

Р.І. Лесюк^{1,3}, Я.В. Бобицький¹, В. Їллек²,
В.К. Савчук³, Б.К. Котлярчук³

¹ Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра фотоніки,

² Університет прикладних наук ім. Г.С. Ома, ФРН,

³ Інститут прикладних проблем механіки і математики НАНУ ім. Я.С. Підстригача

АДГЕЗІЯ ТА НАДІЙНІСТЬ СТРУМОПРОВІДНИХ ШАРІВ, ВИГОТОВЛЕНИХ СТРУМЕНЕВИМ ДРУКОМ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА

© Лесюк Р.І., Бобицький Я.В., Їллек В., Савчук В.К., Котлярчук Б.К., 2009.

R.I. Lesyuk, Y.V. Bobitski, W. Jillek,
V.K. Savchuk, B.K. Kotlyarchuk

ADHESION AND RELIABILITY OF CONDUCTIVE LAYERS PRODUCED BY INK-JET PRINTING OF SILVER NANOPARTICLES

© Lesyuk R.I., Bobitski Y.V., Jillek W., Savchuk V.K., Kotlyarchuk B.K., 2009

Проведені дослідження адгезії та деградаційної стійкості струмопровідних доріжок, виготовлених струменеви́м друком наночастинок срібла в органічній матриці для потреб електроніки. Результати свідчать про відповідність адгезії струмопровідних шарів технічним вимогам після спікання “наночорнила” за температури 200–300 °С. Зафіксовано зростання адгезії із зростанням температури спікання. Проведені випробування зразків у камерах штучного прискореного старіння на предмет вологостійкості та стійкості до перепадів температур.

The adhesion and reliability (degradation persistence) of conductive tracks, produced by ink-jet printing of silver nanoparticles in organic matrix, are investigated. Results indicate, that fabricated interconnects meet the requirements to adhesion of PCB conductive tracks after sintering by 200–300 °C. The increase of adhesion with the temperature is shown. The investigations of durability to high humidity conditions and temperature shock are in cameras of fast artificial aging were carried out.

Вступ

В останні десятиліття методи виробництва друкованих плат для електроніки не зазнали істотних змін. Покращувались лише деякі характеристики наявних методів, в основі яких лежить фотолітографія. Були досягнуті ширина провідних доріжок та відстані між ними у 100–150 мкм. Тим часом мікроелектроніка зробила крок у нано-вимір. Поступова мініатюризація елементів та компонентів є невід’ємною частиною розвитку галузі. Струменеви́й метод формування пасивної частини електросхем привертає увагу дослідників завдяки перевагам, які пропонуються, зокрема змогою наносити піко- та фемто-об’єми наноклоїдів металів, а також органічних напівпровідникових матеріалів, біологічних об’єктів тощо [1–9]. Ця технологія дасть змогу значно скоротити затрати часу на виготовлення однієї електросхеми (мікросхеми, радіоідентифікаційної бірки тощо), і за умови використання наночастинок неблагородних металів різко скоротити затрати на виробництво за рахунок зведення рівня відходів фактично до нуля (відходи виробництва електросхем методами фотолітографії сягають 90 %).

Серед основних характеристик провідних з'єднань в електроніці можна назвати завадо-стійкість, деградаційну стійкість, електродинамічну узгодженість та паразитне випромінювання. У нашій попередній роботі [10] ми описали можливість струменевого формування провідних елементів електросхем, використовуючи для цього наночастинки срібла із середнім діаметром 10 нм в органічній матриці триетилен глікоколь моноетилового ефіру. Але питання про ефективність методу і надійність виготовлених структур залишалось відкритим. У доступних джерелах дослідження надійності елементів, виготовлених струменевим способом, фактично відсутні. Тому, спираючись на деякі міжнародні та вітчизняні стандарти, які регулюють процес виготовлення друкованих плат [11–14], ми провели дослідження адгезії та деградаційної стійкості срібних струмопровідних доріжок, виготовлених струменевим способом із термічним спіканням.

