

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA
WYDZIAŁ ELEKTRONIKI MIKROSYSTEMÓW
I FOTONIKI

ROZPRAWA DOKTORSKA

Materiały z nanocząstkami srebra do
drukowania strumieniowego struktur
elektrycznie przewodzących w elektronice
elastycznej

AUTOR:

mgr Anita Smolarek-Nowak

PROMOTOR:

Prof. dr hab. inż. Jan Felba

WROCŁAW 2014

*Mojemu mężowi oraz najbliższej rodzinie
za wsparcie i zrozumienie*

Podziękowanie:

Prof. dr hab. inż. Jan Felba

Dr inż. Andrzej Mościcki, prezes Amepox MC

oraz Koledzy z Wydziału Elektroniki

Mikrosystemów i Fotoniki PWr i firmy Amepox MC

Spis treści

Spis treści	4
Spis akronimów	7
Spis symboli	8
1. Wstęp.....	9
2. Elektronika elastyczna.....	11
2.1. Materiały elektroniki elastycznej	12
2.2. Techniki nanoszenia warstw	15
2.3. Druk strumieniowy.....	17
2.4. Dziedziny zastosowania i perspektywy rozwoju elektroniki elastycznej	26
3. Materiały i technika drukowania strumieniowego struktur elektrycznie przewodzących ...	34
3.1. Przewodzące elektrycznie nanocząstki srebra.....	35
3.1.1. Wytwarzanie nanocząstek srebra	37
3.1.2. Srebro o rozdrobnieniu 3 - 8 nm	39
3.2. Atramenty do drukowania ink-jet	41
3.2.1. Atramenty komercyjne.....	42
3.2.2. Atrament AX JP-6n.....	44
3.3. Proces drukowania	46
3.3.1. Wpływ parametrów drukowania na jakość nadrukowanych struktur.....	47
3.3.2. Wpływ podłoża na jakość nadrukowanych struktur	51
3.4. Struktury przewodzące elektrycznie	58
3.4.1. Efekty procesu termicznego.....	59
3.4.2. Właściwości elektryczne struktur	64
3.5. Wykorzystanie atramentu AX JP-6n w elektronice elastycznej	66
4. Możliwość przemysłowego wytwarzania struktur elektrycznie przewodzących na podłożach elastycznych.....	67
4.1. Warunki uzyskiwania małych rezystywności drukowanych struktur	67
4.2. Procesy technologiczne po drukowaniu	68
4.2.1. Procesy termiczne kompletnych zespołów	70
4.2.2. Selektywne procesy termiczne drukowanych struktur	71
4.2.3. Metoda chemiczna	74
4.3. Procesy niskotemperaturowe – cel pracy	77
5. Kontrolowane wytwarzanie materiału do drukowania.....	79
5.1. Redukcja chemiczna.....	79
5.1.1. Prekursor jonów srebra	81

5.1.2. Czynn timeredukujący	81
5.1.3. Środek stabilizujący	83
5.1.4. Rozpuszczalnik	84
5.2. Kinytyka reakcji chemicznej otrzymywania nanocząstek.....	84
5.2.1. Klasyczna teoria zarodkowania	85
5.2.1.1. Zarodkowanie w układzie homogenicznym	85
5.2.1.2. Zarodkowanie w układzie heterogenicznym	87
5.2.2. Mechanizm wzrostu	88
5.2.2.1. Dojrzewanie Ostwalda	90
5.2.2.2. Agregacja	90
5.2.3. Stabilizacja nanocząstek	91
5.2.3.1. Stabilizacja elektrostatyczna	92
5.2.3.2. Stabilizacja steryczna	93
5.2.3.3. Stabilizacja mieszana	95
5.3. Proces technologiczny wytwarzania nanocząstek srebra z różnymi otoczkami ochronnymi.....	96
5.4. Właściwości otrzymanego srebra o rozdrobnieniu nanometrowym	98
5.4.1. Parametry fizyczne cząstek srebra	98
5.4.1.1. Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym SEM.....	99
5.4.1.2. Zastosowanie metody dynamicznego rozproszenia światła.....	100
5.4.2. Ocena ilości i cechy powłoki ochronnej	102
5.4.2.1. Analiza ilości otoczki ochronnej na powierzchni nanocząstek srebra.....	102
5.4.2.2. Ubytek otoczki ochronnej w czasie procesu termicznego	103
5.5. Wytwarzanie atramentu do drukowania strumieniowego	106
5.5.1. Faza dyspersyjna atramentu – rozpuszczalnik	106
5.5.2. Faza zdyspergowana atramentu – nanocząstki srebra.....	109
5.5.3. Mechanizm ochrony cząstek srebra przez poliwinylpirolidon	110
5.5.4. Układ dyspersyjny – atrament do drukowania.....	114
5.5.5. Ocena stabilności atramentu	115
5.5.5.1. Zmiana lepkości	116
5.5.5.2. Zjawisko sedymentacji.....	117
6. Wpływ technologii wytwarzania materiału na efekty drukowania	118
6.1. Planowanie eksperymentu i analiza wariancyjna.....	118
6.1.1. Wybór czynników i współzależności.....	119

6.1.2. Wybór tabeli ortogonalnej	121
6.1.3. Kryterium – efekty drukowania	122
6.1.4. Plan eksperymentu i wykonanie testów	123
6.1.5. Analiza wariancyjna ANOVA i wykresy efektów głównych.....	125
6.2. Eksperyment podstawowy.....	126
6.2.1. Kryterium rezystancji (I).....	126
6.2.1.1. Drukowanie na folii PET	127
6.2.1.2. Drukowanie na folii PI.....	130
6.2.1.3. Istotność i wybór wartości czynników eksperymentu	132
6.2.1.4. Temperatura podłoża w procesie drukowania	133
6.2.2. Kryterium geometrii (II)	134
6.2.2.1. Drukowanie na folii PET	136
6.2.2.2. Drukowanie na folii PI.....	137
6.2.2.3. Temperatura podłoża w procesie drukowania	139
6.3. Weryfikacja istotności wytypowanych czynników	140
6.3.1. Test weryfikacyjny według kryterium I.....	141
6.3.2. Ocena poprawności eksperymentu według kryterium II	142
6.4. Eksperymenty kolejne	143
6.4.1. Przykład eksperymentu kolejnego (kryterium I, folia PET).....	144
6.4.2. Eksperyment uzupełniający	148
6.5. Znaczenie eksperymentów w wyborze technologii wytwarzania materiału.....	149
6.5.1. Znaczenie technologiczne	149
6.5.2. Znaczenie poznawcze	150
6.6. Testy aplikacyjne.....	153
6.6.1. Struktury dwuwymiarowe.....	153
6.6.2. Struktury przestrzenne	154
7. Podsumowanie	157
Dodatek	160
Spis rysunków	162
Spis tabel	166
Literatura	167

