm}$, $\tau = 140 \pm 5 \text{ fs}$, $f = 1 \text{ kHz}$, Gauso pluoštas sufokusuotas ant bandinio paviršiaus su glaudžiamuoju lęšiu ($NA=0,46$), sąsmaukos diametras $\sim 20 \text{ }\mu\text{m}$. $v = 10 \text{ }\mu\text{m/s}$, $P = 4 \text{ mW}$.	1. Nusodinto vario sluoksnio storis $\sim 1 \text{ nm}$. 2. Metalo nusodinimas vyksta dėl sugeneruotų laisvųjų elektronų daugiafotonės sugerties metu. 3. Šis metodas gali būti taikomas bet kokiems stiklams, kadangi laisvieji elektronai gali būti generuojami bet kokiame stikle.
[42]	Eagle XG (Corning Corporation)	1. Stiklas padengiamas TiO_2 sluoksniu. 2. Padengtas stiklas merkiamas į toluolą. 3. Lazerinis apdirbimas. 4. Merkiama į ETAS–PVA–Pd tirpalą. 5. Beelektris metalo nusodinimas Ni-P tirpale.	$\lambda = 1062 \text{ nm}$, $v = 100 \text{ mm/s}$, $P = 10 \text{ W}$.	1. Selektyvus metalizavimas yra galimas dėl hidrofobiško paviršiaus.
[43]	FOTURAN (Schott Glass).	1. Femtosekundiniu lazeriu yra užrašomas 3D norimos formos kanalas 2. Selektyvus cheminis ėsdinimas. 3. Femtosekundiniu lazeriu iš apačios 3D struktūrų yra suaktyvinamas norimas plotas, keliais sluoksniais. 4. Beelektris metalizavimas variu ir auksu.	$\lambda = 1045 \text{ nm}$, $\tau = 457 \text{ fs}$, $f = 100 \text{ kHz}$, glaudžiamuoju lęšiu ($NA=0,4$) $v = 100 \text{ }\mu\text{m/s}$, $E \sim 0.4 - 3 \text{ }\mu\text{J}$	1. Varža $4,6 \times 10^{-6} \text{ }\Omega \text{ cm}$. 2. Sukurtos metalinės struktūros atlaikė lipnios juostos testą 50 kartų. 3. Metalo prikibimą sukelia „inkaro“ efektas. 4. Taip pat, gerą aukso prikibimą lemia ir buferinis vario sluoksnis, be jo auksas lengvai nusiplėštų, nes auksas paprastai turi mažą prikibimo jėgą. 5. Šoninių sienelių šiurkštumas didėjo didinat lazerio impulso energiją.

λ – bangos ilgis, τ – impulso trukmė, f – impulsų dažnis, P – impulso galia, v – skenavimo greitis,
 E – impulso energija.

5.1 Apžvalga

Lazerinis metalo nusodinimas yra universalus ir perspektyvus metodas.. Lazerio naudojimo procese pranašumas yra tai, kad net ant paviršių su plačia energetine juosta (>3 eV) dielektrikai gali būti metalizuoti be jokio išankstinio paruošimo. Vienas iš lazerinių nusodinimo metodų yra lazerių indukuotas cheminis skysčių nusodinimas (angl. *laser-induced chemical liquid-phase deposition* – LCLD). Metodas yra paremtas metalo jonų, esančių tirpale, nusodinimu cheminių redukcijos reakcijų metu arba metalo druskos nusodinimu, naudojant lazerinę spinduliuotę. Metalo nusodinimas lazerio pagalba elektrolitų tirpaluose gali būti naudojamas mikrometrų ir nanometrų dydžio struktūroms ant dielektrikų ir puslaidininkių išgauti.

LCLD metodas turi alternatyvų, minėtų anksčiau: lazerinis cheminių garų nusodinimas (angl. *chemical vapour deposition* – LCVD), impulsinio lazerio nusodinimas (PLD), stiklo dengto plėvele lazerinis apdirbimas (angl. *laser-induced film transfer* - LIFT) bei lazerinis pirolitinis kietakūnių pažeidimas (angl. *laser pyrolytic destruction of solids* - LPDS). Visgi LCLD metodas turi pranašumų prieš šiuos metodus:

- Metodas yra pigus, nereikalaujantis brangios technikos;
- Nedidelis kiekis toksinių atliekų;
- Spartesnis metalo nusodinimas už LCVD bei LIFT metodus.

