

ОГЛЯДОВІ СТАТТІ

УДК 621.382

АЛЬТЕРНАТИВНІ МЕТОДИ СПІКАННЯ СТРУКТУР, ВИГОТОВЛЕНИХ СТРУМЕНЕВИМ ДРУКОМ КОЛОЇДНИМИ РОЗЧИНАМИ НАНОЧАСТИНОК

О. Кравчук¹, Р. Лесюк^{2,1}, Я. Бобицький¹

¹Національний університет „Львівська політехніка”,
Львів 79013, С. Бандери, 12
kravchuk.oleksandr@ukr.net

²Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України, Львів 79060, Наукова 3б

Розвиток електроніки за останні два десятиліття свідчить про невідпинне зростання ринку технологій, мініатюризацію та інтеграцію компонентів та вузлів. Щораз більшої ваги набувають ресурсозбереження виробництва, ефективність і низька ціна готових приладів. З'явилося поняття “гнучких” пристроїв, зокрема, дисплеїв, фотовольтаїчних модулів, елементів живлення, сенсорів тощо. Сьогодні струменевий друк як науково обґрунтована технологія зайняв широку нішу серед адитивних методів нанесення матеріалів. За порівняно невеликих затратах він дає змогу безконтактно забезпечити формування струмопровідних покриттів, прозорих електродів, світлодіодів, тонкоплівкових транзисторів, резисторів, конденсаторів, сонячних комірок, електродів пристроїв нагромадження енергії, сенсорів та багато інших функціональних вузлів рулонним способом за низьких температур практично без відходів. Нижче проаналізовано фахову літературу щодо використання альтернативних до термічного методів спікання наночастинок металів, нанесених за допомогою струменевого друку для застосування в електроніці.

Ключові слова: інк-джет друк, струменева технологія, наночастинки, спікання наночастинок.

Наночастинки є ізольованими твердофазовими об'єктами, що мають чітко виражену межу з навколишнім середовищем, із розміром до 100 нм. Отже, наночастинки мають дуже велике відношення поверхні до об'єму. Це спричиняє значне зниження температури плавлення наночастинок порівняно з більшими частинками (рис.1) [1, 2] (мікрочастинками).

Оскільки температура спікання матеріалу залежить від температури плавлення, то зниження температури плавлення супроводжується зменшенням температури спікання [3]. Під час спікання наночастинок діють ті ж механізми, що й у разі спікання мікроскопічного порошку. Щодо цього спікання наночастинок може в принципі відбуватися дуже швидко і теоретично також з лише невисокою температурною підтримкою. Частинок металу в електропровідному чорнилі, зазвичай, мають розмір < 50 нм.

Однак також є проблеми, які можуть ускладнити спікання наночастинок. Наприклад, значно зростає небезпека забруднення частинок унаслідок високої поверхневої

активності. Оскільки під час спікання сьогодні часто висувають вимогу застосовувати нижчі температури обробки, то вони можуть бути недостатніми для видалення забруднення. Крім того, оксидні шари, які швидко формуються на поверхнях наночастинок, можуть заважати процесу спікання і погіршувати його результати.

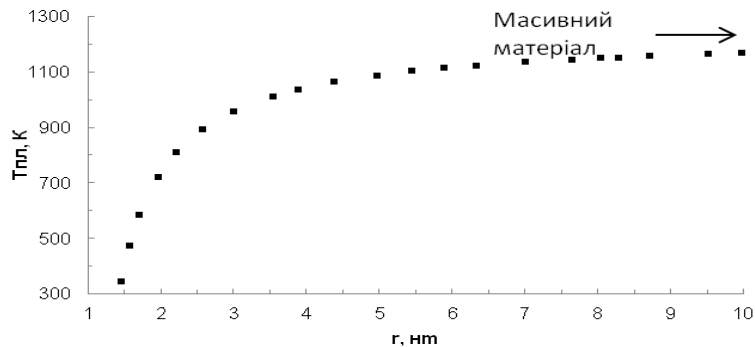


Рис. 1. Точка плавлення як функція радіуса частинки срібла згідно з термодинамічною моделлю другого порядку [1].

На відміну від згаданого процесу спікання сухих порошків, наночастинок для функціонального струменевого друку дисперговані у розчинниках. Ці дисперсії (чорнило) для досягнення бажаної електропровідності надрукованих структур, зазвичай, виготовляють з металевих частинок, передусім срібла або міді. Зазначимо, що срібні розчини останнім десятиліттям були опорним матеріалом для друку струмопровідних покриттів і контактів здебільшого завдяки розвиненій технології синтезу, добрим струмопровідним властивостям срібла, його порівняно довготривалій стабільності. Однак ми також розглядаємо праці, присвячені спіканню наночастинок міді та золота, що завдяки унікальним властивостям також становлять інтерес у контексті друкованої електроніки. Наночастинок металів у колоїдних розчинах часто мають спеціальне покриття з органічних сполук. Це покриття стабілізує частинки в розчиннику, запобігає агломерації та небажаному окисненню. Однак відразу після друку надруковані структури ще не мають бажаних електричних властивостей. Процес обробки таких розчинів можна розділити на три етапи:

- друк: нанесення бажаних структур;
- сушіння дисперсій: випаровування розчинника, видалення стабілізаторів, агломерація наночастинок (стадія контакту);
- спікання: руйнування зв'язку стабілізаторів з поверхнею частинки та їхня декомпозиція, коалесценція наночастинок.

На рис. 2 схематично показано складові колоїдних розчинів наночастинок та описані вище кроки обробки дисперсій наночастинок.

Прикладена енергія викликає руйнування органічного покриття термічним розкладанням і випаровуванням. У підсумку металеві наночастинок починають контактувати. Для того, щоб отримати хороші електричні характеристики, розчинник та інші органічні компоненти дисперсії повинні бути якомога повніше видалені перед фактичною фазою спікання. Тоді може відбуватися дифузія атомів між наночастинками. Подальше нагрівання індукує утворення "перешийків" з подальшим зростанням зерен, унаслідок чого простежується збільшення провідності структури [4, 5].

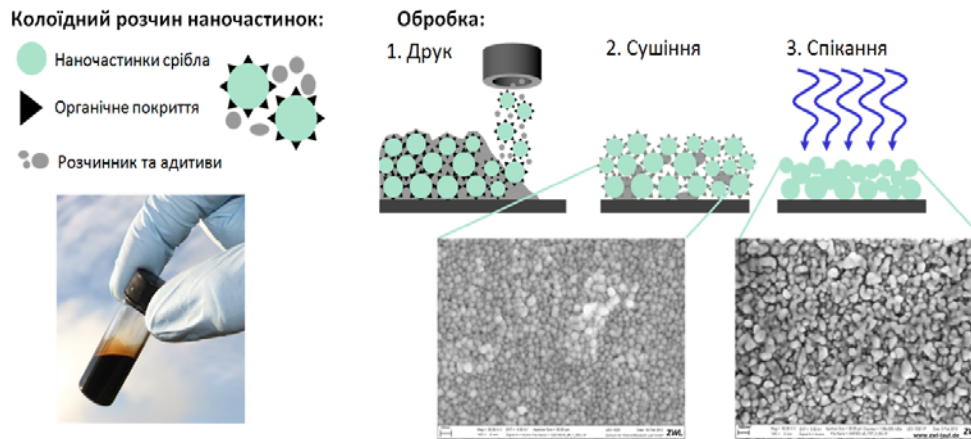


Рис. 2. Кроки обробки розчинів наночастинок для електричної функціоналізації (SEM-знімки ліворуч: висушений розчин при 80 °С протягом 15 хв; праворуч: частинки після термічної обробки при 180 °С протягом однієї години).

Попередньо згадані органічні сполуки та потенційно наявні залишки розчинника можуть перешкоджати спіканню частинок. З іншого боку, залишкові органічні компоненти в шарі потрібні, щоб забезпечити достатню механічну адгезію до підкладки. Те, наскільки реальний процес обробки насправді відповідає описаному вище ідеальному процесу спікання, значно залежить від того, чи є достатньою прикладена енергія і чи фактично видалені органічні компоненти (що перешкоджають спіканню). Це, очевидно, має вирішальне значення якраз за нижчих температур процесу в діапазоні близько 200 °С.

Серед недоліків, пов'язаних з термічним спіканням, можна назвати обмежений вибір підкладок, великі затрати часу та енергії тощо. Для досягнення спікання за нижчих температур зусилля спрямовують на зниження розміру частинок і підбір органічних стабілізаторів, біндерів, розчинників та їхніх концентрацій. Альтернативний підхід полягає у використанні нетермічних методів пост-обробки, що здатні селективно передавати необхідну для видалення стабілізатора і спікання частинок енергію без пошкодження підкладки. Ці методи охоплюють фотонне (лампами-спалахами та ІЧ-лампами), лазерне, електричне спікання та хімічну обробку.

Фотонне спікання

Механізм фотонного спікання металевих наночастинок певною мірою подібний до термічного спікання. Поглинання світла надрукованими шарами наночастинок металів призводить до локального нагрівання (завдяки фототермічному ефекту), унаслідок чого відбувається випаровування розчинника і спікання наночастинок. У процесі можна використовувати різноманітні джерела випромінювання з різними спектральними характеристиками та різної потужності.