Spis akronimów

AF	ropa naftowa (mieszanina węglowodorów)
Ag	srebro, łac. <i>Argentum</i>
ANOVA	analiza wariancji, ang. <i>Analysis of Variance</i>
CIJ	technika ciągłego strumienia, ang. <i>Continuous Ink-Jet Technique</i>
CNT	nanorurki węglowe, ang. <i>Carbon Nanotubes</i>
CNT	teoria zarodkowania, ang. <i>Clasicall Nucleation Theory</i>
CTAB	bromek cetylotrimetyloamoniowy
DEG	dietylenoglikol
DLS	dynamiczne rozproszenie światła, ang. <i>Dynamic Light Scattering</i>
DMF	dimetyloformamid
DoD	technika kropli na żądanie, ang. <i>Drop on Demand Technique</i>
DoE	teoria planowania eksperymentu, ang. <i>Design of Experiments</i>
EDX	anliza spektralna, ang. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
IJP	druk strumieniowy, ang. <i>Ink-Jet Printing</i>
IR	promieniowanie podczerwone o długości fali pomiędzy światłem widzialnym, a falami radiowymi (780 nm - 1 mm), ang. <i>infrared</i>
Nd:YAG	laser neodymowy, ang. <i>Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet</i>
LSW	teoria Lifshitza i Slyozova oraz Wagnera
OLED	organiczne diody elektroluminescencyjne, ang. <i>Organic Light Emitting Diode</i>
UV	promieniowanie ultrafioletowe
PANI	polianilina
PC	poliwęglan
PE	polietylen
PEDOT/PSS	poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PEG	glikol polietylenowy
PET	politereftalan etylenu
PI	poliimid
PMA	polikwas metakrylowy
PMMA	polimetakrylan metylu
PVA	poliwinyloalkohol
PVC	polichlorek winylu
PVP	poliwinylopirolidon
RFID	system identyfikacji radiowej, ang. <i>Radio Frequency Identification</i>
R2R	drukowanie „z rolki”, ang. <i>Roll to Roll, Reel-to-Reel, Roll on</i>
SDS	dodecylosiarczan sodu
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa, ang. <i>Scanning Electron Microscope</i>
SiP	system elektroniczny zamknięty w jednej obudowie, ang. <i>System-in-Package</i>
STM	tunelowy mikroskop skaningowy, ang. <i>Scanning Tunnelling Microscope</i>
TGA	analiza termogravimetryczna, ang. <i>Thermogravimetric Analysis</i>
TGME	eter monoetylowy glikolu trietylenowego
THF	tetrahydrofuran

Spis symboli

A	stała Hamakera
$A, B, C, \dots, AxB, AxC, \dots$	czynniki i współzależności między czynnikami (DoE)
A_m	powierzchnia właściwa (na jednostkę masy)
b	współczynnik lepkości
C	ciecz (oznaczenie w układzie międzyfazowym)
d	szerokość nadrukowanej warstwy
$\langle D \rangle$	średnica nanocząstki
e	błąd lub pula błędów (DoE)
E_a	energia aktywacji
F	wynik F -testu (DoE)
F_{vw}	siły van der Waalsa
$f(\theta)$	współczynnik Volmera
G	gaz (oznaczenie w układzie międzyfazowym)
ΔG	energia swobodna Gibbsa
ΔG^*	maksymalna wartość energii swobodnej Gibbsa
ΔG_V	zmiana energii objętościowej
h	grubość nadrukowanej warstwy
J	szybkość zarodkowania
k	stała gazowa
l	długość nadrukowanej warstwy
m	masa próbki
$P \%$	udział procentowy czynnika, współzależności lub błędu (DoE)
R	rezystancja nadrukowanych struktur
r	promień nanocząstki
r^*	krytyczny promień
S	powierzchnia nanocząstki
S	ciało stałe (oznaczenie w układzie międzyfazowym)
SS	suma kwadratów (całkowita, czynnika, współzależności, błędu) (DoE)
SS'	oczekiwana suma kwadratów odniesiona do czynnika lub współzależności (DoE)
SS_T	suma kwadratów wszystkich obserwacji (DoE)
T	temperatura
T	suma wszystkich obserwacji (DoE)
t	czas
T_g	temperatura zeszklenia
V	objętość nanocząstki
V	wariancja, obliczana jako iloraz sumy kwadratów i stopni swobody (DoE)
γ	napięcie powierzchniowe
ζ	potencjał Zeta
θ_c	kąt zwilżania
μ	lepkość dynamiczna
v	liczna stopni swobody, czynników, ich współzależności i błędu (DoE)
v_T	całkowita ilość stopni swobody (DoE)
ρ	rezystywność nadrukowanych struktur
ρ_{th}	gęstość teoretyczna

1. Wstęp

Elektronika elastyczna jest nowym, prężnie rozwijającym się sektorem elektroniki. Nazwa ta umownie oznacza systemy elektroniczne tworzone na podłożach elastycznych, przy czym elementy i struktury przewodzące mogą być wykonane technikami drukowania.

