

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Karolis
RATAUTAS

Lazeriu inicijuotas elektrinio laidumo
takelių formavimas ant dielektrikų
besroviu cheminiu metalo
nusodinimo metodu

DAKTARO DISERTACIJOS SANTRAUKA

Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija 08T

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014-2018 metais valstybinio mokslinių tyrimų instituto Fizinių ir technologijos mokslų centro Lazerinių technologijų skyriuje.

Mokslinis vadovas:

Dr. Gediminas Račiukaitis (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija - 08T).

Gynimo taryba:

Pirmininkas:

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Nariai:

dr. Brigita Abakevičienė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, , medžiagų inžinerija – 08T);

prof. dr. Jorg Franke (Fridricho Aleksandro universitetas, Vokietija, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T).

dr. Jurga Juodkazytė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

dr. Andrius Melninkaitis (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – 08T);

Disertacija ginama viešame posėdyje 2019 m. kovo 4 d. 14 val., FTMC Fizikos instituto salėje, Savanorių pr. 231, LT – 02300 Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 2661 640

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir FMTC bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Karolis
RATAUTAS

Laser-assisted formation of electro- conductive circuit traces on dielectric materials by electroless metal plating technique

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

Technological Sciences, Materials Engineering 08T

VILNIUS 2019

The research was performed in 2014-2018 in the Department of Laser Technologies of the Center for Physical Sciences and Technology.

Scientific supervisor:

Dr. Gediminas Račiukaitis (Center for Physical Sciences and Technology, technological sciences, material engineering – 08T).

Defence board:

Chairman

prof. habil. dr. Valdas Sirutkaitis (Vilnius University, technological sciences, material engineering – 08T);

Members:

dr. Brigita Abakevičienė (Kaunas University of Technology, technological sciences, material engineering – 08T);

prof. dr.-ing Jorg Franke (Friedrich Alexander University Erlangen-Nuremberg, Germany, technological sciences, material engineering – 08T).

dr. Jurga Juodkazytė (Center for Physical Sciences and Technology, technological sciences, material engineering – 08T);

dr. Andrius Melninkaitis (Vilnius University, technological sciences, material engineering – 08T);

This thesis will be defended under open consideration on the 4th of March, 2019, 2 p. m. at a hall of FTMC Institute of Physics, Savanoriu Ave. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania, ph. +370 5 2661 640

Doctoral thesis is available at libraries of FTMC and Vilnius University and at the VU web page: www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

1. ĮVADAS.....	7
1.1 Disertacijos tikslas.....	10
1.2 Darbo naujumas ir praktinė nauda.....	10
1.2.1 Darbo naujumas.....	10
1.2.2 Praktinė darbo nauda.....	11
1.3 Ginamieji teiginiai.....	11
1.4 Aprobacija.....	12
1.4.1 Publikacijų sąrašas.....	12
1.4.2 Patentai.....	13
1.4.3 Pranešimų konferencijose sąrašas.....	14
1.5 Autoriaus ir bendraautorių indėlis.....	16
1.5.1 Autoriaus asmeninis indėlis.....	16
1.5.2 Bendraautorių indėlis.....	17
1.6 Disertacijos sandara.....	17
2. LITERATŪROS APŽVAGA.....	18
3. TYRIMO METODAI.....	18
4. TIESIOGINIO LAZERINIO STRUKTŪRAVIMO EKSPERIMENTAI, PANAUDOJANT POLIPROPILENĄ SU DAUGIASIENIŲ ANGLIES NANOVAZDELIŲ UŽPILDU.....	20
5. LAZERIU INICIJUOTO SELEKTYVAUS PAVIRŠIAUS AKTYVAVIMO (SSAIL) METODAS, SKIRTAS SELEKTYVIAM POLIMERŲ METALIZAVIMUI.....	28

6. SSAIL METODU SELEKTYVIAI NUSODINTOS DANGOS KOKYBĖS, BEI DENGIMO PATIKIMUMO ĮVERTINIMAS IR PROCESO OPTIMIZAVIMAS.....	37
PAGRINDINIŲ IŠVADŲ SĄRAŠAS.....	51
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	52
SUMMARY.....	55

1. ĮVADAS

Mūsų šiuolaikiniame pasaulyje reikalingi tūkstančiai funkcinų prietaisų, kurie padeda kasdieniame gyvenime. Dėl didėjančių žmonių poreikių ir greitėjančio gyvenimo tempo šių prietaisų skaičius sparčiai auga. Dideli įrangos kiekiai mūsų aplinkoje reikalauja miniatiūrizavimo. Visų pirma labai svarbi yra prietaiso formos geometrija, siekiant sumažinti pati prietaisą. Specialiai suprojektuotas 3D konstrukcinis elementas gali žymiai sumažinti prietaiso dydį. Nemažiau svarbi ir pati medžiaga, norint pagaminti mechaniškai tvirtą ir lengvą prietaisą. Plastikų liejimo technologija gali išspręsti šias problemas, suteikiant geometrijos laisvę ir pasiūlant daugybę inžinerinių polimerų, kurie gali būti lengva, stipria ir nebrangia konstrukcine medžiaga. Tačiau tik mechaninę funkciją turintis įrenginys, neatitinka mūsų šiuolaikinių pasaulio reikalavimų. Daugelis prietaisų turi būti išmanūs. Todėl juose turėtų būti patalpinti ir elektronikos komponentai.

Tokiu būdu atsiranda prieštaravimas tarp funkcionalumo ir miniatiūrizavimo. Spausdintinės elektroninės plokštės (ang. *Printed Circuit Board*), būdamos plokščios, nelanksčios, kurioms reikia daugybės papildomų elementų: jungčių, laidų, korpuso riboja prietaiso geometriją ir dydį [1], todėl precizinis trimatis lustų pozicionavimas ir sąsajų tarp jų mažinimas pasidaro labai svarbūs. Šiuo atveju, elektronika turi būti integruota tiesiai į išlietą mechaninę detalę. Tokie prietaisai vadinami MID (ang. *Moulded Interconnect Devices*) prietaisais.

MID – tai išlieta termoplastikinė detalė, turinti integruotus elektrinio laidumo takelius tiesiai ant paviršiaus, bei sumontuotus elektroninius komponentus – tokiu būdu yra sutaupomos medžiagos, bei sumažinamas prietaiso svoris, eliminuojant sąsajas tarp plokščių, sutrumpinant gamybos proceso grandinę, ar integruojant kontaktinius paviršius, tokius kaip antenos, jutikliai ar jungikliai [2]. MID turi

didelį potencialą automobilių, aviacijos, apšvietimo, kompiuterių ar medicininės technikos srityse, kur sparčiai atsirandančios inovacijos reikalauja didinti elektroninių komponentų skaičių įrenginyje. "MID" gamybos procesui yra reikalingos įvairios technologijos. Galutinis produktas apjungia mechanines ir elektrines funkcijas.

Pagrindinė MID technologinė problema – sufabrikuoti elektrinio laidumo takelius polimero paviršiuje. Standartinis būdas, toks kaip fotolitografija, negali būti čia taikomas, kadangi MID detalės paprastai turi sudėtingą 3D geometrinę formą. Yra keletas gerai žinomų lazerio inicijuotų selektyvių metalų nusodinimo metodų ant polimerų, kurie gali būti pritaikomi gaminti laidumo takeliams: metalo nanorašalo spausdinimas [³, ⁴] rašalo sluoksnio sukepinimas [⁵, ⁶], lazeriu indukuota selektyvi aktyvacija [⁷] ir tiesioginis lazerinis struktūravimas (ang. *Laser direct structuring* – LDS) [⁸]. Paskutiniuose dviejuose metoduose, be lazerinio proceso, dar yra naudojamas ir besrovis cheminis metalo nusodinimas. Visi šie metodai, išskyrus LDS, susiduria su sunkumais, kai juos siekiama pritaikyti sudėtingiems trimačiams paviršiams.

LDS yra metodas, kurio metu naudojami priedai, įmaišyti polimerinėse matricose [⁸]. Šie priedai yra aktyvuojami lazerinio rašymo proceso metu, paverčiant juos katalizatoriumi besroviam chemiam metalo nusodinimui, todėl lazeriu paveiktą plotą galima selektyviai padengti metalu [⁸]. LDS yra moderniausias ir labiausiai komercializuotas MID gamybos procesas. Rinkoje pateikiamos kelios LDS komercinės medžiagos. Tačiau dauguma LDS polimerų yra pagaminti naudojant brangius užpildus: pvz. paladžio metalo-organiniai junginiai ar vario oksido špinelio kristalo mikrodalelės [⁸]. Šie priedai kelis kartus padidina žaliavos kainą (PC/ABS polimero su LDS užpildais ir be jų kaina skiriasi 4 kartus) [⁹]. Aukšta polimero medžiagos kaina sustabdo tolesnę technologijos plėtrą į automobilių, apyvokos prekių, bei kitas pramonines šakas. Be to, didelis metalo-

organinių priedų kiekis pablogina liejamos dalies mechanines savybes, taip pat, metalo dalelės ekranuoja elektromagnetinę spinduliuotę, taip ribojant MID plėtrą į aukštu radijo dažniu veikiančių prietaisų sektorių [10].

Todėl viena iš šio tyrimo užduočių buvo surasti technologinį sprendimą, kaip sufabrikuoti laidumo takelius, nenaudojant brangių užpildų polimeruose, taip sumažinant MID gamybos kaštus.

Pirmoje eksperimentinio darbo dalyje buvo iširta nauja sudėtinė medžiaga – polipropilenas (PP) su daugiasienių anglies nanovamzdelių (MWCNT) priedais, taikant LDS metodą selektyviam metalo dengimui. Buvo nuodugnai išanalizuoti proceso parametrai gerai selektyvaus dengimo kokybei gauti. Darbe buvo ne tik testuojama nauja medžiaga, bet taip pat buvo analizuojami fizikiniai-cheminiai procesai, susiję su lazeriu inicijuotu selektyviu metalo nusodinimu.

Antroje darbo dalyje pristatomas naujas lazeriu inicijuotas selektyvaus metalo nusodinimo metodas. Procesas apima polimerinio paviršiaus modifikavimą impulsiniu lazeriu, cheminį modifikuotų vietų aktyvavimą ir lokalų metalo nusodinimą ant aktyvuoto paviršiaus vietų. Naujas metodas buvo sukurtas doktorantūros studijų metu ir buvo vadinamas "Lazeriu inicijuotas selektyvus paviršiaus aktyvavimas" (ang. *Selective Surface Activation Induced by Laser – SSAIL*). Pagrindiniai SSAIL proceso privalumai lyginant su LDS yra tai, kad SSAIL nereikalauja specialių priedų polimerinėse matricose, priešingai nei LDS, nenaudoja jokių metalo organinių priedų [8] ar daugiasienių anglies nanovamzdelių [11].

SSAIL technologija gali smarkiai praplėsti integruotos elektronikos taikymo sritis, kurioms dabartiniai gamybos metodai yra vis dar per brangūs. Eksperimentiniai tyrimai parodė potencialias metodo taikymo galimybes įvairioms polimerinėmis medžiagoms, o taip pat ir stiklui. Be to, SSAIL procesas buvo nuodugnai

analizuojamas, naudojant pažangius tyrimo metodus. Todėl buvo pasiūlytas lazeriu modifikuoto paviršiaus aktyvavimo mechanizmas, nustatyti optimalūs fabrikavimo proceso parametrai įvairiems polimerams bei stiklams.

1.1 Disertacijos tikslas

Disertacijos darbo tikslas buvo ištirti lazeriu inicijuotą selektyvų metalo nusodinimą, naudojant besrovį cheminį metalo dengimą, formuojant elektrinio laidumo takelius ant dielektrikų. Buvo suformuluoti du uždaviniai šiam tikslui pasiekti:

1. Lazerinio tiesioginio struktūravimo metodo tyrimas, panaudojant naujus ekonomiškai perspektyvius užpildus – daugiasienius anglies nanovamzdelius mažomis koncentracijomis.
2. Naujai sukurtos SSAIL technologijos elektrinio laidumo takelių gamybai tyrimas, optimizuojant proceso greitį, kokybę, bei nustatant selektyvaus metalo nusodinimo mechanizmą.