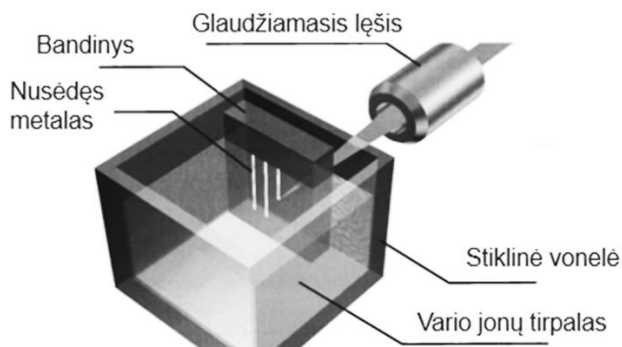
LCLD technologija gali nusodinti ant įvairių dielektrikų šiuos metalus: varį, sidabrą, paladį, platiną, nikelį, auksą, chromą ir volframą. Vario nusodinimas yra praktiškiausias pasirinkimas, nes šis yra pigiausias iš metalų, plačiai naudojamas kaip laidininkas mikroelektronikai, be to dėl savo katalizacinių savybių.

Kai kuriais atvejais, specifiniai lazeriniai apdirbimai sukelia skirtingas chemines reakcijas. Neretai darbuose nėra nagrinėjama tirpalų cheminės sudėties įtaka procesui. Šiuose darbuose autoriai dažniau koncentruojasi į lazerinį poveikį: galią, bangos ilgį, impulsų persiklojimą ar skenavimo kiekio toje pačioje vietoje įtaką, gaudami įvairias priklausomybes, pavyzdžiui - metalo nusėdimo ploto priklausomybė nuo pažeidimo dydžio.

Lazerio indukuotą cheminį skysčio nusodinimą galima suskirstyti į tris grupes:

- Vieno žingsnio metodą. Metalo nusodinimas vykdomas/vyksta vienu žingsniu. Metalas yra nusodinimas tirpale naudojant termiškai arba šviesos indukuotą redukciją sąlytyje su

dielektriku. Lazeriniai impulsai yra sufokusuojami ant dielektrinio paviršiaus, šiam esant metalo druskų tirpale (žr. 18 pav.).



18 pav. Schematinė eksperimento iliustracija. Metalizavimui naudojama lazerinė spinduliuotė bandiniui esant vario druskų tirpale. Adaptuota pagal [41].

- Dviejų žingsnių metodas, kai lazerio pagalba prieš cheminį vario nusodinimą tirpale yra indukuojamas taurasis metalas (sidabras arba paladis). Tirpale taurieji metalai katalizuoja oksidacijos-redukcijos reakciją tarp divalenčio vario ir redukuojančio tirpiklio. Taip varis yra nusodinamas tik tauriojo metalo zonose.

- Dviejų žingsnių metodą, kai dielektrikas iš pradžių yra paveikiamas lazeriu ore prieš metalizavimo etapą. Tada bandinys yra merkiamas į karštą vario arba nikelio tirpalą. Dėl paviršiaus morfologijos pokyčių lazerio pažeistose vietose, metalas nusėda tik šiose vietose.

Analizuojant mokslinius straipsnius buvo išskirti lazerio indukuotam cheminiam nusodinimui svarbūs veiksniai:

- Fizikiniai parametrai (lazerio galia, bangos ilgis, skenavimų dažnis, aplinkos ir tirpalo temperatūra);
- Cheminiai parametrai (tirpalo sudėtis, komponentų koncentracija, pH, cheminės reakcijos, fotocheminės reakcijos);
- Dielektriko paviršiaus savybės (struktūra, ar yra aktyvuotų ir katalizacinių centrų, defektų struktūra, dielektriko cheminė sudėtis).

5.2 Lazerinis poveikis stiklams

Metalizavimas skystame tirpale gali vykti dėl kristalizacinių centrų susiformavimo. Metalas autokatalizacijos pradžioje prikimba prie aktyviųjų dielektriko paviršiaus fragmentų ar defektų ir toliau auga ant pirminių nuosėdų. Kuo greičiau metalo jonai prisijungia elektronus, tuo didesniu greičiu metalas nusėda ant aktyvacijos centrų. Ši sparta priklauso nuo defektų stikle. Lazerio pažeistas stiklo defektų kiekis gali padidėti iki trijų kartų. Aktyviųjų centrų (defektų) formavimosi dielektrike priežastys gali skirtis priklausomai nuo šių formavimo metodo. Aktyviųjų centrų formavimasis priklauso nuo šių veiksnių:

- Lokalūs dielektrinio paviršiaus elektroninės sistemos energijos pasikeitimai. Išorinis poveikis elektronams suteikia energijos ir šie išeina iš pusiausvyros padėties, sukeldami potencialo pasikeitimą lokaliajoje dielektriko erdvėje. Tai suformuoja naujas, didesnės energijos nano-struktūras, turinčias nestabilius elektronus, pasiruošusias perduoti elektronus metalų jonams. Prisijungę trūkstantiems elektronams metalo jonai nusėda ant dielektrinio paviršiaus. Šis aktyvacijos tipas yra priskiriamas fizikiniam.

