Grzegorz TOMASZEWSKI¹
Jerzy POTENCKI²
Marek DUDEK³

DRUK STRUMIENIOWY JAKO METODA WYTWARZANIA ELASTYCZNYCH OBWODÓW DRUKOWANYCH

Nieustanny rozwój przemysłu elektronicznego i opracowywanie coraz nowszych aplikacji sprawiają, że potencjał elektroniki drukowanej, stanowiącej uzupełnienie innych technologii, ciągle rośnie. Elastyczność staje się bardzo pożądaną cechą, która w wielu obszarach nabiera szczególnego znaczenia. Z tego powodu istotną rolę zaczynają odgrywać technologie, które do tej pory były znane w innych sferach aktywności społeczno-gospodarczej, jednak z uwagi na mało rozwiniętą bazę materiałową nie były dostrzegane w dziedzinie elektroniki. Druk strumieniowy, obecny do tej pory w przemyśle poligraficznym, zwiększa swój udział w przemyśle elektronicznym. Produkcja obwodów drukowanych i rozmaitych innych układów/struktur przy użyciu tej techniki pozostaje obecnie przedmiotem wielu badań. Z tego powodu w niniejszym artykule scharakteryzowano podstawową bazę materiałową w odniesieniu do wybranych aplikacji elektronicznych i opisano proces wytwarzania elastycznej elektroniki drukowanej przy użyciu wspomnianej technologii. Zarówno proces technologiczny, jak i materiały, ujęto w kontekście prac badawczych prowadzonych w Laboratorium HYBRID Zakładu Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych. W pracy omówiono proces technologiczny realizacji struktur antenowych identyfikatorów RFID przy użyciu systemu drukującego PixDro LP 50, a także wspomniano o problemach jakie występują w tym zakresie. Prezentowane w artykule ujęcie technologii ma charakter poznawczy i stanowi bazę do ukierunkowanych dalszych prac badawczych.

Słowa kluczowe: druk strumieniowy, elektronika drukowana, elektronika elastyczna, tusz nanosrebrowy, technologia elektroniczna

¹ Autor do korespondencji: Grzegorz Tomaszewski, Politechnika Rzeszowska, Zakład Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych, al. Powstańców Warszawy 12, tel. 17 8544708, gtom@prz.edu.pl

² Jerzy Potencki, Politechnika Rzeszowska, Zakład Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych, al. Powstańców Warszawy 12, tel. 17 8544708, jurpot@prz.edu.pl

³ Marek Dudek, Politechnika Rzeszowska, Student Wydziału Elektrotechniki i Informatyki, al. Powstańców Warszawy 12, 122646@stud.prz.edu.pl

1. Wprowadzenie

Obwody drukowane od dawna stanowią znakomity sposób realizacji połączeń elektrycznych na podłożach będących elementami konstrukcyjnymi do montażu podzespołów elektronicznych. Liczba komponentów elektronicznych, powierzchnia, na której mają być osadzone oraz funkcja w aplikacji docelowej wymuszają stosowanie bardziej lub mniej skomplikowanych rozwiązań technologicznych. W przemyśle elektronicznym znanych jest wiele metod wytwarzania połączeń elektrycznych. Jednak z uwagi na ciągły rozwój systemów elektronicznych, który pociąga za sobą zmianę wymagań stawianych procesom produkcyjnym, poszukuje się coraz to nowszych metod konstrukcji i technologii urządzeń elektronicznych.

Techniki drukarskie do niedawna kojarzone były z sitodrukiem i technologią grubowarstwową, w której wytwarzano elementy bierne. Ciągły rozwój bazy materiałowej powoduje, że możliwe staje się zastosowanie innych metod drukarskich do wytwarzania zarówno elementów biernych, jak i aktywnych. Przykładem jest druk strumieniowy, który do niedawna był stosowany w innych obszarach, niezwiązanych z elektroniką [1]. Jednak z uwagi na pojawienie się nowoczesnych nanomateriałów, ta technika nabrała szczególnego znaczenia i pozostaje przedmiotem wielu badań, zwłaszcza w kontekście realizacji tanich struktur elastycznych.

Druk strumieniowy umożliwia bezkontaktową realizację wzorów/struktur na elastycznym podłożach, takich jak papier czy plastik, jednocześnie eliminując konieczność użycia skomplikowanych, drogich i mało efektywnych procesów technologicznych (fotolitografia/trawienie, osadzanie próżniowe, galwanizacja itp.). Poza prostymi strukturami prowadzącymi do wytworzenia odpowiednich połączeń elektrycznych na podłożu, druk strumieniowy może być stosowany jako technologia uzupełniająca do nanoszenia materiałów organicznych, stosowanych w produkcji organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED), tranzystorów cienkowarstwowych (OTFT) i innych elementów zintegrowanych obwodów elektronicznych [2,3]. W klasycznej jednak formie technologia ta ma stosunkowo duży potencjał w obszarze aplikacyjnym układów radiowej, bezstykowej identyfikacji obiektów (RFID), gdzie z jednej strony pożądana jest tania konstrukcja anteny identyfikatora, z drugiej zaś jej elastyczność [4-6].