1.2 Darbo naujumas ir praktinė nauda

1.2.1 Darbo naujumas

1. Buvo ištirti naujo tipo priedai polimerams, daugiasieniai anglies nanovamzdeliai, kaip kataliziniai užpildai lazerinio tiesioginio struktūravimo metodu formuojant elektrinio laidumo takelius ir buvo pasiūlytas selektyvaus vario nusodinimo mechanizmas.
2. Sukurtas ir ištirtas metodas - SSAIL (Lazeriu inicijuotas selektyvus paviršiaus aktyvavimas) skirtas elektrinio laidumo takelių gamybai ant dielektrinių paviršių, buvo pasiūlytas selektyvaus metalo nusodinimo mechanizmas.
3. SSAIL technologija buvo pritaikyta plačiam polimerinių medžiagų ratui, bei stiklams.

1.2.2 Praktinė darbo nauda

1. Naujų priedų - daugiasienių anglies nanovamzdelių tyrimo rezultatai gali būti taikomi, gaminant elektrinio laidumo takelius MID prietaisams, panaudojant Lazerinio tiesioginio struktūravimo metodą, taip sumažinant gamybos kaštus panaudojant pigesnius užpildus.
2. Naujas laidumo takelių formavimo būdas ant dielektrikų – SSAIL - gali būti taikomas MID prietaisų, lanksčios elektronikos ir elektronikos ant stiklo gamyboje, kaip pigesnė technologija, lyginant su dabartiniais, pramonėje esančiais gamybos metodais, tokiais kaip LDS.
3. Patobulintas dengimo tirpalas gali būti naudojamas pramonėje, kur reikalingas dielektrikų padengimas metalu.

1.3 Ginamieji teiginiai

1. Vienas su kitu besijungianti ir elektriškai laidi anglies nanovamzdelių struktūra, polimerinėje matricoje, susiformavusi dėl paviršiaus sluoksnio perlydymo lazerio pluoštu, gali veikti kaip katalizatorius besroviam cheminiam metalo nusodinimui ir gali būti taikoma tiesioginiam lazeriniam struktūravimui.
2. Selektyvus metalo nusodinimas ant polimerų ar stiklo gali būti pasiekiamas paviršių modifikuojant pikosekundiniais lazerio impulsais, vėliau paveiktas vietas aktyvuojant sidabro nitrato tirpale ir aktyvuotas vietas padengiant metalu besrovium cheminiu metodu.
3. Lazerinio proceso parametrai gali smarkiai įtakoti nusodintos dangos kokybę ir optimalus lazerinio darbo parametrų derinys gali būti parenkamas, įvertinant padengto paviršiaus laidumą, erdvinį selektyvumą, bei adheziją.

1.4 Aprobacija

Šioje disertacijoje pateikti rezultatai buvo publikuoti 4 recenzuotuose moksliniuose straipsniuose ir kartu su bendraautoriais pristatyti 12 tarptautinių mokslinių konferencijų, bei pateikti 3 patentinėse paraiškose.

1.4.1 Publikacijų sąrašas

1.4.1.1 Publikacijos disertacijos tema žurnaluose, referuojamuose CA WoS duomenų bazėje:

A1. M. Gedvilas, K. Ratautas, E. Kacar, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, N. Li Pira, G. Račiukaitis, ***Evaluation of Quality of Electrolessly Deposited Copper on Polymer after Laser-Induced Selective Activation***, Scientific Reports, **6**, 22963 (2016). DOI: 10.1038/srep22963

A2. K. Ratautas, M. Gedvilas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, N. Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, ***Laser-induced selective metallization of polypropylene doped with multiwall carbon nanotubes***, Appl. Surf. Sci., **412**, 319-326 (2017) DOI: 10.1016/j.apsusc.2017.03.238

A3. M. Gedvilas, K. Ratautas, E. Kacar, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, N. Li Pira, G. Račiukaitis, ***Percolation effect of a Cu layer on a MWCNT/PP nanocomposite substrate after laser direct structuring and autocatalytic plating***, RSC Advances, **8**, 30305 (2018). DOI: 10.1039/c8ra04813d

A4. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, ***Laser-assisted selective copper deposition on commercial PA6 by catalytic electroless plating – process and activation mechanism***, Appl. Surf. Sci., **470**, 405-410, (2019) DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.11.091

1.4.1.2 Kitos publikacijos periodiniuose leidiniuose disertacijos
tema:

A5. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, S. Sinopoli, U. Emanuele, N.L. Pira, ***Laser-induced selective metal plating on PP and PC/ABS polymers surface*** 12th International Congress Molded Interconnect Devices - Scientific Proceedings, MID 2016, art. No. 7738925 (2016).

A6. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, N. L. Pira, S. Sinopoli, U. Emanuele, G. Račiukaitis, ***Laser-induced selective copper plating of polypropylene surface***, Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering 9735, art. No. 973507 (2016).

A7. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, ***Laser assisted fabrication of copper traces on dielectrics by electroless plating***, Procedia CIRP **74**, 367-370 (2018)

A8. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, ***Laser Assisted Selective Metallization of Polymers***, 13th International Congress Molded Interconnect Devices - Scientific Proceedings, MID 2018, pp. 30-32. (2018)

1.4.2 Patentai

1.4.2.1 Tarptautinės patentinės paraiškos

P1. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, **Method for formation of electro-conductive traces on polymeric article surfaces**, EPO application, PTC/IB2017/055362, filing 2017 09 06, priority 2016 09 13.

1.4.2.2 Nacionaliniai patentai

P2. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, **Selective plating method of polymeric article**, LT6517, issued 2018 06 11, Received 2016 09 13, app. no: 2016-513

P3. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Method of conductive trace fabrication on polymeric article, LT6518, issued 2018 06 11, Received 2016 09 13, app. no: 2016-514

1.4.3 Pranešimų konferencijose sąrašas

Pranešimai disertacijos tema mokslinėse konferencijose:

C1. E. Kacar, K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, G. Račiukaitis, Evaluation of the Surface Topographies of Different Polymers Structured by Nd:YVO₄ Laser for Autocatalytic Copper Plating, 15th International Symposium on Laser Precision Microfabrication 2014, Vilnius, 2014 Lithuania June 17-20. (stendinis)

C2. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, N. Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Laser Writing for Selective Copper Plating on Plastics for Electronics Application, 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing 2015 (LAMP 2015), Kitakyushu, Japan, 2015 May 24-29. (žodinis)

C3. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, N. Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Selective Copper Plating on Polymers Induced by Laser Activated Fillers, Lasers in Manufacturing 2015, Munich, Germany, 2015 June 22-25. (žodinis)

C4. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, N. Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Laser-induced selective copper plating of polypropylene surface, SPIE Photonic West, LASE 2016, San Francisco, USA, 2016 February 8-11. (žodinis)

C5. K. Ratautas, M. Gedvilas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, N. Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Laser-induced

selective copper plating on plastics, 12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID 2016), Wuerzburg, Germany, 2016 September 28-30. (žodinis)

C6. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, N, Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Laser writing for selective copper seeding on polymers, International Conference on Laser Ablation 2017 (COLA 2017), Marseille, France, 2017 September 3-8. (stendinis)

C7. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, N, Li Pira, S. Sinopoli, G. Račiukaitis, Laser Assisted Selective Copper Plating on Polymers, 25th International Conference on Advanced Laser Technology (ALT 2017), Busan, South Korea, 2017 September 10-15. (stendinis)

C8. K. Ratautas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Local copper deposition on dielectrics using Selective Surface Activation Induced by Laser (SSAIL), 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication 2018, Edinburgh 2018 June 25 – 28. (žodinis)

C9. K. Ratautas, M. Vyšniauskas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Selective surface activation induced by laser (SSAIL) method for electronic circuit traces formation of 3D moulded interconnect devices (MID), 19th International Symposium on Laser Precision Microfabrication 2018, Edinburgh 2018 June 25 – 28. (stendinis)

C10. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Laser assisted fabrication of copper traces on dielectrics by electroless plating, LANE 2018 - 10th CIRP Conference on

Photonic Technologies, Fuerth, Germany, 2018 September 3-6. (žodinis)

C11. K. Ratautas, A. Jagminienė, I. Stankevičienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, New laser-assisted method for copper circuit fabrication on dielectrics, 11th International Conference on Photo-Excited Processes and Applications – ICPEPA 11, Vilnius, Lithuania, 2018 September 9-12. (stendinis)

C12. K. Ratautas, I. Stankevičienė, A. Jagminienė, E. Norkus, G. Račiukaitis, Laser Assisted Selective Metallization of Polymers and Glass, 13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID 2018), Wuerzburg, Germany, 2018 September 25-26. (žodinis)

1.5 Autoriaus ir bendraautorių indėlis

1.5.1 Autoriaus asmeninis indėlis

Disertacijos autorius atliko pagrindinius teorinius ir eksperimentinius darbus:

- Eksperimentinio stendo ir tyrimo metodo kūrimas;
- Eksperimento dizainas, planavimas ir vadovavimas darbams, susijusiems su tema;
- Tiesioginio lazerinio struktūravimo eksperimentai;
- Dalis cheminių dengimo ir aktyvinimo eksperimentų;
- Bandinių charakterizavimas mikroskopiniais metodais;
- Paviršinės varžos matavimai;
- Drėkinimo dinamikos matavimas ir analizė;
- Ramano spektro matavimai ir analizė;
- Rezultatų analizė, interpretavimas ir vizualizavimas, mokslinių publikacijų rengimas ir rezultatų pristatymas konferencijose.

1.5.2 Bendraautorių indėlis

- Dr. Aldona Jagminienė, dr. Ina Stankevičienė ir profesorius Eugenijus Norkus suteikė idėjas apie cheminio aktyvavimo ir dengimo būdus.
- Cheminių aktyvavimo ir dengimo bandymų dalį atliko dr. Aldona Jagminienė, dr. Ina Stankevičienė.
- Ramano spektro analizę atliko Prof. Gediminas Niaura.
- XPS analizę ir matavimus atliko Mindaugas Andrulevičius Kauno technologijos universitete.
- Sukūrė spalvinių skirtumų matavimo metodą ir pagrindinę dalį darbų atliko dr. Mindaugas Gedvilas.

1.6 Disertacijos sandara

Daktaro disertacija, kurios apimtis 125 puslapiai, 5 lentelės, 68 paveikslai ir 110 literatūros šaltinių, yra parašyta anglų kalba. Disertaciją sudaro 6 skyriai, padėka, sutrumpinimų, išvadų ir literatūros sąrašai. Kiekvieno skyriaus, pradedant nuo ketvirto, pabaigoje pateikti gauti apibendrinti rezultatai. Pagrindinių išvadų sąrašas pateikiamas disertacijos pabaigoje.

2. LITERATŪROS APŽVAGA

Šiame skyriuje, remiantis moksline literatūra, trumpai aprašoma tiriamojo darbo motyvą gaminti elektrinio laidumo takelius į plastiką integruotai elektronikai. Apžvelgiami alternatyvus laidumo takelių gamybos būdai. Trumpai aprašomi lazerio spinduliuotės sąveikos su polimerinėmis medžiagomis apdirbant lazerio pluoštu mechanizmai. Aprašomas besrovio cheminio katalitinio metalo nusodinimo principas.

