

Streszczenie

Metal Nanoparticles in Additive Manufacturing of Conductive Features at the Micrometer Scale by Precise Deposition Method

Autor: Mgr inż. Mateusz Łysień, Promotor: Prof. dr hab. Wiesław Stręk, Instytut Niskich Temperatur I Badań Strukturalnych im. Włodzimierza Trzebiatowskiego Polskiej Akademii Nauk, Wrocław 30/09/2022.

Elektronika drukowana to obszar techniki skupiający się na wytwarzaniu funkcjonalnych elementów elektronicznych z wykorzystaniem technologii addytywnych (przyrostowych), umożliwiających osadzanie przewodzących, półprzewodzących lub dielektrycznych tuszów na różnorodnych podłożach. Niniejsza rozprawa doktorska bada integrację nanocząstek metali (NPs) z technologiami przyrostowymi, koncentrując się na opracowaniu wysokowydajnych tuszów i past przewodzących dostosowanych do technologii ich precyzyjnego dozowania i osadzania (*Ultra-Precise Dispensing*, UPD) opracowanej przez firmę XTPL S.A. Metoda UPD umożliwia wytwarzanie przewodzących struktur w skali mikrometrowej — takich jak linie o szerokościach 1–30 μm czy pojedyncze krople o podobnych średnicach — na powierzchniach płaskich lub złożonych topograficznie, w tym na podłożach sztywnych i elastycznych, takich jak szkło, krzem, polimery czy tkaniny. Technologia ta rozwiązuje kluczowe ograniczenia tradycyjnej produkcji elektroniki, takie jak uzyskiwanie wysokiego zagęszczenia elementów obwodów, negatywny wpływ na środowisko i wysokie koszty związane z trawieniem chemicznym czy litografią w procesie wytwarzania płytek drukowanych (PCB), oferując prostą technologicznie, bardziej zrównoważoną i ekonomiczną alternatywę.

Główną motywacją do podjęcia badań były problemy napotkane we wczesnych etapach rozwoju systemu UPD w XTPL. Komercyjne tusze i pasty przewodzące często wykazywały słabą kompatybilność, powodując zatykanie dysz wskutek aglomeracji nanocząstek pod wpływem wysokich naprężeń ścinających lub szybkiego odparowywania rozpuszczalnika prowadzące do powstawania suchych zatorów. Problemy te ograniczały drukowalność, definiowaną jako zdolność do powtarzalnego i nieprzerwanego wytwarzania jednorodnych wydruków bez konieczności zmiany parametrów druku w trakcie procesu. W celu przezwyciężenia tych trudności, rozprawa przedstawia kompleksową metodologię opracowywania tuszów wewnątrz firmy, podkreślając synergię pomiędzy używanymi w druku materiałami, głowicami drukującymi z dyszami o średnicach 0,5–10 μm oraz precyzyjnym elektromechanicznym układem sterowania. Etapy badań obejmowały: (1) syntezę nanocząstek metali; (2) ich charakterystykę; (3) wstępne testy kompatybilności z głowicami; (4) formułację i ocenę właściwości fizykochemicznych i reologicznych tuszów; (5) zaawansowane testy drukowania; (6) iteracyjne modyfikacje składu tuszów; (7) optymalizację parametrów dla struktur submikronowych; (8) obróbkę końcową i analizę morfologiczną; (9) charakterystykę elektryczną, adhezję i wytrzymałość mechaniczną; oraz (10) wdrożenia komercyjne w projektach prowadzonych dla branży mikroelektronicznej.