Під час фотонного спікання за допомогою спалахів лампи можна використовувати значну відмінність коефіцієнтів поглинання струмопровідного чорнила та полімерної підкладки у видимій ділянці. Тоді як звичайні полімерні плівки зазвичай прозорі, наночастинок металів сильно поглинають видиме світло. Отже, вибираючи лампу з відповід-

ним спектром, енергію надрукованим структурам можна передавати селективно, безпосередньо не впливаючи на підкладку (після фільтрації УФ випромінювання). Очевидно, що теплопередавання від розігрітого шару до холодної підкладки призводитиме до підвищення її температури, однак, прикладаючи енергію короткими імпульсами, можна уникнути занадто сильного нагрівання і пошкодження. Застосовуючи цю технологію, можна досягти значної електричної провідності структур, значення якої близькі до отриманих після термічної обробки. Таким способом можна значно зменшити час обробки. Для спікання наночастинок металів перспективним є використання ксенонових ламп, що генерують мілісекундні імпульси високої інтенсивності (25 кВт/см^2). Мала тривалість спікання може вирішити проблему окиснення наночастинок міді в повітрі.

У праці [6] використано ксенонову лампу-спалах (Xenon XOP50) потужністю 1 000 Вт із неперервним спектром випромінювання в межах 350–900 нм. Уже після 5 с опромінення за частоті спалахів 17 Гц отримано такі ж значення питомого опору (у дев'ять разів вищі, ніж питомий опір масивного срібла), як після шести годин за температури 130 °С. Також зафіксовано зменшення розтікання нанесеного розчину наночастинок порівняно з термічним спіканням.

Ксенонову лампу з вузьким спектром 400–500 нм також використано в праці [7] для спікання срібних наночастинок, нанесених за допомогою аерозольного друку (що за принципом досить близький до струменевого друку). Потужність випромінювання змінювали в діапазоні від 8 до 20 Вт. Селективне спікання дало змогу застосовувати матеріали підкладки з низькою температурною стійкістю – полікарбонат та поліметилметакрилат. Для використаних у дослідженні срібних наночастинок на довжинах хвиль 400–500 нм зафіксовано високе значення коефіцієнта поглинання. Авторам вдалося досягти значень питомого опору близько $0,1 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (1/8 питомого опору масивного срібла).

Процес фотонного спікання активно досліджує компанія NovaCentrix. Розроблено моделі процесу фотонного спікання та установки PulseForge на базі ксенонових ламп-спалахів [8, 9]. Результат спікання можна контролювати за допомогою двох основних параметрів: потужність випромінювання і тривалість світлового імпульсу. Оскільки під час фотонного спікання вплив на підкладку є мінімальним, то воно дає змогу обробляти шари наночастинок на низькотемпературних підкладках, таких як папір та полімерні плівки.

Крім того, висока швидкість процесу дає змогу використовувати розчини наночастинок, які в разі досить тривалого термічного спікання в неінертній атмосфері окиснюються, зокрема мідь. У цьому разі висувають вимоги до потужності випромінювання. [10]. Ці переваги дають змогу знизити виробничі витрати, використовуючи дешевші підкладки і наночастинок. Також завдяки високій швидкості з'являється потенціал для інтеграції у виробничий процес "roll-to-roll". Ця технологія спікання зафіксована для наночастинок металів (срібло, золото, мідь) [11–15], діелектричних наночастинок (оксид алюмінію, діоксид цирконію, титанат барію, оксид гафнію) [16], а також м'якомагнітних матеріалів (кобальт, ферит і залізо-нікелевий пермалой) [17]. У всіх цих працях використано спеціальне обладнання PulseForge від NovaCentrix.

Для ще більшого зменшення затрат у праці [18] автори застосували комерційно доступну лампу-спалах Nikon SpeedlightS B-22 для спікання срібних наночастинок на полііміді (PI), поліетилені (PE) та фотопапері. Тривалість спалаху становила 1 мс. Учені стверджують, що найліпша провідність отримана на фотопапері (вимірний питомий опір структур у 4,6 рази вищий, ніж опір масивного срібла), що, за припущенням авторів, пов'язано з низькою теплопровідністю цієї підкладки.

У праці [19] використано дві установки різної потужності (6,0 та 0,5 кВт) з лампами розжарювання, що випромінюють у інфрачервоній ділянці спектра, для спікання наночастинок золота та срібла на папері. Цей метод є проміжним між термічним і фотонним спіканням. Автори зафіксували значне зменшення пропускання світла на більших довжинах хвиль після теплового спікання, що, головню, пов'язане зі збільшенням відбивання тонких металевих шарів. Вони визначили необхідність пошуку компромісу між коефіцієнтом поглинання наночастинок і паперової підкладки, оскільки відбивання частинок каоліну, яким покрита поверхня паперу, збільшується з довжиною хвилі, тоді як металеві наночастинки найбільше поглинають світло коротших довжин хвиль. Оскільки ж коефіцієнт поглинання паперу зростає за більших довжин хвиль (> 3 мкм), то нагрівання паперу можна обмежити за допомогою ламп розжарювання з вищою температурою. ІЧ-спікання, однак, не придатне для недорогих пластикових підкладок, таких як ПЕТ, які швидко деформувалися через великі коефіцієнти теплового розширення й низькі температури склування і плавлення. Отримані найнижчі значення питомого опору становлять $2,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м для золота та $1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м для срібла вже після 20 с опромінювання.

Лазерне спікання

Наночастинки можна спікати за допомогою такого джерела енергії, як лазерний пучок. Перевагами локального лазерного спікання є обмеження зони термічного впливу й ефективніше селективне передавання енергії. Тому вважаємо перспективним його використання для створення струмопровідних структур на полімерних підкладках.

Для лазерного випромінювання зазвичай характерний гаусівський розподіл інтенсивності з максимумом у центрі. Отже, лише невелика ділянка піддається впливу випромінювання. Глибина обробки в разі використання лазерного променя також обмежена. Лазери, що генерують короткі імпульси, зазвичай використовують для мікрообробки та абляції. В обох випадках вирішальною є невелика зона термічного впливу, що має важливе значення і для процесу селективного спікання. Висока інтенсивність лазерних імпульсів дає змогу досягти більшої глибини обробки, ніж у випадку використання лазерів неперервного режиму роботи. За допомогою лазерів неперервної генерації матеріали нагріваються плавніше, однак більше тепла передається підкладці. Зазвичай зразок сканують лазерним пучком так, щоб обробка всієї надрукованої структури відбувалася рівномірно.

Ефективність лазерного спікання залежить від інтенсивності випромінювання, коефіцієнта поглинання матеріалу і часу взаємодії. Важливими параметрами є також форма пучка і діаметр фокусної плями. Усе це визначає оптимальну швидкість обробки, тобто швидкість сканування лазерного променя. Структури, що складаються із різної кількості надрукованих шарів, потрібно обробляти з різними параметрами, наприклад, може знадобитися або декілька проходів або менша швидкість. Результати спікання в разі комбінацій малих та великих швидкостей й інтенсивності відрізняються. Водночас мала швидкість з невеликою інтенсивністю пучка не гарантує хороших електричних властивостей і адгезії. Частина енергії пучка передається підкладці і навколишнім матеріалам. Отже, швидкість обмежує практичні максимальну потужність і температуру спікання.

Два різні джерела лазерного випромінювання використано у праці [20]: діодний лазер неперервної дії з довжиною хвилі випромінювання 940 нм (ближня ІЧ-ділянка), потужністю 9–180 Вт та швидкістю сканування 600 мм/с, а також імпульсний лазер із $\lambda = 515$ нм (видима ділянка), потужністю 30–600 мВт та швидкістю сканування 10–300 мм/с. Значення питомого опору спечених за допомогою лазера провідних доріжок

були подібні або дещо ліпші, ніж у спечених традиційним термічним методом при 220 °C/1 год. Ліпші результати отримано для діодного лазера (за електричними характеристиками і швидкістю). Одна з причин – більший діаметр пучка і стала інтенсивність випромінювання. Продуктивність імпульсного лазера обмежена інтенсивністю піка лазерного імпульсу, розміром плями і частотою імпульсів. Діодний лазер з довжиною хвилі 940 нм використано також у [21] для спікання срібних наночастинок на гнучких підкладках (ПІ). Діаметр фокусної плями становив 1 мм, а потужність випромінювання – 20–50 Вт. Отримані значення питомих опорів близькі до значення для масивного срібла.

Ефективність передавання енергії під час лазерного спікання можна збільшити завдяки сильному піку поглинання в разі використання поверхневого плазмонного резонансу металевих наночастинок. Наприклад, для наночастинок золота перспективним є використання лазерного випромінювання з довжиною хвилі 520 нм. У працях [22, 23] автори використали пучок аргон-іонного лазера з довжиною хвилі 514,5 нм. У [22] наночастинок золота застосовано, щоб виготовити електроди для польових транзисторів з органічних матеріалів.

У [24] використали лазер з довжиною хвилі 488 нм і потужністю від 50 до 250 мВт для спікання золотих струмопровідних доріжок. Діаметр пучка становив 17 мкм, а швидкість його переміщення – 2 мм/с. Отриманий опір у шість разів більший, ніж опір масивного золота.