Znaczącym czynnikiem warunkującym powstanie struktur przewodzących o rozmiarach mikrometrowych w elektronice elastycznej jest rozwój nowoczesnych technik drukowania i specjalnych materiałów. Jedną z takich technik jest drukowanie strumieniowe, które zapewnia wytwarzanie elementów na różnych podłożach z wysoką wydajnością przy zachowaniu dużej rozdzielczości i powtarzalności. Drukowanie takie wymaga zastosowania specjalnego rodzaju materiałów, nazywanych atramentami, które muszą spełniać określone warunki, a mianowicie: charakteryzują się małą lepkością, mają cechy roztworu właściwego (zachowują jednorodną strukturę w warunkach bardzo dużych przyspieszeń w trakcie drukowania) oraz umożliwiają tworzenie struktur elektrycznie przewodzących. Jest to ciecz w której zawieszono są cząstki materiału przewodzącego elektrycznie o rozmiarach nieprzekraczających kilkadziesiąt nanometrów. Dla drukowania mikrostruktur przewodzących atrament zawiera zazwyczaj wypełniacz w postaci nanocząstek srebra, ze względu na bardzo dużą i stabilną przewodność elektryczną tego materiału. Warunkiem przydatności dla techniki druku strumieniowego jest to, aby każda nanocząstka była otoczona warstwą ochronną, która zapobiega aglomeracji i łączenia się cząstek w większe struktury mikrometrowe. Rodzaj otoczki ochronnej i sposób jej usuwania po drukowaniu ma kluczową rolę w zastosowaniach technologicznych.

Stosowanie elastycznych materiałów podłożowych w elektronice elastycznej limituje konieczność użycia atramentów, których wymagana temperatura procesu termicznego jest powyżej 200 °C. Wiele podłoży montażowych, szczególnie elastycznych nie jest odporna na takie warunki. Jednym z rozwiązań jest zatem poszukiwanie nowych formuł atramentów, w których procesy prowadzące do dobrej przewodności elektrycznej wymagają znacznie

niższych temperatur, do 150 °C. Opracowanie atramentu zawierającego cząsteczki przewodzące z warstwą ochronną, której usuwanie zachodzi już temperaturze np. 120 °C może rozwiązać sygnalizowany problem. Atrament taki powinien być również stabilny w czasie przechowywania i podczas procesu drukowania (lepkość 2 - 10 mPa·s, napięcie powierzchniowe 35 mN/m), co przy stosunkowo niskiej temperaturze procesu termicznego (100 - 150 °C) daje możliwość drukowania na tanich foliach – o ile uzyska się powtarzalną i akceptowalną rezystywność nadrukowanej warstwy materiału.

Rozprawa składa się z kilku części. W początkowej części pracy przedstawiono podstawowe informacje dotyczące elektroniki elastycznej – materiały, dziedziny jej zastosowań i perspektywy rozwoju. Dokonano przeglądu technik nanoszenia warstw powszechnie używanych lub będących w obrębie zainteresowań producentów, w tym szczegółowo przybliżona została technika druku strumieniowego. Przedstawiono stan wiedzy dotyczący doświadczeń autorki związanych z wytwarzaniem nanocząstek srebra o rozmiarach 3 - 8 nm, wytwarzaniem atramentu o komercyjnej nazwie AX JP-6n oraz jego aplikacją do procesów drukowania strumieniowego na profesjonalnej drukarce Dimatix Fujifilm DMP-2831. Przybliżone zostały także problemy technologiczne pojawiające się podczas procesu drukowania, które miały znaczący wpływ na jakość i rezystywność nadrukowanych struktur. Oceniono również wykorzystanie atramentu AX JP-6n w elektronice elastycznej. W rozdziale 4, mając na uwadze warunki uzyskiwania małych rezystywności drukowanych struktur na podłożach elastycznych oraz procesy technologiczne zachodzące po drukowaniu, zdefiniowano cel podjętej pracy.

W dalszej części rozprawy przedstawiono prace związane z:

- wytwarzaniem nanocząstek srebra o kontrolowanych rozmiarach i otoczkach ochronnych,
- wytwarzaniem materiałów do druku strumieniowego o pożądanym i stabilnym parametrach,
- aplikacją opracowanych materiałów do procesów drukowania strumieniowego na profesjonalnych urządzeniach,
- procesami uzyskiwania akceptowalnej i powtarzalnej geometrii oraz rezystywności nadrukowanych struktur, oraz
- zastawianiem opracowanych materiałów i technologii w tworzeniu struktur dwu- i trójwymiarowych, do zastosowań w elektronice elastycznej.

Podsumowanie zasadniczych rezultatów badań wraz z najważniejszymi wnioskami znajduje się w rozdziale 7.

2. Elektronika elastyczna

Elektronika elastyczna (ang. *flexible electronics*) stanowi obecnie jedną z ważniejszych dziedzin techniki warunkujących postęp w gospodarce światowej. Terminem tym niezbyt precyzyjnie określa się element lub zespół elektroniczny wykonany na podłożu elastycznym, którego kształt i położenie w przestrzeni może ulegać zmianie. Ten wyróżnik ma wskazywać na przeciwstawienie do elektroniki sztywnej bazującej na strukturach krzemowych lub innych, które budowane są zwykle w postaci sztywnych modułów. Dynamiczny rozwój elektroniki elastycznej został spowodowany przede wszystkim popytem na integrację struktur, a tym samym towarzyszącą jej coraz większą miniaturyzacją urządzeń elektronicznych. W elektronice elastycznej podłożem mogą być polimerowe folie, tkaniny, papier, przy czym elementy i struktury elektroniczne mogą być wykonane technikami drukowania. Dlatego też zamiennie stosuje się nazwy „elektronika drukowana” (ang. *printed electronics*), „elektronika organiczna” (ang. *organic electronics*), „elektronika plastikowa” (ang. *plastic electronics*), „elektronika polimerowa” (ang. *polymer electronics*) czy nawet, ze względu na możliwość tworzenia dużych rozmiarowo struktur – „elektronika wielkopowierzchniowa” (ang. *large area electronics*) [1, 2]. Wszystkie te pojęcia pomimo tego, że nie są synonimami, są ze sobą utożsamiane i zamiennie stosowane.