3. TYRIMO METODAI

Lazerinio tiesioginio struktūravimo (LDS) eksperimentams, kaip substratas buvo naudojamas iš polipropileno (Lyondell Basell Hostacom CR1171G juoda) granulių ir daugiasienių anglies nanovamzdelių (XNRI-7 iš Mitsui ir Co. LTD) mišinio (Polypropylene with multiwall carbon nanotubes) PP-MWCNT išlietos (ipūrškimo liejimo technologija) plastikinės plokštelės. Priedų koncentracija pagal masę buvo 2,5 %, 5 % ir 7,5 %).

Selektyviam lazeriu inicijuoto paviršiaus aktyvavimui (SSAIL) – naujai sukurto elektrinio laidumo takelių formavimo metodo tyrimuose buvo naudojami komerciniai plastikai ir stiklai: polikarbonato ir akrilonitrilbutadienstireno mišinys PC/ABS mišinys LNP™ THERMOCOMP™, NX10302 (Sabic); poliamidas PA6 Ultramid B2S su anglies pigmentiniu priedu (BASF), mm storio; polivinilchloridas PVC užpildytas titano oksido talku, (SKZ institutas); PMMA- 140 HF (Sabic); PET –R120416A1 (IT4IP), 100 μm storio; PEEK 450FE20, (Viktrex); Polifitalamidas PPA HTNF8200 NC010 (Dupont) 3 mm storio; Soda-lime stiklas (Ted Pella Inc.); lydytas kvarcas (Siegert Wafer GmbH).

Polimerinio paviršiaus aktyvumui (modifikavimui) tiek LDS, tiek SSAIL eksperimentuose buvo naudojami du lazeriai: Baltic HP

ir Atlantic 60W iš UAB Ekspla. Nd:YVO₄ pikosekundinis lazerinis Atlantic (Ekspla), kurio impulso trukmė yra 10 ps, impulsų pasikartojimo dažnis 400 kHz - 1 MHz, maksimali vidutinė galia iki 60 W ir Nd: YAG nanosekundinis lazeris Baltic HP (Ekspla) su 10 ns impulso trukme, 100 kHz impulsų pasikartojimo dažniu ir maksimalia 12 W galia buvo naudojami paviršiaus aktyvavimui/modifikavimui. Lazerio pluoštas buvo valdomas galvanometriniu skeneriu iš Scanlab AG ir fokusuojamas F-theta 80 mm telecentrinio lęšiu. Abiejų lazerių darbinis bangos ilgis buvo 1064 nm. Kai kuriuose eksperimentuose bangos ilgis buvo trumpinamas generuojant antrąją (532 nm) ir trečiąją (355 nm) harmonikas.

Besroviam cheminiam dengimui LDS eksperimentuose buvo naudojamas variavimo tirpalas, kurio sudėtis nurodyta lentelėje 1.

Lentelė 1. Variavimo tirpalo sudėtis.

Cheminis junginys	Paskirtis	Formulė	Koncentracija
Kalio natrio tartratas	ligandas	NaKC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	0,35 M
Vario sulfatas	Vario donoras	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,12 M
Natrio hidroksidas	Buferis	NaOH	1,25 M
Natrio karbonatas	Buferis	Na ₂ CO ₃	0,3 M
Formaldehidas	Reduktorius	HCOH	3,41 M

SSAIL metodo tyrimuose lazeriu modifikuotų vietų aktyvavimui buvo naudojamas stipriai praskiestas sidabro nitrato tirpalas (~5×10⁻⁴ M). Po aktyvavimo bandiniai buvo nuplaunami

distiliuotu vandeniu. Besroviam cheminiam dengimui buvo naudojamas tas pats variavimo tirpalas, nurodytas Lentelėje 1, tik buvo sumažinta formaldehido koncentracija (0,3 M).

Padengtų dangų charakterizavimui buvo naudojami optinis mikroskopas (Olympus BX52) ir skenuojantis elektroninis mikroskopas (JEOL JSM-6490LV). Nusodinto vario paviršinė varža buvo matuojama keturių zondų metodu [12]. Lazериu paveikti LDS bandiniai buvo tiriami Ramano spektroskopu inVia (Renishaw, UK). SSAIL metodo analizei buvo pasitelkta Rentgeno foto elektronų (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS) spektroskopija (Thermo Scientific ESCALAB 250Xi). Drėkinimo dinamika buvo analizuojama vandens lašo kontaktinio paviršiaus kampo matuokliu (KRUSS DSA25). Paviršiaus šiurkštumas buvo matuojamas adatiniumi profilometru: Dektak 150.

4. TIESIOGINIO LAZERINIO STRUKTŪRAVIMO EKSPERIMENTAI, PANAUDOJANT POLIPROPILENĄ SU DAUGIASIENIŲ ANGLIES NANOVAMZDELIŲ UŽPILDU

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota straipsniuose [A2], [A5], [A6] patente [P2], bei konferencijų pranešimuose [C1-C7].

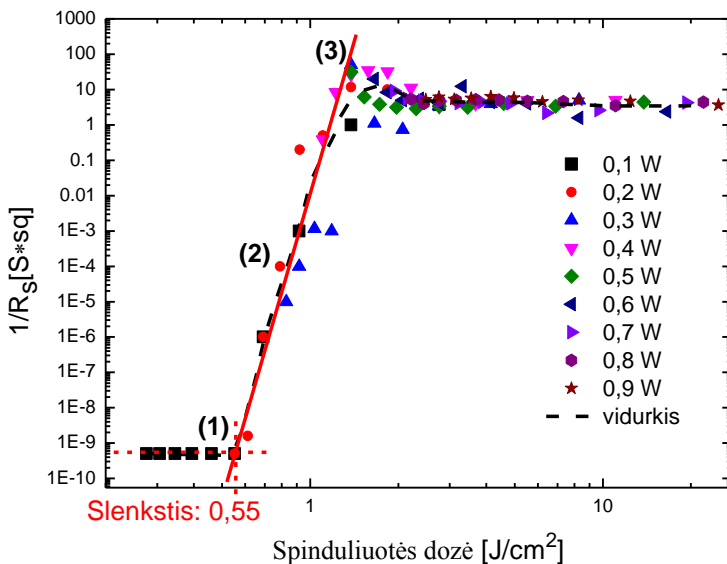
Šiame skyriuje buvo atlikti selektyvaus metalizavimo tyrimai ant polipropileno sodrinto daugiasieniais anglies nanovamzdeliais paviršiaus, naudojant tiesioginio lazerinio struktūravimo metodą (LDS). Idėja naudoti daugiasienius anglies nanovamzdelius kaip katalizinį priedą LDS procesui, buvo įkvėpta pramonės poreikio naujam pigesniai LDS kataliziniui priedui. Darbas buvo pradėtas, bendradarbiaujant su FIAT tyrimų centru (Turinas, Italija). Pikosekundiniai ir nanosekundiniai lazeriai buvo išbandyti PP-MWCNT aktyvavimui. Po aktyvacijos žingsnio buvo atliktas

besrovis vario nusodinimas iš tirpalo. Aktyvavimo lazeriu mechanizmas buvo tiriamas, matuojant lazeriu paveikto ir metalizuoto paviršiaus paviršinę varžą. Ramano spektroskopija buvo taikoma, analizuojant struktūrinius PP-MWCNT pokyčius po lazerinės paviršiaus apšvitos. Buvo pasiūlytas selektyvaus dengimo mechanizmas.

Pirminiai polipropileno su anglies nanovamzdelių užpildu tyrimų rezultatai parodė jog besrovis cheminis metalo nusodinimas vyksta tik ant paviršiaus, paveikto nanosekundinių impulsų 1064 nm ar 532 nm bangos ilgio lazerine spinduliuote. Tačiau metalo nusodinimo nepavyko pasiekti bandinius paveikus pikosekundinės trukmės impulsine spinduliuote. Tolimesni tyrimai vyko, naudojant nanosekundinės trukmės lazerinę spinduliuotę.

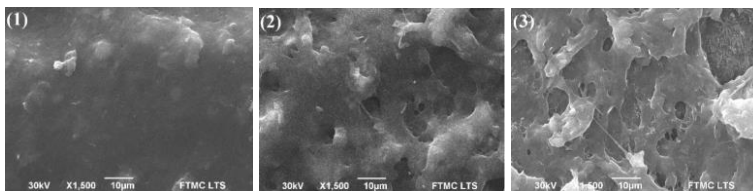
Lazerinio proceso parametrų įtaką paviršiaus aktyvavimui, buvo tyrinėjama matuojant paviršinę varžą, aktyvuoto ir variu padengto paviršiaus.

Skenavimo greičio, vidutinės spinduliuotės galios ir atstumo tarp skenavimo linijų santykis buvo sujungtas į vieną parametą – spinduliuotės apšvitos dozę matuojamą J/cm^2 , kuri nurodo akumuliuojamos spinduliuotės energijos kiekį ploto vienetui. Visi matavimo rezultatai buvo sujungti ir pateikti kaip atvirkštinės paviršinės varžos (laidumo) priklausomybė nuo apšvitos dozės (1 pav.).



1 pav. Atvirkštinės paviršinės varžos priklausomybė nuo apšvitos dozės. Spinduliuotės bangos ilgis 1064 nm.

Rezultatai parodė jog lazerinis polimero aktyvavimas turi apšvitos dozės slenkstį. Staigus laidumo padidėjimas stebimas, dozei pasiekus 0,55 J/cm². Laidumo įsisotinimas stebimas dozei pasiekus 1,4 J/cm². Norint geriau suprasti lazerinio aktyvavimo procesą, buvo padarytos paviršių nuotraukos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM), paviršių paveikus skirtingomis dozių vertėmis slenksčio aplinkoje. Jokių paviršiaus morfologinių pokyčių nebuvo pastebėta dozei neviršijus slenkstinės vertės. Tačiau SEM nuotraukos parodė polimero paviršiaus lydymąsi, kai buvo naudojamos viršslenksstinės dozės vertės. Naudojant apšvitos dozės vertes diapazone nuo slenksčio iki laidumo įsisotinio, buvo pastebimas perlydyto paviršiaus kiekio didėjimas, kaip parodyta 2 Pav.



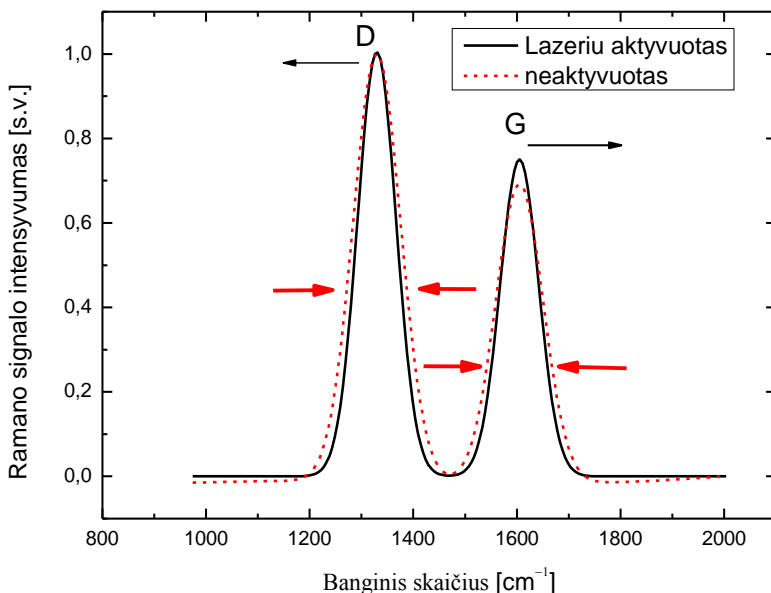
2 pav. Polimero paviršiaus paveikto spinduliuotės dozėmis slenksčio aplinkoje SEM nuotraukos. Numeriai nuo 1 iki 3 SEM nuotraukose, nurodo dozių vertes sunumeruotas Pav. 1 pateiktame grafike.