Як уже зазначено, спікання наночастинок міді має певні особливості. У неінертній атмосфері мідні наночастинок потрібно спікати дуже швидко, щоб уникнути їхнього окислення. Отже, перспективним є застосування двох технологій: спікання за допомогою ламп-спалахів або лазерного випромінювання. Діодний лазер неперервної дії 808,6 нм використано у праці [25] для спікання мідних наночастинок на ПІ. Розмір пучка у площині спікання становив $1,1 \times 0,4$ мм. Автори змінювали потужність лазерного випромінювання від 2 до 32 Вт та швидкість сканування 50–400 мм/с. У цьому разі досягнуто значення поверхневого опору оброблених шарів у близько 90 мОм на квадрат. Науковці стверджують, що збільшення швидкості сканування може зменшити негативний вплив варіації товщини надрукованих шарів. Зафіксовано хорошу відтворюваність отриманих результатів лазерного спікання. У праці також з'ясовано, що повторне сканування лазерним променем (за сталих інтенсивності і швидкості) не призводить до збільшення провідності.

Можливості селективного спікання надрукованих структур використано в праці [26]. За допомогою лазерного пучка, що рухався за певною заданою схемою, виконано селективне спікання вибраних ділянок. Сфокусована енергія пучка абсорбується у чорнилі у зумовлює локальне нагрівання, що веде до швидкого спікання (рис. 3). Таким способом можна отримати дрібні струмопровідні структури з високим розділенням, що обмежене лише оптикою сканувальної системи і теплопровідністю мішені. Швидке сканування може мінімізувати ефект дифузії теплоти і дає змогу створювати металеві доріжки шириною лише кілька мікрометрів без пошкодження підкладки. Для завершення процесу формування струмопровідного рисунка ділянки з неспеченим матеріалом видаляють, зазвичай, полосканням і промиванням у відповідному розчиннику. Автори використали Nd:YAG (друга гармоніка 532 нм) лазер для спікання наночастинок міді. Діаметр фокусної плями становив 30 мкм, швидкість сканування змінювалась у межах 0,3–5 мм/с, а потужність випромінювання була 200–600 мВт. Отриманий питомий опір шарів був у два–три рази вищий, ніж значення для масивної міді (що близько до найліпших значень для термічно спечених в інертній атмосфері структур). За допомогою “direct-

write”-технології лазерного спікання авторам вдалося досягти дуже високої роздільної здатності. На плівці ПІ створено струмопровідні доріжки шириною до 5 мкм. Переваги цього методу можна успішно використовувати для металізації скла і чутливих до температури підкладок для широкого діапазону застосувань. У праці [22] опромінюванням надрукованих шарів наночастинок золота пучком аргон-іонного лазера потужністю $3 \text{ кВт}\cdot\text{см}^{-2}$ з діаметром плями 3,5 мкм вдалося отримати структури з шириною лінії до 10 мкм.

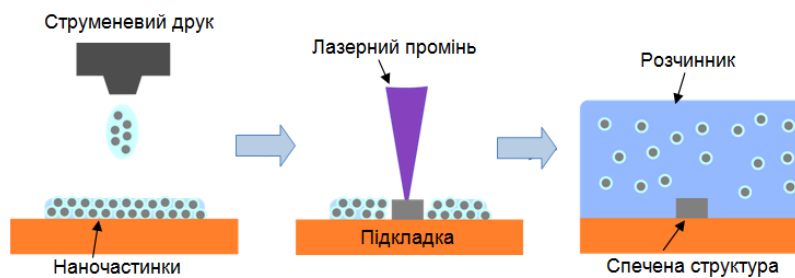


Рис. 3. Схема селективного лазерного спікання.

Для поліпшення роздільної здатності у праці [27] використано процес абляції нанесених шарів золота під дією короткотривалого (3–5 нс) імпульсного випромінювання YAG:Nd лазера на другій гармоніці. Доріжки друкували з великою шириною, а за допомогою лазера краї ліній випалювали – так лінія ставала тоншою (до 8 мкм).

Моніторинг процесу лазерного спікання в реальному часі описано в праці [21]. Автори вимірювали інтенсивність відбитого шаром наночастинок лазерного променя. Таким способом забезпечено механізм якісного аналізу ступеня спікання в режимі реального часу.

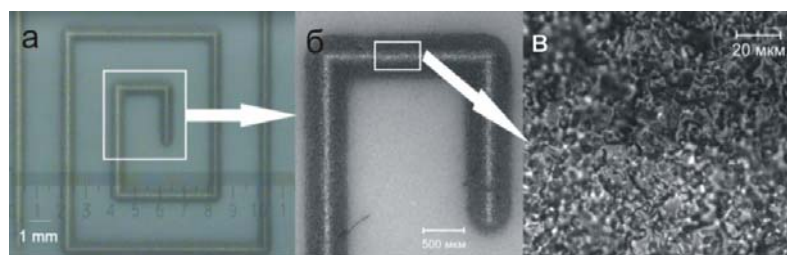


Рис. 4. Струмопровідна доріжка в полі зору оптичного мікроскопа: а, б – срібні доріжки після спікання (п’ятиразове нанесення); в – мікроструктура поверхні. Значення питомої електропровідності в межах 10–14 % від питомої електропровідності об’ємного срібла [28].

Також відомий підхід спікання колоїдного срібла, надрукованого на керамічну підкладку (Al_2O_3), у режимі фотоіндукованого нагрівання підкладки лазером (1 064 нм), за якого етап висушування структури не потрібний (рис. 4).

Отже, лазерне спікання є перспективним альтернативним методом. Загалом для спікання та відпалювання наночастинок використовували лазери різних типів: аргонний лазер ($\lambda=488 \text{ нм}$ [29], 514 нм [23, 27, 30–32]) у неперервному та імпульсному режи-

мах, YAG:Nd лазер у неперервному та імпульсному (532 нм, 1064 нм [27, 28, 33]) режимах, діодний лазер у неперервному режимі (940 нм [34]), волоконний ербієвий лазер у неперервному режимі (1 550 нм [35]). Для процесу характерна висока швидкість, проте його доцільно використовувати для обробки невеликих площ. Зазначимо, що занадто велика інтенсивність випромінювання може призводити до випаровування надрукованих шарів. Також можуть простежуватися дефекти, якщо шар занадто тонкий або є значні неоднорідності його товщини. Додатковим обмежувальним чинником може бути низька швидкість обходу променем усієї структури.

Спінання за допомогою мікрохвильового випромінювання

Обробку за допомогою мікрохвильового випромінювання широко використовують для спікання діелектричних і провідних матеріалів і в синтетичній хімії. Перевагою цього методу є рівномірне, швидке й об'ємне нагрівання.

Про результати використання мікрохвильового випромінювання для спікання шарів наночастинок срібла, нанесених за допомогою струменевого друку, ? Перелаер зі співавт. повідомили у працях [36, 37]. Виявлено, що металеві наночастинки можуть бути швидко та ефективно спечені за допомогою мікрохвильового випромінювання.

Діелектричний відгук на поле заданий комплексною діелектричною проникністю

$$\varepsilon_n = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon' + i \frac{\sigma}{\omega\varepsilon_0}, \quad (1)$$

де дійсна складова ε' аналогічна діелектричній сталій, описує зумовлене поляризацією зменшення електричного поля в речовині, а уявна частина ε'' описує струми, які виникають у речовині в змінному електричному полі; σ – провідність; ω – кутова частота.

Відношення уявної до дійсної частин діелектричної проникності визначає здатність матеріалу розсіювати енергію щодо нагромадження енергії і відоме як тангенс кута діелектричних втрат:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (2)$$

Залежно від характеристик втрат і, отже, провідності матеріали можуть бути непрозорими, прозорими чи поглинальними. Для масивних металів, які є хорошими провідниками, не генерується внутрішнє електричне поле й індукований електричний заряд залишається на поверхні зразка. Отже, метали відбивають мікрохвилі. Натомість порошки з розміром частинок близько мікрметра мають значне поглинання [38].

Уважають, що взаємодія провідних частинок з мікрохвильовим випромінюванням, тобто індуктивний зв'язок, головню, ґрунтується на поляризації Максвела–Вангера, що є наслідком нагромадження заряду на поверхнях поділу матеріалів, електропровідності й вихрових струмах. Проте основна причина успішного нагрівання металевих частинок під дією мікрохвильового випромінювання досі до кінця не з'ясована [37].

Глибину проникнення d визначають як дистанцію в матеріалі, на якій падаюча потужність зменшується до $1/e$ (36,8 %) від значення на поверхні:

$$d = \frac{c\varepsilon_0}{2\pi f \varepsilon''} = \frac{1}{\sqrt{\pi f \varepsilon_m \sigma}}, \quad (3)$$

де c – швидкість світла; f – частота мікрохвиль випромінювання; ϵ_M – діелектрична проникність матеріалу; ϵ_0 – діелектрична проникність вільного простору. Зазвичай високопровідні матеріали (метали) мають дуже малу глибину проникнення. Наприклад, глибина проникнення мікрохвиль з частотою 2,45 ГГц для металевих порошоків срібла та міді становить 1,3 і 1,6 мкм, відповідно. На противагу порівняно сильному поглинанню мікрохвиль провідними частинками поляризація диполів у термопластичних полімерах нижче температури склування є обмеженою, отже, полімерна плівка прозора для мікрохвильового випромінювання. Мікрохвильове спікання може бути успішним, лише якщо розмір об'єкта перпендикулярно до площини падіння є сумірним з глибиною проникнення. Якщо надруковані за допомогою ink-jet друку струмопровідні структури задовольняють цю умову, то очікують, що цю технологію можна адаптувати для виробництва. Можна очікувати (для товстих ліній), що нагрівання доріжки за допомогою мікрохвиль буде негомogenous. Однак порівняно з полімерною підкладкою срібло дуже добре проводить теплоту. Тому завдяки теплопровідності срібна доріжка нагріватиметься рівномірно.

