

**Р.І. Лесюк, Б.К. Котлярчук, Я.В. Бобицький**

*Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України,  
Національний університет "Львівська політехніка",  
м. Львів, Україна*

## **ФОРМУВАННЯ НАНОЗЕРНИСТИХ ТОВСТИХ ПЛІВОК СРІБЛА ЯК СТРУМОПРОВІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДРУКОВАНИХ ПЛАТ**

Протягом останнього десятиріччя метод струменевого друку електронних плат наночастинками металів пройшов шлях від концептуальної ідеї до технології на порозі впровадження. Основними матеріалами, що забезпечують струмопровідну функцію у так званих "наночорнилах" є срібло та мідь, методи пост-обробки яких істотно різняться внаслідок різної хімічної стійкості цих металів. Серед таких методів найефективнішими виявили себе термічне спікання, лазерне спікання, які використовуються для срібних наночастинок і детальніше представлені у попередніх роботах [1, 2], а також фотонне спікання, що дає змогу за короткі проміжки часу спікати мідні частинки.

У даній роботі представлено результати досліджень змін у структурі товстих плівок, сформованих спіканням наночастинок срібла – поки єдиного металу, що задовольняє технологію з позиції "ціна/якість/електропровідність". Як відомо, при зменшенні розмірів зерна нанокристалічних матеріалів, зокрема металів і їх сплавів (Cu, Pd, Fe, Ni), знижується питома електропровідність плівки.

Струмопровідні товсті плівки срібла формувались нанесенням колоїду срібла із середнім розміром частинок  $\approx 9$  нм на підкладки із наступною термічною обробкою в печі відпалу. Показано, що питома електропровідність сформованих зразків струмопровідних доріжок у вигляді товстих плівок срібла на початку спікання є незначною і зростає із збільшенням тривалості спікання та температури спікання. Було встановлено, що після  $\approx 60$  хвилин спікання електропровідність зразків перестає зростати (рис. 1), а на часовому відрізку 60–120 хвилин спостерігалось незначне зниження електропровідності, що пов'язано із станом поверхні, яка модифікується в атмосфері повітря під час спікання. Динаміка зміни мікротвердості в загальному відповідає кривим зміни питомої електропровідності (рис. 2.). Мікротвердість зразків, що спікались при оптимальних режимах з огляду на електропровідність, становила 0.87 ГПа. Показано, що на відрізку 250–300 °С мікротвердість зростає без значного зростання питомої електропровідності.

Методами скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) та рентгенодифракції досліджено зміну середнього розміру зерна в залежності від температури та тривалості спікання. Показано, що на поверхні плівки розмір зерна більший (СЕМ) за середній по об'єму і складає 50–130 нм після спікання при 150 °С і 100–250 нм після спікання при 300 °С (тривалість обробки 60 хв). Результати

рентгено-дифракційного вимірювання (досліджувались положення дифракційних максимумів відбиття, періоди ґратки, розміри кристалітів і напруження) показали зростання розміру зерна при зростанні температури спікання частинок срібла (рис. 3.), а також появу оксидної фази після тривалої термообробки плівки. Фазовий склад визначали методом рентгенівського фазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 (монохроматичне  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, фокусування за схемою Брегга – Бретано).

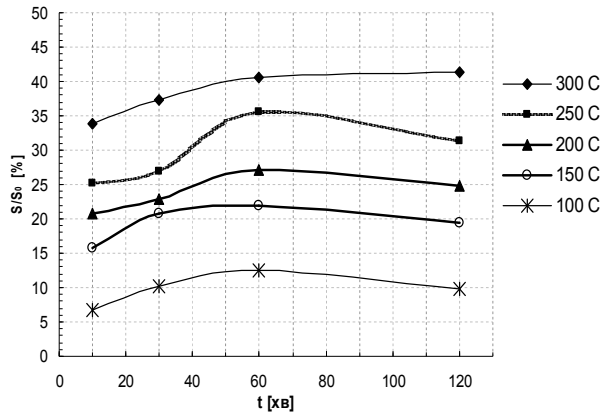


Рисунок 1 - Залежність питомої електропровідності (п.е.) у відсотках відносно п.е. об'ємного срібла від часу спікання при різних температурах обробки для колоїдів із ваговим вмістом срібла 36,6%.

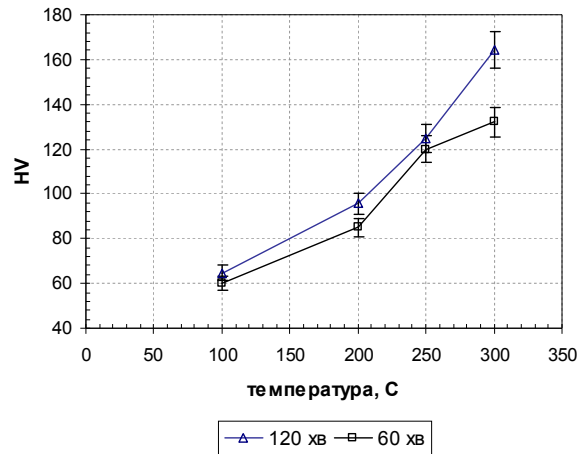


Рисунок 2 - Зміна мікротвердості срібних шарів в залежності від температури спікання.