Мета дослідження

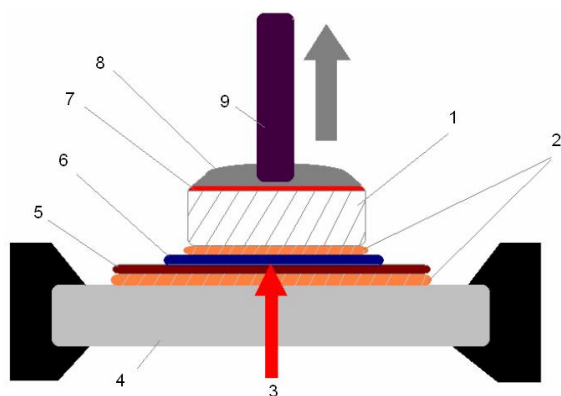
Метою нашого дослідження є апробація провідних доріжок, виготовлених струменевим способом [10], для реального застосування в електричних колах. Досліджувались такі параметри, як адгезія провідних шарів до підкладки, її зміна залежно від умов спікання; деградаційна стійкість доріжок як одна з найважливіших характеристик з'єднувальних елементів в електроніці. У цьому контексті розглядалися стійкість до перепадів температур та вологостійкість виготовлених провідних шарів у камерах штучного прискореного старіння (ШПС).

Мета роботи – дати відповідь на запитання, якою мірою виготовлені провідні доріжки відповідають технічним вимогам з технології виготовлення та експлуатації цих елементів електросхем.

Методика експериментів та результати

Адгезія

Вимірювання адгезії провідних шарів срібла до підкладки (Kapton®) здійснювались способом „на відрив”. Були підготовлені 16 груп зразків. На поліімідні підкладки за допомогою обладнання Microdrop наносився наноколоїд срібла в органічній матриці. Зразки спікались за температур 150, 200, 250, 300 °С і різного часу спікання – 15, 30, 45 і 60 хвилин. Спікання проводилось у печі в атмосфері повітря. Після спікання і охолодження на зразки приклеювалась тестова площадка фольгованого текстоліту із площею 3 x 3 мм епоксидним клеєм для монтажу компонентів (рис. 1).



- 1 – тестова площадка для відриву (FR4);
- 2 – епоксидний клей для SMT;
- 3 – бажане місце відриву;
- 4 – керамічна основа;
- 5 – поліімід (підкладка);
- 6 – надрукований шар срібла;
- 7 – мідний шар;
- 8 – припій;
- 9 – дріт для закріплення у вимірювальній установці

Рис. 1. Пристосування для вимірювання адгезії срібних шарів до поліімідної підкладки

Вимірювання показали, що серед двох чинників – температури і часу – дещо більший вплив на адгезію має температура спікання. Це пояснюється тим, що поліімід має температуру склування у проміжку температур 220–250 °С. Можна припустити, що під час досягнення діапазону цих температур відбувається часткове травлення поверхні поліімідної підкладки і формування хімічних

зв'язків із залишковими молекулами органічної матриці. Тому за температур спікання 250 °С і вищих адгезія стає значною і досягає 20 МПа за температури 300 °С після 45 хв термообробки. Згідно з вимогами до адгезії провідних шарів на друкованих платах величина 10 МПа вважається достатньою. Наші вимірювання показали, що такий результат забезпечується навіть за температури 200 °С після 45 хвилин термообробки. Саме діапазон температур 200–250 °С є оптимальним, з огляду на досягнення у доріжках провідності [15].

Варто зазначити, що ці вимірювання дають змогу нам лише оцінити величину адгезії і її залежність від цих чинників, зважаючи на деякі труднощі вимірювань і високу відносну похибку вимірювань.

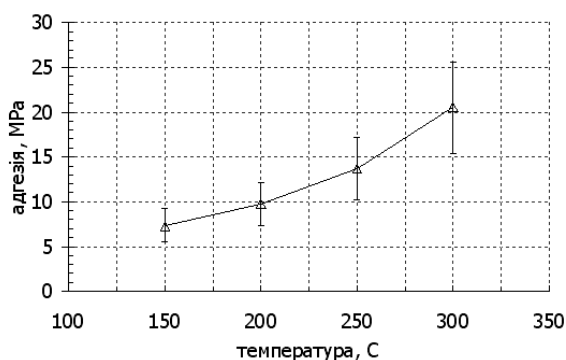


Рис. 2. Залежність адгезії срібних провідних шарів від температури спікання за однакового часу термообробки 45 хв

