НАНОФЛЮІДИ ДЛЯ КОМПОНЕНТІВ ДРУКОВАНОЇ ЕЛЕКТРОНІКИ

Автор роботи: Умерова Сайде Олександрівна, к.т.н., наук. співроб.

<u>Науковий керівник</u>: Рагуля Андрій Володимирович, чл.-кор. НАНУ д.т.н., професор

Київ 2018

Актуальність роботи

Галузь друкованої електроніки представляє новий сектор електроніки, який займається розробкою новітніх пристроїв для поглинання, накопичення та зберігання енергії із підвищеними експлуатаційними властивостями. Застосування повністю адитивного процесу друку для промислового виготовлення багатошарових об'єктів, під час якого функціональний матеріал у вигляді суспензій порошків функціональних матеріалів у рідкому носії приймає потрібну конфігурацію на підкладці, не являє собою нову концепцію виробництва електроніки. Проте вдосконалення існуючих процесів колоїдного формування суспензій за рахунок використання новітніх наноструктурованих матеріалів відкриває широкі можливості для подолання обмежень таких традиційних технологій, як 3-D друк, струменевий друк, трафаретний друк, плівкове лиття. Зокрема, використання нанофлюідів - дисперсій нанорозмірних частинок функціональних матеріалів у рідкому розчинникові дозволить виготовляти відповідні пристрої із меншими габаритними розмірами із одночасним покращенням експлуатаційних властивостей.

Отже, розуміння процесів структурування нанофлюідів під дією спрямованої течії обумовлює можливість проектування розміру та структури кластерів під конкретний процес та об'єкт формування. Таким чином, традиційні літографічні процеси колоїдного формування одержують нове глибоке підґрунтя. Окрім цього, оперування нанофлюідів на основі нанопорошків створить сприятливі умови для вирішення питання мініатюризації наноструктурних пристроїв за рахунок більш рівномірного і щільного пакування нанокластерів у тонкий шар під час друку.

Традиційні суспензії на основі мікронних та субмікронних порошків



Проте використання наночастинок BaTiO₃ призводить до значного ускладнення характеру течії нанофлюіду. Зокрема, спостерігається явище зростання ефективної в'язкості та поява реопексії у області низьких напружень зсуву:



Рис.1 – Профіль в'язкості та криві течії нанофлюіду Р1 на основі нанопорошку ВаТіО3

Загущення під час зсуву



Гідродинаміка структурування нанофлюідів

Оцінювання гідродинаміки структурування нанолюідів під дією спрямованого потоку проводилось з використанням безрозмірного критерію подібності Ре, який зв'язує швидкість зсуву потоку зі швидкістю дифузії частинок:

$$Pe = \frac{\dot{\gamma}a^2}{D_0} = \frac{\tau a^3}{kT}$$

Hoffman, R.L. // Journal of Rheology (1978-present). – 1998. – Vol. 42, No 1. – P. 111 – 123; Wagner, N.J. // Physics Today. – 2009. – Vol. 62, No. 10. – P. 27 - 32.

де η - ефективна в'язкість; Υ' – швидкість зсуву; τ – напруження зсуву; *а* – радіус частинки; k – стала Больцмана; T – абсолютна температура.

Оскільки взаємодія у системі «наночастинка - полімер» супроводжується процесами флокуляції, значення радіусу структурного елементу (флоку) було розраховане за допомогою параметру шорсткості поверхні Rz, який представляє собою суму максимальної висоти піку профілю Rp і максимальної глибини долини профілю Rv на базовій довжині і характеризує розмір порошкових агломератів. Прийнявши округлу форму нерівностей поверхні відтисків паст, одержимо:

$$R_z = R_p + R_v = \frac{l}{2}$$
 де l – довжина кола

Допустивши округлу форму флоків, одержимо : $l = 2R_{-}$



Рис. 3 – Максимальна висота профілю Rz

Розрахунок дійсних розмірів флоків здійснювався шляхом прирівнювання значення критерію Ре відповідної пасти і модельної суспензії, розрахованих за однакових напружень зсуву:

 $=\frac{R_z}{\pi}$

$$\tau = \frac{PekT}{a^3} \longrightarrow \frac{Pe_1kT}{a_1^3} = \frac{Pe_2kT}{a_2^3}$$

де *Pe*₁, *a*₁³ - число Ре та радіус структурного елементу для модельної суспензії; *Pe*₂, *a*₂³ - число Ре та радіус структурного елементу для відповідної пасти. Звідси одержуємо дійсний розмір кластеру:

$$a_2 = \sqrt[3]{\frac{a_1^3 P e_2}{P e_1}}$$



Рис. 4 – Профіль в'язкості суспензії наночастинок ВаТіО₃ у терпінеолі

Деформація реальних тіл завжди супроводжується дисипацією механічної енергії, яка обумовлена внутрішнім незворотним рухом атомів або молекул, який проявляється як внутрішнє тертя або в'язкість, дисипацію механічної енергії Е нанофлюіду Р1 було розраховано як:

$$E = \tau \cdot V = \tau \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi a^3$$

де *т* – відповідне напруження зсуву; *V* – об'єм структурного елементу за відповідного зсувного напруження; а – гідродинамічний радіус структурного елементу за відповідного зсувного напруження.



Рис. 6 – Зміна ефективної в'язкості та радіусу структурних елементів непластифікованого нанофлюіду Р1 обумовлена збільшенням дисипації механічної енергії



Рис. 5 – Профіль в'язкості нанофлюіду Р1



Протягом ділянки загущення мало місце порушення до 20 взаємодій Ван-дер-Ваальса та розірвання аж 4 водневих зв'язків! Головною причиною зростання ефективної в'язкості нанофлюіду Р1 було розгортання молекули полімеру, яке супроводжувалось відповідним розірванням –ОН зв'язків. Далі, вивільнені водневі зв'язки починали вступати у взаємодію із вільними наночастинками ВаТіО₃ спричиняючи флокуляцію останніх і зростання загального розміру структурних елементів.

