УДК 535.21

## НАНЕСЕНИЕ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ГИБКУЮ ПОЛИМЕРНУЮ ПОДЛОЖКУ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПРЯМОГО ПЕРЕНОСА

Е.В. Ултургашева<sup>1</sup>, А.А. Настулявичус<sup>1</sup>, С.И. Кудряшов<sup>1</sup>, Фам Ван Донг<sup>2</sup>, Фам Хонг Мин<sup>2</sup>

> В данной работе рассматривается нанесение проводящих серебряных элементов на полимерные подложки из полиэтилентерефталата с использованием метода лазерноиндуцированного прямого переноса. Путем варьирования таких параметров как плотность энергии лазерного излучения и скорость сканирования был найден оптимальный режим нанесения проводящих элементов в одну стадию. Максимальное значение удельной проводимости составило 0.62 кСм/см. Метод имеет потенциал применения в различных областях, включая электронику и сенсорные технологии.

**Ключевые слова:** гибкие проводящие полимерные подложки, лазерноиндуцированный прямой перенос, проводящие материалы, одностадийный перенос.

Введение. Проводящие элементы в гибкой электронике используются для передачи электрических сигналов и обеспечения электрического контакта между различными элементами устройства. В этой статье под гибкой электроникой понимается интеграция активных элементов электроники в гибкие пленки. Одним из ключевых преимуществ гибкой электроники является возможность создания устройств с высокой степенью гибкости и адаптивности. Это позволяет создавать устройства, которые могут изменять свою форму и размеры в зависимости от условий использования и требований пользователя. Гибкая электроника может использоваться в различных областях, таких как медицина, аэрокосмическая и автомобильная промышленность и т. д.

Существует ряд методов нанесения проводящих элементов на гибкие подложки, включая трафаретную печать, лазерные методы, струйную печать и другие [1]. Трафа-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> ФИАН, 119991 Россия, Москва, Ленинский пр-т, 53; e-mail: e.ulturgasheva@lebedev.ru.

 $<sup>^2</sup>$ Институт физики, Вьетнамская академия науки и технологии, Ханой, Вьетнам.

ретная печать, несмотря на свою давнюю историю и надежность, имеет ряд недостатков. Один из них – низкая скорость печати. Этот метод может быть довольно медленным, особенно по сравнению с другими методами, такими как струйная печать. Еще одним недостатком является высокая стоимость оборудования и материалов. Струйная печать также имеет свои недостатки. Во-первых, она может быть менее точной, чем другие методы, так как чернила могут растекаться и образовывать неровную поверхность. Во-вторых, она требует большего количества материалов и может быть более дорогой в использовании [2]. Лазерные методы печати проводящих элементов являются одними из наиболее точных и надежных методов. Они позволяют создавать проводники с высокой точностью и повторяемостью, что делает их идеальными для производства электронных компонентов. Кроме того, лазерные методы позволяют создавать проводящие элементы на различных материалах, включая пластик, металл, керамику и другие материалы [3].

Для создания проводящих контактов для применений в гибкой электронике и солнечной энергетике одним из перспективных методов является лазерно-индуцированный прямой перенос. Технология лазерно-индуцированного прямого переноса основана на осаждении на акцепторную подложку материала, предварительно нанесенного на донорную подложку, прозрачную для используемого лазерного излучения [4]. Лазерное излучение при этом фокусируется на границе раздела донорного материала и донорной подложки и является движущей силой для переноса небольшого объема материала в виде капель расплава из донорной пленки к акцепторной подложке при превышении определенного энергетического порога [4]. Лазерно-индуцированный прямой перенос является быстрым и одновременно простым одностадийным методом создания проводящих элементов, не требующим дополнительного спекания или предварительного покрытия заготовки фоторезистом.

Данная работа посвящена разработке метода одностадийной печати проводящих элементов на гибкой полимерной подложке посредством лазерно-индуцированного прямого переноса и определению оптимальных режимов путем варьирования параметров лазерного излучения для достижения наибольшего значения удельной проводимости. Проведено исследование влияния механической деформации гибкой подложки на значение удельной проводимости напечатанного элемента. Практическая значимость исследования заключается в возможности нанесения проводящих покрытий на различные типы гибких полимерных подложек, что позволит создавать устройства с высокой степенью гибкости и адаптивности к различным условиям эксплуатации.