Buvo matuojama taip pat nepaveikto lazeriu polimerinio bandinio paviršinė varža ir paveikto lazeriu bet nemetalizuoto. Rezultatai parodė jog paveikus polipropileno su daugiasieniais anglies nanovamzdelių užpildu paviršių nanosekundine lazerio spinduliuote (naudojant viršslenkstines dozės vertes), paviršiaus varža sumažėja daugiau nei 130 kartų. Šis rezultatas buvo pastebėtas, analizuojant visus PP bandinius su skirtingomis nanovamzdelių užpildo koncentracijomis (2,5; 5; 7,5 %).

Geresniam selektyvaus metalo nusodinimo mechanizmo supratimui, buvo taikoma Ramano spektroskopija. Buvo analizuojami paveikto lazeriu polimerinio paviršiaus spektriniai pokyčiai, lyginant su nepaveiktu lazeriu paviršiumi.

Rezultatai parodė, kad dėl lazerio spinduliuotės poveikio vyksta polipropileno polimero dekompozicija. Kadangi svarbiausia yra nustatyti pokyčius susijusius su užpildais – daugiasieniais anglies nanovamzdeliais, toliau buvo analizuojamos D ir G Ramano juostos, atspindinčios anglies kristalinę struktūrą. Po lazerinio aktyvavimo buvo pastebėti keli svarbūs pokyčiai D ir G juostose. Pirma, santykinis intensyvumas I_D/I_G padidėjo po lazerinio aktyvavimo, ir, kaip teigia Ferrari ir kt. [13], tai rodo kristalinio klasterio augimą ir netvarkios nanokristalinės struktūros formavimąsi [13]. Antra, buvo

pastebėtas D ir G juostų siaurėjimas. Šis rezultatas susijęs su defektų skaičiaus mažėjimu – padidėjusia struktūrine tvarka. Juostų susiaurėjimas buvo nustatomas, matuojant aproksimuotų Gauso kreivių puspločius (FWHM), kaip parodyta 3 pav. Be to, buvo pastebėtas teigiamas G juostos poslinkis ir neigiamas D juostos poslinkis. Teigiamas G poslinkis taip pat rodo anglies klasterių formavimąsi.



3 Pav. D ir G Ramano juostų Gauso aproksimacija, paveikto lazeriu (juoda spalva) ir nepaveikto (raudona) PP-MWCNT paviršiui. Rodyklės parodo juostų poslinkius po lazerinio poveikio.

Atliekant metalizavimo selektyvumo analizę, buvo tyrinėjamas metalizuoto takelio plotis. Kontroliuojant sufokusuoto lazerio spindulio diametrą buvo suformuotas siauras, 22 μm plotį turintis laidumo takelis.

Atliekant Ramano spektro matavimus buvo parodyta, kad po lazerinio poveikio padidėja kristalinių daugiasienių anglies nanovamzdelių klasterių vidutinis dydis ir formuojasi netvarki anglies nanokristalinė struktūra. Paviršiaus persilydymo būtinumas aktyvavimui buvo patvirtintas SEM nuotraukomis, paviršiaus paveikto viršslenkstinėms spinduliuotės dozėmis. Be to, buvo pademonstruotas paviršiaus laidumo padidėjimas po lazerinio aktyvavimo. Visi šie rezultatai patvirtina, jog anglies nanovamzdeliai persiorientuoja į vienas su kitu besijungiančią, elektriškai laidžią struktūrą lazeriu išlydytame polipropileno kompozito paviršiuje. Paviršiaus elektrinis laidumas, padidėjęs daugiau nei 130 kartų, yra pagrindinis veiksnys lemiantis katalizinę besrovį vario nusodinimą ant lazeriu aktyvuoto paviršiaus, kadangi, įvykus formaldehido redukcijos reakcijai, atsiradęs elektronas gali laisvai judėti paviršiumi ir oksiduoti vario joną.

Rezultatai ir išvados

1. Selektyvus metalo nusodinimas ant polipropileno su daugiasienių anglies nanovamzdelių priedais, buvo pasiektas, aktyvuojant paviršių nanosekundinio lazerio spinduliuote, tačiau jokio metalo nusodinimo nepavyko gauti, paviršių paveikus pikosekundiniais lazerio impulsais.
2. Polimero aktyvavimas nanosekundinio lazerio spinduliuote turi apšvitos dozės slenkstį, kuris susijęs su paviršiaus lydymusi.
3. Atlikus padengto variu paviršiaus varžos matavimus, nebuvo pastebėta jokio skirtumo tarp bandinių turinčių skirtingas anglies nanovamzdelių koncentracijas nuo 2,5 iki 7,5% pagal svorį.
4. Polipropileno su anglies nanovamzdelių užpildu paviršinė varža sumažėja, paveiktus nanosekundinio lazerio spinduliuote.
5. Analizuojant lazerine spinduliuote paveikto ir nepaveikto PP-MWCNT Ramano spektrų skirtumus, buvo nustatytas anglies D ir G juostų siaurėjimas, intensyvumo santykio $I(D)/I(G)$ padidėjimas ir teigiamas G juostos poslinkis. Visi nustatyti pokyčiai parodo netvarkios nanokristalinės struktūros formavimąsi.
6. Atlikti paviršinės varžos matavimai, SEM nuotraukų analizė ir Ramano spektroskopijos tyrimai patvirtino, jog daugiasieniai anglies nanovamzdeliai persiorientuoja į laidžią, vienas su kitu besijungiančią struktūrą lazerio pluoštu išlydytame PP paviršiuje. Padidėjęs paviršiaus elektrinis laidumas leidžia įvykti katalitinei reduktoriaus reakcijai ant nanosekundiniu lazeriu paveikto paviršiaus.

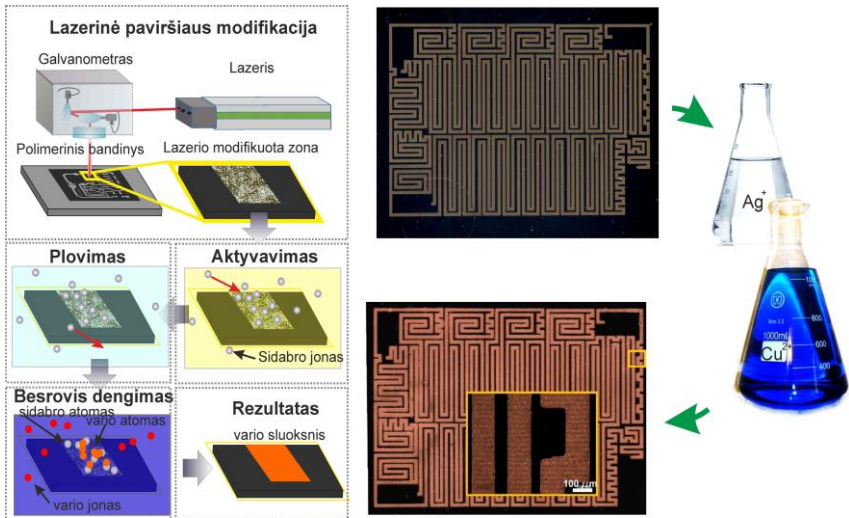
7. Buvo suformuotos siauros 22 μm pločio linijos ant PP-MWCNT paviršiaus. Parodyta, jog polipropilenas su anglies nanovamzdelių užpildu yra tinkamas elektronikos taikymams, tai buvo pademonstruota veikiančiais prototipais.

5. LAZERIU INICIJUOTO SELEKTYVAUS PAVIRŠIAUS AKTYVAVIMO (SSAIL) METODAS, SKIRTAS SELEKTYVIAM POLIMERŲ METALIZAVIMUI

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota straipsnyje [A4], patente [P2], bei konferencijų pranešimuose [C7-C9].

Šio tyrimo idėja buvo surasti elektrinio laidumo takelių ant plastikų gamybos būdą, nenaudojant LDS priedų (paladžio metalo-organinių junginių ar vario oksido špinelio kristalinių dalelių). Todėl 4 skyriuje aprašytos eksperimentinės procedūros buvo išplėstos ir pritaikytos gryniems polimerams (be LDS priedų). Kaip pradinis taškas, buvo pasirinktas selektyvus lazerinis aktyvavimas [7]. Besrovio metalo nusodinimo procedūra reikalauja katalizatoriaus. Kadangi polimero sudėtyje nėra LDS priedų, į procesą reikia įtraukti aktyvavimo katalizatoriumi žingsnį. Selektviojo lazerinio aktyvavimo atveju buvo naudojamas koloidinis aktyvavimas paladžiu [14]. Paladžio dalelės yra labai aktyvios vario nusodinimui. Todėl labai sunku pasiekti aukštą erdvinį metalo nusodinimo selektyvumą. Be to, lazerinis polimero aktyvavimas skystyje yra sudėtingas procesas. Eksperimentų metu buvo rastas kitas katalizuojantis tirpalas, kuris puikiai tinka selektyviam metalizacijos procesui - AgNO_3 . Todėl buvo sukurtas naujas lazeriu inicijuotas selektyvus metalo nusodinimo metodas ir pavadintas SSAIL (ang. Selective Surface Activation Induced by Laser).

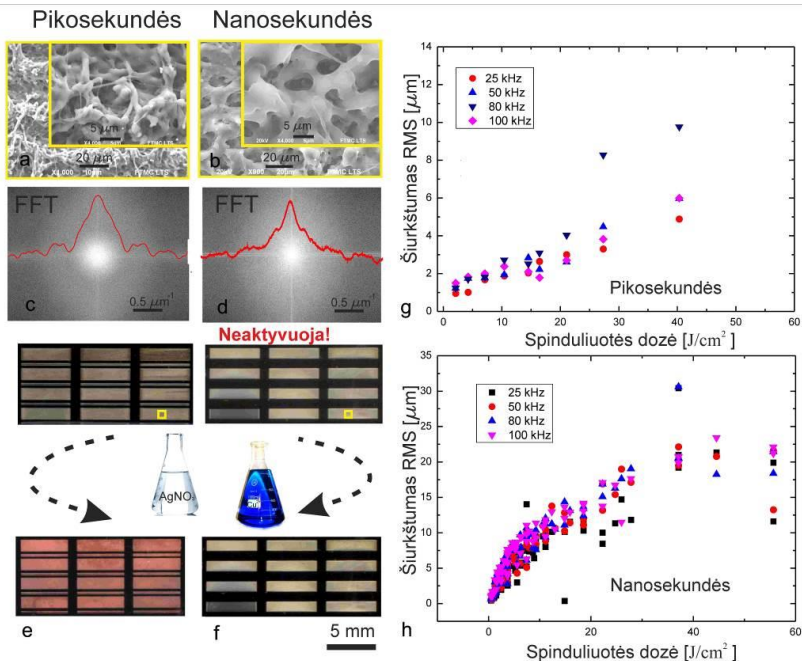
Technologiją sudaro keturi pagrindiniai žingsniai: 1) lazerinis paviršiaus sužadinimas ir modifikavimas; 2) cheminis aktyvavimas AgNO_3 tirpale; 3) plovimas; 4) besrovis autokatalitinis vario nusodinimas (4 pav.).



4 pav. SSAIL proceso schema.

Šiame skyriuje pateikti SSAIL metodo tyrimai, naudojant PA6 polimerą. Buvo nustatytas galimas selektyvaus aktyvavimo mechanizmas.

Pirminiai rezultatai parodė, kad SSAIL metodu metalo nusodinimas nevyksta ant PA6 paviršiaus modifikuoiant jį nanosekundinio lazerio spinduliuote, net taikant platų proceso parametų diapazoną. Tačiau selektyvus metalo nusodinimas buvo pasiektas, paviršių modifikuoiant pikosekundinio lazerio spinduliuote.

