

Р. И. ЛЕСЮК, д. т. н. Я. В. БОБИЦКИЙ,
к. ф.-м. н. Б. К. КОТЛЯРЧУК, д. инж. В. ИЛЛЕК

Украина, г. Львов, ИППМиМ им. Я. С. Пидстрыгача НАНУ;
НУ «Львовская политехника»;
Германия, г. Нюрнберг, G.-S. Ohm University of Applied Sciences
E-mail: lesyuk@polynet.lviv.ua

Дата поступления в редакцию
25.03 2010 г.

Оппонент к. т. н. Л. И. ПАНОВ
(ОНПУ, г. Одесса)

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОКОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Исследованы факторы, влияющие на качество печати токопроводящих дорожек, изготовленных струйной технологией. Найдены пути минимизации их негативного влияния, реализована многослойная печать.

В последнее десятилетие струйная печать стала одной из альтернативных технологий для изготовления токопроводящих, резистивных элементов электронных схем, позволяя получить ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями [1]. Синтез коллоидных систем с наночастицами металлов, углеродными нанотрубками позволил использовать эти материалы как функциональные «чернила» для специализированных ink-jet-установок [2]. Из литературы также известно применение струйной печати для формирования *p-n*-переходов путем нанесения органических соединений (пентацен, PEDOT:PSS) на подложку [3, 4]. Тем не менее, качество и надежность структур, изготовленных с ее использованием, нуждаются в исследованиях. В предыдущих работах, в частности [1, 5], нами была описана методика использования ink-jet-технологии для формирования токопроводящих дорожек нанесением наночастиц серебра, исследовано изменение сопротивления структур после печати в процессе спекания, исследована деградационная стойкость структур при перепадах температуры и повышенной влажности.

Важным аспектом остается сам процесс нанесения коллоида с частицами серебра на подложку и его поведение на ней во время спекания, которое определяет кривизну края изготовленных структур.

Среди факторов, влияющих на качество печатных структур, можно выделить смачивание подложки коллоидной системой и стекание дисперсионной среды внутрь капли на подложке во время спекания. Это служит причиной двух негативных эффектов: растекания коллоида и эффекта «кофейного пятна», суть которого заключается в неравномерном распределении частиц дисперсной фазы по профилю напечатанной структуры во время спекания.

Целью настоящей работы являлось изучение этих эффектов, поиск путей минимизации их негативного влияния, а также способов улучшения качества токопроводящих дорожек, полученных технологией ink-jet.

Условия проведения эксперимента

Экспериментальная установка состояла из устройства Microdrop MD-201H для струйной печати и координатного стола, который обеспечивал возможность передвижения печатающей головки по координатам X, Y. Устройство содержит одну печатающую головку, которая работает по принципу пьезоэлектрических преобразований импульсов генерации капель. Исследовался массив капель, генерируемых из сопла, расположенного на расстоянии 1 мм от подложки, которое направлялось перпендикулярно к поверхности подложки. В качестве рабочего раствора использовали коллоид частиц серебра со средним диаметром 9,2 нм в органической матрице триэтиленгликоль-моноэтилового эфира. Коэффициент динамической вязкости коллоида составлял 17,9 мПа·с, коэффициент поверхностного натяжения — 36,4 мН/м, диаметр сопла — 100 мкм. Диаметр капель на вылете из сопла был приблизительно таким же. Выбор относительно большого диаметра сопла обусловлен удобством наблюдения за большими каплями. В качестве подложки использовали полиимидную фольгу Karton толщиной 125 мкм, обладающую высокой термостойкостью (–273...+400°C), гибкостью, химической стойкостью, свойствами диэлектрика. Способность подложки выдерживать температуру 250—300°C без изменения свойств является важным условием, т. к. в этом интервале происходит спекание коллоида серебра. Узкие дорожки печатались одинарным нанесением коллоида, широкие — нанесением параллельных линий. Ширина дорожек зависела от условий предварительной обработки подложек и от параметров печати.