2. Materiały

Podstawę konstrukcyjną układów elektronicznych stanowią podłoża, które z jednej strony są elementami nośnymi dla osadzonych komponentów, a zatem powinny cechować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi, z drugiej zaś istotną rolę odgrywają ich parametry elektryczne. Nieustanny rozwój elek-

troniki sprawia, że w wypadku tych pierwszych coraz bardziej pożądaną cechą staje się ich elastyczność. Nierzadko istotną rolę odgrywa również transparentność. Tymi cechami odznaczają się podłoża polimerowe (rys.1), które w kontekście technologii druku strumieniowego nabierają szczególnego znaczenia.

Rys. 1. Elastyczne materiały podłożowe: a) Politereftalan etylenu (PET), b) Poliimid (PI), c) Polinaftalan etylenu (PEN)

Fig. 1 Flexible substrate materials: a) Polyethylene terephthalate (PET), b) Polyimide (PI), c) Polyethylene naphthalate (PEN)

Możliwość zastosowania tych materiałów warunkuje aplikacja docelowa oraz wymagania stawiane procesom technologicznym. Mała masa, względnie niska cena i duża odporność na czynniki środowiskowe dodatkowo zwiększają ich atrakcyjność. Od strony procesowej polimery te są odporne na działanie różnego rodzaju rozpuszczalników, mają małą chropowatość, małą nasiąkliwość, stabilność temperaturową czy też mały współczynnik rozszerzalności cieplnej [1,7]. Wybrane właściwości pokazanych folii zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów podłożowych

Table 1. Selected properties of substrate materials

Właściwość	PI (Kapton HN) ^[8]	PET (Mylar A) ^[9]	PEN (Teonex) ^[10]
Stała dielektryczna (1kHz)	3,5	3,25	2,9
Straty dielektryczne (1kHz)	0,0026	0,0050	0,0050
Wsp. rozszerz. liniowej [-14°C÷38°C], (ppm/°C)	22	17	13
Temp. transformacji (°C)	360-410	80	121
Skurcz (%)	0,17 (30 min/150°C)	1,1-1,8 (150°C)	0,1-0,4 (30 min/150°C)

Politereftalan etylenu (PET) oraz polinaftalan etylenu (PEN) mają stosunkowo niską temperaturę przemian i są materiałami o dużej przeźroczystości. Drugi z nich jest bardziej odporny na działanie czynników chemicznych oraz temperaturowych. Poliimid (PI) charakteryzuje się najwyższą odpornością na podwyższoną temperaturę, gdyż punkt przemian dla tej folii jest ułożony

powyżej 400°C. Cechą, która eliminuje go z niektórych zastosowań jest charakterystyczna brązowa barwa oraz zmiana właściwości - szczególnie elektrycznych - pod wpływem wilgoci. Ponadto materiał ten jest najdroższy spośród wcześniej wymienionych [1].

Kluczowym elementem każdego obwodu drukowanego są ścieżki/powierzchnie przewodzące. W druku strumieniowym bardzo często wykonuje się je na podłożach pokazanych na rys. 1. Ścieżki te drukowane są przy użyciu specjalnych tuszy, czyli roztworów spełniających przynajmniej trzy z poniższych warunków:

- mała lepkość,
- posiadanie cech roztworu właściwego (jednolita struktura podczas dużych przyspieszeń),
- możliwość tworzenia struktur przewodzących prąd elektryczny.

Są one spełnione jeśli materiał zawiera cząstki o niewielkich, nanometrowych rozmiarach, które są przewodzące elektrycznie. Tusz przewodzący jest więc rozpuszczalnikiem zawierającym wypełniacz w postaci nanocząstek metali szlachetnych charakteryzujących się dużą stabilnością (zwykle srebro) i dobrą przewodnością elektryczną. Tusze nanocząsteczkowe zawierają różne modyfikatory oraz stabilizatory, które istotnie wpływają na stabilność tuszu w dłuższym okresie czasu (przechowywanie), właściwości warstw drukowanych (przewodność, adhezja) oraz drukowalność, przy czym zwykle dodatki te nie są ujawniane przez producentów [11]. Tylko w procesie drukowania wymagania stawiane tym materiałom są podobne jak w wypadku klasycznych tuszy drukarskich. W trakcie dalszych procesów (utwardzanie/spiekanie) pojawiają się dodatkowe ograniczenia co do kompatybilności z podłożem, a także funkcjonalizacji wydrukowanych warstw [3]. W tabeli 2 zestawiono wybrane parametry kilku komercyjnie dostępnych tuszy używanych w technologii druku strumieniowego.