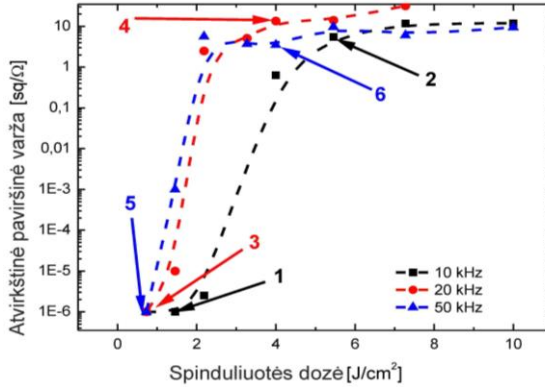


5 pav. PA6 apšvitinto pikosekundine spinduliuote a) ir nanosekundine spinduliuote b) SEM nuotraukos, kai lazerinio apdirbimo parametrai: 10 kHz; 0,6 W ir 0,3 m/s ir 1064 nm bangos ilgis. SEM nuotraukų greitos Furjė transformacijos vaizdai c) ir d), pateikti po SEM nuotraukomis. Dešinėje pateikti grafikai vaizduoja paviršiaus šiurkštumo priklausomybę nuo spinduliuotės dozės po pikosekundinės g) ir nanosekundinės h) apšvitos.

Padarius mikroskopines nanosekundiniais ir pikosekundiniais impulsais paveiktų bandinių nuotraukas (5 pav.), buvo pastebėta porėta ir šiurkšti struktūra tiek viename tiek kitame paviršiuje. Atlikti šiurkštumo matavimo testai parodė netgi didesnę PA6, apšvitinto su nanosekundine lazerine spinduliuote, šiurkštumą (RMS). Taigi, mechaninis paviršiaus šiurkštumas ir porėtumas, gautas lazeriu

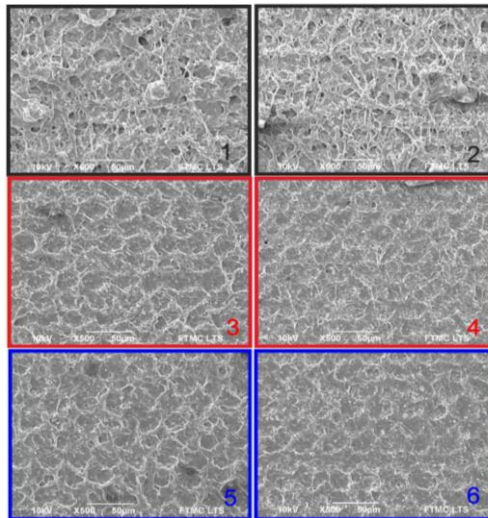
paveikus PA6 negali paaiškinti SSAIL proceso selektyvaus metalo nusodinimo mechanizmo.

Visi kiti tyrimai buvo atlikti, naudojant pikosekundine impulsinę spinduliuotę. Proceso analizei buvo naudojamas galutinai padengtos vario dangos paviršiaus varžos matavimas, naudojant 4 zondų metodą. Tyrimų rezultatai parodė, jog polimero paviršiaus modifikavimas lazerine spinduliuote turi apšvitos dozės slenkstį taip pat ir SSAIL procesui.



Žemiau slenkščio

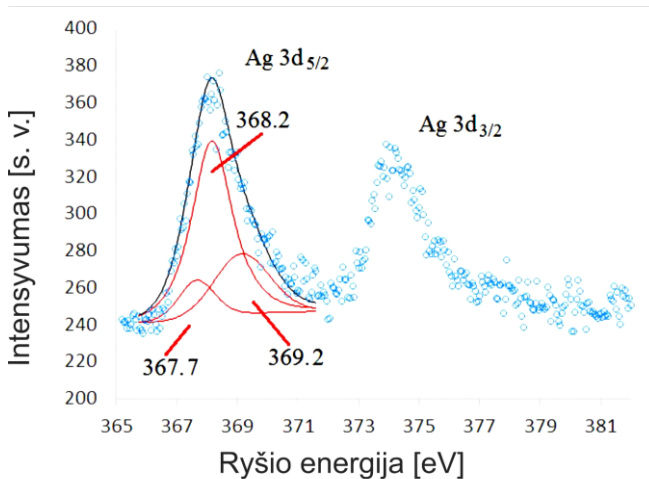
Aukščiau slenkščio



6 pav. Atvirkštinės paviršinės varžos priklausomybė nuo spinduliuotės dozės skirtingiems impulso pasikartojimo dažniams: 10 kHz, 50 kHz, 100 kHz. SEM nuotraukos (žemiau grafiko) vaizduoja PA6 paviršiaus morfologiją po lazerinės apšvitos su ikislenkstine ir viršslenkstine spinduliuotės doze. Buvo naudojama 1064 nm bangos ilgio spinduliuotė.

PA6 polimero paviršiaus morfologija po lazerinio modifikavimo su ikislenkstinės ir viršslenkstinės vertės dozėmis buvo analizuojama skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SEM). 6 pav. pateiktos SEM nuotraukos. Impulso energijos tankio vertės naudotos modifikavimui, pažymėtos skaičiukais atvirkštinės varžos priklausomybės nuo impulso energijos tankio grafike. Paviršiaus morfologija šiek tiek skiriasi, kai dangą yra eksponuota skirtingu impulsų pasikartojimo dažniu. Tačiau jokio struktūrinio (morfologinio) pokyčio nebuvo pastebėta, lyginant paviršius, apšvitintus su ikislenkistine ir viršslenkistine spinduliuotės doze visiems impulso pasikartojimo dažniams. Tai dar kartą patvirtina faktą, jog selektyvus metalo nusodinimo procesas vyksta ne dėl fizinių – struktūrinių pokyčių paviršiaus morfologijoje.

Tam, kad geriau suprasti SSAIL procesus, buvo taikoma Rentgeno fotoelektronų emisijos spektroskopija. Buvo tiriami 3 skirtingi bandiniai: pradinis bandinys, nepaveiktas lazeriu (kaip atskaitos taškas), lazeriu modifikuotas PA6, lazeriu modifikuotas ir aktyvuotas sidabro nitrato tirpale. Po lazerinio poveikio, PA6 bandinyje buvo pastebėti nežymūs atominės koncentracijos pokyčiai - anglies kiekio sumažėjimas nuo 81,45% iki 77,86% (atominės) ir azoto padidėjimas nuo 7,5% iki 10,2%. Lazerių paveiktų ir aktyvuotų paviršiaus vietų analizė turi ypatingos svarbos SSAIL proceso supratimui. Sidabro cheminių ryšių Rentgeno fotoelektronų emisijos spektras yra pateiktas 7 pav.



7 pav. PA6 modifikuoto lazeriu ir aktyvuoto sidabro nitrato tirpale paviršiaus Rengeno fotoelektronų emisijos spektrai: apskritimai – eksperimentiniai duomenys; raudonos linijos – aproksimuotos kreivės. 367.7 intensyvumo smailė – sidabro ryšio su deguonimi (Ag_2O), 368.2 eV – metalinio sidabro ryšys, 369.2 eV – kiti nenustatyti sidabro junginių ryšiai (AgNO_3 ?) ar Ag ryšiai su polimeru.

Iš 7 pav. matyti, kad metalinio sidabro $3d_{5/2}$ smailė (368.2 eV) [15, 16] yra dominuojanti. Todėl galima laikyti, kad didžioji sidabro jonų dalis aktyvavimo proceso metu yra redukuojama iki metalinio sidabro. Sidabro nitrato tirpale nėra jokios redukuojančios medžiagos. Todėl galima tvirtinti, jog sidabro jonai buvo redukuoti cheminiu produktu, kurie atsirado po PA6 lazerinio modifikavimo; pvz. lazerinis procesas gali inicijuoti anglies oksidų, vandenilio turinčių funkcinių grupių susidarymą, kurios gali padidinti Ag (I) jonų absorbciją, bei veikti kaip redukuojanti grupė, redukuojant Ag (I) absorbuotą joną iki neutralaus atomo.

Paviršiaus sąveika su joniniu tirpalu stipriai priklauso nuo paviršiaus energijos [17]. PA6 paviršiaus drėkinimo savybės buvo iširtos prieš ir po lazerio modifikavimo, tiriant vandens lašelių dinamiką. Tyrimas atliktas su lazeriu nepaveiktu ir nuplautu etanolyje ir vandenyje paviršiumi; lazeriu paveiktu ir nuplautu tik vandeniu, ir lazeriu paveiktu ir nuplautu etanolyje ir vandenyje paviršiumi. Skaitmenine video kamera buvo fiksuojamas vandens lašelio tūrio kitimas laike.

Beveik jokių vilgumo savybių nebuvo stebėta ant lazeriu nepaveikto paviršiaus. Lašo tūris, kaip ir kontaktinis kampas kito labai nežymiai. Visai kitoks procesas buvo stebėtas ant pikosekundiniu lazeriu modifikuoto PA6 paviršiaus. Buvo matomas ryškus kontaktinio kampo didėjimas ir greitas lašelio tūrio mažėjimas laike. Lašelio tūrio mažėjimas gali atsirasti dėl vandens absorbcijos struktūruotame paviršiuje.

Kadangi pikosekundiniu lazeriu modifikuotas PA6 paviršius yra šiurkštus ir porėtas, skystis gali difunduoti į ertmes ir paskirstyti dideliame plote (tūryje). Modifikuotas lazeriu ir nuplautas etanolis ir vandeniu paviršius, parodė visiškai skirtingą drėkinimo dinamiką. Paviršius buvo superhidrofilinis, o vandens lašelis išnyko po kelių sekundžių. Plastikinio bandinio plovimas etanolyje (kuris prieš tai modifikuotas pikosekundiniu lazeriu) ir po to vandenyje atlieka svarbų vaidmenį selektyvaus metalo nusodinimo procese:

- 1) Plovimas etanolyje smarkiai pagerina vilgumo savybes;
- 2) Vėlesnis plovimas vandeniu pašalina etanolį nuo lazerio nepaveiktų vietų (kurių vilgumas krinta), tačiau dalis etanolio ir vandens mišinio lieka lazeriu apdirbtame porėtame ir šiurkščiame paviršiuje ir išsaugo puikias modifikuotų zonų drėkinamąsias savybes, kurios dėl to yra selektyviai aktyvuojamos sidabro nitrato tirpalu, o vėliau padengiamos variu.

Rezultatai ir išvados

1. Buvo sukurtas naujas lazeriu inicijuotas selektyvus vario nusodinimo ant nelegiruotų polimerų metodas, panaudojant cheminį aktyvavimo žingsnį.
2. Technologija veikia PA6 polimero paviršių paveikus pikosekundinio lazerio spinduliuote, tačiau neveikia modifikuojant su nanosekundiniu lazeriu.
3. Tyrimais nenustatyta koreliacijų tarp selektyvaus metalo nusodinimo ir lazeriu paveikto paviršiaus šiurkštumo ir morfologijos.
4. Rentgeno fotoelektronų spektroskopijos tyrimai parodė, jog sidabro jonai gali būti redukuojami ant lazeriu modifikuoto PA6 paviršiaus, kai eksponuojamos pikosekundinės spinduliuotės dozė viršija paviršiaus modifikavimo slenkstį.
5. Drėkinimo dinamikos testai atskleidė plovimo etanolyje svarbą, po kurio smarkiai pagerėja lazeriu apšvitinto paviršiaus vilgumas.
6. Selektivaus metalo nusodinimo mechanizmas gali būti paaiškintas kombinuotu sidabro jonų absorbcijos dėl padidėjusio lazeriu modifikuotų zonų vilgumo ir modifikuoto paviršiaus galimybės redukuoti sidabro joną procesu.