Część przeglądowa stanowi podstawowe wprowadzenie do elektroniki drukowanej, metod bezpośredniego osadzania (*Direct Ink Writing*, DIW), takich jak m.in. druk atramentowy, aerozolowy, ekstruzyjny oraz technik addytywnych dla metalicznych struktur mikrometrowych, takich jak mikro-ekstruzja, druk elektrohydrodynamiczny

(*Electrohydrodynamic Jet*, EHD) czy transfer materiału indukowany laserem (*Laser-Induced Forward Transfer*, LIFT). Omówiono nanomateriały, w szczególności nanocząstki srebra (AgNPs) i miedzi (CuNPs), mechanizmy ich syntezy (nukleacja, wzrost, stabilizacja i ochrona przed utlenianiem) oraz metody w fazie ciekłej, takie jak synteza poliolowa. Dokładnie przeanalizowano technologię tuszów przewodzących, w tym skład (prekursory metali, reduktory, rozpuszczalniki, stabilizatory), kluczowe właściwości (lepkość, zwilżanie, suszenie), reologię (zachowania nienewtonowskie) oraz metody spiekania po druku (termiczne, fotoniczne, mikrofalowe, plazmowe, elektryczne, chemiczne).

W części eksperymentalnej nanocząstki Ag i Cu syntezowano metodą poliolową, uzyskując cząstki o średnich rozmiarach 20–100 nm, przy kontrolowanych parametrach takich jak temperatura, stosunek stechiometryczny reagentów, szybkość dozowania prekursora metalu itp. AgNPs wykazywały jednorodną sferyczną morfologię (~45 nm średnicy), podczas gdy CuNPs charakteryzowały się większą polidispersyjnością. Opracowano nową technikę formulacji z użyciem transferu nanocząstek metali na mokro, koncentrującą dyspersje NPs z rozpuszczalników niskowrzących do wysokowrzących pod próżnią, co zapobiegało aglomeracji i utlenianiu, a także inkorporowaniu w skład tuszu dyspersantów, plastyfikatorów i promotorów adhezji dla zwiększenia kompatybilności z UPD i innymi metodami druku.

W ramach prac zdefiniowano protokoły kontroli jakości (QC) dla surowców i produktów końcowych, wykorzystujące spektroskopię UV-Vis, dynamiczne rozpraszanie światła (DLS), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), analizę termogravimetryczną (TGA), emisyjną spektrometrię optyczną ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES), dyfrakcję rentgenowską (XRD) oraz reometrię. QC obejmowała ocenę zawartości części stałych oraz czystego metalu, widm UV-Vis, wielkości/morfologii/agregacji NPs, reologii, właściwości elektrycznych, adhezji, drukowalności oraz stabilności formulacji w czasie. Badania reologiczne wykazały zachowania nienewtonowskie w tuszach o dużym stężeniu (>60% wag.), gdzie tzw. rozrzedzenie przez ścinanie ułatwiało przepływ przez mikrodysze (1,5–5,0 μm). Testy drukowania z użyciem systemu UPD oceniły podatność na zatykanie dysz, jednorodność geometryczną i powtarzalność drukowanych struktur, osiągając doskonałe wyniki dla formulacji takich jak CL85 (na bazie AgNPs) i CuEX (na bazie CuNPs). Umożliwiły one osadzanie przewodzących linii o szerokości nawet 1–2 μm przy wysokich stosunkach wysokości do szerokości w jednym przebiegu, tworzenie struktur wielowarstwowych 3D oraz złożonych wzorów, takich jak mikrosiatki lub elektrod do wpięcia tranzystorów.

Optymalizacja spiekania (termicznego i fotonicznego) pozwoliła uzyskać przewodnictwo względnego sięgające 50% wartości przewodnictwa czystego metalu dla kompozycji Ag i Cu, przy czym CuEX wymagał ochrony przed utlenianiem podczas spiekania termicznego. Wydrukowane struktury wykazały silną adhezję na różnych podłożach oraz konkurencyjne parametry elektryczne w porównaniu z dostępnymi na rynku odpowiednikami, co potwierdziły analizy porównawcze. Zastosowania w mikroelektronice, w tym we współpracy z partnerami biznesowymi XTPL, podkreślają użyteczność tuszów w elastycznej elektronice, wyświetlaczach, microLED, organicznych tranzystorach polowych (OFET), oznakowaniach RFID i sensorach.