Tabela 2. Wybrane parametry tuszy drukarskich

Table 2. Selected parameters of printing inks

Oznaczenie	NPS-J ^[12]	NPS-JL ^[12]	AX JP-6n ^[13]	AX JP-60n ^[14]
Metal	Ag	Ag	Ag	Ag
Rozmiar cząstek, nm	8-15	5-12	3-8	50
Zawartość metalu, %	62-67	52-57	40-60	20
Rozpuszczalnik	Tetradekan	Tetradekan	---	---
Lepkość, mPa s	7-11	8-15	7,5-10,5	5,0-6,5
Temperatura (czas) spiekania, °C (min.)	220 (60)	120-150 (60)	220-230 (60)	150 (60)
Kompatybilność z podłożem	PI, LCP, Cu	PET, Poliwęglan	---	---

Zawartość metalu, od którego zależy przewodnictwo, sięga zwykle kilkunastu procent. Z danych podanych w tabeli 2 wynika, że niektóre z tuszy nadają się w zasadzie tylko do podłoży poliimidowych - z uwagi na stosunkowo wysoką temperaturę spiekania (powyżej 200 °C). W wypadku tuszów o niższej temperaturze spiekania możliwe jest użycie dużo tańszych materiałów podłożowych, które nie są aż tak wytrzymałe termicznie.

3. Proces technologiczny

Proces technologiczny realizacji obwodów drukowanych w technologii druku strumieniowego składa się z kilku etapów (rys. 2). Pierwszym, bardzo ważnym etapem jest odpowiednie przygotowanie materiału podłożowego (rys. 2a), do którego należy nie tylko usunięcie zanieczyszczeń chemicznych pochodzenia organicznego i nieorganicznego, ale także odpowiednia obróbka powierzchni materiału. Ten element przygotowawczy często ma istotny wpływ na efekt końcowy, gdyż zwykle uzyskanie w trakcie wydruku ostrych kształtów możliwe jest dopiero po zastosowaniu właściwej preparatyki fizykochemicznej podłoża, co pozostaje również nie bez znaczenia dla adhezji warstw metalicznych. Drugim, zasadniczym etapem jest proces samego druku (rys. 2b), który może być przerywany lub ciągły.

Rys. 2. Etapy procesu technologicznego druku strumieniowego

Fig. 2. Stages of inkjet printing process

Pierwszy polega na tym, że ciągle wystrzeliwany strumień tuszu w postaci kropeł kierowany jest we właściwe miejsce na podłożu. Drugi, w przeciwieństwie do pierwszego, jest przerywany, co oznacza, że kropla generowana jest na żądanie (*drops on demand*) w odpowiednim momencie przelotu głowicy drukującej nad podłożem [1]. Ta metoda często znajduje zastosowanie w wypadku niewielkiej ilościowo produkcji elektroniki drukowanej. Dodatkowym jej atutem jest mniejsze zapotrzebowanie na tusz i możliwość uzyskania większych dokładności niż dla druku ciągłego.

Krople na żądanie mogą być generowane piezoelektrycznie, termicznie lub też akustycznie [15]. Mimo wielu wad związanych z piezoelektryczną metodą wytwarzania kropeł jest ona bardzo często stosowana w wielu systemach drukujących. Mechanizm formowania kropeł materiału funkcjonalnego jest stosunkowo prosty (rys. 3a). Komora z piezoelektrykiem na skutek impulsu elektrycznego pomniejsza swoją objętość. W efekcie na skutek powstałego ciśnienia ustalona objętość tuszu opuszcza komorę i wydostając się przez dyszę przybiera okre-

ślone kształty, które w dużej mierze zależą od parametrów impulsu sterującego i właściwości reologicznych tuszu. Właściwy dobór parametrów procesu technologicznego zapewnia formowanie kropeł o objętości zwykle około 20 pL bez długich ogonów ani tzw. satelit, które są przeszkodą by uzyskać wzory o dobrej jakości. W kolejnych fazach (rys. 3b) krople opadają na podłoże, w wyniku czego może nastąpić ich rozprysk oraz rozplływ zależny w dużej mierze od sił lepkości charakteryzujących rozpuszczalnik. Na zwilżanym podłożu, które przeważnie jest podgrzewane w celu przyspieszenia odparowania rozpuszczalnika, następuje samoczynny rozplływ tuszu i ewentualne wsiąkanie jeśli jest ono chłonne.

Rys. 3. Etapy druku: a) generacja i lot kropel, b) tusz na podłożu, na podstawie [3]

Fig. 3. Stages of printing: a) drop generating and flight, b) ink on substrate, based on [3]

Bardzo częstym problemem, który występuje na tym etapie, jest nadmierny oraz nieregularny rozplływ nanoszonego materiału [16], szczególnie na podłożach polimerowych. Dlatego istotną staje się szybkość parowania rozpuszczalnika. Nie bez znaczenia pozostaje również powierzchnia materiału podłożowego, która powinna mieć właściwą strukturę, aby można było osiągnąć właściwy kąt jej zwilżania. Już w tej fazie procesu technologicznego występuje suszenie (rys. 2c), które może być częściowe lub całkowite. Po zakończonym procesie druku, tusz na materiale podłożowym poddaje się całkowitemu suszeniu, następnie utwardzaniu i spiekaniu (rys. 2d). Ten ostatni etap ma szczególny wpływ na uzyskanie właściwego przewodnictwa oraz adhezji wydrukowanych warstw. W zależności od zastosowanego tuszu może on być realizowany termicznie, chemicznie, elektrycznie, plazmowo lub laserowo. W przeważającej części procesów stosuje się pierwszą ze wspomnianych metod [3].