Реологія та гідродинаміка нанофлюідів в залежності від температури

Тип течії	T, °C	Вязкість η _{0,1} , Па·с	Макси-мальна в'язкість загущення η _т , Па·с	Межа текучості τ _т , Па	Мінімаль-на в'язкість розрідження ηmin, Па·с	Ступінь загущення Д, (ηт-η0)/η0, від.од.	Ступінь розрід-ження Дп, (ηт- ηтіп)/ηтіп, від.	Ступінь тиксотроп- ності Т, kПа/с	Ступінь реопексії Р, kПа/с	Рівноважний ступінь руйнування структури РСРС, від од	Межа міцності т _м , Па
PL 0 wt % DBP											
Т	5	5 126 185 30 36 0.47 4.14 0.529		-	0.39	960					
Т	10	44.80	78.6	29	18.60	0.75	3.23	1,465	-	0,56	941
Т	15	9.74	17.9	26	3,93	0.84	3.55	19	-	0,58	831
Т	20	1,28	4,9	25	1,58	2,85	2.12	5,908	-	1,09	689
Т	25	1,36	4,8	25	1,78	2,56	1.72	5,668	-	1,14	711
Т	30	0,56	1,2	43	0,42	1,15	1.89	14	-	0,82	392
R – T	35	0,86	1,8	47	0,86	1,04	1.03	5.814	0.017	1,01	558
R – T	40	0,34	0.9	57	0,52	1.64	0.74	5.373	0.072	1.46	441
R – T	45	0,08	0,5	48	0,32	5,29	0,57	7,463	0.032	2.31	330
					P2. 2.5	wt. % DBP	- / -	.,			
Т	5	225	302	31	74,30	0,34	3,06	0,301		0,34	970
Т	10	60,30	98,5	29	26,40	0,63	2,73	1,260		0,53	952
Т	15	18,70	41,1	52	13,20	1,19	2,11	1,594		0,80	926
Т	20	5,31	18,1	75	6,52	2,41	1,78	2,347		1,10	883
Т	25	0,30	2,7	45	0,75	7,92	2,58	13		1,24	526
P – T	30	1,44	2,9	72	1,25	1,01	1,31	7,415		0,88	641
R – T	35	0,98	1,9	47	0,99	0,99	0,97	4,436	0,048	1,01	589
R – T	40	0,26	0,79	38	0,45	2,05	0,75	4,797	0,074	1,57	410
R – T	45	0,11	0,5	49	0,36	3,69	0,49	4,532	0,358	2,39	355
					P4, 5	wt. % DBP		,			
Т	5	207	284	30	65,40	0,37	3,34	0,329	-	0,35	968
Т	10	53,70	84,2	29	19,60	0,57	3,29	1,254	-	0,47	945
Т	15	3,68	10,3	26	1,58	1,79	5,52	14	-	0,76	669
Т	20	2,57	9,5	50	2,50	2,70	2,81	6,922	-	0,99	767
P – T	25	1,54	7,3	49	2,57	3,71	1,82	6,490	-	1,22	772
P – T	30	1,64	2,7	49	1,03	0,66	1,65	10	-	0,64	599
R-P-T	35	0,96	1,9	47	0,93	0,98	1,05	5,235	0,063	0,96	574
R-P-T	40	0,39	1,0	59	0,57	1,61	0,79	3,587	0,151	1,39	462
R-P-T	45	0,13	0,5	66	0,35	3,28	0,56	4,224	0,291	2,13	348
					P16, 22.	5 wt. % DBP					
Т	5	119	165	30	30,40	0,39	4,23	2,494	-	0,34	956
Т	10	31,90	48,7	28	12,50	0,53	2,89	1,312	-	0,46	924
Т	15	16,20	32,6	51	10,40	1,01	2,13	2,775	-	0,74	914
P – T	20	6,94	13,8	26	5,32	0,99	1,59	1,863	-	0,81	865
Т	25	0,71	1,2	24	0,31	0,69	2,92	16	-	0,55	322
R – T	30	1,74	3,2	73	1,51	0,84	1,12	4,081	0,012	0,86	680
R – T	35	0,82	1,6	46	0,85	1,01	0,92	4,474	0,059	1,05	555
R-P-T	40	0,32	0,9	93	0,52	1,75	0,65	3,756	2,188	1,61	444
R – T	45	0,10	0,5	62	0,31	3,48	0,48	3,795	0,501	2,39	321

Таблиця 1 - Реологічні властивості нанофлюідів в залежності від температури

Внесок наночастинок ВаТіО₃ у характер течії нанофлюіду Р1



Рис. 8 - Профілі в'язкості модельної суспензії в залежності за температур 10, 20, 30 та 40 °С

Таблиця 2 - Реологічні властивості модельної суспенз	ії в
залежності від температури	

		Максимальна	Ступінь	Мінімальна	Ступінь	
T°C	В'язкість,	в'язкість	загущення	в'язкість	розрідження	
1, C	η0, Па∙с	загущення η _m ,	Д, (η _m -	розрідження	Дn, (η _m -	
		Па•с	$\eta_0)/\eta_0$	η _{min} , Πa·c	$\eta_{min})/\eta_{min}$	
10	0,655	-	-	0,362	0,81	
20	0,169	0,151	0,06	0,142	0,19	
30	0,056	0,079	0,36	0,058	0,03	
40	0,017	0,057	2,32	-	-	

$$F_{\text{гідродинамічна}} = \frac{6\pi\eta_0 a^3 \dot{\gamma}}{h}$$

де η_0 – ефективна в'язкість за швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ 0,1 с⁻¹ і h - відстань між частинками.



Рис. 9 - Гідродинамічна сила взаємодії двох наночастинок ВаТіО₃

У міру збільшення температури гідродинамічна сила взаємодії двох частинок зменшується через домінуючий вплив теплового Броунівського руху. Так, у міру зростання у́ збільшується вірогідність наближення двох частинок одна до одної, кількість рідкого прошарку між частинками зменшується і виникають гідродинамічні сили змазки, які обумовлюють зростання ефективної в'язкості за низьких чисел Ре і підвищених температур.