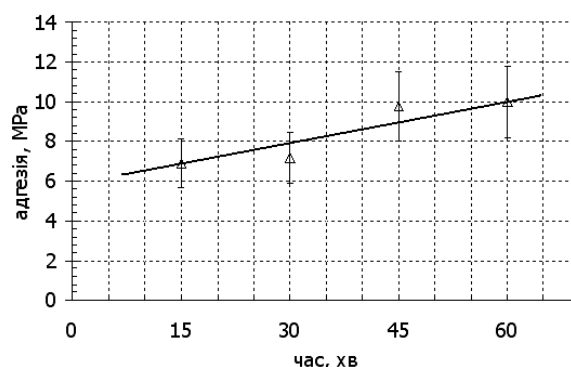


Рис. 3. Залежність адгезії срібних провідних шарів від часу спікання за сталої температури спікання 200 °С

Вологостійкість та стійкість до перепадів температур

Камера штучного прискореного старіння (ШПС) І: з високою вологістю, сталою температурою 55 °С. Частина зразків тестувалась із пропусканням постійного струму 100 мА. Така величина струму була вибрана, враховуючи допустиме навантаження на елементи струмопровідного рисунка згідно з ГОСТ 23751-86 для гальванічної міді. Відносна вологість – 98 %. Тривалість випробувань – 1470 годин. Зразки для усіх камер виготовлялись так: на полімід струменем наносився наноколоїд срібла. Створювались провідні доріжки завширшки 2,25 мм, завдовжки 28, 90 і 180 мм і завтовшки 1,5–2 мкм. Спікання проходило у печі за температур 200, 250, 280 °С. До доріжок приклеювались чотири мідні дротини струмопровідним клеєм Heraeus® PC3222. Усі вимірювання опорів проводились чотириточковим способом.

Як зразки із пропусканням струму, так і зразки без пропускання струму, показали зростання опору за час експерименту. Середнє зростання опору ($\Delta\Omega/\Omega$) становить 71,7 %.

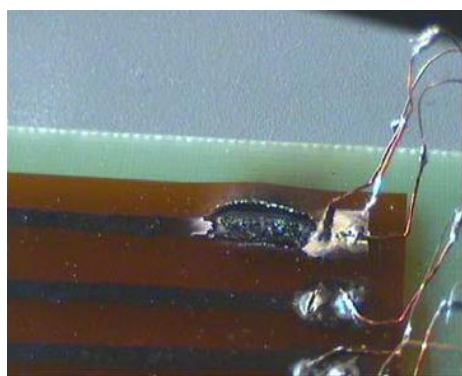


Рис. 4. Вихід з ладу провідної доріжки одного із зразків під час експерименту

Як було досліджено, поверхня і структура виготовлених провідних шарів є пористою. Шар має товщину від 1 до 3 мкм залежно від параметрів нанесення (частоти, тривалості імпульсів на п'єзокристалі друкуючої головки). Під впливом вологи відбувається швидка деградація поверхневого шару внаслідок гідратації пористої поверхні. Це, своєю чергою, призводить до погіршення провідних властивостей і зростання опору аж на 60–80 %.

Вартим уваги є факт, що після проведення експериментів у камері ШПС І провідні доріжки набували синього забарвлення. Також можна зазначити, що зразки, які спікались за температури 200 °С, показали на 10 %

менше зростання опору, ніж зразки, що спікались за температури 250 °С. Для пояснення такого результату необхідне дослідження мікроструктури зразків після спікання за різних температур.

Камера ШПС II: камера із коливаннями температури у межах від –30 до +150 °С без пропускання струму. Тривалість циклу – 2 години. Тривалість випробування – понад 1600 годин (816 циклів). Результати вимірювань опорів після випробувань показали середнє зростання опору на 24,19 %. Опір зразків, що спікались за T=200 °С, зріс на 19,46 %, а це менше, ніж в інших зразках, що спікались за вищих температур (таблиця). Після випробувань на провідних доріжках не спостерігались тріщини і відшарування від підкладки.

Камера ШПС III: кімнатні коливання температури (день/ніч), вологість, вища, ніж за нормальних умов. Тривалість циклу – 1 доба. Тривалість випробування – понад 1500 годин. Камера була побудована із органічного скла і герметично не ізолювалась від середовища. У камеру була поміщена посудина з водою. Це створювало незначне збільшення відносної вологості. Через провідні доріжки на зразках пропускався постійний струм у 100 мА. Вимірювання опорів відбувалось чотириконтактним способом упродовж усього часу випробувань автоматизованим шляхом один раз на добу. Результати свідчать про середнє зростання опору зразків на 4 %. Відмінність результатів у камері ШПС III для зразків, що спікались за різних температур, не має принципового і повторюваного характеру і є незначною. Багато зразків випробувались понад 5000 годин. Зафіксовано середнє зростання опору на 4,75 %. Спираючись на стандарти JEDEC, де поставлена межа 5 % зростання опору пористих металевих з'єднань, можемо стверджувати, що виготовлені нами струмопровідні доріжки відповідають цим вимогам [16].