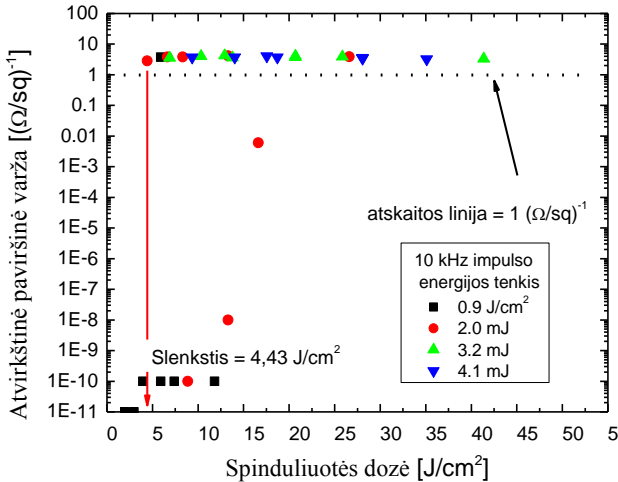
6. SSAIL METODU SELEKTYVIAI NUSODINTOS DANGOS KOKYBĖS BEI DENGIMO PATIKIMUMO ĮVERTINIMAS IR PROCESO OPTIMIZAVIMAS

Šiame skyriuje pateikta medžiaga buvo publikuota moksliniuose straipsniuose [A1; A3] ir konferencijų pranešimuose [C10, C11, ir C12].

Praktinis SSAIL technologijos diegimas į pramonę reikalauja specialiai įvertinti technologijos kokybę ir patikimumą, išbandant įvairias medžiagas ir optimizuojant procesą.

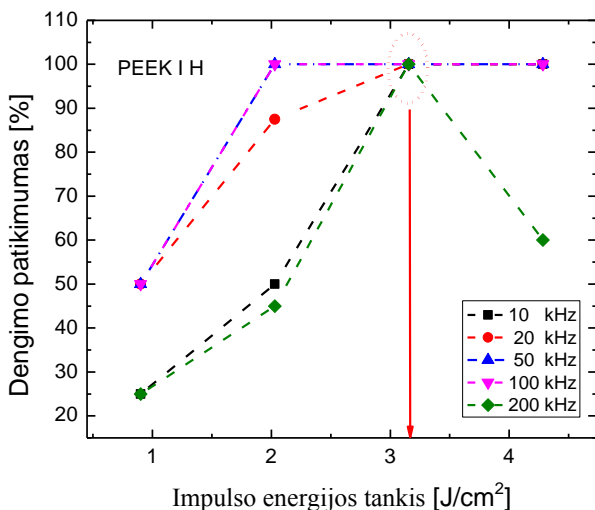
Nėra lengva įvertinti selektyvaus metalo dengimo kokybę. Pirma, reikia apibrėžti svarbiausias savybes, pagal kurias viskas bus įvertinta. Kadangi selektyvi dengimo technologija, skirta elektrinio laidumo takelių formavimui, svarbiausios savybės yra geras elektrinis laidumas, erdvinis dengimo selektyvumas, padengto metalo sluoksnio sukibimo su polimero paviršiumi jėga. Visos šios savybės gali būti įtakotos daugelio skirtingų veiksnių. Pavyzdžiui, dengto paviršiaus laidumas priklauso nuo metalo storio, linijos pločio, sluoksnio morfologijos ir pan. Šiame skyriuje yra aprašomas kokybės vertinimas, matuojant paviršiaus elektrinį laidumą, dengimo selektyvumą, sukibimo su paviršiumi jėgą, bei dengimo patikimumą ir pagal rezultatus yra parenkami optimalūs proceso parametrai geriausioms išvardintoms takelio savybėms gauti.

Tolesnis spinduliuotės dozės slenksčio SSAIL procesui tyrimas parodė, kad ne visos apšvitos dozės vertės, viršijančios slenkstį, sukėlė tinkamą paviršiaus padengimą variu. Paviršinis laidumas išliko labai mažas net ir tada, kai buvo taikoma švitinimo dozė, viršijanti slenkstį.



8 pav. Atvirkštinės paviršinės varžos priklausomybė nuo spinduliuotės dozės, Punktyrinė linija rodo atskaitos ribą kokybiškai dangai.

Tai galima pamatyti 8 paveiksle, kur variu dengtų bandinių (naudojant SSAIL procesą) laidumo vertės yra labai mažos, nors paviršiaus modifikacijai buvo naudojama viršslenkstinė dozės vertė. Tokiu atveju dengimas neprasideda, net jei švitinimo dozė yra pakankamai didelė. Dėl šios priežasties buvo įvertinta dengimo patikimumo priklausomybė nuo lazerinių parametrų. 140 skirtingų bandinių, apdorotų įvairiomis lazerio apšvitos dozėmis, viršijančiomis modifikavimo (metalo nusodinimui) slenkstį, buvo aktyvuoti ir dengti vienodomis sąlygomis. Impulsų pasikartojimo dažnis buvo 10, 20, 50 100, 200 arba 400 kHz. Skenavimo greitis buvo keičiamas 0,1 – 4 m/s ribose. Impulsų energija buvo laikoma 8-110μJ intervale. Impulsų tankis (impulsų skaičius į ploto vienetą) buvo išlaikytas pastovus, keičiant impulsų pasikartojimo dažnį, analogiškai priderinant skenavimo greitį.



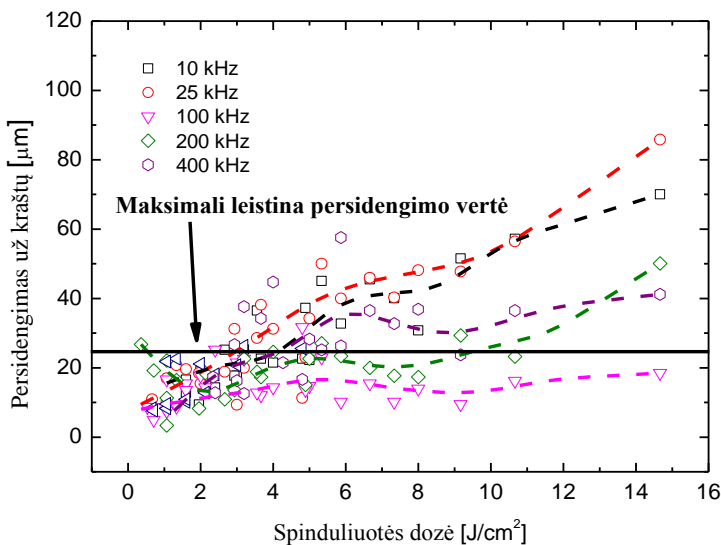
9 pav. Dengimo patikimumo priklausomybė nuo impulso energijos tankio. Punktyru apibrėžta optimali impulso energijos tankio maksimaliam dengimo patikimumui vertė. PEEK polimeras, Lazerio bangos ilgis – 1064 nm.

Dengimo patikimumo rodiklis procentais buvo įvertintas kaip pakankamai gerai padengtų bandinių dalis po SSAIL procedūros, kai taikoma viršslenkstinė spinduliuotės dozė. Pakankamai gerai padengtas paviršius buvo laikomas toks paviršius, kuris turi pakankamai žemą paviršinę varžą. Pakankamai žema paviršinė varža buvo laikoma visiškai padengto paviršiaus varža, kuris neturi neuždengtų metalu vietų (lazeriu paveiktoje srityje). Ši vertė gali būti nustatyta pagal atvirkštinės paviršinės varžos priklausomybės nuo spinduliuotės dozės grafiką, kuri yra lygi kreivės įsisotinimo pradžios taškui. Pakankamu laidumu (atvirkštinė paviršinė varža), buvo laikyta vidutinė sotes taško vertė, kuri buvo $\sim 1 \text{ sq}/\Omega$.

Dengimo patikimumas buvo analizuojamas siekiant nustatyti impulsų pasikartojimo dažnio įtaką, kai impulso energijos tankis

nebuvo pastovus, ir impulso energijos tankio įtaką, kai skenavimo greitis nebuvo pastovūs skirtingiems impulsų pasikartojimo dažniams eksponuojant įvairiomis viršslenkstinėmis apšvitos dozės vertėmis. Tyrimas parodė jog dengimo patikimumas priklauso nuo impulsų pasikartojimo dažnio. Beveik visoms tirtoms medžiagoms (išskyrus PEEK) dengimo patikimumas mažėja, augant impulso pasikartojimo dažniui, tačiau maksimalaus patikimumo, konkrečiam pasikartojimo dažniau, pastebėta nebuvo. Atliekant impulso energijos tankio įtakos tyrimą dangos nusodinimo patikimumui, buvo pastebėta, jog egzistuoja optimali impulso energijos tankio vertė, kuriai esant patikimumas yra 100 %. Ši vertė maksimaliam patikimumui išlieka netgi kintant impulso pasikartojimo dažniui, kaip parodyta 9 pav.

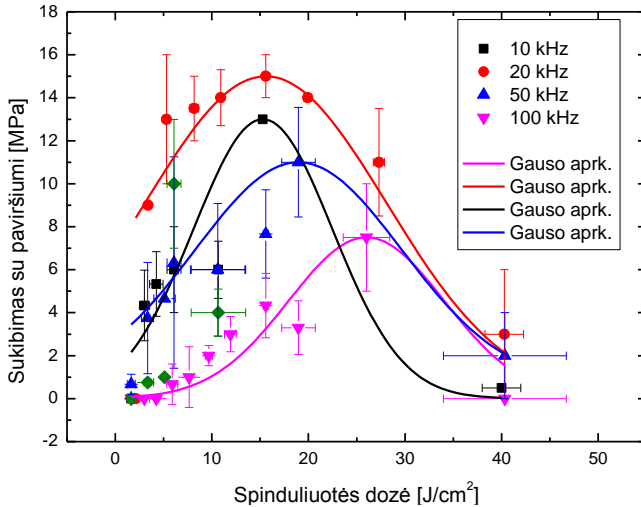
Kitas svarbus parametras vertinant kokybę ir parenkant optimalius darbo lazeriu parametrus yra erdvinis dengimo selektyvumas. Kadangi nepakankamas paviršiaus uždengimas gali būti identifikuojamas paviršinės varžos matavimu, šiame selektyvumo teste buvo vertinamas tik vario dangos persidengimas už lazeriu modifikuotos zonos ribų, kuris buvo matuojamas optiniu mikroskopu. Buvo pastebėta, jog persidengimas už kraštų priklauso nuo lazerinio proceso parametrų ir gali būti minimizuotas, koreguojant darbo režimą. Tyrimai parodė, jog persidengimo už kraštų plotis didėja, didėjant spinduliuotės dozei, kaip parodyta 10 pav.



10 pav. Persidengimo už modifikuotos zonos kraštų pločio priklausomybė nuo spinduliuotės dozės. Juoda linija žymi selektyvumo ribą – maksimalią leistiną persidengimo vertę. Lazerio bangos ilgis – 1064 nm.

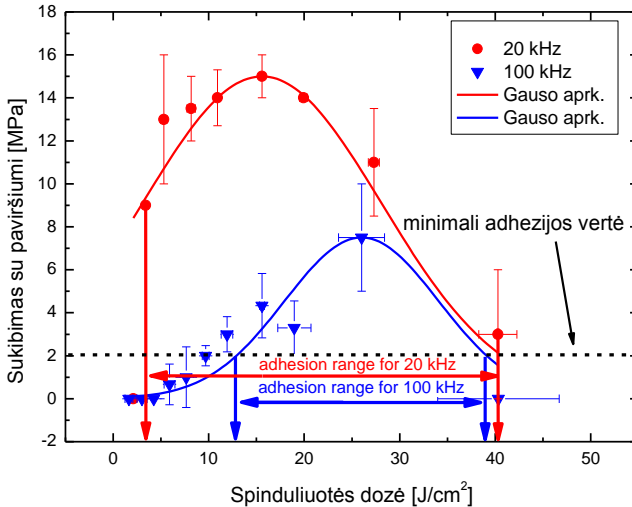
Įvertinant lazerinio proceso parametrus tinkamam dengimo selektyvumui gauti, buvo nustatyta selektyvumo riba – maksimali leistina persidengimo vertė. Ši riba pavaizduota 10 pav. juoda linija. Eksperimentinių taškų, kurie yra žemiau šios ribos, lazerinės apšvitos parametrai yra laikomi tinkamais gauti pakankamą dengimo selektyvumą.