Поглинута потужність на одиницю об'єму

$$P = \sigma E^2 = 2\pi f \epsilon'' E^2, \quad (4)$$

де σ – провідність; ϵ'' – коефіцієнт діелектричних втрат; E – амплітуда електромагнітних хвиль. У разі нормального (перпендикулярного) падіння амплітуда – експоненційно спадаюча функція відстані, що має глибину проникнення d .

У праці [36] мікрохвильове випромінювання потужністю 300 Вт використано для спікання структур зі срібних наночастинок на ПІ. Час обробки – 240 с. Температура на поверхні зразка досягала 200 С. Отримано значення питомого опору до $3,0 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, що становить 5 % опору масивного срібла. Автори вважають, що описаний процес можна застосувати для виготовлення антен, радіочастотних (RFID) міток та струмозбиральної сітки сонячних батарей.

Оригінальний підхід до спікання провідних структур на полімерних плівках за допомогою мікрохвильового випромінювання запропоновано у праці [39]. За допомогою струменевого принтера надруковано спеціальні структури – антени зі срібних наночастинок, які надалі спікали при 110 °С (60 хв). Їх використовували для вимірювання опору струмопровідної доріжки і вловлювання електромагнітних хвиль. Одиничну струмопровідну доріжку надруковано і висушено при 110 °С протягом 1–5 хв, щоб видалити розчинник. Доріжки опромінювали протягом $1 \square 60$ с за потужності 1 Вт. У підсумку простежувалося зменшення електричного опору, точне значення якого залежить від початкового опору. Ефект антени, що відображає здатність поглинання мікрохвилі у матеріалі, систематично досліджено зміною площі поверхні електродів шаблону. Зі збільшенням розміру електродів зменшення опору під дією мікрохвиль відбувалося швидше. Це пояснюють тим, що внаслідок збільшення площі поверхні електродів поліпшується поглинання мікрохвиль.

Результати опромінювання лише надрукованої струмопровідної доріжки засвідчують, що поглинання нею енергії є порівняно невеликим. Поглинання мікрохвильового випромінювання за наявності антени можна поліпшити завдяки меншій неузгодженості імпедансу між повітрям і зразком. Хвильовий опір z структури порівняно порожнього простору

$$z = z_0 \sqrt{\epsilon^*}, \quad (5)$$

де z_0 – хвильовий опір вакууму ($z_0 = 377$ Ом); ε^* – комплексна проникність структури відносно вакууму. Комплексна діелектрична проникність пов'язана з діелектричною проникністю і коефіцієнтом втрат відповідно до (1).

Відбивання, тобто неузгодженість імпедансу z/z_0 , пропорційне до квадратного кореня з комплексної діелектричної проникності ε^* . Отже, відбивання залежить від опору електродів і, відповідно, загальної площі їхньої поверхні.

Авторам вдалося досягти питомої провідності у межах 10–34 % значення масивного срібла. Учені з'ясували, що мікрохвильове спікання надрукованих на полімерних підкладках доріжок значно залежить від загальної площі антени, часу сушіння і геометрії. Наявність провідних антен однозначно сприяє спіканню наночастинок у попередньо підготованих доріжках настільки, що процес залежить від загальної площі антени. У разі використання металевих антен достатньо близько 1 с, щоб отримати помітне спікання за допомогою мікрохвильового випромінювання. Ступінь спікання для цих коротких періодів експозиції, однак, значно залежить від початкового опору попередньо висушеної доріжки. Крім того, збільшення ширини доріжки пришвидшує збільшення провідності завдяки поліпшеному поглинанню енергії внаслідок збільшення площі поверхні. Переваги методу: велика швидкість і мала температура, зменшення коштів і можливість використання поширених полімерних плівок, таких як ПЕТ.

Також відомо про гібридне спікання наночастинок срібла за допомогою мікрохвильового випромінювання частотою 6,425 ГГц (ширина смуги – 0,75 ГГц) [40]. У цьому випадку кремнієва підкладка працювала як приймач випромінювання. Досліджено питомий опір і модуль Юнга структур. Гібридне мікрохвильове спікання можна використовувати для швидкого отримання низької провідності.

Плазмове спікання

Цей тип спікання можна застосовувати як для металевих наночастинок, так і для металоорганічних композитів на термічно чутливих полімерних підкладках. Воно відбувається завдяки дії на надруковані структури аргонної плазми низького тиску та електрон-циклотрон резонансної (ECR) плазми. За допомогою плазми можна ущільнити порошкові матеріали, а також травлення і спікання термічно чутливих матеріалів. Широко досліджене посилення дифузії на межах зерен кераміки під час взаємодії з високоенергетичною плазмою. Тому можна припустити, що така обробка може бути придатною для спікання наночастинок металів. Плазмову обробку широко використовують у сучасних виробничих процесах (наприклад, для маніпуляції поверхневою енергією).

Рейнгольд зі співавт. [41] уперше продемонстрували, що обробка аргонною плазмою низького тиску може спричинити спікання шарів наночастинок срібла, надрукованих на склі й на полімерних підкладках. Температура підкладки в цьому разі підвищувалася до 70–80 °С залежно від матеріалу підкладки. У праці [41] описано обробку надрукованих за допомогою струменевого друку шарів наночастинок срібла аргонною плазмою. Як підкладку використано скло та полімерні плівки полікарбонату та ПЕТ. ВЧ-потужність змінювалася в межах від 40 до 80 Вт. Для генерування плазми використано аргон, оскільки інертні гази не приводять до деформації полімерних підкладок, на відміну від окиснювальних газів, таких як кисень [42].

У застосованій системі, що схематично показана на рис. 5, плазмовий розряд генерується між двома електродами, на один із яких подають високочастотне живлення, тоді як другий заземлено. Оброблюваний зразок розміщують на одному з електродів. Генеровані в плазмі високоенергетичні частинки бомбардують поверхню зразка і спричиняють

подальшу рекомбінацію через атомну дифузію частинок срібла в більші кластери. Заряджені частинки (іони та електрони) з високою енергією та УФ-випромінювання плазми приводять до ефективного розщеплення поверхневих полімерних ланцюжків на леткі фрагменти з низькою молекулярною масою, які легко видаляються у високому вакуумі. Унаслідок цього наночастинки металу починають безпосередньо контактувати між собою. Завдяки високій поверхній енергії наночастинок і енергії, що їй передають збуджені заряджені частинки, відбувається дифузія по межах зерен і ущільнення. Так формується густа мережа провідного матеріалу.

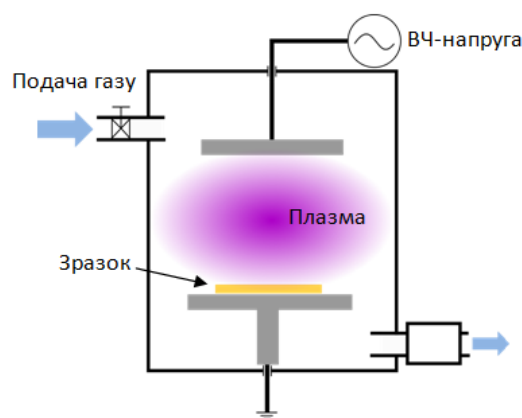


Рис. 5. Схема установки для плазмового спікання при низькому тиску.

Результати для полімерних підкладок засвідчують експоненціальне зменшення опору зі зростанням енергії. Це пов'язано з підвищенням ступеня іонізації плазмового газу. Зазначено також про обмежену глибину проникнення плазми, тому в разі, якщо товщина шару є більшою від неї, то спікання нижчих шарів може не відбуватися. Зменшення товщини шару і поперечного перерізу, що зафіксовано після плазмової обробки, свідчить про ущільнення і спікання. Ущільнення досягло близько 50 % після 60 хв і далі суттєво не змінювалося. Приблизно через 60 хв за потужності 80 Вт досягнуто мінімального значення питомого опору, що є дещо вищим, ніж отримане значення після термічного спікання (220 °C/1 год). Отриманий питомий опір на порядок вищий від опору масивного срібла. Питомий опір структур після обробки аргонною плазмою досягає рівня, що втричі вищий, ніж значення опору масивного срібла.

У праці [43] як підкладку використовували плівки поліпропілену та ПЕ. Температура розкладання поліпропілену становить нижче 90 °C. Отже, температура обробки є важливим обмежувальним чинником у випадку використання цього матеріалу. Автори планували порівняти результати обробки з використанням плазми аргону та кисню, проте вже перші експерименти з наночастинками дали змогу виявити, що плазма кисню спричиняє окиснення срібла на поверхні шару. Тому для генерування плазми використовували лише аргон. Повідомлено про досягнення зниження поверхневого опору тонкого шару срібла на два порядки незалежно від використаної підкладки (отриманий опір на порядок вищий, ніж значення масивного срібла). Потужність плазмової установки становила 75 Вт за тиску 9,5 Па.