Таблиця 3 - Реологічні властивості пластифікованих розчинів в залежності від температури

T, °C	Вязкість η₀,1, Па∙с	Максимальна в'язкість загущення η _m , Па·с	Межа текучості т _т , Па	Мінімальна в'язкість розрідження ηmin, Па с	Ступінь тиксотроп- ності Т, кПа/с	Ступінь реопексії Р, kПа/с	Межа міцності т _м , Па		
	РР1, 0 мас. % ДБФ								
10	1,69	10,2	121	6,77	1,266	-	887		
20	1,02	6,2	119	5,81	0	-	873		
30	0,46	1,4	163	1,21	3,287	-	635		
40	0,01	0,3	48	0,25	2,899	-	281		
	РР2, 2,5 мас. % ДБФ								
10	8,64	25,7	125	21,40	0,194	-	946		
20	0,65	5,7	118	4,76	0,559	-	853		
30	0,05	1,6	163	1,41	1,159	0,052	666		
40	0,06	0,5	106	0,48	3,344	-	422		
			РР4, 5 ма	с. % ДБФ					
10	4,94	16,0	99	12,5	0,302	-	924		
20	0,10	2,2	66	1,48	4,188	-	676		
30	0,18	0,6	36	0,62	4,731	-	428		
40	0,39	0,4	38	0,31	-	-	396		
РР16, 22,5 мас. % ДБФ									
10	5,57	19,4	124	16,30	0,157	0,001	935		
20	0,19	2,8	111	2,13	1,915	-	741		
30	0,40	1,3	160	1,14	1,828	-	621		
40	0,18	0,18	34	0,15	-	-	252		



Рис. 10 - Вплив температури на ефективну в'язкість (а) та межу міцності (б) розчинів полімерів

Залежність в'язкості від температури описується рівнянням Арреніуса – Френкеля - Ейрінга і енергія активації в'язкої течії ΔЕа визначатиме величину потенційного бар'єру переміщення структурного елементу із однієї позиції у іншу:

$$\eta = \mathbf{A} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_a}{RT}\right)$$

де η – ефективна в'язкість, А – константа, Δ*E*_a – енергія активації, Т – абсолютна температура, *R* – універсальна газова стала.



Рис. 11 - Залежність логарифму в'язкості lg(η) від 1/Т

Розчин	Вміст ДБФ, мас. %	ΔЕа, kДж/моль
PP1	0	15,062
PP2	2,5	25,820
PP4	5	13 <i>,</i> 555
PP16	22,5	18,074

Таблиця 4 - Значення енергій активації в'язкої течії розчинів полімеру



Рис. 12 - Залежності логарифму в'язкості Ід(η) від 1/Т полімерних нанофлюідів

У випадку досліджуваних нанофлюідів поява реопексії була обумовлена підвищенням температури проведення реологічних вимірювань і безпосередньо залежила від рухливості та хімічної активності молекул полімеру і наночастинок. Вздовж зворотної кривої течії у межах реопексної петлі гістерезису спостерігається деяке укрупнення елементів структури для усіх нанофлюідів незалежно від вмісту пластифікатору. Подібну тенденцію можна пояснити тим, що внаслідок впливу підвищених температур рухливість сегментів макромолекул і наночастинок ВаТіО₃ зберігається досить високою. Таким чином, під час поступового зниження невисоких напружень зсуву зростала частота взаємних зіткнень, кількість рідкого прошарку між частинками зменшувалась і виникали гідродинамічні сили змазки; вільні ланцюги молекул полімеру починали додатково адсорбуватись на вільних ділянках поверхні наночастинок, ініціюючи процеси флокуляції за механізмом утворення полімерних містків.

