

Исследование чернил для 3D-печати электроники: выбор технологий

А. Горелов¹

УДК 621.74:621.793 | ВАК 05.11.14

Технологии 3D-печати плотно вошли в повседневную жизнь и успешно применяются в различных областях – от хобби-проектов и дизайнерских решений до сложных изделий промышленного и медицинского назначения [1]. Широкое разнообразие технологий 3D-печати позволяет производителям сформировать большой и постоянно расширяющийся выбор технических средств для прототипирования печатных плат, начиная от проводящих материалов для стандартных FDM/FFF 3D-принтеров и принтеров, наподобие V-One от компании Voltera, предназначенных для изготовления одно- и двусторонних печатных плат путем экструзии проводящих чернил на заранее подготовленную диэлектрическую подложку, до принтеров, способных воспроизводить многослойные печатные платы (МПП), например DragonFly 2020 Pro от компании NanoDimension.

В сфере радиоэлектроники технологии 3D-печати пока играют вспомогательную роль, а решения, представленные на рынке и предназначенные для непосредственного изготовления печатных плат и печатных узлов, пока либо находятся на сравнительно низком уровне развития, либо достаточно дороги в использовании и обслуживании. В связи с этим даже для прототипирования предпочтения зачастую отдаются традиционным технологиям изготовления печатных плат. Стоит добавить, что на рынке отсутствуют решения полностью отечественной разработки.

Технология изготовления печатных плат методами 3D-печати ставит перед ее разработчиком ограничение, состоящее в необходимости одновременного использования нескольких материалов: отдельный материал для диэлектрика и отдельный – для проводников. В случае изготовления не только диэлектрического основания и проводящего рисунка, но и пассивных компонентов количество материалов может увеличиваться. Несмотря на большое разнообразие существующих технологий 3D-печати [2], требованию одновременной 3D-печати разными материалами соответствуют только два типа процессов – экструзия материалов, к которой относятся FDM-, FFF-технологии, и струйная печать (PolyJet, MultiJet и др.). Например, на рис. 1 можно увидеть образец изделия, изготовленного по технологии PolyJet с использованием при печати одновременно двух материалов: RGD720 – твердый, прозрачный с желтоватым оттенком, и TangoBlackPlus – эластичный, черный.

Следующим критерием являются характеристики точности и скорости. Рассматривая существующие на рынке

решения и ориентируясь на наиболее передовые модели оборудования, можно заметить, что больше преимуществ у установок струйной печати. Так, например, у одного из самых точных FDM-принтеров – FUNMAT PRO 410 от компании Intamsys – заявленная точность позиционирования составляет 16 мкм, а минимальная толщина слоя – 50 мкм. В то же время 3D-принтер Aerosol Jet 5X System от компании Optomec, работающий по принципу струйной печати и предназначенный для изготовления проводников, антенн, датчиков и т. п. путем нанесения проводящих чернил на диэлектрическую подложку сложной формы, обеспечивает точность позиционирования 10 мкм и минимальную толщину слоя 100 нм.

Учитывая особенности конструкции рабочих органов машин, реализующих технологии экструзии и струйной печати, последние, как правило, заметно быстрее за счет наличия нескольких одновременно работающих печатающих головок и большого количества сопел на каждой из них, а также отсутствия необходимости повторять



Рис. 1. Изделие, изготовленное из двух материалов на 3D-принтере Objet260 Connex

¹ МАИ (НИУ), инженер 2-й категории, 2652045@gmail.com.



ГРУППА КОМПАНИЙ

ЭЛЕКТРОННОЕ СПЕЦИАЛЬНОЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

АО НПП ЭСТО (Группа компаний ЭСТО) - объединение ведущих российских предприятий, специализирующихся на разработках, производстве, модернизации, продаже и сервисном обслуживании специального технологического оборудования.