Зразок спікання	
Температура спікання	$\Delta\Omega/\Omega$, %
200 °С	19,4 6
250 °С	24,8 8
280 °С	32,2 9

Висновки

Дослідження струмопровідних доріжок, виготовлених струменевим способом з використанням термічного спікання, дають змогу зробити такі висновки:

1. Встановлено, що адгезія струмопровідних шарів до поліімідної підкладки тим вища, чим вища температура спікання. За температури спікання 200 °С забезпечується достатня величина адгезії (10 МПа) для використання в електротехніці. За зростання температури до 300 °С величина адгезії зростає удвічі.
2. Випробування у камерах ШПС засвідчили, що найнегативніший вплив на стабільність опору зразків чинить волога у комплексі із підвищеною температурою. Під час експлуатації доріжок у таких умовах необхідним є захист поверхні. Випробування доріжок в умовах, наближених до нормальних, упродовж понад 5000 годин показали незначне зростання опору зразків (до 5 %). Такі результати дають змогу застосовувати провідні доріжки, виготовлені струменевим способом, в електричних колах пристроїв. Багато зразків, що спікались за температури 200 °С, показали вищу стабільність порівняно із зразками, що спікались за інших температур.

1. Hebner T.R., Wu C.C., Marcy D., Lu M.H., Sturm J.C. Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices // *Applied Physics Letters*. – 2. February 1998. – Vol. 72, No. 5. – P. 519–521.
2. Fuller S.B., Wilhelm E.J., Jacobson J.M. Ink-jet printed nanoparticle micromechanical systems // *Journal of micromechanical systems*. – February 2002. – Vol. 11, no. 1. – P. 54–60.
3. Redinger D., Moles S., Yin S., Farschi R., and Subramanian V. An Ink-jet-deposited passive component process for RFID // *IEEE Transactions on electron devices*. – December 2004. – Vol. 51, no. 12. – P. 1978–1983.
4. Volkman S.K., Pei Y., Redinger D., Yin S., Subramanian V. Ink-jetted silver/copper conductors for printed RFID applications // *Proceedings of Materials Research Society Symposium*. – 2004. – Vol. 814.

5. Dockendorf C., Choi T.-Y., Poulidakos D., Grigoropoulos C.P. Multilayer direct-writing of electrical conductors with gold nanoinks using the fountain-pen principle // *Proceedings of IPACK 2005, ASME InterPACK'05, 17–22 July 2005, San Francisco*. 6. B.-J. de Gans, Duineveld P.C., Schubert U.S. Inkjet printing of polymers: state of the art and future developments // *Advanced Materials*. – 3 February 2004. – 16, no. 3. – P. 203–213. 7. Chung J., Bieri N.R., Ko S., Grigoropoulos C.P., Poulidakos D. In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation // *Applied Physics A*. – 2004. – Vol. 79, P. 1259–1261. 8. Lee H.-H., Chou K.-S. and Huang K.-C. Inkjet printing of nanosized silver colloids // *Nanotechnology*. – 2005. – 16. – P. 2436–2441. 9. Kim D., Moon J. Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2005. – 8 (11). – P. J30–J33. 10. Лесюк Р., Бобицький Я., Їллек В. Ink-jet формування комутаційних елементів мікросхем з використанням наночастинок срібла // *Нові технології*. – 2008. – № 2 (20). – С. 30–37. 11. 2. IPC Standart: IPC-2221. 12. IPC Standart: IPC-2223. 13. ГОСТ 23752-79. 14. ГОСТ 23751-86. 15. Котлярчук Б.К., Савчук В.К., Лесюк Р.І., Бобицький Я.В. Температурне спікання наночастинок срібла при ink-jet формуванні струмопровідних елементів мікроелектроніки // *Сучасні проблеми механіки та математики: В 3 т.* – Львів, 2008. – Т. 1 – С. 169–171. 16. JEP 139 JEDEC STANDARD, December 2000, USA.