- Atomų ar molekulių injekcija ant dielektriko paviršiaus. Tai palengvina krūvio pernešimą ir metalo nusėdimą ant stiklo paviršiaus. Injekcija gali vykti įvairiai: adsorbcijos, cheminės absorbcijos, išankstiniu stiklo padengimu aktyvatoriumi ir pan. Šis aktyvacijos tipas priskiriamas cheminiam. Padengtas paviršius vėliau yra paveikiamas lazerine spinduliuote, padengti atomai yra prikepinami spinduliuote, sukuriant norimas struktūras, kur metalas turės prisijungti.

Visi žinomi dielektrikų aktyvavimo būdai gali būti priskirti į paminėtus viršuje. Skirtingi paviršiai gali būti aktyvuojami skirtingu intensyvumu.

Lazerinis dielektrinių paviršių aktyvavimas gali būti atliktas dviejų arba vieno žingsnio metodais. Dviejų žingsnių metode iš pradžių vyksta lazerinis paviršiaus suaktyvinimas ore, o po to merkinas į metalo jonų tirpalą, kur metalas nusėda ant paviršiuje suformuotų defektų. Vieno žingsnio metode, lazerinis apdirbimas atliekamas jau bandiniui būnant metalo druskų tirpale. Dviejų žingsnių metodas yra tipinis fizikinio aktyvavimo pavyzdys, kai tuo tarpu vieno žingsnio metodas sujungia abu aktyvavimo metodus - cheminį ir fizikinį.

Dviejų žingsnių aktyvacijos metoduose yra daroma prielaida, kad dielektrikų abliacija yra susijusi su lokaliais elektroniniais ir cheminiais struktūrų pasikeitimais:

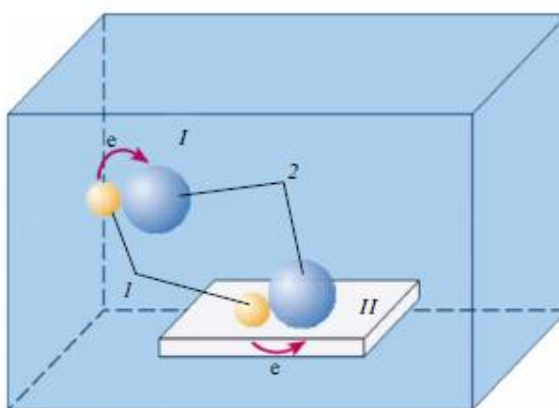
- Susiformuoja deguonies vakansijos. Lazerinio proceso metu stiklas praranda deguonies atomus dėl didelių temperatūrų. Esant trumpiems lazeriniams impulsams vyksta staigus medžiagos šilimas po kurio seka staigus medžiagos atvėsimas. Greita metalo atomų stikle bei atmosferos deguonies rekombinacija, sukuria metastabilias deguonies vakansijas. Metalo atomai okside pasitarnauja kaip kristalizaciniai centrai.

- Energijos juostų išsikraipymas stikle po terminio bei spindulinio apdorojimo. Lazerinio apdirbimo metu yra iškraipoma valentinės ir laidumo juostų konfigūracijos, sukeliant paviršiaus suaktyvinimą.

- Vieno žingsnio metode yra sukuriama aktyvacijos centrai su aukštu elektriniu laidumu. Šis procesas priskiriamas tiek prie fizikinių tiek prie cheminių procesų, kadangi yra kaitinamas tirpalas konkrečiuose taškuose, kur norimas metalizavimas ir ten vyksta spartesnė elektronų rekombinacija.

Metalizavimo procesams ir jų efektyvumui yra svarbus medžiagos/stiklo paviršius. Kai kurie paviršiai, turintys savyje pakankamą kiekį aktyviųjų centrų, yra natūraliai pasiruošę lazerio indukuotam metalizavimui. Tuo tarpu kiti paviršiai dar turi būti specialiai suaktyvuojami.

Metalo jonai ar mažas metalo sluoksnis, nusodintas ant dielektrinių paviršių, gali pasitarnauti kaip katalizatoriai tolimesnei redukcijai tirpale ir be lazerinio poveikio. Katalizatoriai palengvina krūvio pernešimą ir suaktyvina procesą. Padengto plono metalo sluoksnio dėka vyksta autokatalizinis (savaiminis) nusodinimas (19 pav.).