Нанофлюід	Вміст ДБФ, мас. %	∆Еа₁, kДж/моль	ΔЕа2, kДж/моль	
P1	0	32,250	27,062	
P2	2,5	38,407	31,215	
P4	5	37,210	31,547	
P16	22,5	33,765	26,399	



Дослідження поверхні відтисків пластифікованих паст



Рис. 13 - СЕМ ВР поверхні відтисків досліджуваних нанофлюідів



Рис. 14 – АСМ поверхні відтисків нанофлюідів із різним характером течії

Двошарові об'єкти «провідник - діелектрик»

Таблиця 7 – Результати профілометричного дослідження двошарових

об'єктів «провідник - діелектрик»



Рис. 16 - 3-D профілі двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» досліджуваних нанофлюідів

Umerova, S.O. // International conference "Nanomaterials: Application and properties", Proceedings of Conferens. – 2014. - Vol. 1. - P. 01NTF04-1 - 01 NTF04-6.

Двошарові об'єкти «провідник - діелектрик»



Рис. 17 - СЕМ поверхні двошарових об'єктів «провідник - діелектрик» досліджуваних нанофлюідів



Рис. 18 - СЕМ ВР поперечного перетину двошарових об'єктів «провідник діелектрик»



Рис. 19 - СЕМ поверхні вільно вилитих висушених тиксотропного нанофлюіду Р2 та реопексного – тиксотропного нанофлюіду Р16

Barium La1, Nickel Ka1, Titanium Ka1, Silicon Ka1

Umerova, S.O. // International conference "Nanomaterials: Application and properties", Proceedings of Conferens. – 2014. - Vol. 1. - P. 01NTF04-1 - 01 NTF04-6.

Практична значимість роботи:

Встановлені у даній роботі принципи та підходи формулювання гомогенних нанофлюідів на основі нанорозмірних частинок та органічного в'яжучого можуть бути використані під час розроблення вихідних матеріалів для компонентів друкованої електроніки переважною кількістю літографічних процесів колоїдного формування, зокрема, трафаретного друку, плівкового лиття, струменевого друку та ін.. Виявлені особливості взаємодії наночастинок функціонального матеріалу та органічних молекул полімеру, а також їх вплив на структурномеханічні властивості відповідних нанофлюідів, дозволяють формувати системи із різним характером течії у певних інтервалах швидкостей зсуву здійснення процесу друку, тим самим створюючи сприятливі умови для варіювання кінцевих властивостей плівок. Результати тестування плівок підтверджені актом «Оцінки параметрів сирих керамічних шарів мікроконденсаторів на основі нанопорошку ВаТіО₃, отриманих методом трафаретного друку» ТОВ «Агромат-Декор» від 6.07.2016 р. та актом «Апробації товстоплівкових елементів багатошарових керамічних конденсаторів на основі нанопорошку ВаТіО₃ та пластифікованого органічного зв'язуючого» ТОВ «ЕТОН» від 5.06.2016 р.

Акти проведення випробувань

Акт апробації товстоплівкових елементів багатошарових керамічних конденсаторів на основі нанопорошку ВаТіО₃ та пластифікованого органічного в'яжучого, м. Київ, ТОВ «ЕТОН» від 5.06.2016 р.



AKT апробації товетоплівкових елементів багатонпарових керамічних конденсаторів на основі нанонорошку ВаТЮ₁ та пластифікованого органічного зв'язуючого.

На підприємстві ТОВ «ЕТОН» м. Черкаси в червні 2016 р. проводилися лоспідження зрязкіх говстопліякових керамічних парів, падруховання на полімерири цідктадаку Муlат, на перегалі траферентого другу ДЕК 120. (Шейпарія), сасментія конденсаторів на основі напопорошку ВаТЮ, з додаванням пластифікованого органічного за'яхуочого, паданих Умеровою С.О. Дані зрязки були розроблені него в рамках виконання дисертаційної роботи в Ши ПАНУ.

Вимірювання тоащинти та шараметрів поверхні вмеущених плівок проводилися з застосузвиням профілографа "Мікрон – Альфа", розробленого на базі серійного інтерферометра "М II – 4", з електромеханічною енстемою управління, цифровою відеосистемою та спеціальним програмника забезпеченими.