Результаты и их обсуждение

Обработка поверхности подложки

При попадании коллоида на подложку форма капли и размер пятна контакта определяются условиями смачивания поверхности. Если краевой угол смачивания $\alpha < 90^\circ$, коллоид растекается, и решающая способность печати снижается. Вследствие неравномерного распределения жидкости по поверхности подложки в направлении печати дорожка получается волнистой, с перешейками, местами — растекшейся (рис. 1, а). При условии $\alpha > 90^\circ$ растекания не происходит, но по мере возрастания α уменьшается площадь контакта жидкости с подложкой, что во время спекания приводит к уменьшению адгезии.

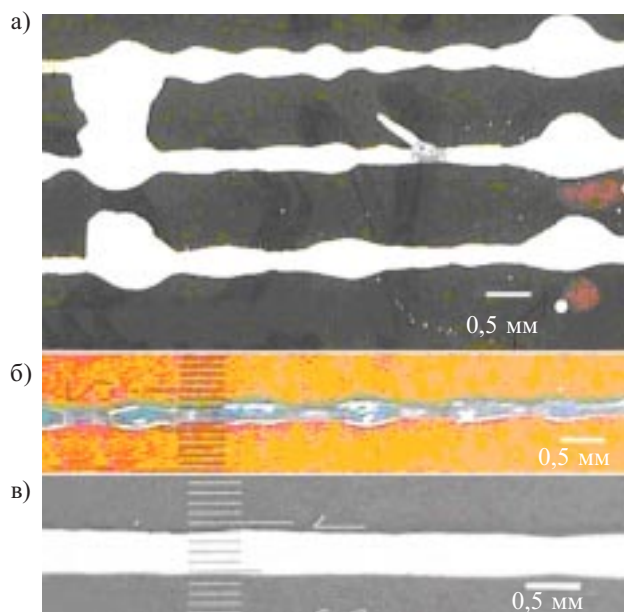


Рис. 1. Снимки токопроводящих дорожек, напечатанных на полиимидной подложке без ее предварительной обработки (а), обработанной раствором ПАВ в воде (б) и этиловым спиртом (в)

Поэтому нашей задачей было обеспечение условия $\alpha \approx 90^\circ$, для чего партии подложек обрабатывали различными растворами — водой, этиловым спиртом, ацетоном, жидким мылом, т. е. поверхностно-активным веществом (ПАВ), с дистиллированной водой, 1%-ным раствором серной кислоты и 1%-ным раствором щелочи (NaOH). После этого на поверхность подложек наносили капли коллоида и исследовали растекание капли при постепенном повышении температуры до 80°C . Определялось относительное изменение линейных размеров капли (диаметра пятна контакта с подложкой) с помощью микроскопа.

Для сравнения исследовали растекание капли на стеклянной подложке, обработанной дистиллированной водой. Результаты, представленные в таблице, свидетельствуют, что минимальное растекание коллоида наблюдается после обработки полиимидной подложки раствором ПАВ в воде. В этом случае относительное изменение размеров капли на подложке имеет небольшое отрицательное значение, и диаметр капли больше, чем диаметр пятна контакта капли с под-

Относительное изменение размеров капли коллоида в зависимости от средства предварительной обработки подложки

Средство обработки	Относительное изменение размеров, %
ПАВ + дистиллированная вода	-0,24
Вода (подложка—стекло)	-0,09
Вода (подложка—полиимид)	0,22
Кислота 1%	1,12
Щелочь 1%	1,13
Спирт	3,18
Ацетон	6,59