Elektronika elastyczna jest stosunkowo nową dziedziną technologii której produkty mogą stanowić niezależne zespoły elektroniczne lub uzupełniać konwencjonalną elektronikę na bazie krzemu w wielu zastosowaniach [3]. Jej celem jest nie tylko zmniejszenie kosztów produkcji, ale także wytworzenie cienkich, prostych, lekkich i elastycznych elementów. Elementy te, często wielkoformatowe, produkowane są na szeroką skalę i z dużą wydajnością. Drukowane na dużych arkuszach (druk arkuszowy) lub w sposób ciągły, tzn. „z rolki” mogą być często produktami jednorazowego użytku. Dodatkowo, sprzyjającym czynnikiem ich wytwarzania jest to, że procesy produkcyjne zachodzą w niskich temperaturach, a więc

zużywają mniej energii i nie są czasochłonne, co również wpływa na efektywność ekonomiczną elektroniki elastycznej [1, 4, 5].

Elektronika elastyczna zaczęła się rozwijać w drugiej połowie XX wieku. Istotnym czynnikiem było przyznanie nagrody Nobla w dziedzinie chemii w 2000 r. trzem uczonym Alanowi J. Heeger, Alanowi G. MacDiarmid oraz Hiadeki Shirakawa za prace w dziedzinie polimerów przewodzących [6, 7]. Pierwszym produktem, w którym na skalę przemysłową zastosowano nową technologię były karty identyfikacyjne i znaczki używane do produkcji biletów, które pojawiły się na przełomie lat 2005/2006 [1]. Szacuje się, że druk struktur elektronicznych będzie rozwijał się w szybkim tempie, tym samym stawiając nowe wymagania między innymi w wytwarzaniu nowych materiałów oraz bardziej zaawansowanych technik drukowania, które pozwolą utrzymać trend wzrostu precyzji i wydajności urządzeń przy jednoczesnej miniaturyzacji i zachowaniu praktyczności. Uważa się, że elektronika drukowana może w istotny sposób wpłynąć na cały sektor elektroniki oraz poszerzyć obszar jej zastosowań. W związku z tym od wielu lat jest przedmiotem badań wielu obszarów nauki: fizyki, chemii, nanotechnologii, inżynierii materiałowej, elektroniki i innych.

2.1. Materiały elektroniki elastycznej

Znaczącym czynnikiem stymulującym efektywny rozwój elektroniki elastycznej jest możliwość stosowania dużych (wielkoformatowych), elastycznych i tanich materiałów podłożowych. Mają one być nośnikami organicznych struktur lub podzespołów drukowanych, czyli odpowiednikiem powszechnie stosowanych płytek obwodów drukowanych. Oprócz typowych cech jakich wymaga się od materiałów podłożowych stosowanych w elektronice (bardzo duża rezystywność i wytrzymałość napięciowa, mała wartość stałej dielektrycznej), elastyczne materiały podłożowe powinny mieć:

- wysoką stabilność przy zmianach temperatury (w tym małą wartość termicznego współczynnika rozszerzalności liniowej),
- odporność chemiczną,
- wytrzymałość mechaniczną oraz
- łatwość czyszczenia i przygotowania powierzchni do innych operacji technologicznych.

Od podłoży oczekuje się elastyczności, tzn. wytrzymałości na wielokrotne zaginanie materiału na niewielkich promieniach, dlatego też podłoża elastyczne mają niewielką grubość rzędu kilkunastu – kilkuset mikrometrów. Jednym z kluczowych wymogów stawianych

podłożom elastycznym jest odporność na działanie wysokiej temperatury. Procesy technologiczne wytwarzania struktur i elementów elektronicznych niejednokrotnie wymagają podgrzania do temperatur dochodzących do 200 °C, naświetlania laserem czy też promieniami UV. W takich warunkach nie powinno dochodzić do zmiany struktury czy właściwości materiału lub jego rozmiarów. Dużym problemem może okazać się również niska odporność chemiczna materiału na obecność różnorodnych substancji chemicznych w procesie produkcyjnym. Związki chemiczne nie powinny powodować także pogorszenia cech podłoża istotnych w kolejnych etapach technologicznych lub eksploatacji, np. zwiększenia kąta zwilżania stosowanych w montażu stopów lutowniczych lub przyczyniać się do tworzenia elektryczności statycznej.

Przykładowymi materiałami podłożowymi, używanymi w elektronice elastycznej są folie poliestrowe, poliarylowe i polieteroimidowe, folie z polichlorku winylu, a także o podwyższonej odporności termicznej – folie poliimidowe [8]. Zestawienie najważniejszych parametrów wybranych materiałów polimerowych, z punktu widzenia ich przydatności w produkcji elastycznych podłoży elektronicznych przedstawiono w tabeli 2.1.

Tab. 2.1. Parametry wybranych materiałów podłożowych [9]

Parametry	Poliimid PI	Poliester PET	Polichlorek winylu PVC
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	100	25	40 - 84
Absorpcja wilgoci [wg%]	2,5 - 3,5	0,3 - 1,0	< 0,8
Temperatura zaszklania [° C]	230	115 - 170	80
Termiczny współczynnik rozszerzalności liniowej [ppm/K]	20 - 40	45	60
Stała dielektryczna dla 1000 Hz	2,7 - 3,5	3,2	3,5 - 4,7
Napięcie przebicia [kV/mm]	154 - 303	275	100

Spośród wyżej wymienionych, najtańszym i najczęściej stosowanym w technice drukowania układów elastycznych, dostępnych na rynku podłożem, jest folia PET (politeraftalan etylenu) [10 - 12]. PET cechuje jednak zbyt niska temperatura zeszklenia (T_g), a zwykle drukowane materiały przewodzące wymagają znacznie wyższej temperatury spiekania (> 200 °C), na którą większość podłoży polimerowych nie jest odporna. Jedynie unikatowe właściwości termiczne poliimidów pozwalają na ich eksploatację w tak skrajnych temperaturach od -273 do 400 °C [13 - 15]. Jednak stosunkowo duży koszt tego materiału istotnie ogranicza możliwości jego zastawania w urządzeniach elektronicznych powszechnego użytku.