4. Struktury realizowane w laboratorium HYBRID

Prace badawcze nad technologią druku strumieniowego odbywają się w Laboratorium zintegrowanych mikro i nanotechnologii elektronicznych HYBRID w Zakładzie Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych Politechniki Rzeszowskiej. Koncentrują się one na realizacji w technologii druku strumieniowego planarnych struktur elastycznych, mających zastosowanie w układach pozyskiwania energii/systemach RFID. Struktury antenowe wytwarzane są z wykorzystaniem systemu drukującego PixDro LP50 (rys. 4).

Rys. 4. Drukarka strumieniowa PixDro LP50

Fig. 4. PixDro LP50 inkjet printing system

Jest to nowoczesny i kompaktowy system drukujący przeznaczony dla laboratoriów badawczo-rozwojowych, który umożliwia bezkontaktowy transfer zaprojektowanej struktury z pliku cyfrowego na elastyczne podłoże za pomocą specjalnej głowicy drukującej (rys. 5a) przy użyciu materiału w postaci tuszu (rys. 5b).

Do realizacji anten elastycznych identyfikatorów RFID najczęściej używa się podłoży polimerowych oraz tuszy nanosrebrowych. Materiał podłożowy, umieszczony na stole podłożowym z próżniowym systemem zasysania, może być podgrzewany do temperatury 60°C. Tusz nanosrebrowy może być podgrzewany w głowicy drukującej do temperatury 120°C celem nadania odpowiednich parametrów reologicznych. System drukujący posiada układ podglądu generowanych kropeł (rys. 5c), dzięki czemu łatwiejsze jest sterowanie parametrami pojedynczych kropeł (objętość, prędkość lotu, kształt). Istotne znaczenie dla uzyskiwanych efektów mają parametry procesu technologicznego, od których

zależy rozplływ tuszu na podłożu, dokładność uzyskiwanych kształtów, grubość warstwy przewodzącej, co w konsekwencji wpływa na rezystancję drukowanych przewodników, dobroć lub pasmo pracy anteny. Ruch głowicy, a także stołu podłożowego umożliwiają właściwe spozycjonowanie materiału podłożowego względem elementu drukującego, co w czasie procesu technologicznego skutkuje umieszczeniem formowanej kropli tuszu na właściwej pozycji podłoża.

Rys. 5. a) głowica drukująca; b) tusz nanosrebrowy; c) generowane krople

Fig. 5. a) printhead; b) nanosilver ink; c) generated drops

Rys. 6. Anteny identyfikatorów RFID po wydruku

Fig. 6. Antennas of RFID identifier after printing

W końcowym efekcie na elastycznym podłożu powstaje struktura (rys. 6), która po utwardzeniu, w dalszej fazie procesu, nabiera odpowiednich właściwo-

ści elektrycznych. Istotnym problemem podczas druku pozostaje generacja kropeł o określonych parametrach, nadmierny rozplływ tuszu na podłożu, które nie jest chłonne oraz spękania i adhezja warstw przewodzących po procesie spiekania. Czynniki te mają zasadniczy wpływ na jakość uzyskiwanych efektów i warunkują możliwość zastosowania wydrukowanej struktury w aplikacji docelowej.

5. Wybrane problemy badawcze – aspekt technologiczny

Mimo, iż druk strumieniowy jest techniką poligraficzną, a te są znane i rozwijane od długiego okresu czasu, to przeniesienie tej techniki w obszar elektroniki powoduje wiele trudności, co z kolei wymaga rozwiązania szeregu problemów technologicznych, które generalnie można sklasyfikować jako materiałowe i procesowe. Realizacja w druku strumieniowym funkcjonalnych struktur wymaga użycia materiałów, które charakteryzują się nie tylko odpowiednimi właściwościami elektrycznymi względem aplikacji docelowej, ale także i mechanicznymi, co ujawnia się już w trakcie procesów technologicznych. Odnosząc się do aspektów materiałowych i procesowych, omówionych w rozdziale 2 i 3, poniżej przedyskutowano wybrane problemy technologiczne, pokazane na rysunku 7.

Rys. 7. Wybrane problemy technologiczne

Fig. 7. Selected technological problems

Struktury przewodzące obecnie najczęściej wykonywane są przy użyciu tuszy przewodzących z nanocząstkami srebra zabezpieczonymi cienką warstwą polimeru celem uniknięcia tworzenia się agregatów oraz zapewnienia właściwej

dystrybucji cząstek metalu. Nadanie odpowiedniego przewodnictwa nadrukowanej, nieprzewodzącej warstwie wymaga usunięcia w procesie synteryzacji polimerowej warstwy izolacyjnej oraz trwałego związania metalicznych cząstek. Synteryzacja zwykle zachodzi w procesie obróbki termicznej, dla której temperatura procesu uzależniona jest zarówno od wielkości przewodzących nanocząstek, jak i dodatków znajdujących się w tuszu. Spora część tuszy, a przynajmniej te, które cechują się dobrą przewodnością, wymaga użycia temperatury powyżej 200°C, co dla dużej grupy materiałów podłożowych, pożądanych w danej aplikacji z punktu widzenia ich parametrów (elektrycznych, mechanicznych, optycznych), prowadzi często do powstania deformacji i zmian materiałowych.