Paskutinis, bet ne mažiau svarbus padengto laidumo takelio vertinimo kriterijus yra metalo dangos sukibimas su polimero paviršiumi. Buvo suformuoti 2 mm² ploto apskritimo formos vario ploteliai ant bandinio paviršiaus. Prie jų buvo prilituota speciali viela, sujungta su dinamometru. Iš lėto tempiant dinamometrą statmenai bandinio paviršiui, buvo matuojama sukibimo su paviršiumi jėga.



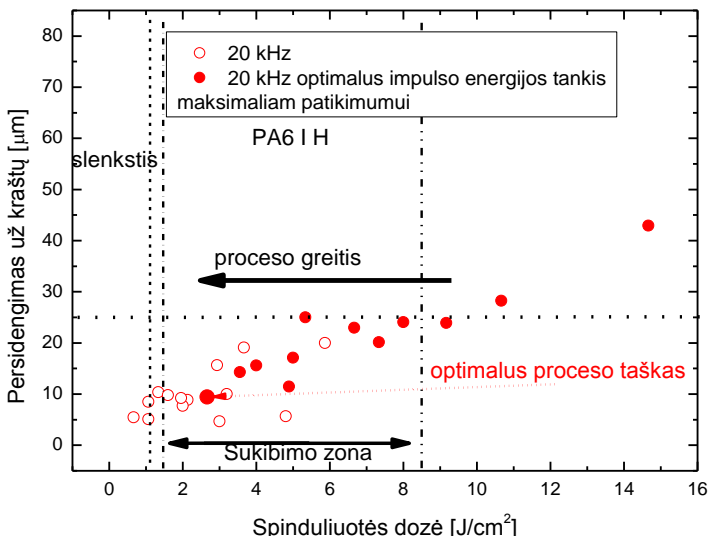
11 pav. Lazerinio proceso parametrinio lango tinkamam paviršiaus sukibimui įvertinimas. Lazerio bangos ilgis – 1064 nm.

Gauti rezultatai parodė jog adhezijos jėga priklauso nuo spinduliuotės dozės, kaip Gauso amplitudinė funkcija, kaip parodyta 11 pav. Įvertinant lazerinės modifikacijos parametrinį langą, tinkamam vario dangos sukibimui pasiekti buvo parinkta minimali sukibimo jėgos tankio vertė 2 MPa, kaip tinkama elektrinio laidumo takelių gamybai. Kadangi adhezijos jėga priklauso nuo spinduliuotės dozės, tinkamos spinduliuotės dozės vertės buvo apibrėžtos dvejomis ribomis, ties taškais kur kertasi aproksimuota Gauso kreivė su minimalios sukibimo jėgos tankio punktyrine linija, kaip parodyta 12 pav.



12 pav. Vario dangos sukibimo jėgos tankio su PA6 paviršiumi priklausomybė nuo lazerio spinduliuotės dozės įvairiems impulso pasikartojimo dažniams.

Vertinant optimalų lazerinio proceso režimą, atsižvelgiant į nusodintos dangos laidumą, dengimo selektyvumą, sukibimo su paviršiumi jėgą, bei dengimo patikimumą, buvo nustatytos keturios ribos, kaip parodyta 13 pav. (juodos punktyrinės linijos): apšvitos dozės slenkstis, dvi sukibimo su paviršiumi jėgos ribos (riboja minimalią ir maksimalią spinduliuotės dozės vertę) ir selektyvumo riba. Toliau buvo vertinami tik tie proceso parametrai, kurių taškai patenka į šių ribų apribotą langą, kaip parodyta 13 pav. Toliau buvo atmetami visi eksperimentiniai taškai šiame grafike, kurie neturi optimalios impulso energijos tankio vertės maksimaliam dengimo patikimumui. Optimalus taškas pasirenkamas pats kairiausias taškas apribotame lange, kuris turi maksimalų lazerio pluošto skenavimo greitį.



13 pav. Optimalių lazerinio proceso parametrų parinkimas.

Šiuo metodu buvo įvertinti optimalūs lazerinio proceso parametrai įvairioms polimerinėms medžiagoms, bei stiklams (pateikta lentelėje 2).

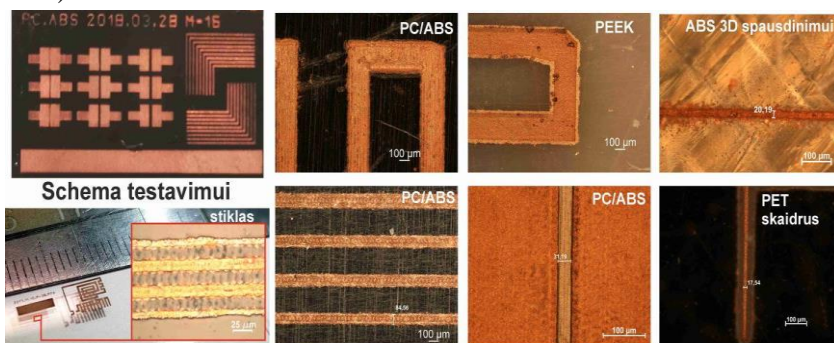
Lentelė 2. Padengtos dangos ir lazerinio proceso parametrai, naudojant optimalų darbo režimą

Medžiaga	Lazerio bangos ilgis [nm]	Impulsų pasikartojimo dažnis [kHz]	Apšvitos dozė [J/cm ²]	Impulso energijos tankis [μJ/cm ²]	Sukibimo su paviršiumi jėgos tankis [MPa]	Patikimumas [%]	Persidengimas už kraštų [μm]	Skenavimo greitis [m/s]	Paviršiaus šiurkštumas RMS [μm]
PA6	1064	50	8.4	7.8	7.2	100	16	1.5	2.1
PPA	1064	50	8,49	8,16	8	100	12	1.5	2.3
PC/ABS	1064	100	1,63	1,13	8.3	100	11	2	1
PMMA	532	50	5.23	2.3	3.8	100	8	1.0	1.0
PEEK	1064	50	10.3	4.7	3.3	100	16	1	1.2
PET	532	400	11.8	1.37	1.2	100	10	1.6	1.1
PVC	532	100	6.82	2.86	2	100	38	3	2.4
ABS 3D spausd.	1064	100	11.8	4.7	3.4	100	39	3	5.3
“Soda lime” stiklas	355	400	35.4	4.7	18	100	5	1.6	0.97

Šiame skyriuje taip pat buvo pademonstruota alternatyvi padengtos dangos kokybės įvertinimo metodika: spalvų skirtumo matavimas [18]. Ši technika padeda įvertinti paviršiaus nepakankamą uždengtumą iš bandinių mikroskopinių paviršiaus po lazerinio proceso ir po vario nusodinimo nuotraukų.

Matuojant nusodinto vario sluoksnio varžą ir dengimo selektyvumą taip pat buvo įvertinta ir cheminių procesų įtaka. Nustatyta optimali sidabro nitrato koncentracija 5×10^{-4} M aktyvavimo etapui ir tinkamas plovimo laikas po aktyvavimo nuo 5 iki 10 s. Taip pat įvertinta minimali vario sulfato 0,08 M ir minimali formaldehido 0,25 M koncentracija variavimo tirpale.

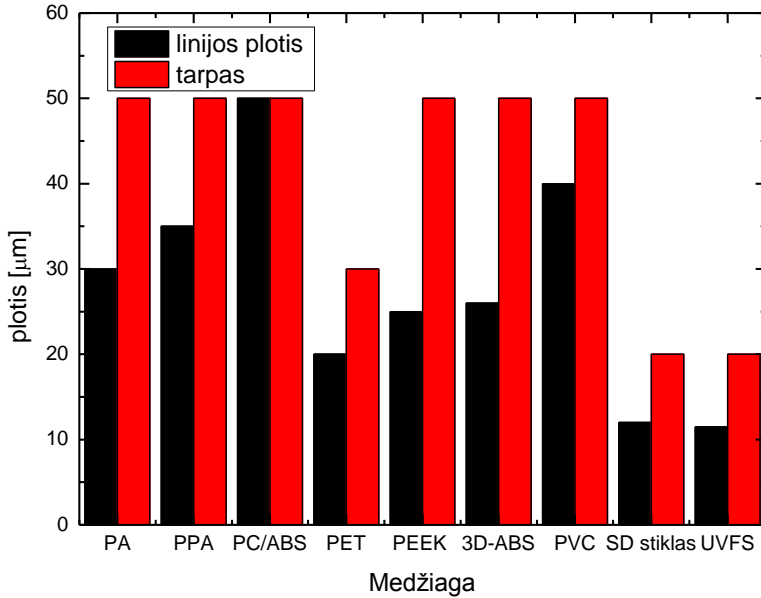
Svarbi šios technologijos dalis yra erdvinis selektyvumas arba metalo padengimo skiriamoji geba. Buvo siekiama nustatyti galimos metalizuoti siauriausios linijos ir siauriausio tarpo tarp padengtų linijų ribas (kaip parodyta 14 pav.), testuojant: PA, PPA, PC / ABS, PVC, ABS skirtas 3D spausdinimui, PET, PEEK ir stiklas (soda lime).



14 pav. Erdvinio padengimo selektyvumo testo schema ir įvairių medžiagų padengtų variu mikroskopinės nuotraukos, vaizduojančios proceso galimybes.

Tarpas tarp padengtų kontaktų svyravo nuo 20 iki 200 μm, o linijos plotis buvo keičiamas perdengiant skenuojamas linijas, pradedant nuo vieno skenavimo židinio taške.

Tyrimo rezultatai, nurodantys konkrečios medžiagos siauriausią linijos plotį, bei siauriausią tarpą tarp dviejų kontaktų, pateikti 15 pav.



15 pav. Nusodinto vario erdvinis selektyvumas: siauriausias takelio plotis, bei siauriausias tarpas tarp dviejų kontaktų įvairioms medžiagoms.

Kadangi lazeriu inicijuoto selektyvaus besrovio metalo nusodinimo technologija skirta pramoniniam taikymui, buvo pagaminti MID prietaisų demonstratoriai, naudojant disertacijos darbe tyrinėtus metodus. Nauja PP-MWCNT medžiaga, lazeriniam tiesioginiam struktūravimui, buvo pritaikyta elektrinio laidumo grandinių formavimui, pagaminant prototipus automobiliams. Kaip MID demonstratorius buvo sufabrikuotas „FIAT 500“ pirštinių dėtuovės dangtis. Dangtelio atidarymo mechanizmo jutiklinio mygtuko elektroninė schema buvo pagaminta, naudojant PP-MWCNT medžiagą ir lazerinio tiesioginio struktūravimo procesą. Suformuotos grandinės schemas ant polimerinio dangčio pateiktos 16 pav.

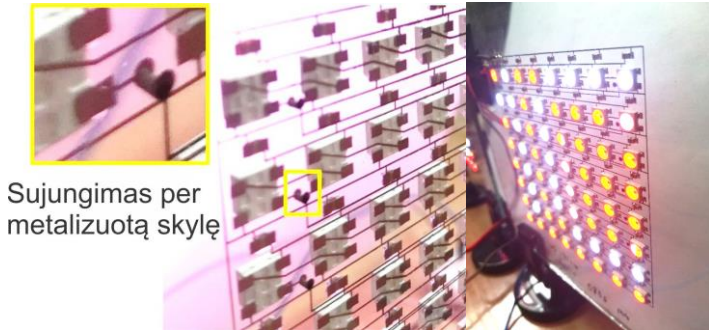


16 pav. Elektrinio laidumo takeliai FIAT 500 pirštinių dėtuovės dangtelio elektroniniam atidarymo mechanizmui [11].