Направления деятельности группы «ЭСТО»

Разработка и производство технологического оборудования (лазерное, вакуумное, сборочное, нестандартное) и внедрение технологий

Организация поставок как отдельных единиц зарубежного технологического оборудования, так и комплексных законченных технологий «под ключ»

Комплексная и частичная модернизация российского и зарубежного технологического оборудования любой сложности

Сервисное обслуживание российского и зарубежного технологического оборудования

Проектирование и строительство производств микроэлектроники

Обучение специалистов заказчика

Технологический аудит производства

Группа компаний ЭСТО более 20 лет производит оборудование для микроэлектроники в собственном инженерно-производственном комплексе метражом в 5000 кв.м в г. Зеленограде

Акционерное общество
«Научно-производственное
предприятие «Электронное
специальное технологическое
оборудование»

124460, Москва, Зеленоград,
просп. Георгиевский, д. 5, стр. 1
тел.: (499) 729-77-51,
(499) 479-12-39
info@nppesto.ru
www.nppesto.ru





Рис. 2. Образец диэлектрического основания, изготовленный на 3D-принтере, после воздействия температуры

геометрию изделия при перемещении печатающей головки. Таким образом, наиболее перспективным видом 3D-печати для изготовления печатных плат является струйная печать. Однако, выбрав эту технологию, следует учитывать одно ее немаловажное ограничение: использование струйной печати для изготовления диэлектрического основания не позволяет осуществить его армирование, что сильно снижает механические характеристики конечного изделия и является существенным недостатком. На рис. 2 можно увидеть деформацию образца диэлектрического слоя толщиной 0,5 мм, изготовленного на 3D-принтере без армирования [3]. Образец был подвергнут воздействию повышенных температур в конвекционной печи. Температуры в конвенционной печи соответствовали стандартному профилю для пайки электронных компонентов свинцовым припоем.

В Московском авиационном институте, на кафедре «Цифровые технологии и информационные системы» ведутся исследования с целью разработки отечественного прототипа технологии 3D-печати печатных плат. На начальном этапе за основу взята одна из разновидностей технологий струйной печати – PolyJet.

В ходе исследований была отработана методика 3D-печати диэлектрическим материалом RGD720 от компании Stratasys поверх заготовки из стеклотекстолита [4] по аналогии с решениями других производителей. Как видно на рис. 3, в результате получена заготовка из нефольгированного стеклотекстолита FR4 толщиной 0,5 мм с дополнительно нанесенным на нее при помощи 3D-принтера изолирующим материалом толщиной 0,1 мм. Целью нанесения этого дополнительного материала является формирование каналов, в которые в дальнейшем напыляются проводящие чернила. Эта мера необходима на первом этапе исследования, поскольку в его ходе планируется создать собственный вариант состава и технологии изготовления проводящих чернил, и для получения достоверного

результата требуется максимально сузить круг возможных причин их растекания. Стеклотекстолит позволяет улучшить механические характеристики, выполняя функции армирующего слоя в конечном изделии.

Помимо этого, проводятся эксперименты с применением материала ФПК-2 российского производства, который предлагается его производителем в качестве аналога RGD720. ФПК-2 стоит в 6–10 раз дешевле, и первые опыты с ним не выявили значительных отличий от импортного оригинала.

Обеспечивая жесткость основания будущей печатной платы, заготовка из стеклотекстолита, кроме того, может иметь проводящий рисунок из меди. Как известно, проводники, изготовленные проводящими чернилами, зачастую уступают по токонесущей способности медным проводникам. Базовая несущая заготовка с исполнением некоторых цепей в виде медных проводников может рассматриваться как компромиссное решение, например, для силовой части устройства, где применение проводников из проводящих чернил является недопустимым.