Badaniu poddano dwa typy materiałów podłożowych (PI – ciemny, PET – jasny o grubościach 125 µm) celem określenia wytrzymałości termicznej oraz wpływu zastosowania warstw pośrednich.

Próbki zostały pokryte częściowo (poprzecznie) warstwą fotorezystu (Ordyl Dry Film Alpha 930 o grubości 30 µm) celem określenia wpływu warstwy pośredniej dla rozważenia możliwości połączenia dwóch technologii (druk strumieniowy, napyłanie próżniowe), a jedna z nich - PET - dodatkowo materiałem PI w postaci przyklejonej taśmy klejącej o grubości 50 µm (wzdłużnie). Na każdej z próbek naniesiono komercyjnie dostępny tusz NPS-J. Następnie poddano je obróbce termicznej w temperaturze 220°C, przez okres 1 godziny. W wyniku tego procesu stwierdzono (rys. 7a) całkowitą synteryzację tuszu. Na każdej z próbek wystąpiły deformacje materiału podłożowego. Najmniej zdeformowana została próbka materiału PI – lekkiemu ugięciu uległy jedynie jego obszary brzegowe. Prawdopodobną przyczyną tego stanu było niewielkie niedopasowanie współczynników rozszerzalności termicznej. Znacznie większej deformacji uległa próbka materiału PET z poprzeczną warstwą fotorezystu, natomiast największe odkształcenia zaobserwowano dla próbki PET z dodatkową warstwą materiału PI, co oznacza, że niedopasowanie współczynników rozszerzalności w tym wypadku było największe. Dla obu ostatnich próbek widoczne jest charakterystyczne poprocesowe zaciemnienie, wynikające ze znacznego przekroczenia wartości temperatury przemian, co mimo dobrej adhezji, wyklucza ich zastosowanie z tego typu tuszem.

W odniesieniu do każdej ze struktur przewodzących, realizowanych w omawianej technologii, kluczowa jest informacja o adhezji metalicznej warstwy – często pomijana przy publikowaniu wyników prac w literaturze tematu – mająca fundamentalne znaczenie dla możliwości zastosowania danej struktury w aplikacji docelowej. W wypadku pokazanym (rys. 7b) dla jednego z prowadzonych procesów technologicznych, w którym użyto komercyjnie dostępnego tuszu NPS-JL oraz podłoża typu PET, zbadano metodą siatki nacięć (zgodną ze standardem ASTM D3359-B) adhezję dla utwardzonej pojedynczej warstwy srebra. Po usunięciu taśmy pomiarowej większość kwadratów – powstałych na

skutek nacięć – pozostała nienaruszona. Uzyskany wynik świadczy o względnie dobrej – w porównaniu do warstw metalicznych na podłożu PI – adhezji.

W innym procesie technologicznym – w ramach tej samej bazy materiałowej – realizowano anteny elastycznych identyfikatorów RFID. W zakresie wydruków kilku struktur prowadzonych na jednym arkuszu materiału PET pojawiły się egzemplarze z wyraźnymi złuszczeniami warstwy (rys. 7c). Niewątpliwie zjawisko to ma związek z lokalnym pogorszeniem właściwości adhezyjnych utwardzonej warstwy, jak również różnicą współczynników rozszerzalności termicznej. Ustalenie dokładnej przyczyny powstawania złuszczeń wymaga przeprowadzenia szeregu dalszych badań i optymalizacji strategii drukowania, rozumianej jako sposób drukowania pojedynczych linii (kropla na mokrą kroplę z użyciem jednej dyszy lub kropla na częściowo suchą kroplę z użyciem kilku dysz głowicy drukującej), przy różnych parametrach procesowych.

Na podstawie wstępnej analizy przedstawionego problemu, wykluczono jedynie bezpośredni wpływ względnie dużej grubości warstwy metalicznej. Realizowano już bowiem struktury o większej grubości i występowania tego zjawiska nie stwierdzono. Analiza geometrii dla wszystkich uzyskanych struktur – kluczowej dla osiągnięcia właściwych parametrów elektrycznych obwodu antenowego – wykazała nierównomierny skurcz materiału podłożowego w trakcie procesu synteryzacji. Wartość tego skurczu była wyraźnie większa dla zadrukowanej części materiału podłożowego, dla której te złuszczenia wystąpiły. Stąd też, można przypuszczać, że bezpośrednią przyczyną wystąpienia pokazanego zjawiska były naprężenia powstałe na skutek wystąpienia skurczu termicznego podłoża i przemian, które zaszły po przekroczeniu temperatury zeszklenia, przy czym przed procesem nie dokonywano wstępnego starzenia materiału.