Також досліджено застосування плазмової обробки для спікання шарів наночастинок срібла з використанням аргонної плазми низького тиску в системі реактивного іонного травлення (PIT) [44]. Вивчали вплив розміру наночастинок за сталої товщини стабілізуючого поверхневого шару. Розглянуто плазмове спікання шарів срібних наночастинок двох різних діаметрів (23 і 77 нм) з однаковою товщиною органічного поверхневого шару на плівках ПІ та поліетиленнафталату (ПЕН). Також вивчено вплив параметрів плазми на морфологію, склад і електричний опір спечених шарів. Виявлено незначний вплив температури поверхні підкладки під час плазмового спікання. Процес плазмового спікання проводили для різних енергій плазми і часу обробки за контрольованого тиску газу і швидкості потоку. Найнижчі значення питомого опору для шарів наночастинок срібла з діаметром 23 і 77 нм, що становили $8,73 \cdot 10^{-8}$ та $1,87 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, відповідно, отримані після спікання при 900 Вт упродовж 60 хв. Ці значення приблизно у 5 та 12 разів вищі, ніж значення питомого опору масивного срібла. Максимальна температура підкладки під час обробки досягала 150 °С. У цьому разі для отримання подібних значень питомого опору під час термічного спікання потрібна була температура 350 °С. Автори також зазначили, що оскільки повна енергія поверхні пов'язана з меншими розмірами частинок, то шари з менших частинок спікаються краще, ніж із крупніших.

Локальне плазмове спікання надрукованих шарів наночастинок срібла за атмосферного тиску описано в праці [45]. Оскільки плазмова обробка призводить до розкладання стабілізуючого органічного покриття наночастинок, то воно також впливає на полімерні підкладки. Недоліками процесу є потреба у складному вакуумному обладнанні і тривалій час обробки, що часто супроводжуються матуванням чи зміною кольору підкладки. Для того, щоб подолати ці проблеми, розроблено процес локального нетеплового спікання за допомогою аргонної плазми, що може відбуватися за атмосферного тиску і кімнатної температури. Плазмові установки атмосферного тиску часто використовують для модифікації поверхні, осадження тонких плівок, плазмової полімеризації, очищення, а також у біологічних і медико-біологічних застосуваннях.

Надруковані структури селективно обробляли потоком плазми, щоб отримати провідні доріжки за умов навколишнього середовища без пошкодження підкладки. Наночастинки були нанесені на плівки ПЕН та ПІ за допомогою струменевого друку. Аргонну плазму запалювали за допомогою височастотної напруги від 2 до 6 кВ при 1,1 МГц. Сопло переміщували над оброблюваним зразком. Отримані значення провідності структур близькі або навіть перевищують досягнуті в разі спікання аргонною плазмою низького тиску і досягають до 12 % провідності масивного срібла. Виявлено, що результати спікання значно залежать від морфології структури, що визначена властивостями дисперсії, такими як полярності систем розчинників, вміст металу і розміру частинок. Час обробки було зменшено з більш ніж 30 хв до 4 с. Унаслідок селективного впливу на друковані структури (діаметр зони – 3 мм), а також коротких часів експозиції, травлення, матування та зміни кольору полімерних матеріалів підкладки вдалося уникнути. Крім того, процес є потенційно придатним для виробничого процесу “roll-to-roll”. Автори повідомляли про важливість впливу параметрів плазми і дисперсії наночастинок на результати спікання, такі як морфологія і електропровідність надрукованих структур.

Спікання за допомогою хімічних агентів за кімнатної температури

Хімічно індукване спікання за кімнатної температури продемонстровано на наночастинках металів нейтралізацією заряду [46], розчиненням стабілізуючих лігандів

солями [47] чи метанолом [48] або через локальне окиснення захисних органічних лігандів [49], а також взаємодією зі спеціальним пористим покриттям підкладки [50].

Метод досягнення провідності за кімнатної температури внаслідок процесу спонтанної тривимірної коалесценції, що відбувається на твердих підкладках, описаний у праці [46]. Підхід ґрунтується на провокуванні щільного упакування наночастинок після нанесення на підкладку, що в кінцевому підсумку призводить до їхньої коалесценції. Отримані внаслідок обробки структури мають високе значення електричної провідності.

Спочатку автори оцінили здатність полідіалілдиметиламонію хлориду (PDAC) – позитивно зарядженого полімеру – викликати агрегацію в дисперсії негативно заряджених наночастинок срібла, що стабілізовані за допомогою поліакрилової кислоти натрієвої солі (PAA). Розчин PDAC додавали до дисперсії срібних наночастинок і вимірювали ζ -потенціал і середній розмір частинок. З'ясовано, що ζ -потенціал оригінальних наночастинок становить -47 мВ і його негативне значення зменшується зі збільшенням концентрації PDAC.

Потім експерименти повторено для наночастинок, нанесених на підкладку за допомогою струменевого друку. Після висихання розчин полікатионів (PDAC, 1 % мас.) також за допомогою струменевого друку нанесено на шар срібних наночастинок. Виявлено, що в зоні нанесених краплин полікатиона відбулася спонтанна коалесценція всіх срібних наночастинок без нагрівання, що призводить до значного збільшення провідності надрукованої структури. Для того щоб кількісно оцінити роль полікатиона в процесі коалесценції, на поверхню шару срібних наночастинок наносили краплини розчинів PDAC різної концентрації. Розмір частинок досліджували за допомогою електронного мікроскопа. Як виявили автори, за масового співвідношення PDAC/Ag до 0,01 полікатион не впливає на розмір і морфологію частинки. У разі вищого масового співвідношення PDAC/Ag розміри частинок зростають зі збільшенням концентрації PDAC, і між частинками виразно простежується формування шийок. У випадку масового співвідношення PDAC/Ag 0,05 середній розмір частинок значно збільшився (понад 120 нм) і за співвідношення 0,2 формується безперервна структура з великих частинок. Отримане за допомогою електронного мікроскопа зображення перерізу зразка за співвідношення PDAC/Ag 0,2 підтверджує, що спікання відбувається на всій товщині шару ($\sim 0,5$ мкм), а не лише на поверхні.

За концентрації PDAC в околі точки нульового заряду PDAC поводить в рідкому розчині як коагулянт для срібних наночастинок у разі механізму нейтралізації заряду. Тому можна очікувати, що той же феномен простежуватиметься у випадку додавання розчину PDAC до наночастинок, що нанесені на підкладку, тобто коагуляція відбуватиметься лише за співвідношення PDAC/Ag, за якого відбувається нейтралізація заряду. Однак з'ясовано, що ефект PDAC на нанесених на підкладку наночастинок простежується за значно менших співвідношень, ніж у рідких розчинах (0,01 і 0,1, відповідно); ефект є незворотним (деагрегації не простежується) навіть при PDAC/Ag = 1; коалесценція наночастинок відбувається на підкладці і не відбувається в рідкому розчині.

Різниця у спостережуваних ефектах PDAC у рідкому розчині й на підкладці може бути спричинена обмеженою рухливістю частинок на підкладці після їхнього щільного упакування. Після коагуляції, оскільки частинки вже щільно упаковані, можуть відбуватися контакти між поверхнями металевих наночастинок, що призводить до їхньої коалесценції. Зазначимо, що додатковим механізмом є десорбція PAA з поверхні наночастинок унаслідок електростатичної взаємодії з PDAC, а це призводить до того, що частинки залишаються без стабілізатора і створюються умови для їхньої коалесценції.

Процес коалесценції можна проводити у зворотному порядку, якщо краплини розчину наночастинок срібла наносили на попередньо покриті розчином полікатиона підкладки. Як підкладки в праці [46] використовували скло та ПЕТ плівки, тому стверджено, що спікання за кімнатної температури не залежить від хімічної природи підкладки. Отримані значення питомого опору – 6,8 мкОм·см для фотопаперу (20 % провідності масивного срібла). Автори також успішно застосували описаний метод для обробки шарів наночастинок міді [51].

Також відомий спосіб субстрат-активованого спікання [52], що ґрунтується на хімічному видаленні ліганду, що стабілізує наночастинки, унаслідок взаємодії зі спеціальним покриттям підкладки. Після того як ліганд-покриття віддаляється, настає фізичний контакт між ядрами наночастинок. Спікання наночастинок відбувається внаслідок дифузії і вивільнення поверхневої енергії.

Покриття підкладок для струменевого друку зазвичай містить шар, що поглинає розчинник і поверхневий шар, що забезпечує фіксацію частинок. У праці виявлено, що шар покриття такої підкладки може також спричинити коалесценцію наночастинок за кімнатної температури. Автори досліджували фотопапір для струменевого друку і прозорі плівки на основі ПЕТ. Порівняння чотирьох наявних у продажі підкладок для струменевого друку дало змогу виявити суттєві відмінності в отриманій провідності надрукованих наночастинами срібла структур навіть тоді, коли всі підкладки мали покриття на основі діоксиду кремнію. Також зафіксовано вплив вологості на процес: у разі високого значення вологості простежувалося збільшення сумарного значення провідності. Підкладки з оптимізованим поверхневим шаром забезпечують провідність близько 27 % провідності масивного срібла в разі зберігання за високої відносної вологості (у цьому випадку мінімальна провідність була досягнута після зберігання впродовж кількох днів). Залежність провідності від відносної вологості підтверджує, що вода додатково полегшує видалення ліганду, проте висока вологість сама по собі не забезпечує спікання. Процес можна додатково поліпшити за допомогою ліпшого взаємного підбору хімічного складу чорнила і шару покриття підкладки.