Исследование проводящих чернил разбито на несколько этапов. На предварительном этапе необходимо добиться стабильных повторяемых результатов в процессах изготовления, фильтрации и отверждения чернил. Одновременно с этим требуется отработка процесса нанесения, поскольку дозировка и распределение проводящего материала по «дорожке» напрямую влияет на электрические характеристики. После отработки этих процессов необходимо исследовать соединение между собой проводников из чернил, нанесенных в разное время – например, при образовании межслойных соединений МПП, – а также с медными проводниками и электронными компонентами.

Что же касается чернил, то всё многообразие их разновидностей, нашедших сегодня практическое применение, можно разделить на несколько типов:

- чернила на основе хлопьев серебра;
- чернила на основе серебряной нанопроволоки;
- чернила на основе наночастиц серебра;
- чернила на основе наночастиц меди;
- чернила на основе наночастиц золота.

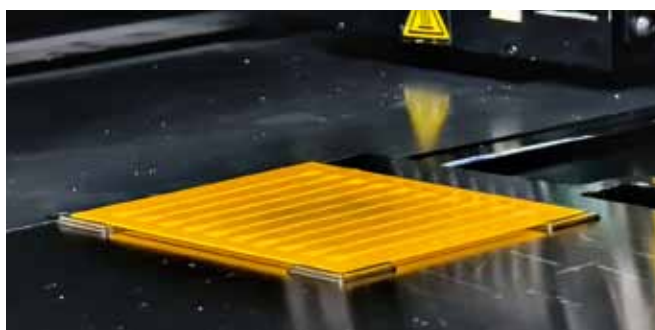


Рис. 3. Заготовка для нанесения проводящих чернил



Разработка и производство конденсаторов

оксидно-электролитические алюминиевые конденсаторы

K50-15, K50-17, K50-27, K50-37, K50-68, K50-77, K50-80, K50-81, K50-83, K50-84, K50-85, K50-86, K50-87, K50-88, K50-89, K50-90, K50-91, K50-92, K50-93, K50-94, K50-95(чип), K50-96, K50-97(чип), K50-98, K50-99, K50-100, K50-101(чип), K50-102, K50-103, K50-104, K50-105, K50-106

объемно-пористые танталовые конденсаторы

K52-1, K52-1M, K52-1BM, K52-1B, K52-9, K52-11, K52-17, K52-18, K52-19, K52-20, K52-21, K52-24, K52-26(чип), K52-27(чип), K52-28, K52-29, K52-30

оксидно-полупроводниковые танталовые конденсаторы

K53-1A, K53-7, K53-65(чип), K53-66, K53-68(чип), K53-69(чип), K53-71(чип), K53-72(чип), K53-74(чип), K53-77(чип), K53-78(чип), K53-82

суперконденсаторы (ионисторы)

K58-26, K58-27, K58-28, K58-29, K58-30, K58-31, K58-32, K58-33

накопители электрической энергии на основе модульной сборки суперконденсаторов НЭЭ, МИК, МИЧ, ИТИ

Система менеджмента качества сертифицирована на соответствие требованиям ISO 9001



Для технологии струйной печати с высоким разрешением подходят последние три варианта – на основе наночастиц металлов. Удельное электрическое сопротивление серебра имеет наименьшее значение – $0,016 \cdot 10^{-6}$ Ом·м при температуре 20 °С, у меди оно несколько больше – $0,0172 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, а наибольшая величина удельного электрического сопротивления у золота – $0,023 \cdot 10^{-6}$ Ом·м.

Из этих трех металлов медь является самым дешевым, однако высокая скорость ее окисления требует применения контролируемой атмосферы в процессе работы с ней, что усложняет технологию и увеличивает ее стоимость. Серебро не взаимодействует с кислородом, содержащимся в атмосфере, соответственно, требований к атмосфере в процессе изготовления проводников и их постобработке не предъявляется, а разницу удельного электрического сопротивления с медью можно считать незначительной. Таким образом, применение чернил на основе наночастиц серебра является удовлетворительным компромиссом между стоимостью металла и сложностью технологии 3D-печати плат, а удельное электрическое сопротивление металла можно использовать для оценки проводимости чернил.