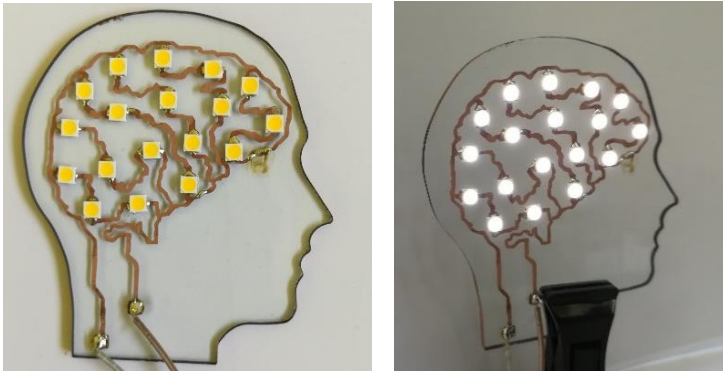
17 pav. Demonstratorius pagamintas, naudojant SSAIL technologiją – LED prožektorius su laidumo takeliais ant 3D PA6 paviršiaus.

Kitas demonstratorius buvo pagamintas, naudojant SSAIL technologiją ant sudėtingos trimatės detalės iš PA6. Šviesos diodų prožektorius pradeda šviesti, kai žnyplės yra atidarytos, kaip parodyta 17 pav.



Sujungimas per metalizuotą skylę

a)



b)

18 pav. Demonstratoriai ant stiklo pagrindo. a) LED ekrano matrica 8x8 su elektrine schema iš abiejų stiklo pusių, laidumo takeliai sujungti per metalizuotas skylės; b) LED demonstratorius – žmogaus smegenys.

3D lazerinis modifikavimas buvo atliktas, naudojant „Intelliscan“ skenerį iš Scanlab, sumontuotą ant Yaskawa Motoman MH5S roboto rankos. LED litavimo procedūra buvo atlikta pramoninėje SMD reflektorinėje krosnyje, esant 160 °C temperatūrai.

Elektronikos ant stiklo demonstratorius – programuojamas LED 8x8 matricos ekranas. Grandinės konstrukcijoje yra du laidumo takelių sluoksniai skirtingose stiklo pagrindo pusėse, su sujungimu per skylės, kaip parodyta 18a pav. 18b paveiksle parodyta šviesos diodų ant stiklo demonstracija su kontaktais, atspindinčiais žmogaus smegenų formą.

Rezultatai ir išvados:

1. Lazerinio proceso parametrai turi svarbią įtaką galutinai padengto metalo sluoksnio kokybei. Elektrinis laidumas, dengimo selektyvumas ir dangos sukibimas gali būti kontroliuojamas lazerinio proceso parametrais.
2. Impulso energijos tankis yra labai svarbus padengtos dangos kokybei ir egzistuoja optimali vertė maksimaliam dengimo patikimumui.
3. Dengimo selektyvumas priklauso nuo lazerio spinduliuotės dozės ir didėja, didėjant dozei.
4. Egzistuoja optimali spinduliuotės apšvitos dozė maksimaliai dangos sukibimo su paviršiumi įėjai.
5. Paviršiaus kokybė gali būti įvertinta, panaudojant spalvinių skirtumų metodą.
6. Papildomos procedūros tokios, kaip dvigubas cheminis aktyvavimas ar daugkartinis skenavimas lazerio pluoštu gali pagerinti dengimo kokybę, padidinant edrvinio selektyvumo skyrą ir praplečiant lazerinio proceso parametų langą.
7. SSAIL metodo funkcionalumas buvo parodytas, pagaminant realius demonstratorius.

PAGRINDINIŲ IŠVADŲ SĄRAŠAS

1. Atlikti paviršinės varžos matavimai, SEM nuotraukų analizė ir Ramano spektroskopijos tyrimai patvirtino, jog lazerio pluoštu išlydytame PP paviršiuje daugiasieniai anglies nanovamzdeliai persiorientuoja į laidžią, vienas su kitu besijungiančią struktūrą. Padidėjęs paviršiaus elektrinis laidumas leidžia įvykti katalitinei reduktoriaus reakcijai ant lazeriu paveikto paviršiaus, tokiu būdu suteikia galimybę selektyviai nusodinti varį tik ant lazeriu paveiktų plotų.
2. Selektyvus metalo nusodinimas, panaudojant SSAIL metodiką, gali būti paašškintas kombinuotu sidabro jonų absorbcijos dėl padidėjusio lazeriu modifikuotų zonų vilgumo ir lazeriu modifikuoto paviršiaus galimybės redukuoti sidabro jonus procesu.
3. Lazerinio proceso parametrai turi svarbią įtaką galutinai padengto metalo sluoksnio kokybei. Egzistuoja optimalus impulso energijos tankis, kuriam esant gaunamas aukštas dengimo patikimumas, o padengto vario sluoksnio adhezija ir erdvinis dengimo selektyvumas priklauso nuo lazerio spinduliuotės dozės. Buvo pasiūlytas metodas, leidžiantis nustatyti optimalius lazerinio proceso parametrus.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- (1) Franke, J.; Goth, C.; Kuhn, T. MID Technology and Mechatronic Integration Potential. In *Three-Dimensional Molded Interconnect Devices (3D-MID)*; Franke, J., Ed.; Munich, 2014; pp 1–21.
- (2) Amend, P.; Pscherer, C.; Rechtenwald, T.; Frick, T.; Schmidt, M. A Fast and Flexible Method for Manufacturing 3D Molded Interconnect Devices by the Use of a Rapid Prototyping Technology. In *Physics Procedia*; 2010; Vol. 5, pp 561–572.
- (3) Biver, E.; Rapp, L.; Alloncle, A.-P.; Serra, P.; Delaporte, P. High-Speed Multi-Jets Printing Using Laser Forward Transfer: Time-Resolved Study of the Ejection Dynamics. *Opt. Express* **2014**, *22* (14), 17122.
- (4) Rapp, L.; Ailuno, J.; Alloncle, A. P.; Delaporte, P. Pulsed-Laser Printing of Silver Nanoparticles Ink: Control of Morphological Properties. *Opt. Express* **2011**, *19* (22), 21563.
- (5) Kang, B.; Han, S.; Kim, J.; Ko, S.; Yang, M. One-Step Fabrication of Copper Electrode by Laser-Induced Direct Local Reduction and Agglomeration of Copper Oxide Nanoparticle. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (48), 23664–23670.
- (6) Chen, D.; Lu, Q.; Zhao, Y. Laser-Induced Site-Selective Silver Seeding on Polyimide for Electroless Copper Plating. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, *253* (3), 1573–1580.
- (7) Zhang, Y.; Hansen, H. N.; De Grave, A.; Tang, P. T.; Nielsen, J. S. Selective Metallization of Polymers Using Laser Induced Surface Activation (LISA)—characterization and Optimization of Porous Surface Topography. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* **2010**, *55* (5–8), 573–580.
- (8) Huske, M.; Kickelhain, J.; Muller, J.; Eber, G. Laser

- Supported Activation and Additive Metallization of Thermoplastics for 3D-MIDs. *Proc. 3rd LANE* **2001**.
- (9) Račiukaitis, G. *Appolo, 7 Framework Project Public Report*, Y3; Vilnius, 2016.
 - (10) Fischer, A. J.; Meister, S.; Drummer, D. Effect of Fillers on the Metallization of Laser-Structured Polymer Parts. *J. Polym. Eng.* **2017**, *37* (2), 151–161.
 - (11) Ratautas, K.; Gedvilas, M.; Stankevičiene, I.; Jagminienė, A.; Norkus, E.; Pira, N. L.; Sinopoli, S.; Račiukaitis, G. Laser-Induced Selective Metallization of Polypropylene Doped with Multiwall Carbon Nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *412*, 319–326.
 - (12) Smits, F. M. Measurement of Sheet Resistivities with the Four- Point Probe. *Bell Syst. Tech. J.* **1958**, *37* (3), 711–718.
 - (13) Ferrari, A.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 14095–14107.
 - (14) Zhang, Y.; Hansen, H. N.; Tang, P. T.; De Grave, A. Laser Induced Selective Activation For Subsequent Autocatalytic Electroless Plating, Technical University of Denmark, Department of mechanical engineering, 2010.
 - (15) Moulder, J. F. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; Chastain, J., Ed.; Perkin Elmer corporation, 1992.
 - (16) Evans, S. Energy Calibration Secondary Standards for X- ray Photoelectron Spectrometers. *Surf. Interface Anal.* **1985**, *7* (6), 299–302.
 - (17) Shafrin, E. G.; Zisman, W. A. Constitutive Relations in the Wetting of Low Energy Surfaces and Theory of the Refraction Method of Preparing Monolayers. *J. Phys. Chem.* **1960**, *64* (5), 519–524.

- (18) Gedvilas, M.; Ratautas, K.; Kacar, E.; Stankevičiene, I.; Jagminiene, A.; Norkus, E.; Pira, N. L.; Račiukaitis, G. Colour-Difference Measurement Method for Evaluation of Quality of Electrolessly Deposited Copper on Polymer after Laser-Induced Selective Activation. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 22963.

SUMMARY

In this thesis, laser-assisted selective chemical copper deposition on dielectrics, and its application for formation of electric circuit traces was investigated. Two approaches of selective plating methods were proposed and tested: laser direct structuring (LDS) of polypropylene with carbon nanotubes additive and the newly-developed technology Selective Surface Activation Induced by a Laser (SSAIL).

Laser direct structuring is based on special additives called LDS additives mixed in whole volume of the polymeric part. Laser beam activates those additives, making them an active catalyst for electroless copper plating in the bath. Thus, only laser-written areas are deposited. In this work, new type of additives, multiwall carbon nanotubes were investigated. Experimental studies of activation process were performed with the sheet resistance measurements, scanning electron microscope analysis and Raman spectroscopy. Results revealed that activation is caused by melting process during which carbon nanotubes are reorganised to the conductive pattern. The boundaries of the processing parameters have been shown.

SSAIL is a new technology developed during the PhD studies period. The method contains steps: laser excitation of the surface, wet chemical activation with a catalyst, rinsing and electroless copper deposition in the bath. The main advantage of the method is that no special additives are needed as in the case of LDS. Experimental results showed that the selective plating process is not caused only by surface roughness. Sheet resistance measurement, XPS analysis and microscope images have been used to analyse the process after the laser excitation, activation and plating steps. Results of activation mechanism revealed that process works only after picosecond laser excitation. XPS analysis has shown that PA6 after laser processing has reducing properties of metals ions. Investigation

of wetting dynamics revealed the importance of sample preparation prior activation procedure. Part of the experiments was related to optimal laser and chemical process parameters investigation. Several types of polymers were tried for the SSAIL approach: PA, PC/ABS, PPA, PVC, PMMA, PET, PEEK and two type of glass: soda-lime and fused silica. High processing speeds up to 4 m/s and plating pitch down to 25 μm has been achieved.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĄ

Vardas: Karolis
Pavardė: Ratautas
Gimimo data: 1988 03 11
Gimimo vieta: Kaunas
El. paštas: karolis.ratautas@ftmc.lt
Telefono Nr.: +37061842061

Išsilavinimas:
1995 – 2007 Kauno jėzuitų gimnazija
2007 – 2011 Fizikos bakalauro diplomas (Taikomoji fizika), Kauno Technologijos Universitetas
2011 – 2013 Fizikos magistro diplomas (*Magna Cum Laude*) (Lazerinės technologijos), Vilniaus Universitetas
2014 – 2018 Doktorantūros studijos, Fizinių ir technologijos mokslų centras ir Vilniaus Universitetas

Darbo patirtis: Nuo 2011 Fizinių ir technologijos mokslų centre

Vilniaus universiteto leidykla
Universiteto g. 1, LT-01513 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 35 egz.