Poza polimerami, w elektronice elastycznej coraz chętniej używa się również podłoży celulozowych. Jednak z uwagi na ich dużą nasiąkliwość spowodowaną zróżnicowaną chropowatością i strukturą powierzchni, zalecane jest powlekanie takich podłoży warstwami pośrednimi w celu impregnacji i wyrównania powierzchni [16]. Z tego względu w elektronice elastycznej często stosuje się papier fotograficzny [17].

Elektronika elastyczna wymaga również specjalnych materiałów do drukowania takich jak pasty, farby czy atramenty. Nakładane materiały mogą być bardzo różne, począwszy od związków organicznych do nieorganicznych czy nawet złożonych kompozycji organiczno-nieorganicznych. Należą do nich zarówno proste kompozyty polimerowe, jak i zawiesiny zawierające nanocząstki metali. Z punktu widzenia aplikacji w elementach i systemach elektronicznych można je podzielić na materiały o charakterze przewodzącym, izolacyjnym, dielektrycznym, czy nawet półprzewodnikowym. Pierwsze z nich służą do wykonywania ścieżek przewodzących i kontaktów. Bazują na polimerach przewodzących oraz kompozytach zawierających cząsteczki przewodzące np. pasty i atramenty wypełnione materiałami o mikro- lub nanometrowych rozmiarach cząstek. Materiały półprzewodnikowe oparte są zaś głównie na domieszkowanych polimerach mało- i wielkocząsteczkowych, układach hybrydowych organiczno-nieorganicznych, materiałach kompozytowych z dodatkiem nanorurek węglowych (ang. *Carbon Nanotubes* CNT) i umożliwiają wykonanie aktywnych elementów elektronicznych. Natomiast materiały dielektryczne to polimery nieprzewodzące np. żywice (polietylen PE, polimetakrylan metylu PMMA) oraz kompozyty z nieorganicznym wypełniaczem np. tytanianem baru BaTiO₃. Ostatnią grupę stanowią materiały rezystywne, które służą do wytwarzania rezystorów. Należą do nich materiały kompozytowe z wypełnieniem węglowym np. sadza, grafit lub nanorurki węglowe [1, 18, 19].

Materiały do drukowania w zależności od docelowego przeznaczenia oraz techniki nanoszenia charakteryzują się odmiennymi właściwościami reologicznymi, zawierają różne nośniki organiczne i różne wypełnienia.

W obszarze elektroniki drukowanej wśród polimerów przewodzących największym zainteresowaniem cieszy się poliacetylen, politiofen, polifenylen, polipirol oraz polianilina PANI i poli(3,4-etylenodiotiofen) popularnie zwany PEDOT/PSS [20]. Poli(3-alkilotiofeny) wykazują fizyczne i chemiczne właściwości tworzyw sztucznych, dużą trwałość termiczną oraz rozpuszczalność w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych zarówno w formie utlenionej jak i zredukowanej. Przewodzenie odbywa się w nich podobnie jak w metalach, dzięki istnieniu pasm przewodnictwa. Polimery przewodzące wykazują często nietypowe właściwości optyczne oraz zmienne właściwości mechaniczne. Polimery te znalazły głównie zastosowanie jako przewodniki elektryczne i materiały do produkcji urządzeń optycznych, czujników, polimerowych diod elektroluminescencyjnych, baterii i akumulatorów, sensorów, wyświetlaczy elektrochromowych, pokryć przewodzących, polimerowych tranzystorów polowych i polimerowych laserów [1].

Drugą grupą materiałów warunkujących powstanie struktur przewodzących o rozmiarach mikrometrowych w elektronice drukowanej są pasty i atramenty, będące zawiesiną cząstek fazy funkcjonalnej w nośnikach organicznych. I to właśnie one obecnie w największym stopniu limitują rozwój elektroniki elastycznej. Nowe możliwości w tej dziedzinie dokonało pojawienie się na rynku nanocząstek złota, srebra, nanorurek węglowych i fulerenów, grafenu oraz proszków tlenków metali o nanometrycznych rozmiarach. Wykorzystanie nanocząstek (głównie srebra i złota) przy wytwarzaniu past i atramentów umożliwiło druk strumieniowy przez dysze o rozmiarach mikrometrowych i precyzyjne, bezpośrednie nanoszenie warstwy na podłoże. Pojawiły się też pasty przewodzące do sitodruku czy innych form drukowania bazujące na płatkach srebra, proszku o mikrorozmiarach, czy też ich kompozyty z nanocząstkami metali [21] oraz pasty o właściwościach dielektrycznych np. z wypełnieniem z nanocząstek tytanianu baru. Zatem w zależności od funkcji powstałej warstwy, są to kompozyty zawierające proszki metali, dielektryka czy też alotropowe odmiany węgla. Szczególnie ta ostatnia grupa wypełniaczy stworzyła nowe perspektywy w dziedzinie elektroniki elastycznej. Najszerze zastosowanie znalazły materiały zawierające nanorurki węglowe, które umożliwiają wytworzenie przewodzących warstw o podwyższonej elastyczności [22].

2.2. Techniki nanoszenia warstw

Do niedawna podstawową techniką wytwarzania elementów elektroniki elastycznej był sitodruk i ograniczał się jedynie do wytwarzania elementów biernych. Obecnie wiele