ложкой. Таким образом, с помощью обработки раствором ПАВ+вода можно достичь высокой разрешающей способности. Тем не менее, в этом случае (рис. 1, б) не удастся полностью избежать возникновения перешейков, регулируя частоту импульсов генерации капель. При постепенном увеличении частоты возникает излишек жидкости, который приведет к ее растеканию при достижении определенного предела (0,5—1 кГц). В тех случаях, когда к разрешающей способности не предъявлялись высокие требования, обработка этиловым спиртом и ацетоном (рис. 1, в) позволяла формировать дорожки шириной более 400 мкм с высоким качеством печати краев. Для этого были подобраны следующие параметры импульсов генерации капель: частота 357 Гц, длительность приложения напряжения — 16 мкс, величина напряжения 75 В. Поскольку длительность приложения напряжения определяет количество коллоида в капле, значение ее целесообразно удерживать низкой (10—20 мкс), чтобы не допустить излишка жидкости. Величина приложенного напряжения определяет скорость капли на вылете из сопла. При увеличении скорости усиливается соответственно и растекание, поэтому значение напряжения целесообразно также устанавливать на низком уровне (50—75 В).

Нарушение плоскостности поверхности дорожек.

Эффект «кофейного пятна» являлся причиной того, что при испарении органической матрицы (стабилизаторов, растворителей) при температуре $80\text{—}100^\circ\text{C}$ распределение частиц серебра по поверхности подложки было неравномерным. По периметру пятна контакта капли с подложкой (т. е. по кольцу) сосредотачивалось значительно большее количество серебра, чем внутри пятна. Теоретическое описание этого эффекта было предложено в [6—8]. По данным этих исследований, масса серебра в кольце (или по краям дорожки) растет во времени по степенному закону.

Для проверки справедливости этого утверждения печатались слои различной толщины. На рис. 2. изображен поперечный профиль напечатанного квадрата коллоидного серебра после спекания, полученный с

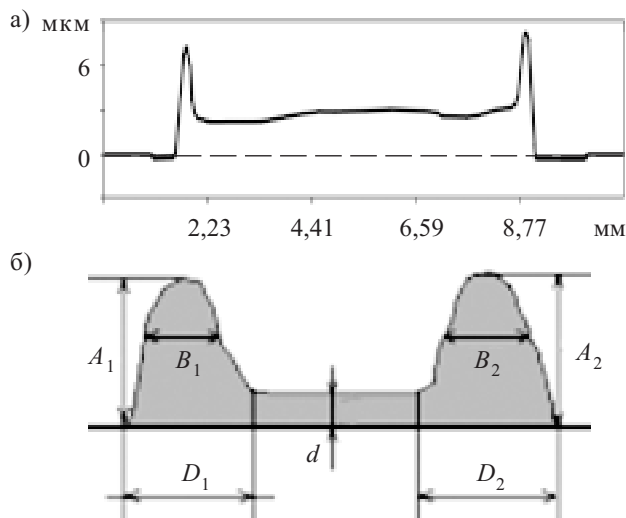
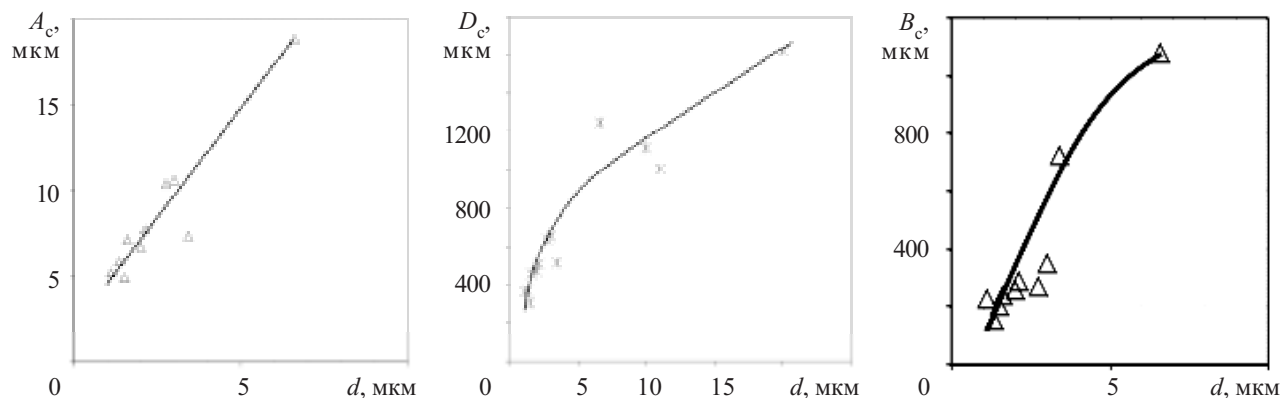