Podobne efekty – powstałe na skutek różniących się współczynników rozszerzalności cieplnej dla zastosowanych warstw materiałów – zaobserwowano dla warstwy wykonanej z tuszu NPS-J na podłożu PI pokrytym cienką warstwą powłoki izolacyjnej środka Plastik 70. Pokazane pęknięcia wynikają głównie z użycia zbyt grubej warstwy tuszu, ale ich intensywność jest w dużej mierze wzmagana zastosowaniem izolacyjnej warstwy pośredniej. Uzyskane wyniki pozwalają stwierdzić, iż z jednej strony, w procesie technologicznym, nie należy stosować zbyt grubych warstw przewodzących (wg doświadczeń autorów, jak i danych publikacyjnych [17] powyżej $3\text{ }\mu\text{m}$ - dla tuszów NPS-J i NPS-JL, przy czym jedna warstwa wykonana drukiem o rozdzielczości 400 dpi z kroplą o objętości rzędu 25 pL ma grubość około $0,8\text{ }\mu\text{m}$) z drugiej zaś, zastosowanie izolacyjnych warstw pośrednich np. w celach uzyskania wielowarstwowości niesie za sobą ryzyko wystąpienia pęknięć w procesie synteryzacji. Ponadto – jak pokazują inne badania [17] – pęknięcia warstw metalicznych, z których tworzone są ścieżki obwodu elektrycznego lub inne struktury funkcjonalne, znacząco zwiększają ich rezystancję. Tego rodzaju defektów po procesie synteryzacji autorzy nie stwierdzili przy nanoszeniu polimerowych past (NPS-HB) klasyczną

metodą sitodruku, mimo grubości dochodzących do 6 μm . Pozycje literaturowe [18,19] również nie zawierają informacji o spękaniach nawet dla grubszych warstw.

Częściowe rozwiązanie wcześniej sygnalizowanych problemów – zwłaszcza adhezji – można osiągnąć stosując różne metody obróbki materiału podłożowego przed procesem. Niestety, specyfika polimerowych materiałów w wielu wypadkach wymaga ich powierzchniowej obróbki, nie tylko z uwagi na problemy z adhezją, ale również rozplływem tuszu na ich powierzchni. Modyfikacja materiału przy użyciu tanich, względnie dostępnych metod, niesie za sobą ryzyko wystąpienia degradacji/uszkodzenia materiału. Wynik jednej z prób zmiany powierzchniowych właściwości - metodami omawianymi w literaturze [20] – w 10-molowym roztworze KOH w czasie 24 h materiału PI oraz PET, pokazuje, iż niektóre materiały nie są odporne na działanie czynników chemicznych. Poddany obróbce materiał PI uległ deformacji (rys.7j) polegającej na samoczynnym zwinięciu się z promieniem zwinięcia około 1 mm – czego nie zaobserwowano w wypadku materiału PET. Ten czynnik musi być wzięty pod uwagę zarówno na etapie modyfikacji materiałowej, jak i procesu czyszczenia podłoża, możliwości zastosowania tuszu bazującego na konkretnym rozpuszczalniku, czy też środowiskowych warunków pracy struktury w aplikacji docelowej.

Finalny efekt procesu technologicznego – uzyskanie właściwej geometrii drukowanych struktur – uzależniony jest w dużej mierze od zastosowania właściwych parametrów dla tegoż procesu. Zarówno szybkość jak i dokładność wydruku zależą od liczby dysz, z których podczas druku wyrzucane są krople materiału funkcjonalnego. Zwiększenie ich liczby naturalnie prowadzi do zwiększenia szybkości wydruku – zwłaszcza struktur o dużych powierzchniach – jednak w wielu wypadkach nie prowadzi do uzyskania większej dokładności wydruku. Jest to związane z – odmiennymi w stosunku do klasycznych – właściwościami tuszów drukarskich oraz sposobami generacji kropeł. Warunkiem koniecznym do osiągnięcia ostrych i dobrej jakości wydruków jest uzyskanie właściwych – stałych podczas procesu – parametrów generowanych kropeł (rys. 5c). Krople źle uformowane (rys. 7d) – mające zbyt długie „ogony” lub towarzyszące „satelity” – istotnie zmniejszają efektywność procesu. Nie bez znaczenia pozostają również krople o różnych prędkościach (rys. 7k) – zwłaszcza przy relatywnie szybkim ruchu podłoża względem głowicy drukującej – i objętościach. Skutkami użycia dysz generujących krople o odmiennych parametrach mogą być lokalne zmiany w grubości ścieżki lub występowanie niezadrukowanych podobszarów. Defekty te powodują znaczny wzrost rezystancji ścieżki lub całkowitą utratę ciągłości. Pokazany fragment obwodu antenowego (rys. 7h) – uzyskany w trakcie jednego z procesów technologicznych – z uwagi na występowanie wspomnianych defektów, nie będzie spełniać swoich funkcji w docelowej aplikacji. Został on wykonany przy użyciu czterech różnych dysz, które naprzemiennie drukowały w pionie linię po linii. W tym wypadku – z uwagi na wstęp-