Здійснюванися виміровання товщини, максимальної висоти піку R_p, глибнии долним профілю R_s та серелиі ввячення нараметріа профілю R_s, R_q, R₄. На основі пих назчень розраховувалися максимальна висота профілю R₂, загальна висота поверхні R₁ та середне арифостичне відхилення профілю R₂.

Зразки шарів були виготовлені із паст на основі нанопорошків ВаНО₃ з різним вмістом пластифікатору – О мас. %, 5 мас. % і 10 мас. %. Звачення параметрів шореткості поверхні шарів встановлювали но 20 базових лініям.

Висновки

Тованныя досліджених плівох зменшується з додаванням до органічного зв'язумочого паст пластифікатора – дибутнифилатал. Оптимальний висіг пластифікатора становить 10 мас.%, Голицина отримания плівок, виготовлених із паст з пластифікованим зв'язуючны менте – 1 мям. Значення R₄ – 20 + 25 нь, па рівні розвіўру олнісі навочаєтники.

Одержані результати доелідження підтверджують актуальність прелставленої работи та можливість застосування розроблених паст на основі нанопорошків ВаТіО3 в технологічному процесі виготовлення багагошарових керамічних конценсаторія для мікроелектроніки та екстротехніки.

Вимірювання виконував Інженер-технолог

Гончаренко Л.М

Акт оцінки параметрів сирих керамічних шарів мікроконденсаторів на основі нанопорошку ВаТіО₃, отриманих методом трафаретного друку, м. Київ, ТОВ «Агромат-Декор» від 6.07.2016 р.





Середні значения парамстрів поверхні тару встановлювалися по 15-ти базовим лініям. Результати представлені в таблиці.

							Таблиця	
аста	Мас.% пластифікатора	Товщина, мкм	R _a , нм	R _z , hm	R _p , нм	R ₈ , нм	R _{ku} , hm	
P1	0	1,37	30,5	142,1	96,5	-86,1	3,12	
P4	5	0,99	21,6	48,8	60,3	-48,5	2,53	-
P10	10	0,84	20,2	46,1	57,6	-55,5	2,69	

Висновки:

Розробнені склади пластифікованих паст на основі нанопороників ВаТІО₁ забезлечують отримання плівок товщиного мещне І міхи на малого пореглісело – R_a на ріяці роздіру однієї наночастники функціонального матеріалу. Такі плівми із вимірянным ноклипиками якості можуть бути выкористані для вироблицтва полімерних конденсаторів, варобів мікроевексровіям.





Оцінки параметрів сирих керамічних шарів мікроконденсаторів на основі напопоровнку ВаТіО₁, отриманих методом трафаретного друку

AKT

В траняй міснті 2016 на Підприемстві "Агромат-Декор" були проведені дослідження якості сирях керамічнах шарів, виготовлення на принтері СР-885 методом трафаретного друку з пает на основі навилорошніїв ВТЮ, з з польявням пласпфіямоваєю органічного зв'якуялчого. Склади паст та режими виготовлення товстоклівкових шарів були розреблені в ПГМ НАЛУ, м. Київ Умеровою Сайде Олексвидрівного в рамках виховання дисертаційної робота "Формування структури та пластивостей багатошарових накокомозитів методом трафаретного друку".

Вимірюваная товщини та нараметрія поперхні внеушених керамічних шарія проводилися метоком оптичної профідоменрії із застосуванним профілометра TIM E 5221 (варобянцтва компавії TIME Group inc.), у відповідності з ISO 468 1982-08 Surface roughness – Parameters, their values and general rules for specifying requirements.

Вимірювались наступні показники якості керамічних шарів;

- 1. Параметри амплітуди профілю шару (R_p, R_v).
- 2. Середні значення нарамстрів профілю (Ra, Ro, Rin)
- Розраховувалися:
- 1. Максимальна висота профілю (R₂).
- 2. Загальна висота поверхні (R_t).

Дослідження проводилося на зразках, виготовлених з паст, що відрізняються вмістом

пластифікатора.

Дякую за увагу!