Последнее особенно важно для проведения исследований. Дело в том, что чернила по проводимости будут всегда уступать чистому металлу, а их удельное сопротивление в значительной степени зависит от качества фильтрации, которая напрямую влияет на размер частиц металла – чем меньше, тем лучше, – а также от режима отверждения и используемых присадок. Это делает проводимость основным интегральным критерием для оценки методики, по которой они создавались: чем ближе по удельному сопротивлению полученный материал к чистому металлу, тем эффективнее методика – конечно, с учетом других требований и ограничений, накладываемых условиями будущего использования чернил.

Для выбора технологии, которую можно было бы взять в качестве основы для воспроизведения, были изучены

несколько существующих методик изготовления чернил на основе наночастиц серебра. Их основные особенности приведены в табл. 1. Как можно заметить, различие методик состоит как в составе и параметрах применяемых технологических процессов – температуры, длительности и способа спекания проводящих чернил, – так и в удельном электрическом сопротивлении получаемого в результате материала.

В настоящее время ведется отработка технологий изготовления и нанесения проводящих чернил, а также исследование их характеристик. На начальном этапе за основу принята методика Lixin Mo; такой выбор был сделан с учетом относительно небольшого заявленного удельного сопротивления проводников и простоты отверждения. Также проверяется возможность комбинации некоторых приемов из разных методик.

Как говорилось ранее, технологии струйной печати предоставляют возможность одновременного использования разных материалов. Однако, поскольку речь идет о проводящих материалах собственной разработки и самой ранней стадии работ по созданию прототипов чернил, на текущем этапе исследований проводники наносятся при помощи ручного пневматического дозатора в сформированные на 3D-принтере каналы из диэлектрика (рис. 4). Для улучшения повторяемости результатов и автоматизации процесса прорабатывается вариант нанесения чернил при помощи штатного дозатора автомата установки SMD-компонентов Autotronic BA385V. В дальнейшем будет рассматриваться возможность модификации оборудования с целью одновременного нанесения диэлектрических и проводящих материалов.

Предварительные результаты изготовления проводников из чернил показали существенное (в 10 раз и более) влияние на проводимость качества фильтрации и снижения температуры отверждения. На основе этих данных возникло предположение, что проводящие чернила также

Таблица 1. Характерные параметры некоторых методик изготовления проводящих чернил на основе наночастиц серебра

№	Авторы методики	Характеристики				
		Удельное электрическое сопротивление проводника, $R_{уд}$	Температура спекания наночастиц серебра, t^0	Время термического спекания наночастиц серебра, T_{term}	Время ультрафиолетового спекания наночастиц серебра, T_{uv}	Время ксенонового спекания наночастиц серебра, $T_{ксенон}$
1	Lixin Mo и др. [5]	$0,046 \cdot 10^{-6}$ Ом·м	140 °С	10 мин	–	–
2	S. Brett Walker и др. [6]	$0,042 \cdot 10^{-6}$ Ом·м	90 °С	30 мин	15 мин	–
3	Tao Zhong и др. [7]	$0,21 \cdot 10^{-6}$ Ом·м	140 °С	20 мин	–	–
4	Fanbo Meng и др. [8]	$0,046 \cdot 10^{-6}$ Ом·м	50 °С	Нет данных	–	1 мс, вспышки повторялись 1–5 раз (мощность излучения 4 кВт)

могут быть использованы для формирования резисторов с небольшими величинами сопротивления, а сырьем для них могут служить «отходы» фильтрации проводящего материала для изготовления проводников, повторно отфильтрованные через более грубый фильтр. «Подстройка» необходимого сопротивления может осуществляться за счет длины, ширины и количества наносимых слоев (толщины), то есть за счет изменения поперечного сечения проводника.