na selekcję przed procesem dysz generujących krople o zbliżonych parametrach – można było się spodziewać uzyskania ciągłej ścieżki. Przyczynę odmiennego rezultatu można wyjaśnić niekontrolowaną zmianą parametrów tworzonych kropeł podczas procesu drukowania, która mogła być efektem przytkania jednej z użytych dysz lub niestabilnej pracy generatora sterującego pracą elementów piezoelektrycznych formujących krople. W efekcie kropla nie została utworzona lub też – z uwagi na to, iż jej prędkość znacznie odbiegała od prędkości kropeł opuszczających pozostałe dysze użyte w procesie – upadła na niewłaściwej pozycji na podłożu.

Ostrość krawędzi, dokładność wydruków w dużej mierze zależna jest od objętości generowanych kropeł a także rozplywu tuszu na materiale podłożowym. Pierwszy czynnik zależy od typu użytej głowicy i parametrów procesu technologicznego – przebiegów sterujących pracą głowicy. Drugi czynnik można łączyć z właściwościami fizykochemicznymi materiału podłożowego, właściwościami reologicznymi tuszu oraz parametrami procesu technologicznego (prędkość, strategia dla drukowania itp.). Wyniki badań intensywności rozplywu tuszu NPS-J na podłożu PI pokazują, że jest ona duża (rys. 7e-g). Rozmiar (średnica) pojedynczych kropeł po upadku na podłoże jest często kilkukrotnie większy niż rozmiar kropeł w trakcie ich lotu. Pokazane na podłożu dwie sąsiadujące krople (rys. 7g) w trakcie lotu miały objętość wynoszącą około 25 pL i średnicę rzędu 40 μm . Rozmiary te zwiększyły się na podgrzewanym do temperatury 50°C podłożu czterokrotnie, co skutkowało złączeniem odległych od siebie o 127 μm par. Problem nadmiernego rozplywu tuszu – w skali makro – pokazano na rysunkach 7e i f. Druk prowadzony był z rozdzielczością 400 dpi na niemodyfikowanym podłożu PI, przy użyciu jednej dyszy drukującej i tuszu NPS-J. Z uwagi na hydrofilowe właściwości zastosowanego podłoża zwarcie uległa większość pól przeznaczonych do montażu układu elektronicznego. Dodatkowo w jednym z wypadków (rys. 7f) plama powstała w procesie czyszczenia podłoża przed procesem druku w wyraźny sposób zaburzyła morfologię dwóch ścieżek. Reasumując, prowadzenie efektywnych wydruków wymaga właściwego przygotowania materiału podłożowego, a także doboru odpowiednich parametrów procesu technologicznego.

6. Podsumowanie

W artykule omówiono technologię druku strumieniowego, jako nowoczesną metodę wytwarzania obwodów drukowanych. Scharakteryzowano bazę materiałową oraz proces technologiczny, a także omówiono zakres prac prowadzonych w Laboratorium HYBRID. W końcowej części artykułu wskazano kilka wybranych problemów, z jakimi można się spotkać w czasie procesu technologicznego, a także opisano przyczyny ich występowania.

Druk strumieniowy jest od dawna znaną technologią w przemyśle poligraficznym, jednak z uwagi na gwałtowny rozwój w obszarze nanotechnologii i nowoczesnych materiałów, nabiera on coraz większego znaczenia w elektronice. Dodatkowo nieustannie zwiększające się zapotrzebowanie na elektronikę elastyczną sprawia, że technologia ta ma coraz większy potencjał. Efektywna realizacja obwodów drukowanych/struktur w tej technologii wymaga prowadzenia dalszych badań zarówno w zakresie samego procesu technologicznego, jak i w obszarze stosowanych materiałów.

Część przedmiotowych prac została zrealizowana w ramach projektu pt. „Synteza autonomicznego identyfikatora półpasywnego, dedykowanego do pracy w wielokrotnych, dynamicznych systemach RFID”, finansowanego przez NCBiR w ramach I PBS (nr PBS1/A3/3/2012). W pracach badawczych wykorzystano także aparaturę zakupioną w wyniku realizacji projektów: a) „Rozbudowa infrastruktury naukowo-badawczej Politechniki Rzeszowskiej”, nr POPW.01.03.00-18-012/09, współfinansowanego ze środków UE w ramach PO RPW 2007-2013, Priorytet I, Nowoczesna Gospodarka, Działanie 1.3, Wspieranie Innowacji; b) „Budowa, rozbudowa i modernizacja bazy naukowo-badawczej Politechniki Rzeszowskiej”, nr UDA-RPPK.01.03.00-18-003/10-00, współfinansowanego ze środków UE w ramach RPO WP 2007-2013.