19 pav. Elektrono perdavimo iš reduktoriaus į oksidatorių (I) tirpale ir per aktyvuotą metalizuotą stiklą (II) schema. (1) reduktorius, (2) oksidatorius. Adaptuota pagal [44].

Daugumos darbų autoriai, aptardami dviejų žingsnių metodą, susitelkė į medžiagos paviršiaus savybes, nusodinant metalą. Pavyzdžiui, lazerinis dviejų žingsnių metodas buvo išvystytas norint nusodinti nikelį ant dielektrikų ir puslaidininkių. Deimanto paviršius, kuris buvo aktyvuotas vario garų lazeriu (510 nm) arba KrF lazeriu (248 nm), buvo patalpintas į nikelio hipofosfatą cheminei redukcijai. Lazerinis paviršiaus suaktyvinimas yra stabilus metodas, kadangi norint panaikinti poveikį bandinius reikia kaitinti 350 – 400 °C temperatūroje 3 valandas. Taip pat, buvo pademonstruota, kad lazerinis SiC paviršiaus ėsdinimas tiek ore tiek patalpinus į tirpalą (dimetilsulfoksidą (DMSO), H₂O, N₂H₄) padaro paviršių aktyvų ir palengvina nikelio ar atitinkamai vario nusodinimą. Buvo atrasta, kad apšvitintas plotas įgauna sluoksniuotą struktūrą: viršutinį sluoksnį sudaro SiOx, vidurinį Si klasteriai, o žemiausiąją amorfinės SiC sandaros. Si klasteriai pasitarnauja kaip aktyvieji centrai, sukeliantys metalo nusodinimą. Panašūs dviejų žingsnių metodai gali padėti metalizuoti: SiTiO₃, PbTi_{1-x}Zr_xO₃, Al₂O₃, ZrO₂, AlN ir LiNbO₃ paviršius.

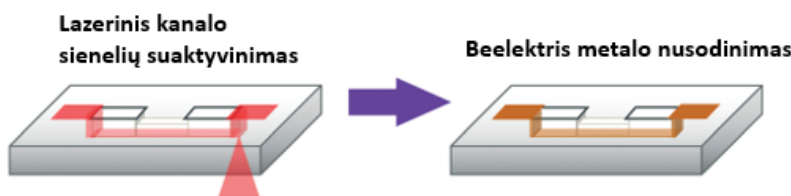
Daugumoje straipsnių taip pat yra aptariami lazerinių impulsų sukuriami paviršiaus struktūros pakitimai. Morfologiniai dielektrinio paviršiaus pakitimai padidina tikimybę metalo jonams užsikabinti už šiurkštaus paviršiaus, prisitvirtinant būtent tose vietose, ant kurių vėliau gali augti tolimesni metalo sluoksniai. Šis efektas literatūroje yra įgavęs „inkaro“ pavadinimą. Taigi, kuo didesni paviršiaus šiurkštumo pakitimai, tuo intensyvesnis metalo augimas.

Nagrinėjant straipsnius tapo akivaizdu, kad negalima nuspėti visų stiklų metalizavimo būdų dėl skirtingos dielektriko sudėties ir defektų kiekio sukūrimo juose. Visgi, pats lazerinis dielektrinio paviršiaus suaktyvinimas yra efektyvus metodas, kadangi poveikis kambario temperatūroje išlieka daugelį metų. Šios savybės išnyksta tik pakaitinus paveiktą stiklą aukštoje temperatūroje. Metalas gali būti nuėsdinamas chemiškai (HCl arba HNO₃) ir po to vėl nusodinamas toje pačioje vietoje.

5.3 Cheminis poveikis stiklams

Cheminis ėsdinimas straipsniuose yra trumpai aptariama dalis. Dažniausiai tai yra tarpinis etapas. Pavyzdžiui, kuriant 3D struktūras stikluose pradinis etapas yra kontūro sukūrimas. Kuriant

kanalus vietas, kurios norima pašalinti, yra skenuojamos Gauso pluoštu. Tada pasinaudojant HF rūgštimi arba KOH tirpalu selektyviai išėsdinamos paveiktos vietos. Siekiant sukelti „inkaro efektą“ autoriai vėl atlieka lazerinį apdirbimą pasiurkštinant kanalų sienelės. Tam yra naudojami skirtingi metodai: sienelių paveikimas lazeriniais impulsais tiesiogiai sufokusuojant impulsus ant paviršiaus arba sufokusavus impulsus iš galinės kanalo sienelės pusės (20 pav). Šie metodai naudojami siekiant pakeisti paviršių morfologiją. Po lazerinio etapo seka metalizavimas. Taigi, cheminio ėsdinimo poveikis nėra žinomas.