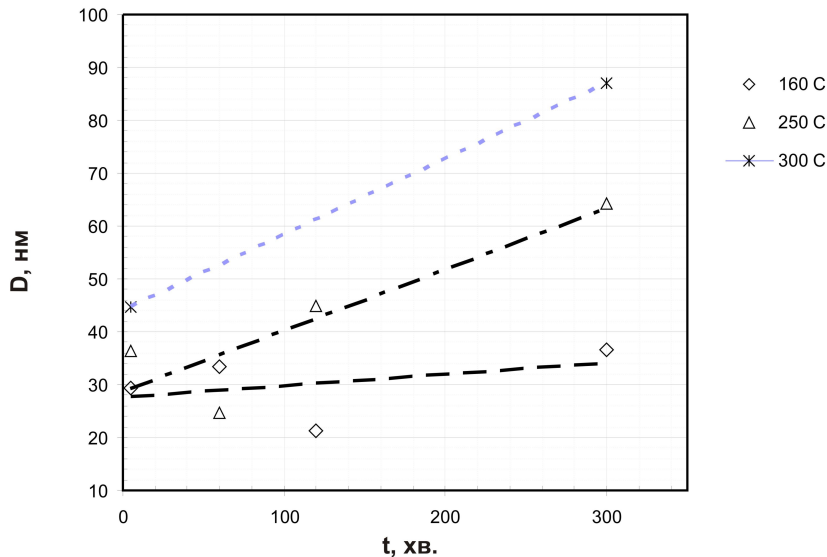


Рисунок 3 - Залежність розміру кристаліта від часу спікання (у хв.) при температурах 160, 250 і 300 °С.

Відомий аналітичний опис питомого опору полікристалічної плівки в рамках моделі Mayadas-Shatzkes [3], згідно якого відношення питомих опорів спрощено записується [4]:  $\rho_0 = \rho_{cryst} \frac{l_{cryst}}{l_0}$ , де  $\rho_0$ ,  $\rho_{cryst}$  – питомий опір

монокристалу і полікристалічної плівки;  $l_0$ ,  $l_{cryst}$  – довжини вільного пробігу електрона у моно- і полікристалі. Прийmemo для срібла  $l_0=45$  нм [5]. Тоді для плівок нанокристалічного срібла розрахуємо довжину вільного пробігу електрона (табл.1):

Використовуючи коефіцієнт розсіювання електронів ( $r$ ) при перетинанні границь розділу кристалітів, можна записати відношення для зміни питомого опору [2]:  $\ln\left(\frac{\rho_{cryst}}{\rho_0}\right) = \frac{l_0}{\langle D \rangle} \ln\left(\frac{1}{r}\right)$ , де  $\langle D \rangle$  - середній розмір кристаліту. Звідси розраховано коефіцієнт розсіювання електронів для нашого випадку (табл.1). Дані результати говорять про значну роль ефекту зернограничного розсіювання у підвищенні питомого опору товстих плівок нанокристалічного срібла, сформованих методом спіканням наночастинок срібла.

*Табл.1.*

$T_{\text{спікання}}$ , °C	$t_{\text{спікання}}$ , хв.	$\langle \rho_{cryst} \rangle$ , мкОм·см	$l_{cryst}$ , нм	$r$ , -
250	60	4.52	15.93	0.44
250	120	5.13	14.03	0.337
300	60	4.13	17.43	0.327
300	120	3.96	18.18	0.288

У підсумку треба зазначити, що процес спікання і росту зерна супроводжується підвищенням питомої електропровідності та мікротвердості нанокристалічної плівки срібла. Одним з механізмів росту зерна при витримуванні зразків протягом  $t > 5$  хв. в печі є міжзеренна дифузія. Однак первинне утворення кристалітів розмірами 30–50 нм при часі обробки  $t < 5$  хв. носить стрибкоподібний характер і пов’язується із коалесценцією наночастинок срібла внаслідок розмірного ефекту плавлення [6]. Володіючи питомою електропровідністю на рівні 40% від питомої електропровідності масивного срібла, досліджувані плівки можуть ефективно використовуватись в якості струмопровідних покриттів і доріжок мініатюрних друкованих плат.

1. Р. Лесюк, Я. Бобицький, В. Їллек, В.К. Савчук, Б.К. Котлярчук, *Матеріали ІХ міжнародної науково-практичної конференції CIET-2008*, (Одеса, Україна, 2008), с. 111.
2. R. Lesyuk, W. Jillek, Y. Bobitski, B. Kotlyarchuk, *Microelectronic Engineering* **88**, 318 (2011).
3. A.F. Mayadas, M. Shatzkes, *Phys. Rev. B* **1**, 1382 (1970).
4. А.И. Гусев, *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии* (Физматлит, Москва, 2005), с. 339.
5. В.Ф. Киселев, С.Н. Козлов, А.В. Зотеев, *Основы физики поверхности твердого тела* (Москва, 1999), с. 48.
6. T. Castro, R. Reifenberger, *Physical Review B* **42**, 8548 (1990).