ośrodków na całym świecie pracuje nad rozwojem technologii, która umożliwi wytwarzanie również czynnych elementów elektronicznych na szerokiej gamie podłoży. Jest to możliwe dzięki wykorzystaniu różnych technik drukowania, które do tej pory były używane wyłącznie w poligrafii: offset, fleksografia, grawiura i druk strumieniowy (ang. *Ink-Jet Printing IJP*). Trzy pierwsze należą do grupy metod drukowania przy ciągłym przemieszczaniu się podłoża rozwijanego i nawijanego na rolki, co w języku angielskim nosi nazwę *Roll to Roll (R2R)* a w polskim języku jest opisywane jako drukowanie „z rolki”. Te techniki polegają na nanoszeniu past lub atramentów na powierzchnię rolki podłoża przez system wałków toczących się po niej. Sitodruk, należy do technik druku arkuszowego (ang. *sheet-fed*). Warstwa atramentu (pasty) zostaje naniesiona na podłoże, z których następnie wycina się pojedyncze nadrukowane elementy elektroniczne. Podobnie stosuje się druk pośredni zwany tampodrukiem. Polega on na nakładaniu farby drukarskiej za pomocą miękkiego i gładkiego stempla zwanego tamponem. Przez odpowiednie dobranie materiału do drukowania, możliwe jest wykonanie wzorów na różnych rodzajach podłoża zarówno na powierzchniach nierównych jak i nieregularnych. Druk strumieniowy stosowany jest zarówno w technice drukowania z rolki, gdy głowica drukująca jest w położeniu niezmiennym lub skokowo przemieszcza się w kierunku prostopadłym do przesuwającego się podłoża, jak w druku arkuszowym, co wymaga programowanego ruchu głowicy w płaszczyźnie x-y w stosunku do drukowanego arkusza.

Jak zostało wspomniane, druk sitowy jest najstarszą techniką nanoszenia warstw. Wywodzi się z XVII wieku od metod druku szablonowego, służącego początkowo głównie do dekoracji tkanin. W elektronice jest stosowany od połowy XX wieku, głównie do wytwarzania układów elektronicznych na ceramicznych podłożach. W ostatnim dwudziestoleciu, w odpowiedzi na wymogi rynku elektronicznego zaczęto drukować elementy również na podłożach elastycznych np. folii i papierze. To pociągnęło za sobą zapotrzebowanie na sprzęt i oprzyrządowanie do drukowania (siatki, rakle itp.). Siatka sitodrukowa to prostokątna rama, zwykle aluminiowa, z napiętą na niej stalową lub poliestrową siatką z odkrytym wzorem, który nanosi się na podłoże. Najczęściej stosowane siatki zawierają od 200 do 400 otworów na cal (co oznaczane jest jako gęstość 200 - 400 mesh). Wydruk jest tworzony przez przetłaczanie pasty przez otwartą powierzchnię sita na podłoże za pomocą rakli, przy czym precyzja i rozdzielczość druku jest zależna od gęstości użytej siatki. W kolejnych krokach technologicznych pasta jest utwardzana wskutek działania podwyższonej temperatury, promieniowania laserowego lub ultrafioletowego. Zaletami tej techniki jest niezbyt kosztowny sprzęt do drukowania oraz dostępna baza materiałowa.

Znaczącym czynnikiem stymulującym efektywny rozwój elektroniki drukowanej jest minimalizacja kosztów produkcji poszczególnych elementów, poprzez wytwarzanie dużych serii druków, skrócenie czasu procesów oraz zmniejszenie kosztów badań i prototypowania [23]. Istotne skrócenie czasu drukowania uzyskuje się stosując techniki „z rolki”, szczególnie przy wykorzystaniu druku strumieniowego [20, 24].

Technika *Roll-to-Roll*, (inne nazwy to *Reel-to-Reel*, *Roll on*, R2R) to proces tworzenia elementów elektronicznych na rolce podłoża, głównie folii polimerowej, papieru czy tektury. [25]. Proces drukowania polega na przewijaniu rolki wstęgi czystego podłoża przez wałki, naniesieniu wzoru i ponownego nawijaniu już gotowego produktu na wałek wyjściowy. Materiały mogą być nakładane ciągle, aż do wykorzystania całej długości rolki. Zaletą techniki jest duża prędkość przesuwu podłoża – do kilkuset metrów na minutę, co umożliwia osiągnięcie wydajności drukowania do 250 m²/min. Tak duża efektywność jest osiągalna w poligrafii i jest celem dla elektroniki drukowanej, gdzie stosuje się wstęgi podłoża o szerokości do 20 cm, przy prędkości przesuwu 40 m/min [23].

Technika druku strumieniowego zapewnia wytwarzanie elementów z wysoką wydajnością przy zachowaniu dużej rozdzielczości i powtarzalności druku [3, 8, 26]. Ponadto metoda charakteryzuje się minimalnym zużyciem materiału, ze względu na bezkontaktowe nakładanie warstw. Umożliwia to znaczne obniżenie kosztów wytwarzania elementów, ponieważ struktury drukowane są tylko w określonych miejscach. Unika się w ten sposób strat związanych z usuwaniem zbędnego materiału. Bardzo ważną zaletą jest również skrócenie czasu poprzez eliminację procesów potrzebnych do przygotowania masek czy sit. Kształt drukowanych struktur wymaga programowania ruchu głowicy drukującej i parametrów drukowania (stąd spotyka się także określenie „technika druku cyfrowego”), a wzór jest odwzorowany na podłożu w postaci nakładanego materiału. Obecnie jest to często stosowana technika drukowania w laboratoriach i jednostkach badawczych zajmujących się wykonywaniem prototypowych elementów i struktur na podłożach elastycznych.

2.3. Druk strumieniowy

Technika drukowania strumieniowego ink-jet (ang. *ink* – atrament, *jet* – wyrzucanie) jest znana i stosowana w klasycznych drukarkach „atramentowych” od późnych lat siedemdziesiątych XX wieku. Jednak w ciągu ostatnich dziesięcioleci zyskała miano dojrzałej metody do drukowania różnymi materiałami struktur o dowolnych kształtach, które mogą

mieć zastosowanie w elektronice elastycznej. Przykład drukarki, która była wykorzystywana w pracach autorki pokazano na rysunku 2.1.