Значение сопротивления R печатного резистора может быть рассчитано по следующей формуле [9]:

$$R = \frac{\rho_v l}{w P_R h_l} + 2R_p, \quad (1)$$

где: ρ_v – удельное объемное сопротивление материала;

l – длина резистора;

w – ширина резистора;

P_R – количество слоев;

h_l – толщина слоя наносимого материала;

R_p – переходное сопротивление на контактных площадках.

Переходное сопротивление на контактных площадках R_p учитывается при наличии перехода между разными материалами, например проводящими чернилами и медными проводниками на базовой заготовке из фольгированного стеклотекстолита. В случае подключения проводников из проводящих чернил к печатным резисторам из аналогичных чернил величина переходного сопротивления R_p в формуле (1) приравнивается к нулю.

Также при расчете резистора необходимо учитывать рассеиваемую мощность. Для ее учета минимальная ширина печатного резистора должна удовлетворять следующему соотношению:

$$w_p \geq \sqrt{\frac{P}{P_0 K_{sh}}}, \quad (2)$$

где: P – требуемая мощность;

P_0 – удельная мощность рассеивания;

K_{sh} – коэффициент формы.

В результате изготовления первых тестовых проводников из проводящих чернил на основе наночастиц серебра минимальное значение удельного электрического сопротивления составило $0,122 \cdot 10^{-6}$ Ом·м. Для улучшения результата и достижения его стабильности отлаживается процесс фильтрации проводящих чернил. Отмечено, что величина удельной мощности рассеивания P_0 варьируется между внутренними и внешними слоями. В процессе дальнейших исследований значения удельного сопротивления проводников и резисторов из проводящих чернил, а также переходное сопротивление на контактных площадках R_p и коэффициент формы K_{sh} будут уточнены.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, номер темы FSFF-2020-0015.



Рис. 4. Образец проводников из проводящих чернил

ЛИТЕРАТУРА

1. **Levashkin D., Ogini P., Vasilyev F.** Efficiency of Hybrid Cyclic Processing with the Use of Additive Technologies on CNC Machines for the Manufacture of Composite Aviation Parts due to the Reduction of Processing Errors / Materials Science Forum, Vol. 946, 2019, pp. 959–965.
2. ASTM / ISO 52900:2021(en). «Additive manufacturing. General principles. Fundamentals and vocabulary».
3. **Khomutskaya O., Vancov S., Korobkov M., Medvedev A.** The method of automated evaluation of the deformation of the printed circuit board. 2021 International Conference on Electrotechnical Complexes and Systems (ICOECS), Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia 16–18 November 2021, EEE Catalog Number: CFP21S88-ART, ISBN: 978-1-6654-0727-4, pp. 510–512.
4. **Gorelov A., Vasilyev F.** 3D printed solder masks for printed circuit boards. Periodicals of Engineering and Natural Sciences. Vol. 9, No. 4, September 2021, pp. 433–441.
5. **Mo L.** Nano-Silver Ink of High Conductivity and Low Sintering Temperature for Paper Electronics / Lixin Mo, Zhenxin Guo, Zhenguo Wang [et al.] // Nanoscale Research Letters. 2019. Vol. 14. P. 197.
6. **Brett Walker S., Lewis J. A.** Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures // J. Am. Chem. Soc. 2012. Vol. 134. PP. 1419–1421.
7. **Zhong T., Jin N., Yuan W., et al.** Printable Stretchable Silver Ink and Application to Printed RFID Tags for Wearable Electronics // Materials. – 2019. Vol. 12. Is. 18. Article 3036.
8. **Meng F., Huang J.** Evolution Mechanism of Photonically Sintered Nano-Silver Conductive Patterns // Nanomaterials. 2019. Vol. 9. Is. 2. Article 258.
9. **Сокольский М. Л., Цицин Б. П.** Гибридные интегральные микросхемы: учебное пособие для курсового проектирования. – М.: Изд-во МАИ, 2013. 76 с.