20 pav. Scheminis 3D kanalų lazerinio paviršiaus suaktyvinimo pavyzdys. Kanalo vertikaliosios sienelės buvo aktyvinamos daug kartų skenuojant impulsą iš viršaus į apačią ir po truputi tolinant nuo kanalo. Horizontalioje kanalo dalyje impulsas buvo tiesiogiai sufokusuojamas ant paviršiaus. Adaptuota pagal [43].

Apibendrinant, šiame darbe buvo apžvelgti moksliniai straipsniai bei knygos susijusios su autokatalizaciniu metalo nusodinimu ant stiklų paviršiaus pasitelkiant lazerinę spinduliuotę bei cheminį ėsdinimą. Atsižvelgiant į informaciją pateiktą literatūroje, LCLD metodas yra patogus būdas selektyviai padengti stiklus metalu, kadangi nereikalauja didelės infrastruktūros ar chemiškai pavojingų medžiagų. Taip pat, lazerinės spinduliuotės naudojimas leidžia sukurti mikrometrų dydžių pažeidimus, kurie vėliau, dėl lokaliai padidėjusios paviršiaus energijos yra selektyviai metalizuojami (metalas nusėda tik lazerinės spinduliuotės paveiktose vietose). Tai leidžia kurti itin mažas elektrines grandines. Siekiant sukurti sudėtingesnes struktūras stikluose yra pasitelkiamas cheminis ėsdinimas. Ši dalis literatūroje nėra išsamiai aptarinėjama, tačiau nepastebėtas selektyvaus metalizavimo panaikinimas.

Išvados

1. Analizuojant mokslinius straipsnius buvo išskirti lazerio impulsų sukelti selektyviojo metalo nusodinimo efektyvumą lemiantys veiksniai: fizikiniai parametrai (lazerio galia, bangos ilgis, skenavimų dažnis, aplinkos ir tirpalo temperatūra), cheminiai parametrai (tirpalo sudėtis, komponentų koncentracija, pH, cheminės reakcijos, fotocheminės reakcijos), dielektriko paviršiaus savybės (struktūra, ar yra aktyvuotų ir katalizacinių centrų, defektų struktūra, dielektriko cheminė sudėtis).
2. Dielektriko selektyvųjį metalizavimą lemia lazerio spinduliuotės suformuojamų defektų kiekis. Lazerinės spinduliuotės suformuojamos naujos, didesnės energijos lokalios nano-struktūros, turinčios nestabilius elektronus, kurios yra pasiruošusios perduoti elektronus metalų jonams. Prisijungę trūkstantys elektronus metalo jonai nusėda ant dielektrinio paviršiaus.
3. Morfologiniai dielektrinio paviršiaus pakitimai gerina selektyvųjį metalizavimą. Šiurkštesnis paviršius padeda metalo jonams prisikabinti prie paviršiaus ir tapti aktyviaisiais taškais, ant kurių toliau nusėda metalo jonai.
4. Lazerinis paviršiaus suaktyvinimas yra pranašesnis prieš kitus metodus savo ilgai išliekančiu efektu, kuris tik po paviršiaus pakaitinimo iki aukštų temperatūrų (300-400 °C) gali tapti nebetinkamas selektyviam metalizavimui.
5. Stiklą suaktyvinant metalo druskų tirpale vyksta tiek cheminiai procesai (lokalus terminis procesas skatina oksidacijos-redukcijos reakciją) tiek fizikiniai (morfologinis paviršiaus pakitimas, defektų sukūrimai).
6. Straipsniuose nėra aptariama cheminio ėsdinimo įtaka metalizavimo procesui, kadangi po ėsdinimo cheminiais reagentais yra iš naujo suaktyvinami paviršiai lazerine spinduliuote.