Экспериментальная часть. В качестве донорной подложки в работе использовался листовой пластик (полиэтилентерефталат (ПЭТ)), на который методом магнетронного напыления в атмосфере аргона (напылительная установка SC7620 (Quorum)) наносился слой серебра толщиной 500 нм. Для получения проводящих элементов на акцепторной подложке из того же материала, что и донорная подложка (ПЭТ), путем метода лазерно-индуцированного прямого переноса наносился слой серебра в виде наночастиц. Для переноса использовался волоконный наносекундный лазер HTF MARK на ионах Yb<sup>3+</sup> (длина волны: 1064 нм, длительность импульса на полувысоте: 120 нс, максимальная энергия в импульсе: 1мДж, частота повторения импульсов до 80 кГц). Лазерное излучение фокусировалось гальваносканером с фокусным расстоянием объектива 160 мм на серебряной пленке в пятно с 1/*е*-диаметром ≈50 мкм, далее производилось сканирование областей  $3 \times 1$  мм<sup>2</sup> со скоростью сканирования в диапазоне от 2800 до 4600 мм/с (число импульсов в точку с учетом перекрывания боковых линий заливки при этом составляло  $\approx 1-2.4$ ) (рис. 1). Сканирование проводилось для двух плотностей энергии лазерного излучения: 49 и 56 Дж/см<sup>2</sup> (пороговая плотность энергии для абляции пленки составляет ≈12 Дж/см<sup>2</sup>). При выборе плотности энергии лазерного излучения более 62 Дж/см<sup>2</sup> наблюдалась прожжённая область, что соответствует значению порога пробоя плёнки. Расстояние между донорной и акцепторной подложками составляло  $\approx 125 \pm 15$  мкм и было подобрано экспериментальным путем по достижению минимального значения сопротивления.

Образцы были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) производства TESCAN (TESCAN, Брно, Чехия) с приставкой для химического анализа (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, Aztec One, Oxford Instruments). Этот метод позволил изучить нано- и микроструктуру образцов, а также определить их химический состав.

Измерение электрического сопротивления полученных проводящих серебряных элементов проводилось с помощью цифрового миллиомметра VC480C+ ViCi. На основе полученных значений сопротивления была рассчитана удельная проводимость элементов с учетом их геометрических параметров (ширины, длины и толщины слоя).

*Результаты и их обсуждение.* Полученные с помощью метода лазерноиндуцированного прямого переноса серебряные элементы на поверхности ПЭТ были визуализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа с ускоряющим напряжением 10 кэВ. На рис. 2 представлено изображение СЭМ для проводящего элемента, полученного со следующими параметрами: плотность энергии 49 Дж/см<sup>2</sup> и ско-



Рис. 1: Схема эксперимента.

рость сканирования 3000 мм/с. Данный режим был выбран в связи с тем, что для него характерна наибольшая удельная проводимость.

Исходя из топографии поверхности видно, что покрытие сплошное, состоящее из отдельных наночастиц и их скоплений. Размер частиц варьируется от 10 нм до нескольких микрон.

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с увеличением скорости сканирования для плотности энергии лазерного излучения 49 Дж/см<sup>2</sup> содержание серебра незначительно растет до скорости  $\approx 3500$  мм/с, а затем падает (рис. 3(a)). Однако в случае пиковой плотности энергии 56 Дж/см<sup>2</sup> содержание серебра практически не меняется ( $\approx 13\%$ ).

Удельная проводимость исходной донорной пленки составляет 26 кСм/см (образец сравнения). По сравнению с этим значением в зависимости от скорости сканирования диапазоны значений удельной проводимости для полученных проводящих элементов составляют 0.1–0.62 кСм/см (плотность энергии – 49 Дж/см<sup>2</sup>) и 0.05–0.5 кСм/см (плотность энергии – 56 Дж/см<sup>2</sup>). При этом для плотности энергии 56 Дж/см<sup>2</sup> с увеличением скорости сканирования (т. е. уменьшения числа импульсов в точку) наблюдается увели-



Рис. 2: СЭМ-изображение поверхности полимера с нанесенным проводящим элементом (49 Дж/см<sup>2</sup>, 3000 мм/с), вставка: та же область с большим увеличением.



Рис. 3: ЭДРС исследования образцов (a), удельная проводимость проводящих серебряных дорожек (б) в зависимости от скорости сканирования (числа импульсов в точку).