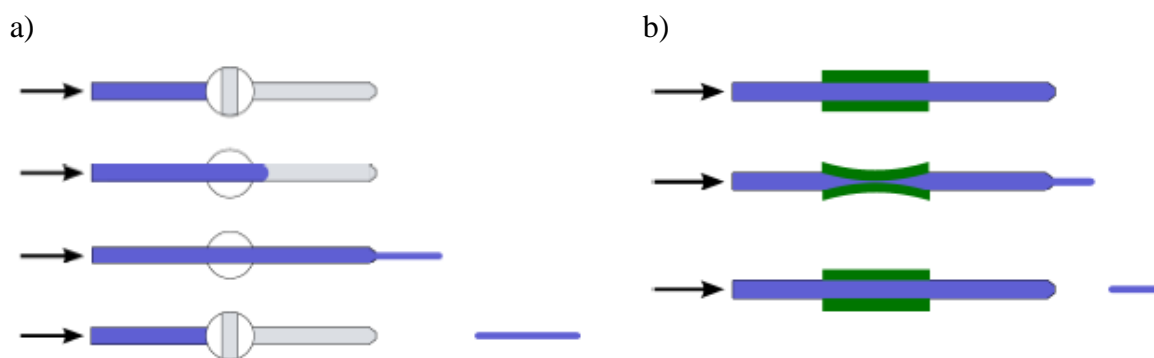


Rys. 2.1. Drukarka firmy Dimatix, model DMP-2831 [27]

W miejsce standardowego atramentu (stosowanego do drukowania dokumentów) używa się specjalnie przygotowane formuły dla otrzymywania drukowanych struktur o wymaganych właściwościach. W literaturze nazywane są one atramentem bądź pastami. W niniejszej pracy określenia „atrament” oznacza formułę o stosunkowo małej lepkości do drukowania struktur (głównie przewodzących elektrycznie) w elektronice elastycznej.

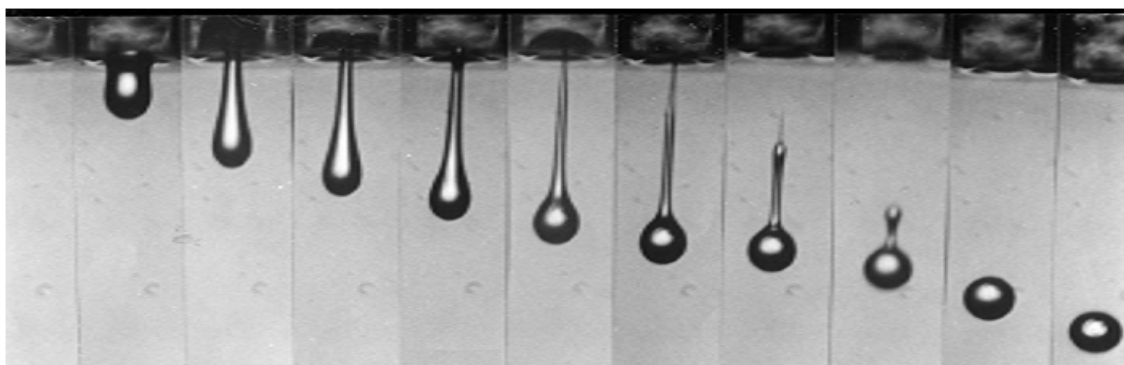
Technika drukowania IJP oparta jest na zasadzie wystrzeliwania atramentu w formie kropli z dyszy głowicy na podłoże. Rozmiar kropli zależy zatem od średnicy dyszy i sposobu wystrzeliwania. W technice ink-jet istnieje kilka metod dozowania. Najprostsza polega na zastosowaniu dozownika z mikrozaworem, który pełni funkcję włącznika otwierającego i zamykającego dopływ cieczy (rys. 2.2a). Gdy zawór jest otwarty ciecz wpływa do dyszy i tworzy strumień o stabilnym laminarnym przepływie, z którego mogą kształtować się krople o objętości do 200 nl [28]. Maksymalna wydajność to 2 ml/s, pod warunkiem że lepkość atramentu jest nie większa niż 50 mPa·s.

Bardziej popularnym rozwiązaniem stosowanym w urządzeniach do drukowania mikrostruktur, jest użycie elementu piezoelektrycznego, który otacza szklaną bądź krzemową kapilarę. Koniec kapilary uformowany jest w dyszę o średnicy od 20 - 100 mikrometrów. Impuls napięciowy pobudza aktuator piezoelektryczny powodując mechaniczne odkształcenie kapilary i tworzy falę ciśnienia działającą na ciecz znajdującą się w kapilarze (rys. 2.2b). Podczas każdego strzału uzyskiwane jest duże przyspieszenie dochodzące do 100000 g [29].



Rys. 2.2. Generator kropli z zaworem (a) i elementem piezoelektrycznym (b) [28]

Odpowiednio ukształtowany impuls pozwala na formowanie niewielkiej ilości atramentu, która wychodzi z dyszy w postaci małej płynnej kolumny, w pojedynczą kroplę (rys. 2.3). Następnie zrywa się, leci swobodnie w powietrzu, trafia na podłoże i rozlewa się po nim tworząc punkt o w miarę stałej i powtarzalnej średnicy, natomiast odpowiednio nałożone na siebie punkty tworzą odpowiedni wzór. W zależności od średnicy dyszy generowane są krople o objętości nawet pojedynczych pikolitrow. Kropla o objętości 2 pl ma sferyczny kształt o średnicy 16 μm [30]. Częstotliwość generacji może dochodzić do 2000 kropli na sekundę przy wydajności drukowania 1 $\mu\text{l/s}$ ale przy lepkości atramentu nie większej niż 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Zastosowanie głowicy z systemem grzewczym umożliwia drukowanie atramentem o lepkości dochodzącej do 10000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ [28].