Literatūros sąrašas

- [1] V. Stankevič ir G. Račiukaitis, „Stačiakampių kanalų formavimas lazeriu inicijuojant cheminį ėsdinimą lydytame kvarce“, *Lith. J. Phys.*, 2014, doi: 10.3952/physics.v54i3.2952.
- [2] R. P. C. G. Dr. Rüdiger Paschotta, „Spatial hole burning, SHB, laser, single-frequency operation“, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, 2006. .
- [3] „Turinys“, p. 1–138.
- [4] K. C. Phillips, H. H. Gandhi, E. Mazur, ir S. K. Sundaram, „Ultrafast laser processing of materials: a review“, *Adv. Opt. Photonics*, t. 7, nr. 4, p. 684, 2015, doi: 10.1364/aop.7.000684.
- [5] J. Durnin, J. Miceli, ir J. H. Eberly, „Diffraction-free beams“, *Phys. Rev. Lett.*, t. 58, nr. 15, p. 1499–1501, 1987, doi: 10.1103/PhysRevLett.58.1499.
- [6] G. S. Sokolovskii *et al.*, „Bessel beams from semiconductor light sources“, *Progress in Quantum Electronics*. 2014, doi: 10.1016/j.pquantelec.2014.07.001.
- [7] P. Wu, C. Sui, ir W. Huang, „Theoretical analysis of a quasi-Bessel beam for laser ablation“, *Photonics Res.*, t. 2, nr. 3, p. 82, 2014, doi: 10.1364/prj.2.000082.
- [8] R. A. Leitgeb, M. Villiger, A. H. Bachmann, L. Steinmann, ir T. Lasser, „Extended focus depth for Fourier domain optical coherence microscopy“, *Opt. Lett.*, 2006, doi: 10.1364/ol.31.002450.
- [9] D. McGloin ir K. Dholakia, „Bessel beams: Diffraction in a new light“, *Contemp. Phys.*, t. 46, nr. 1, p. 15–28, 2005, doi: 10.1080/0010751042000275259.
- [10] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, ir K. Kajihara, „Defects in oxide glasses“, *Physica Status Solidi C: Conferences*, 2005, doi: 10.1002/pssc.200460102.
- [11] P. Colomban, A. Tournie, ir L. Bellot-Gurlet, „Raman identification of glassy silicates used in ceramics, glass and jewellery: A tentative differentiation guide“, *J. Raman Spectrosc.*, 2006, doi: 10.1002/jrs.1515.
- [12] W. H. Zachariasen, „The atomic arrangement in glass“, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, doi: 10.1021/ja01349a006.
- [13] S. Richter, „Direct laser bonding of transparent materials using ultrashort laser pulses at high repetition rates Dissertation“, 1983.
- [14] A. Pasquarello ir R. Car, „Identification of raman defect lines as signatures of ring

- structures in vitreous silica“, *Phys. Rev. Lett.*, 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.80.5145.
- [15] J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, ir D. M. Krol, „Modification of the fused silica glass network associated with waveguide fabrication using femtosecond laser pulses“, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 2003, doi: 10.1007/s00339-002-1822-9.
- [16] N. Nishikawa *et al.*, „Photoluminescence of oxygen-deficient-type defects in a-SiO₂“, *J. Non. Cryst. Solids*, 1997, doi: 10.1016/s0022-3093(97)90117-4.
- [17] K. Kajihara, L. Skuja, M. Hirano, ir H. Hosono, „Formation and decay of nonbridging oxygen hole centers in SiO₂ glasses induced by F2 laser irradiation: In situ observation using a pump and probe technique“, *Appl. Phys. Lett.*, 2001, doi: 10.1063/1.1404407.
- [18] A. Q. Tool, „RELATION BETWEEN INELASTIC DEFORMABILITY AND THERMAL EXPANSION OF GLASS IN ITS ANNEALING RANGE“, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1946, doi: 10.1111/j.1151-2916.1946.tb11592.x.
- [19] A. E. Geissberger ir F. L. Galeener, „Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature“, *Phys. Rev. B*, 1983, doi: 10.1103/PhysRevB.28.3266.
- [20] F. L. Galeener, „Raman and ESR studies of the thermal history of amorphous SiO₂“, *J. Non. Cryst. Solids*, 1985, doi: 10.1016/0022-3093(85)90308-4.
- [21] J. W. Chan, T. R. Huser, S. H. Risbud, J. S. Hayden, ir D. M. Krol, „Waveguide fabrication in phosphate glasses using femtosecond laser pulses“, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, doi: 10.1063/1.1565708.
- [22] D. R. S. Does *et al.*, „Effect of thermal treatment on morphological properties of borosilicates glass doped with silver“, 2019, doi: 10.5151/ecfa2019-03.
- [23] K. Garasz *et al.*, „The Effect of Process Parameters in Femtosecond Laser Micromachining“, *Bulg. J. Phys.*, 2016.
- [24] S. K. Sundaram ir E. Mazur, „Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses“, *Nature Materials*. 2002, doi: 10.1038/nmat767.
- [25] F. He *et al.*, „Femtosecond laser fabrication of monolithically integrated microfluidic sensors in glass“, *Sensors (Switzerland)*, t. 14, nr. 10, p. 19402–19440, 2014, doi: 10.3390/s141019402.
- [26] F. Courvoisier *et al.*, „High aspect ratio taper-free micro and nano-channel fabrication in glass with ultrafast nondiffracting Bessel beams“, *Laser-based Micro- Nanopackaging*