Рис. 2. Профиль напечатанного квадрата размерами 7×7 мм (а) и его схематическое изображение (б)


 Рис. 3. Зависимость средних размеров краевых образований от толщины d слоя серебра

помощью конфокального лазерного профилометра. Контролировалась высота края A , ширина в его основании D и ширина на половине высоты B , причем вычислялись их средние значения A_c , D_c , B_c . Печать образцов проводилась с изменением частоты вылета капель (от 200 до 1000 Гц) при постоянном шаге между линиями (0,3 мм) и с переменным шагом (от 0,1 до 0,5 мм) при постоянной частоте (320 Гц). Таким образом получали слои с различным количеством коллоида на площади размерами 7×7 и 5×5 мм. Нагревание до температуры 100°C длилось 3 мин. При спекании получали квадраты различной толщины, измеряли размеры их краевых образований и строили зависимость средних размеров от толщины слоев (рис. 3).

Измерения показали, что размеры краевых образований растут с увеличением толщины слоя. Средняя высота краев прямо пропорциональна толщине: $A_c = kd$, где $k=3$ (линейная аппроксимация). Параметры B и D также растут с ростом толщины слоя. Их средние значения находятся в соотношении $D_c \approx 1,72B_c$. Очевидно, эти размеры также должны зависеть от скорости нагрева во время спекания. Дальнейшие измерения показали, что высота A при изменении скорости нагрева (например, при внесении образца в нагретую печь) уменьшается, в то время как значения толщины B , D растут, т. к. частицы серебра не успевают достичь краев за время спекания.

Трудность изучения данного эффекта заключалась в весьма значительном разбросе исследуемых величин. Полученные результаты подтвердили предположение, что обеспечить плоскостность поверхности печатных структур и полную компенсацию указанного эффекта изменениями толщины слоя и скорости нагрева не удастся.

Можно использовать дополнительные источники тепловой энергии, позволяющие распределить температуру на поверхности таким образом, чтоб минимизировать эффект «кофейного пятна».

Улучшение качества печати путем подогрева подложки.

Наши предыдущие исследования [5], а также источник [9] указывают, что для обеспечения коммуникационной функции, а также бесперебойной работы схемы печати одного слоя серебра может быть недостаточно. В промышленности при изготовлении печатных плат толщина проводящих слоев меди состав-

ляет не менее 25 мкм, в то время как нанесение одного слоя серебра методом ink-jet с удовлетворительным качеством края дает толщину 1—3 мкм. Для предотвращения значительного растекания рабочего коллоида на подложке непосредственно после печати и во время спекания и для формирования линий с минимальной кривизной края было предложено проводить печать на подложке, температура которой поддерживалась повышенной. Такой способ позволяет осуществлять эффективную многослойную печать и увеличивать разрешающую способность, предотвращать возникновение перешейков. За счет быстрого испарения органических веществ жидкость превращается в твердый слой серебра, не успевая растечься в тех местах, где возникает ее излишек.