чение удельной проводимости проводящих дорожек (рис. 3(б)). Для плотности энергии 49 Дж/см<sup>2</sup> удельная проводимость слабо меняется для скорости сканирования в диапазоне 2000–3800 мм/с, а затем резко падает, что коррелирует с поведением содержания серебра (рис. 3(а)). Максимальное значение удельной проводимости достигается при лазерном переносе с плотностью энергии 49  $Дж/см^2$  и скорости сканирования 3000 мм/с, что соответствует попаданию  $\approx 2$  импульсов в точку, в результате чего происходит перенос частиц материала пленки первым импульсом и их последующее спекание вторым импульсом. Аналогичные результаты наблюдались ранее в работе [5] по переносу серебряных пленок со стеклянной подложки на кремний и в работе [6] по созданию проводящих серебряных дорожек на стекле.



Рис. 4: Снимки проводящего элемента на полимерной подложке (a) до деформации, (б) после небольшого сгиба материала, (в) после сильной деформации материала.

## Таблица 1

Зависимость удельной проводимости после деформации материала

	Удельная проводимость, кСм/см
До деформации	$0.54 \pm 0.1$
Небольшой сгиб ( $\alpha \ge 120^\circ$ )	$0.54 \pm 0.1$
Максимальный сгиб ( $\alpha \leq 5^{\circ}$ )	$0.4 \pm 0.1$

Значение удельной проводимости для данного элемента составило  $\approx 0.54$  кСм/см. Далее подложка подвергалась небольшому ( $\geq 120^{\circ}$ ) и максимальному сгибу ( $\alpha \leq 5^{\circ}$ ), после каждого из которых было произведено повторное измерение удельной проводимости (табл. 1).

Также было проведено исследование влияния механической деформации гибкой полимерной подложки с нанесенным на нее проводящим элементом на значение удельной проводимости. С помощью описанной технологии была произведена запись проводящего элемента с размерами 5×2 мм<sup>2</sup> (рис. 4(a)) при оптимальных параметрах (плотность энергии лазерного излучения – 56 Дж/см<sup>2</sup>, скорость сканирования – 4000 мм/с).

Было показано, что значение удельной проводимости после деформации плёнки с напылением проводящего слоя практически не меняется. Кроме того, значение удельной проводимости сохраняется и в состоянии деформации (значение уменьшается  $\approx 20\%$ ). Таким образом, предложенный метод создания проводящих элементов является перспективным для изготовления токопроводящих компонентов в области гибкой электроники.

Заключение. В настоящей работе продемонстрирован одностадийный метод формирования токопроводящих серебряных элементов с максимальной удельной проводимостью 0.62 кСм/см на поверхности полимера (ПЭТ) с помощью лазерноиндуцированного прямого переноса. Проведена характеризация топографии поверхности элементов посредством сканирующей электронной микроскопии. Энергодисперсионный рентгеновский анализ показал корреляцию содержания серебра и удельной проводимости. В результате исследований были определены оптимальные параметры лазерного излучения и сканирования, и показана возможность получения проводящих элементов, удельная проводимость которых сохраняет значение вне зависимости от механических деформаций. Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию параметров и автоматизацию процесса облучения для улучшения эффективности и повышения точности метода.

Исследование выполнено за счет гранта Министерства науки и высшего образования (соглашение № 075-15-2023-603).

## ЛИТЕРАТУРА

- S. Winter, V. Zenou, Z. Kotler, J. Phys. D: Appl. Phys. 49(16), 165310 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/16/165310.
- [2] Z. U. Rehman, F. Yang, M. Wang, T. Zhu, Optics & Laser Technology 160, 109065 (2023). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.109065.
- [3] A. Batt, A. Eitan, A. Eisenbach, "System and method for laser induced forward transfer comprising a microfluidic chip print head with a renewable intermediate layer". US Patent 10940687B2. 2018. Publ. March 09, 2021.

- [4] T. Sandstrom, G. Martensson, M. Rosling, "Recurring process for laser induced forward transfer and high throughput and recycling of donor material by the reuse of a plurality of target substrate plates or forward transfer of a pattern of discrete donor dots". US Patent 10857732. 2016. Publ. August 12, 2020.
- [5] А. Настулявичус, С. Кудряшов, Н. Смирнов и др., Оптический журнал, принята к публикации, (2023).
- [6] A. Nastulyavichus, S. Kudryashov, S. Shelygina, et al., One-step non-contact additive LIFT printing of silver inter-connectors for flexible printed circuits. Photonics, forthcoming, (2023).

Поступила в редакцию 25 декабря 2023 г. После доработки 19 февраля 2024 г. Принята к публикации 20 февраля 2024 г.