Розвиток методу видалення лігандів запропоновано авторами [49]. Надруковані плівки локально обробляли потоком газу NO_2 . З'ясовано, що окиснення захисних лігандів тіолів та екзотермічне зменшення площі поверхні є важливим чинником у разі спікання шарів стабілізованих тіолами наночастинок золота. Зафіксовано значне зниження електричного опору, і після 50 хв опір плівки стає близьким до значень, отриманих після термічної обробки. Стабілізовані тіолом частинки використовують дуже часто з огляду на їхню розчинність в органічних розчинниках за порівняно помірної температури ($\sim 200^\circ\text{C}$), що необхідно для швидкого спікання. Стабілізуювальні ліганди, які забезпечують енергетичний бар'єр до спікання, зазвичай, складаються з двох частин: анкерна група, яка утворює S–Au зв'язок з поверхнею частинок, і розділювальний компонент, який може варіювати від ланцюгів алканів до ароматичних структур або навіть полімерів. Частинки спікаються, якщо теплова енергія системи достатня для того, щоб подолати енергію активації, визначену стабілізуювальним лігандом. Спікання багатьох частинок призводить до формування порівняно неперервного шару золота.

Наночастинки спікаються через механізм формування “перешийка”, за якого спочатку дві частинки об'єднуються в арахісоподібну структуру, після чого площа поверхні мінімізується і формуються більші частки. Розрахунки засвідчують, що внаслідок мінімізації площі поверхні виділяється енергія. Отже, автори довели можливість спікання наночастинок золота за кімнатної температури за допомогою простої хімічної обробки.

Зменшення опору за контакту з 0,01–0,2 моль/л розчином NaCl, після якого відбувалося нагрівання до 95 °С, зафіксовано у праці [47]. Виявлено залежність отриманого опору сформованих за допомогою струменевого друку струмопровідних доріжок від концентрації хлориду натрію в розчині. Як підкладки використано декілька видів паперу зі спеціальним покриттям. Вплив хлориду натрію на надруковані розчини наночастинок срібла досліджено в працях [53–55].

Електричне спікання

У цьому методі спікання наночастинок досягають прикладанням постійної або змінної напруги до надрукованої структури, у цьому разі струм, що протікає через надрукований шар, призводить до його локального нагрівання. Основними перевагами цього методу є короткий час спікання (від мікросекунд до секунд) і зменшене термічне навантаження підкладки. Цей метод спікання можна застосувати і для чорнила метало-органічних композитів, якщо його комбінувати з термічною обробкою.

Під час процесу електричного спікання до надрукованої структури прикладають два електроди (рис. 6). Коли на електроди подають напругу U , через надрукований шар починає текти струм (зображено стрілками). Цей струм спричиняє локальне нагрівання в шарі, що ініціює процес коалесценції наночастинок. Резистивне нагрівання (відповідно до закону Джоуля–Ленца) і зменшення внаслідок цього опору друкованої структури під час спікання призводить до різкого збільшення струму, що викликає ще сильніше нагрівання. Унаслідок цього простежується різке збільшення провідності. Резистор R_s обмежує максимальний струм, коли плівка спікається. Метод контактного електричного спікання застосований у [56, 57].

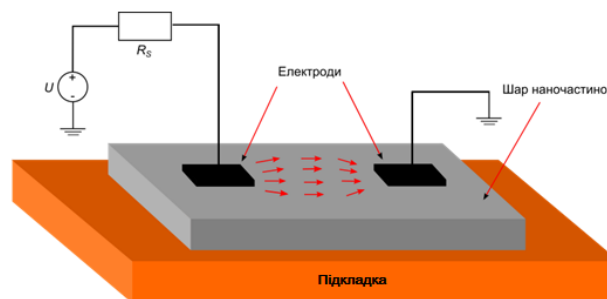


Рис. 6. Схематичне зображення електричного контактного спікання

Зокрема, у [57] надруковані наночастинами срібла доріжки на фотопапері спікали пропусканням постійного струму між контактними електродами. Початковий струм і розсіяння потужності в шарі наночастинок виникає внаслідок тунелювання між частинками. З підвищенням температури надрукованої структури опір R_{tr} зменшується внаслідок зменшення відстані між частинками, це призводить до збільшення розсіяної потужності P_{tr} :

$$P_{tr}(t) \sim U^2 \frac{R_{tr}(t)}{|Z_s + R_{tr}(t)|^2}, \quad (6)$$

де Z_S – імпеданс джерела напруги, який включає контактний опір, чим зумовлює сильний позитивний зворотний зв'язок, що пришвидшує спікання.

Досліди засвідчили, що через 3 мс після прикладання напруги простежено різкі зростання струму та зменшення опору зразка більш ніж на чотири порядки (основний перехід відбувається за менш ніж 2 мкс). Також виявлено чітку залежність морфології структури спеченого шару від електричної потужності.

Прикладена напруга становила 90 В, а максимальний струм обмежено на 0,45 А. Досягнуті значення провідності – приблизно 50 % провідності масивного срібла.

У праці [58] постійний струм використано для спікання структур-сенсорів, надрукованих на скляних підкладках розчинами наночастинок срібла. Залежно від початкового опору структур до них прикладено напругу від 60 до 95 В. Значення струму, що використовували для спікання, становило 0,147 А. Автори довели, що опір структури можна вимірювати впродовж процесу і припинити його, коли досягнуто цільове значення. Зареєстровано велику швидкість спікання, що становила лише декілька секунд. Також досягнуто дуже мале відхилення отриманих опорів структур від заданого значення.

Додаткові переваги методу такі:

- контроль кінцевого опору регулюванням параметрів процесу, таких як величина резистора зміщення;
- спікання конкретних областей.

Використання змінного електричного поля дає змогу проводити електричне спікання без фізичного контакту з шарами наночастинок. У праці [59] це досягнуто встановленням електродів над зразком, які ємнісно зв'язані з надрукованим шаром. Електроди мають таку форму та розташування, які повинні забезпечити приблизно однорідне електричне поле по всій неспеченій структурі. Достатній ємнісний зв'язок (за можливої робочої дистанції між електродами і шаром наночастинок) отримують під час роботи в діапазоні надвисоких частот. Безконтактне електричне спікання (БЕС) дає змогу уникнути багатьох недоліків контактного, особливо в разі спікання структур великої площі.

Систему для БЕС можна умовно описати електричним колом, що складається з еквівалентного джерела напруги U_{Th} з опором Z_{Th} (згідно з теоремою Тевеніна) та імпедансу навантаження Z_L . Головною перевагою БЕС над контактним є змога уникнути ефекту короткого замикання, як описано в [59]. Припускають, що шар з наночастинок розділений на безліч паралельних ліній між електродами, де R_i відображає опір лінії, а C_s – ємність зв'язку між лінією і електродами. Якщо

$$\frac{1}{\omega C_s} > R_i \quad (7)$$

для всіх R_i , і $I\{Z_{Th}\} = -I\{Z_L\}$, щоб підлаштувати ємнісний зв'язок, то загальна потужність, що розсіюється в шарі наночастинок,

$$P_L \approx \frac{\frac{R_{av}}{n}}{\left(\frac{R_{av}}{n} + R_{Th}\right)^2} |U_{Th}|^2, \quad (8)$$

де $R_{Th} = R\{Z_{Th}\}$ та

$$R_{av} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i}{n}, \quad (9)$$

причому потужність, що розсіюється на R_i ,

$$P_i \approx \frac{R_i \cdot P_L}{R_{av} \cdot n}. \quad (10)$$

Як бачимо, відповідним встановленням ємнісного зв'язку можна досягти позитивного зворотного зв'язку у введенні потужності (так само, як і для контактного спікання постійним струмом [57]). У цьому разі більша потужність передається у найменш спечені ділянки [60].

У праці [59] безконтактне електричне спікання відбувається переміщенням спікальної голівки над надрукованим шаром наночастинок або навпаки за фіксованої голівки над рухомих зразком. Експеримент зі спікання автори проводили переміщенням коаксіальної спікальної голівки (на основі роз'єму SubMiniature типу А) над надрукованими за допомогою струменевого друку лініями з наночастинок срібла різної ширини зі швидкістю $1 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$ та на відстані 10 мкм. Ефективне спікання також досягали і в разі високих швидкостей обробки без помітних відхилень у значеннях опору. Експериментальні результати підтверджують, що збільшення швидкості обробки може бути компенсоване завдяки збільшенню потужності.

Отже, струменевий друк, якому притаманні деякі унікальні можливості щодо формування зображень і покриттів, сьогодні став новою технологією в електроніці як повністю адитивний безконтактний метод прецизійного і локального нанесення матеріалів на поверхні різної форми і природи. Розробка широкого спектра функціонального чорнила дала змогу застосувати цю технологію в найрізноманітніших сферах науки і техніки – від електроніки до біотехнологій. Одним із ключових кроків у процесі створення струмопровідних структур за допомогою струменевого друку колоїдними розчинами наночастинок матеріалів є спікання нанесених на підкладку шарів для досягнення бажаних електричних і механічних властивостей. Сьогодні є значний інтерес до пошуку альтернативних термічному спіканню процесів, що викликають коалесценцію наночастинок.