Было также исследовано влияние температуры подложки на кривизну края токопроводящих дорожек. Температурный диапазон 200—225°C был определен как оптимальный. При более высокой температуре подложки наблюдался разлет капель при контакте с поверхностью (так называемый эффект Ляйденфроста [10, с. 188]), что было причиной замыкания соседних параллельных дорожек. При нагреве подложки до температуры из этого диапазона было исследовано влияние частоты генерации капель на качество многослойной печати и времени задержки τ между печатными слоями при количестве слоев $N > 5$ (рис. 4). Задержка была введена по двум причинам: в момент печати второго и последующих слоев капли коллоида попадают на дорожку, с которой интенсивно продолжает испаряться органическая фаза. Это приводит к разбрызгиванию и растеканию коллоида (см. рис. 4, з). Кроме того, из-за малого расстояния между нагретой подложкой и соплом (около 1 мм), через некоторое время от начала печати сопло нагревается, а это, в свою очередь, приводит к нарушению условий генерации одинаковых капель с одинаковым углом вылета из сопла. Поэтому задержка использовалась для быстрого перемещения печатающей головки за пределы подложки, что не позволяло ей нагреваться. Частота генерации капель, как и скорость передвижения печатающей головки, влияет на формирование излишка жидкости на единице длины дорожки, который приводит к искривлению краев и возникновению перешейков, ограничивающих проводимость тонких дорожек. Была определена оптимальная частота гене-

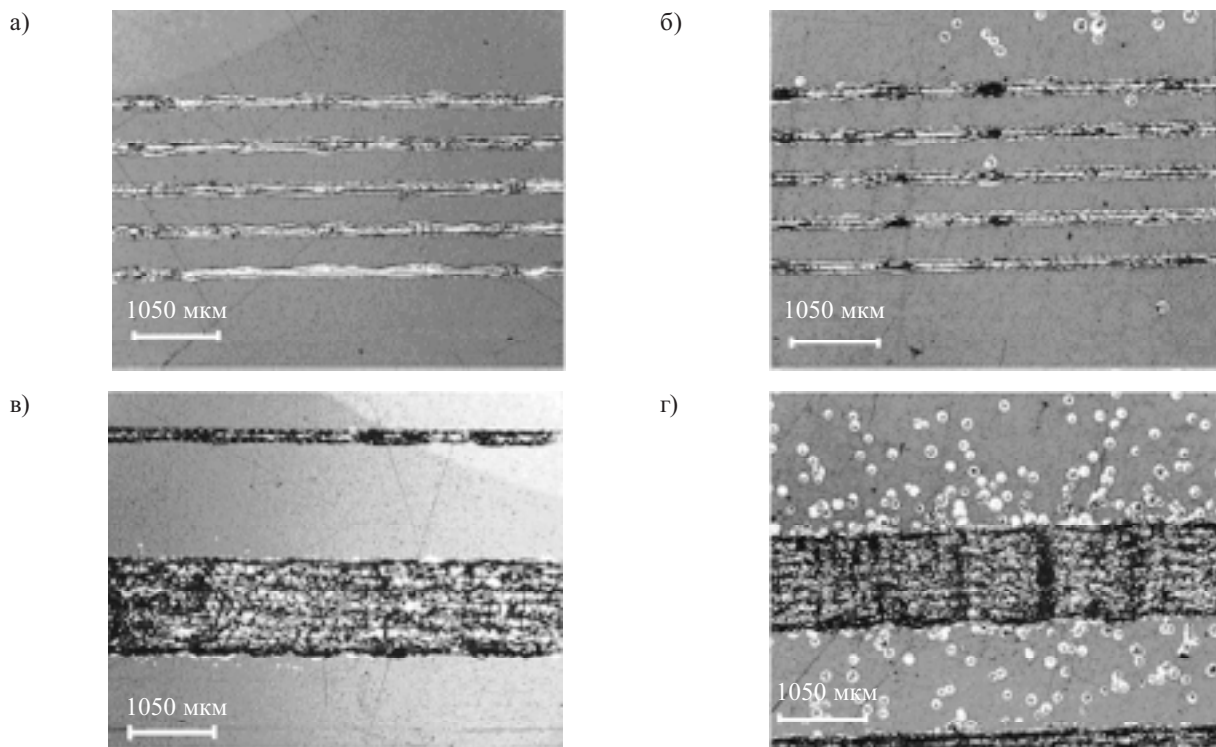


Рис. 4. Снимки многослойных дорожек, напечатанных без задержки (б, г) и с задержкой $\tau=1$ с (а, в) при разном количестве слоев N : а, б — 5; в, г — 10