- Assem.* V, t. 7921, p. 79210K, 2011, doi: 10.1117/12.875409.
- [27] S. Juodkazis *et al.*, „Laser-induced microexplosion confined in the bulk of a sapphire crystal: Evidence of multimegabar pressures“, *Phys. Rev. Lett.*, t. 96, nr. 16, p. 1–4, 2006, doi: 10.1103/PhysRevLett.96.166101.
- [28] E. N. Glezer ir E. Mazur, „Ultrafast-laser driven micro-explosions in transparent materials“, *Appl. Phys. Lett.*, t. 71, nr. 7, p. 882–884, 1997, doi: 10.1063/1.119677.
- [29] D. J. Little *et al.*, „Structural changes in BK7 glass upon exposure to femtosecond laser pulses“, *J. Raman Spectrosc.*, 2011, doi: 10.1002/jrs.2770.
- [30] W. Reichman, J. W. Chan, ir D. M. Krol, „Confocal fluorescence and Raman microscopy of femtosecond laser-modified fused silica“, *Journal of Physics Condensed Matter*, 2003, doi: 10.1088/0953-8984/15/31/319.
- [31] J. W. Chan, T. Huser, S. Risbud, ir D. M. Krol, „Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses“, *Opt. Lett.*, 2001, doi: 10.1364/ol.26.001726.
- [32] J. H. Stathis ir M. A. Kastner, „Time-resolved photoluminescence in amorphous silicon dioxide“, *Phys. Rev. B*, 1987, doi: 10.1103/PhysRevB.35.2972.
- [33] G. Petite, P. Daguzan, S. Guizard, ir P. Martin, „Conduction electrons in wide-bandgap oxides: A subpicosecond time-resolved optical study“, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, 1996, doi: 10.1016/0168-583X(95)00845-4.
- [34] G. A. C. M. Spierings, „Wet chemical etching of silicate glasses in hydrofluoric acid based solutions“, *J. Mater. Sci.*, t. 28, nr. 23, p. 6261–6273, 1993, doi: 10.1007/BF01352182.
- [35] S. Kiyama, S. Matsuo, S. Hashimoto, ir Y. Morihira, „Examination of etching agent and etching mechanism on femtosecond laser microfabrication of channels inside vitreous silica substrates“, *J. Phys. Chem. C*, 2009, doi: 10.1021/jp900915r.
- [36] R. Salh, „Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review“, *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, 2011.
- [37] E. Greenberg, N. Armon, O. Kapon, M. Ben-Ishai, ir H. Shpaisman, „Nanostructure and Mechanism of Metal Deposition by a Laser-Induced Photothermal Reaction“, *Adv. Mater. Interfaces*, t. 6, nr. 14, p. 1–9, 2019, doi: 10.1002/admi.201900541.

- [38] J. Xu *et al.*, „Mechanism study of femtosecond laser induced selective metallization (FLISM) on glass surfaces“, *Opt. Commun.*, t. 281, nr. 13, p. 3505–3509, 2008, doi: 10.1016/j.optcom.2008.03.017.
- [39] J. Long, J. Li, M. Li, ir X. Xie, „Fabrication of robust metallic micropatterns on glass surfaces by selective metallization in laser-induced porous surface structures“, *Surf. Coatings Technol.*, t. 374, nr. June, p. 338–344, 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.06.018.
- [40] Y. Hanada, K. Sugioka, ir K. Midorikawa, „Selective metallization of photostructurable glass by femtosecond laser direct writing for biochip application“, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, t. 90, nr. 4, p. 603–607, 2008, doi: 10.1007/s00339-007-4373-2.
- [41] K. Sugioka, T. Hongo, H. Takai, ir K. Midorikawa, „Selective metallization of internal walls of hollow structures inside glass using femtosecond laser“, *Appl. Phys. Lett.*, t. 86, nr. 17, p. 1–3, 2005, doi: 10.1063/1.1921355.
- [42] K. T. Wang, W. Y. Wang, ir T. C. Wei, „Photomask-Free, Direct Selective Electroless Deposition on Glass by Controlling Surface Hydrophilicity“, *ACS Omega*, t. 4, nr. 4, p. 7706–7710, 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00259.
- [43] J. Xu *et al.*, „Electrofluidics fabricated by space-selective metallization in glass microfluidic structures using femtosecond laser direct writing“, *Lab Chip*, t. 13, nr. 23, p. 4608–4616, 2013, doi: 10.1039/c3lc50962a.
- [44] 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“, *Russ. Chem. Rev.*, 2011, doi: 10.1070/rc2011v080n09abeh004224.