Literatura

- [1] Jakubowska M.: „Techniki drukarskie w elektronice. Materiały i technologie”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013
- [2] Nie X., Wang H., Zou J.: „Inkjet printing of silver citrate conductive ink on PET substrate”, *Applied Surface Science*, vol. 261, 2012, pp. 554-560
- [3] Kamysnyy A., Steinke J., Magdassi S.: „Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics”, *The Open Applied Physics Journal*, vol. 4, 2011, pp. 19-36
- [4] Li Y., Rida A., Vyas R., Tentzeris, M.M.: „RFID Tag and RF Structures on a Paper Substrate Using Inkjet-Printing Technology”, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 55 (12), 2007, pp. 2894-2901
- [5] Janeczko K., Jankowski-Mihułowicz P., Jakubowska M., Kozioł G., Młodziński A., Futera K., Stęplewski W.: „Performance Characterization of UHF RFID Antennas Manufactured with Screen Printing Technique on Flexible Substrates”, *Microelectronic Materials and Technologies*, vol. 2, 2012, pp. 61-74
- [6] Węglarski M., Jankowski-Mihułowicz P., Tomaszewski G.: „Flexible antenna design for HF RFID semi-passive transponder in inkjet technology”, *XI Symposium of Magnetic Measurements SPM*, Częstochowa-Woźniki, 21.10.2014
- [7] Zardetto V., Brown T.M., Reale A., Di Carlo A.: „Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 49 (9), 2011, pp. 638-648
- [8] DuPont™ Kapton® HN polyimide film - Technical Data Sheet, 2011
- [9] DuPont™ Mylar® polyester film - Product Information, 2003
- [10] Teijin DuPont Films - Teonex Product Information, 2004

- [11] Felba J., Mościcki A.: „Wykorzystanie druku strumieniowego do tworzenia mikrostruktur przewodzących elektrycznie”, *Drukowana elektronika w Polsce* (Jakubowska M., Sitek J., red.), Monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego, 2010
- [12] Harima Chemicals Group: „NanoPaste series – Concept & Electronic Materials”, nota katalogowa pobrana ze strony producenta, 2013, pp. 21
- [13] Amepox Microelectronics: „Nano Ink AX JP-6n Atrament przewodzący do drukowania Ink Jet”, nota katalogowa pobrana ze strony producenta, 2013
- [14] Amepox Microelectronics: „Nano Ink AX JP-60n Low Temperature Conductive Ink for Jet Printing”, nota katalogowa pobrana ze strony producenta, 2014
- [15] Yin Z., Huang Y., Bu N., Wang X., Xiong Y.: „Inkjet printing for flexible electronics: Materials, processes and equipments”, *Chin. Sci. Bull.*, vol. 55 (30), 2010, pp. 3383-3407
- [16] Tomaszewski G., Potencki J., Wałach T., Pilecki M.: „Investigation of ink spreading on various substrates in inkjet technology”, *Proceedings of 38th International IMAPS-CPMT Poland Conference & Exhibition*, 2014
- [17] Lee D.J., Oh J.H., Bae H.S.: „Crack formation and substrate effects on electrical resistivity of inkjet-printed Ag lines”, *Materials Letters*, vol. 64 (9), 2010, pp. 1069-1072
- [18] Shi C.W.P., Shan Xuechuan, Tarapata G., Jachowicz R., Weremczuk J., Hui T.H.: „Fabrication of Wireless Sensors on Flexible Film Using Screen Printing and via Filling”, *Microsystem Technologies*, Springer, vol. 17, 2011, pp. 661-667
- [19] Dziedzic A., Słobodzian P.: „Modern Microelectronic Technologies in Fabrication of RFID Tags”, *Radioengineering*, vol.20, 2011, pp.187-193
- [20] Soo-Jin Park, Eun-Jung Lee, Kwon Soo-Han: „Influence of Surface Treatment of Polyimide Film on Adhesion Enhancement between Polyimide and Metal Films”, *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 28, 2007, pp. 188-192

INKJET PRINTING AS MANUFACTURING METHOD OF FLEXIBLE PRINTED CIRCUIT

Summary

The continual development of the electronics industry and elaborations of newer and newer applications make potential of printed electronics, which complements other technologies, continuously growing. Flexibility is becoming a very desirable feature which is of particular importance in many areas. For this reason technologies which were known so far in other spheres of social-economic activities are starting to play the substantial role; however, due to the little developed material base, they were not noticed in the electronics field. Ink jet printing presents so far in the printing industry, but it is increasing its participation in the electronics industry. The manufacturing of printed circuit boards and various other structures using this technique is currently the subject of many researches. For this reason in the presented article, the basic material base in chosen electronic applications was characterized and flexible printed electronics manufacturing processes using the mentioned technology was described. Both technological process and materials were included in the context of researches conducted in the HYBRID laboratory at Department of Electronic and Communications Systems. The technological process for the realization of RFID identifiers antenna structures using PixDro LP50 inkjet printing system was discussed as well as there

were mentioned problems which are appearing in this respect. The approach presented in this article has a cognitive character and constitutes the base for further research works.

Keywords: inkjet printing, printed electronics, flexible electronics, nanosilver ink, electronic technology

DOI: 10.7862/re.2015.20

Tekst złożono w redakcji: luty 2015

Przyjęto do druku: kwiecień 2015