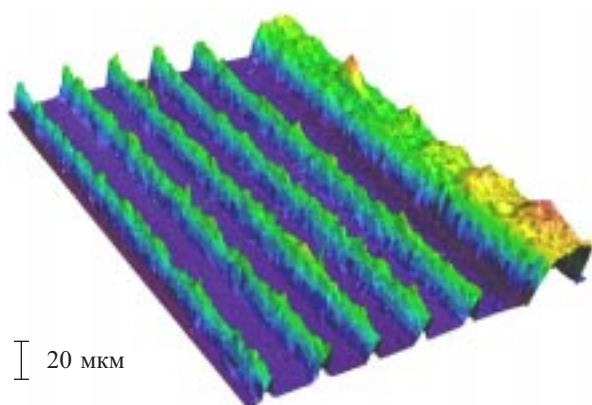


Рис. 5. 3-D изображение одинарных и широкой дорожек при $N=15$

рации капель — 250 Гц при скорости передвижения головки 5 см/с. Введение задержки в 1 с позволило заметно улучшить качество печати (рис. 4, а, в). Используя полученные результаты, была реализована печать дорожек толщиной 30—40 мкм шириной 250 мкм. Удельная электропроводность дорожек после спекания достигала 30% от электропроводности объемного серебра. Это значительно превышает результаты, полученные другими исследователями метода ink-jet. Изображение одного из образцов, полученное лазерным профилометром, представлено на рис. 5.

Выводы

Исследования поведения коллоида серебра на подложке в процессе струйной печати позволили вы-

брать оптимальные условия для печати максимально плоских слоев, у которых толщина краевых образований и кривизна краев будет минимальной. Специальные меры позволяют существенно улучшить качество печати дорожек с толщиной слоев 30—40 мкм, которые могут использоваться как токопроводящие коммуникационные элементы на печатных платах.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Лесюк Р., Бобицкий Я., Ёллек В. Ink-jet формування комутаційних елементів мікросхем з використанням наночастинок срібла // Нові технології.— 2008.— № 2 (20).— С. 30—37.
2. Song J. W., Kim J., Yoon Y. H. et al. Ink-jet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern // Nanotechnology.— 2008.— N 19.— P. 1—6.
3. Volkman S. K., Molesa S., Mattis B. et al. Inkjetted organic transistors using a novel pentacene precursor // Proceedings of Materials Research Society Symposium.— Warrendale.— 2003.— Vol. 769.— H11.7.
4. B.-J. de Gans, Duineveld P. C., Schubert U. S. Ink-jet printing of polymers: state of the art and future developments // Advanced Materials.— 2004.— N 3.— P. 203—213.
5. Лесюк Р. І., Бобицький Я. В., Ёллек В. Адгезія та надійність струмопровідних шарів, виготовлених струменевим друком наночастинок срібла // Вісник НУ «Львівська політехніка». Серія Електроніка.— 2009.— № 646.— С. 24—29.
6. Deegan R. D. Pattern formation in drying drops // Physical Review E.— 2000.— Vol. 61(1).— P. 475—485.
7. Deegan R. D., Bakajin O., Dupont T. F. et al. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // Nature.— 1997.— Vol. 389(6653).— P. 827—829.
8. Brethour J. M., Hirt C. W. Stains arising from dried liquid drops // 12th International Coating Science and Technology Symposium.— 2004.— New York, Rochester.
9. Shin D.-Y., Lee Y., Kim C. H. Performance characterization of screen printed radio frequency identification antennas with silver nanopaste // Thin Solid Films.— 2009.— Vol. 517.— P. 6112—6118.
10. Rein M. Drop-Surface interactions.— CISM, Udine.— 2002.