З наведеного огляду випливає, що за різних методів спікання використовують різні фізичні методи передавання енергії до шарів наночастинок. Під час термічного спікання в печі енергія передається за допомогою конвекції, теплопровідності й теплового випромінювання. Зазвичай, розподіл температури всередині печі є рівномірним, тобто надруковані структури та підкладка нагріваються однаково. У випадку електричного та мікрохвильового спікання нагрівання відбувається завдяки протіканню електричного струму. Нагрівання, отже, є локальним. У разі лазерного спікання надруковані структури сканують променем. У такому випадку довжину хвилі лазера можна вибрати такою, щоб отримати оптимальне передавання енергії до надрукованих шарів. Імпульси світла дуже високої енергії можна використати для спікання наночастинок на великій площі. Процесом можна керувати, регулюючи тривалість імпульсу (зазвичай, від 0,1 до 10 мс), інтенсивність падаючого випромінювання і кількість імпульсів. Теплопередаванням від поверхні розігріваються нижчі шари. Однією з найбільших переваг фотонного імпульсного спікання є здатність спікання наночастинок міді за умов навколишнього середовища без окиснення. Лазерне та фотонно-імпульсне спікання є методами з негативним зворотним зв'язком, оскільки відбивна здатність шарів під час спікання зростає.

Метод лазерного спікання дає змогу нагрівати надруковані області на підкладці і навіть створювати провідний рисунок спіканням і абляцією. Однак застосування лазера є дорожчим і менш прийнятним для великих площ, бо найліпші результати, зазвичай, отримують у разі використання малих швидкостей проходку.

За хімічних методів обробки здебільшого використовують хімічні реакції, спрямовані на те, щоб від'єднати групи стабілізуювальних лігандів від поверхонь наночастинок металів. Після цього може відбуватися коалесценція наночастинок за кімнатної температури завдяки вивільненню надлишкової енергії зі зменшенням загальної площі поверхні наноструктурованої системи.

Описані альтернативні методи переважно потребують попереднього висушування розчинника з нанесених шарів. Однак лазерне спікання успішно продемонстровано також для вологого чорнила безпосередньо після друку.

Можливість спікання наночастинок на термочутливих підкладках є значною перевагою для друкованої електроніки. У ліпшому випадку, як і у випадку з хімічним спіканням, і друк, і спікання можна проводити за кімнатної температури. Електричне, лазерне та фотонно-імпульсне спікання також уможливають використання термочутливих підкладок. Температура тонкого шару наночастинок підвищується лише на дуже короткий проміжок часу, тому теплова енергія, що передається підкладці, залишається у допустимих межах. У разі мікрохвильового та плазмового спікання енергія також селективно передається шару наночастинок.

Електричне спікання здебільшого потребує контакту з надрукованими структурами, однак може відбуватися безконтактно. Електричне спікання за допомогою постійного струму дає змогу контролювати опір у реальному часі. Це допомагає управляти процесом спікання для того, щоб отримати цільове значення опору, однак у разі спікання змінним струмом контроль значно ускладнюється.

Структури, зазвичай, спікаються вже після завершення процесу друку. Значний інтерес викликає ідея інтеграції обладнання для спікання одразу в друкувальну систему. Фактично, це реалізовано за допомогою лазера у працях [22, 29].

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Castro T.* Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters / T. Castro, R. Reifenger, E. Choi [et al.] // *Physical review B.* – 1990. – Vol. 42(13). – P. 8548.
2. *Allen G. L.* Small particle melting of pure metals / G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile [et al.] // *Thin Solid Films.* – 1986. – Vol. 144. – P. 297–308.
3. *Troitskii V. N.* Initial Sintering Temperature of Ultrafine Powders / V. N. Troitskii, A. Z. Rakhmatullina, V. I. Berestenko [et al.] // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 1983. – Vol. 22. – P. 12–14.
4. *Лесюк Р.* Ink-jet формування комутаційних елементів мікросхем з використанням наночастинок срібла / Р. Лесюк, Я. Бобицький, В. Іллек // *Нові технології.* – 2008. – Т. 2 (20). – С. 30.
5. *Kravchuk O.* Production of miniaturized sensor structures on polymer substrates using inkjet printing / O. Kravchuk, K. Grunewald, J. Bahr [et al.] // *Advanced Materials Research.* – 2014. – P. 49–55.
6. *Galagan Y.* Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications / Y. Galagan, E.W.C. Coenen, R. Abbel [et al.] // *Organic Electronics.* – 2013. – Vol. 14. – P. 38–46.
7. *Schuetz K.* Selective Light Sintering of Aerosol-Jet Printed Silver Nanoparticle Inks on Polymer Substrates / K. Schuetz, J. Hoerber, J. Franke // *AIP Conf. Proc.* – 2014. – N 1593. – P. 732–735.

8. *Guillot M. J.* Simulating The Thermal Response of Thin Films During Photonic Curing / M. J. Guillot, S. C. McCool, K. A. Schroder // ASME 2012 International Mechanical Engineering Congress and Exposition. – 2011. – Vol. 2. – P. 9–15.
9. *Schroder K. A.* Mechanisms of Photonic Curing: Processing High Temperature Films on Low Temperature Substrates / K. A. Schroder // NCC Nano, LLC. 200-B. – 2013. – Vol. 14. – P. 78728.
10. *Schroder K. A.* Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films / K. A. Schroder, S. C. McCool, W. R. Furlan // Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show. – 2006. – Vol. 3. – P. 198–201.
11. *Carter M.* Photonic Curing for Sintering of Nano-Particulate Material / M. Carter, J. Sears // Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials : Proceedings of the 2007 International Conference on Powder Metallurgy & Particulate Materials. – 2007. – Vol. 2. – P. 210–213.
12. *Farnsworth S.* Photonic curing for millisecond-drying of thin films / S. Farnsworth, K. Schroder // Specialist Printing Worldwide. – 2012. – Vol. 4. – P. 34–35.
13. *Akhavan V.* Processing Thick-Film Screen Printed Metalon CuO Reduction Ink with PulseForge Tools / V. Akhavan, K. Farnsworth, D. Schroder [et al.] // Coating. – 2013. – Vol. 46. – P. 14–17.
14. *Ando B.* All inkjet printed system for strain measurement / B. Andò, S. Baglio, S. La Malfa [et al.] // Sensors. – 2011. – P. 215–217.
15. *Marjanovic N.* Inkjet printing and low temperature sintering of CuO and CdS as functional electronic layers and Schottky diodes / N. Marjanovic, J. Hammerschmidt, J. Peralaer [et al.] // J. Mater. Chem. – 2011. – Vol. 21. – P. 13634.
16. *Tetznera K.* Photonic curing of sol-gel derived HfO₂ dielectrics fororganic field-effect transistors / K. Tetznera, K. A. Schroderb, K. Bock, // Ceramics International. – 2014. – Vol. 40. – P. 15753–15761.
17. *Schroder K. A.* Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films / K. A. Schroder, S. C. McCool, W. R. Furlan // Nanotechnologies, Inc. – 2006. – Vol. 3. – P. 198–201.
18. *Yung K. C.* Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates / K. C. Yung, X. Gu, C. P. Lee [et al.] // J. of Materials Processing Technology. – 2010. – Vol. 210. – P. 2268–2272.
19. *Tobjörk D.* IR-sintering of ink-jet printed metal-nanoparticles on paper / D. Tobjörk, H. Aarnio, P. Pulkkinen [et al.] // Thin Solid Films. – 2012. – Vol. 520. – P. 2949–2955.
20. *Kumpulainen T.* Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers / T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama [et al.] // Optics & Laser Technology. – 2011. – Vol. 43. – P. 570–576.
21. *Laakso P.* Sintering of Printed Nanoparticle Structures Using Laser Treatment / P. Laakso, S. Kemppainen, E. Ruotsalainen [et al.] // ICALEO 2009 – 28th International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics, Congress Proceedings. – 2009. – Vol. 102. – P. 1360–1366.
22. *Seung H. K.* All inkjet printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles / H. K. Seung, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, [et al.] // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18. – P. 345202–345210.