Kamilė Kasačiūnaitė

LAZERIO SPINDULIUOTĖS IR CHEMINIO ĖSDINIMO KOMBINUOTA ĮTAKA STIKLŲ METALIZAVIMUI

Santrauka

Metalo nusodinimas lazeriu yra vienas iš perspektyviausių dielektrinių paviršių metalizavimo būdų. Vienas iš metodų yra lazeriu sukeltas cheminis skysčių nusodinimas (angl. *laser-induced chemical liquid-phase deposition* – LCLD). Jis pagrįstas lokaliu metalo nusėdimu ant lazeriu paveikto dielektriko paviršiaus, šiam esant metalo jonų tirpale. Metalų nusodinimas pasitelkiant lazerinę spinduliuotę ir elektrolitų tirpalus gali būti naudojamas gaminant mikrometrinėms metalo struktūroms, skirtingų tipų dielektrikų paviršiuje. Taip pat, kombinuojant lazerinį dielektriko poveikį ir cheminį ėsdinimą KOH tirpalu, galima sukurti įvairias 3D struktūras ir jas metalizuoti. Dielektrinių ir laidžių medžiagų derinys puikiai tinka kuriant mikronų dydžio elektroniką, jutiklius ar paprastus laidus.

LCLD dielektrinių paviršių aktyvavimo metodas, taip pat cheminis ėsdinimo poveikis šiam metodui yra sritis, reikalaujanti fundamentinių tyrimų bei jų analizės. Kadangi LCLD metodų taip pat yra keletas, nėra vienos geros teorijos aiškinančios, kodėl būtent įvyksta selektyvusis metalizavimas (t.y. kodėl metalizuojamos paveiktos dielektriko vietos). Šios apžvalgos tikslas yra surinkti, apibendrinti ir susisteminti informaciją apie veiksnius, turinčius įtakos lazerio sukeltam metalo nusodinimui elektrolitų tirpaluose. Taip pat, darbe trumpai aptariami metalų nusodinimo lazeriu metodai, cheminio bei lazerio sukulto nusodinimo ant dielektriko paviršiaus mechanizmai. Be to, aptariamos dielektrinių paviršių savybės ir įtaka nusodinimo procese.

Įvairių tyrimų duomenimis, dielektrikų abliaciją lazerio spinduliuote lemia lokalūs paviršiaus morfologijos, elektroninės ir cheminės struktūros pokyčiai tose vietose, kuriose buvo paveikta ultratrumpaisiais impulsais. Tačiau į cheminio ėsdinimo poveikį yra dažnai neatsižvelgiama, nes kuriant 3D struktūras stikle, po cheminio ėsdinimo, struktūrų paviršiai yra papildomai aktyvuojami lazeriu.

Kamilė Kasačiūnaitė

COMBINED GLASS TREATMENT BY LASER RADIATION AND CHEMICAL ETCHING – EFFECT ON METAL DEPOSITION

Summary

Laser metal deposition is one of the most promising methods of metallization of dielectric surfaces. One of these laser deposition techniques is laser-induced chemical liquid-phase deposition (LCLD). It is based on a localized deposition of metal from a solution via chemical reduction of the metal or decomposition of its salt (complex) induced by laser radiation. Laser metal deposition from electrolyte solutions can be used to fabricate micro sized metal structures on the surface of dielectrics of different types. Also, combining laser treatment and chemical etching with a KOH solution, various 3D structures can be achieved and metallized. Composition of dielectric and conducting materials is a great combination in creating micro-sized electronics, sensors, or simple wiring.

The LCLD method of dielectric surface activation, as well as the chemical etching effect on the method, is a subject of broad interest. Since there are different methods for applying LCLD, several explanations for induced selective metallization have been developed. The purpose of this review is to gather, generalize and describe the information about the factors influencing laser-induced deposition of metals, mainly copper, from aqueous solutions. Furthermore, laser-induced deposition techniques and mechanisms of chemical and laser-induced deposition of local copper and other metal structures onto the dielectric surface are considered. In addition, the properties of the dielectric surface in the deposition process are covered.

According to various studies, the ablation of dielectrics by laser radiation is followed by local changes in the surface morphology, electronic and chemical structure of such areas that have been subjected to ultrashort pulses. However, the chemical etching impact is rarely taken into account, since after creating 3D channels the surfaces are again activated by laser irradiation.