23. *Chung J.* Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink / J. Chung, S. Ko, N. R. Bieri [et al.] // *Applied Phys. Letters.* – 2004. – Vol. 84. – P. 801–803.
24. *Bieria N. R.* Manufacturing of nanoscale thickness gold lines by laser curing of a discretely deposited nanoparticle suspension / N. R. Bieria, J. Chungb, D. Poulikakosa [et al.] // *Superlattices and Microstructures.* – 2004. – Vol. 35. – P. 437–444.
25. *Halonen E.* The Effect of Laser Sintering Process Parameters on Cu Nanoparticle Ink in Room Conditions / E. Halonen, E. Heinonen, M. Mäntysalo // *Optics and Photonics J.* – 2013. – Vol. 3. – P. 40–44.
26. *Zenou M.* Laser sintering of copper nanoparticles / M. Zenou, O. Ermak, A. Saar [et al.] // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 47. – P. 025501–025512.
27. *Ko S.* Fabrication of inkjet printed flexible electronics by low temperature subtractive laser processing / S. Ko, J. Chung, Y. Choi [et al.] // *Proc. of Int. Mech. Engineering Congress and Exposition.* – 2005. – P. 80535 (1–5).
28. *Лесюк Р. І.* Лазерна обробка при виготовленні струмопровідних доріжок друком наночастинок срібла для потреб електроніки / Р. І. Лесюк, Я. В. Бобицький, Б. К. Коглярчук [та ін.] // *Електроніка та зв'язок.* – 2010. – Т. 3 (56). – С. 16–19.
29. *Bieri N. R.* Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions / N. R. Bieri, J. Chung, S. E. Haferl [et al.] // *Applied Physics Letters.* – 2003. – Vol. 82. – P. 3529–3531.
30. *Chung J.* In-tandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation / J. Chung, N. R. Bieri, S. Ko [et al.] // *Applied Physics A.* – 2004. – Vol. 79. – P. 1259–1261.
31. *Choi T. Y.* Fountain-pen-based laser microstructuring with gold nanoparticle inks / T. Y. Choi, D. Poulikakos, C. Grigoropoulos // *Applied Physics Letters.* – 2004. – Vol. 85. – P. 13–15.
32. *Chung J.* Damage-free low temperature pulsed laser printing of gold nanoinks on polymers / J. Chung, S. Ko, C.P. Grigoropoulos [et al.] // *J. of heat transfer.* – 2005. – Vol. 127. – P. 724–732.
33. *Lesyuk R.* Low-energy pulsed laser treatment of silver nanoparticles for interconnects fabrication by ink-jet method / R. Lesyuk, W. Jillek, Y. Bobitski [et al.] // *Microelectronic Engineering.* – 2011. – Vol. 88(3). – P. 318–321.
34. *Laakso P.* Sintering of printed nanoparticles structures using laser treatment / P. Laakso, S. Ruotsalainen, E. Halonen [et al.] // *Proceedings of the 5 th International WLT-Conference on Lasers in Manufacturing.* – 2009. – P. 527–532.
35. *Alemohammad H.* Morphology and microstructure analysis of nano-silver thin films deposited by laser-assisted maskless microdeposition / H. Alemohammad, O. Aminfar, E. Toyserkani // *J. of Micromechanical Microengineering.* – 2008. – Vol. 18. – P. 115015 (1–12).
36. *Perelaer J.* Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks / J. Perelaer, B. J. de Gans, U. S. Schubert // *Adv. Mater.* – 2006. – Vol. 18. – P. 2101–2104.
37. *Perelaer J.* Inkjet Printing and Alternative Sintering of Narrow Conductive Tracks on Flexible Substrates for Plastic Electronic Applications / J. Perelaer, U. S. Schubert // *Radio Frequency Identification Fundamentals and Applications, Design Methods and Solutions.* – 2010. – P. 324.

38. *Cheng D. K.* Field and Wave Electromagnetics / D. K. Cheng // Addison-Wesley Co. Inc., 1989 – P. 155.
39. *Perelaer J.* Microwave Flash Sintering of Inkjet-Printed Silver Tracks on Polymer Substrates / J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks [et al.] // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 4830–4834.
40. *Cauchois R.* Impact of variable frequency microwave and rapid thermal sintering on microstructure of inkjet-printed silver nanoparticles / R. Cauchois, M. Saadaoui, A. Yakoub [et al.] // J. Mater. Sci. – 2012. – Vol. 47. – P. 7110–7116.
41. *Reinhold I.* Argon plasma sintering of inkjet printed silver tracks on polymer substrates / I. Reinhold, C. E. Hendriks, R. Eckardt [et al.] // J. Mater. Chem. – 2009. – Vol. 19. – P. 3384–3388.
42. *Hegemann D.* Plasma treatment of polymers for surface and adhesion improvement / D. Hegemann, H. Brunner, C. Oehr // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2003. – Vol. 208. – P. 281–286.
43. *Solodovnyk A. N.* Involving Low-Pressure Plasma for Surface Pretreatment and Post Print Sintering of Silver Tracks on Polymer Substrates / A. N. Solodovnyk, W. Li, F. Fei [et al.] // Proceedings of The International Conference Nanomaterials: Applications And Properties. – 2012. – Vol. 1. – P. 1–4.
44. *Maa S.* Low temperature plasma sintering of silver nanoparticles / S. Maa, V. Singler, L. Bromberg [et al.] // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 293. – P. 207–215.
45. *Wünscher S.* Localized atmospheric plasma sintering of inkjet printed silver nanoparticles / S. Wünscher, S. Stumpf, A. Teichler [et al.] // J. Mater. Chem. – 2012. – Vol. 22. – P. 24569.
46. *Magdassi S.* Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature / S. Magdassi, M. Grouchko, O. Berezin [et al.] // ACS nano. – 2010. – Vol. 4. – P. 1943–1948.
47. *Zapka W.* Low Temperature Chemical Post-Treatment of Inkjet Printed Nano-Particle Silver Inks / W. Zapka, W. Voil, C. Loderer [et al.] // Proceedings of NIP24 and Digital Fabrication. – 2008. – P. 906–911.
48. *Wakuda D.* Room temperature sintering mechanism of Agnanoparticlepaste / D. Wakuda, C.-J. Kim, K.-S. Kim [et al.] // Proceedings of the 2 nd Electronics Systemintegration Technology Conference. – 2008. – P. 909–914.
49. *Coutts M. J.* Rapid and Controllable Sintering of Gold Nanoparticle Inks at Room Temperature Usinga Chemical Agent / M. J. Coutts, M. B. Cortie, M. J. Ford [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2009. – Vol. 113. – P. 1325–1328.
50. *Allen M. L.* Nanoparticle Sintering Methods and Applications for Printed Electronics / M. L. Allen // Aalto University School of Electrical Engineering. – 2011. – P. 41–44.
51. *Magdassi S.* Conductive inkjet inks for plastic electronics: air stable copper nanoparticles and room temperature sintering / S. Magdassi, M. Grouchko, A. Kamyshny // NIP25 and Digital Fabrication. Tech Program Proc. – 2009. – Vol. 25. – P. 611–613.
52. *Allen M. L.* Substrate-facilitated nanoparticle sintering and component interconnection procedure / M. L. Allen, J. Leppäniemi, M. Vilkmann [et al.] // Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 475204.
53. *Andersson H.* Investigation of Humidity Sensor Effect in Silver Nanoparticle Ink Sensors Printed on Paper / H. Andersson, A. Manuilskiy, J. Gao [et al.] // Electron. Design Dept., Mid-Sweden Univ., Sundsvall, Sweden, Sensors Journal, IEEE. – 2014. – Vol. 14. – P. 623–628.

54. *Olkkonen J.* Sintering of inkjet printed silver tracks with boiling salt water / J. Olkkonen, J. Leppäniemi, T. Mattila [et al.] // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – Vol. 2. – P. 3577–3582.
55. *Andersson H.* The influence of paper coating content on room temperature sintering of silvernanoparticle ink / H. Andersson, A. Manuilskiy, C. Lidenmark [et al.] // *Nanotechnology.* – 2013. – Vol. 24. – P. 455203–455212.
56. *Allen M. L.* Electrical sintering of nanoparticle structures / M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila [et al.] // *Nanotechnology.* – 2008. – Vol. 19. – P. 175–201.
57. *Alastalo A. T.* Rapid Electrical Sintering of Nanoparticle Structures / A. T. Alastalo, T. Mattila, M. L. Allen [et al.] // *Materials Research Society Symp. Proc.* – 2009. – Vol. 1113. – P. 2–7.
58. *Werner C.* Electrical sintering of printed metal structures for mechanical sensors / C. Werner, G. Behrens, K. H. Hellbernd [et al.] // *LOPE-C Proc.* – 2011. – P. 192–195.
59. *Allen M.* Contactless Electrical Sintering of Silver Nanoparticles on Flexible Substrates / M. Allen, A. Alastalo, M. Suhonen [et al.] // *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques.* – 2011. – Vol. 59. – P. 1419–1429.
60. *Ko S. H.* High resolution selective multilayer laser processing by nanosecond laser ablation of metal nanoparticle films / S. H. Ko, H. Pan, D. J. Hwang [et al.] // *J. of Applied Physics.* – 2007. – Vol. 102. – P. 93–102.

Стаття: надійшла до редакції 27.05.2016,
доопрацьована 03.06.2016,
прийнята до друку 08.06.2016.

ALTERNATIVE SINTERING METHODS OF STRUCTURES, OBTAINED BY INKJET PRINTING OF COLLOIDAL NANOPARTICLE SOLUTIONS

O. Kravchuk¹, R. Lesyuk^{2,1}, Y. Bobitski¹

¹*National University “Lviv Polytechnic”
79013 Lviv, Bandera St., 12
kravchuk.oleksandr@ukr.net*

²*Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics,
National Academy of Sciences of Ukraine
79060, Lviv, Naukova St., 3-b*

The development of electronics during the past two decades shows the steady growth of the technologies market, miniaturization and integration of components and units. Resource-saving production, efficiency and low price of the devices become more and more important. There is also a new conception of "flexible" devices – in particular, displays, photovoltaic cells, batteries, sensors etc. Today, inkjet printing as a science-based technology has taken a broad niche among additive materials deposition methods. It makes it possible to provide formation of conductive coatings, transparent electrodes, light-emitting diodes, thin film transistors, resistors, capacitors, solar cells, electrodes of energy storage devices, sensors, and many other functional units with minimum waste and relatively low processing temperatures. Inkjet printing is a non-contact technology that allows roll-to-roll production. This article analyzes the scientific literature on the use of alternative to thermal sintering methods of metal nanoparticles deposited using inkjet printing for application in electronics.

Key words: inkjet printing, nanoparticles, sintering.