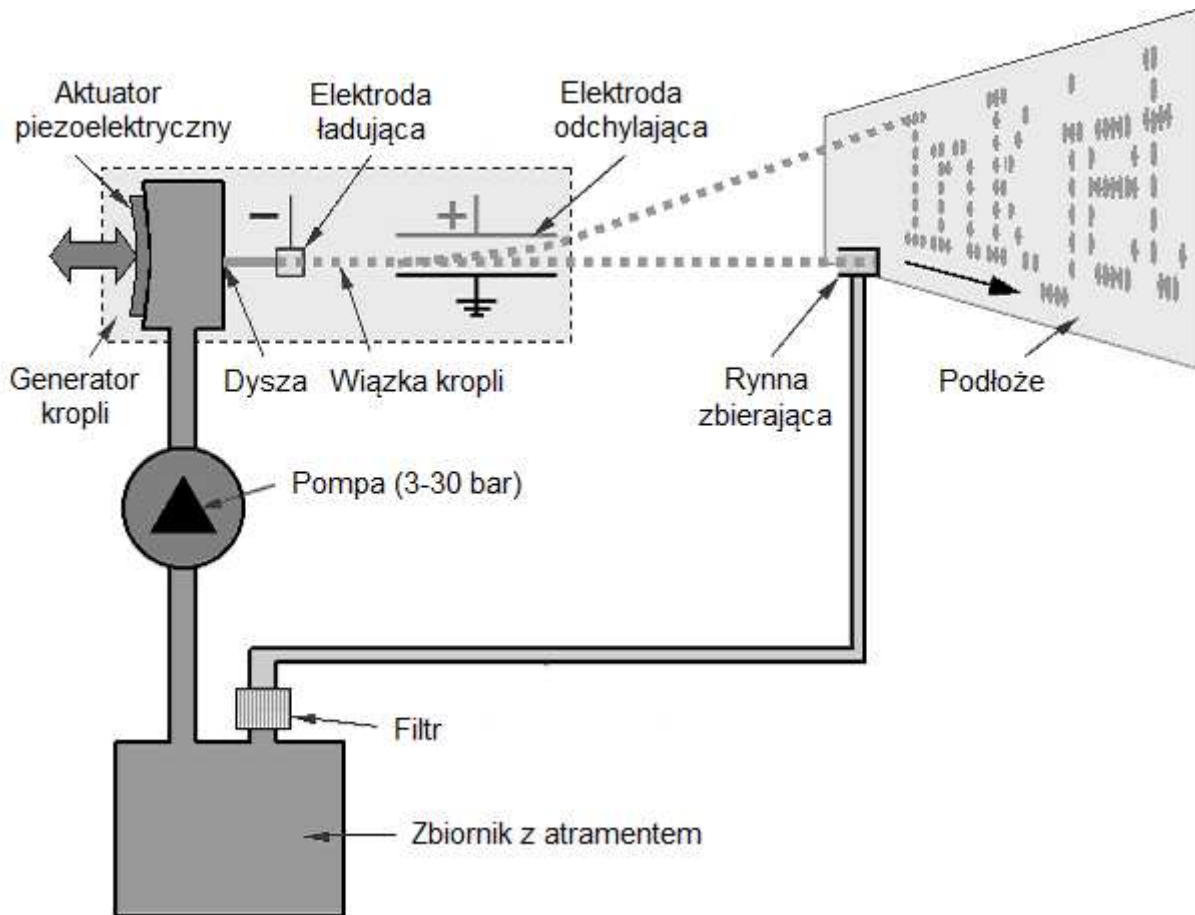


Rys. 2.3. Kolejne etapy formowania się kropli [28]

W technice IJP są dwie podstawowe i najczęściej używane metody druku: technika ciągłego strumienia (ang. *Continuous Ink-Jet Technique* CIJ) i technika kropli na żądanie (ang. *Drop on Demand Technique* DoD) [31, 32].

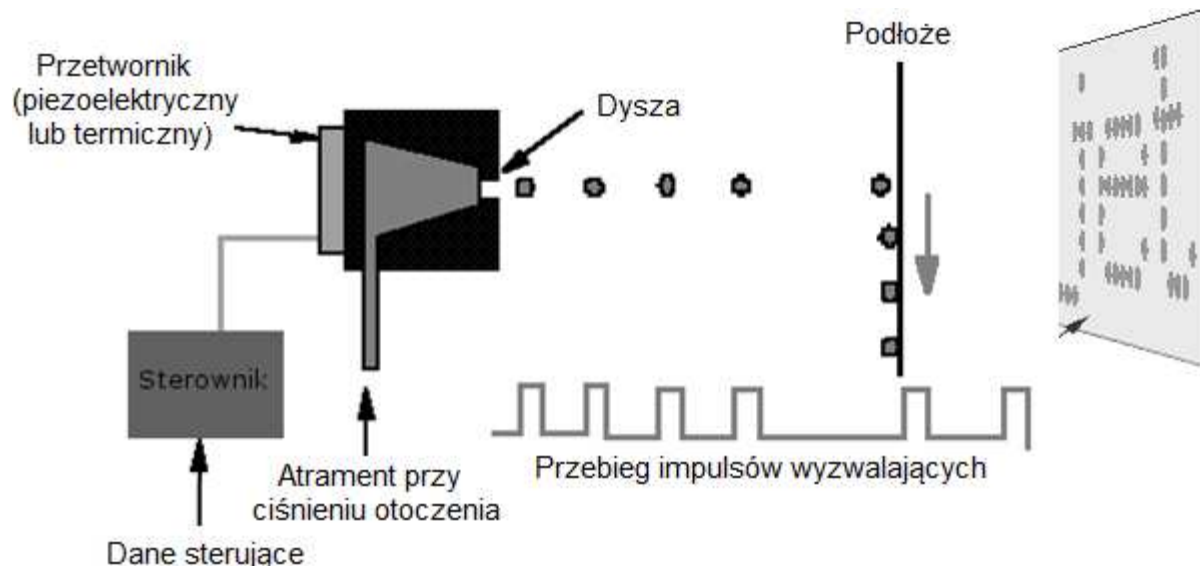
Metoda ciągłego strumienia CIJ polega na generowaniu kropeł atramentu ze stałą częstotliwością [18]. Istotną zaletą metody jest ciągłość procesu, co znacznie ogranicza

możliwość zapychania się dyszy w głowicy drukującej. Wskutek działania elementu piezoelektrycznego pobudzanego impulsami elektrycznymi o częstotliwości w zakresie od 20 Hz do 80 kHz generowane są krople, które zostają naładowane elektrostatycznie [33]. Elektrostatyczny układ odchylający przez który przechodzą krople umożliwia ich selekcję na te, które docierają do drukowanego podłoża oraz te niewykorzystane w drukowaniu (mogą być ponownie użyte) (rys. 2.4) [34].



Rys. 2.4. Technika ciągłego strumienia [35]

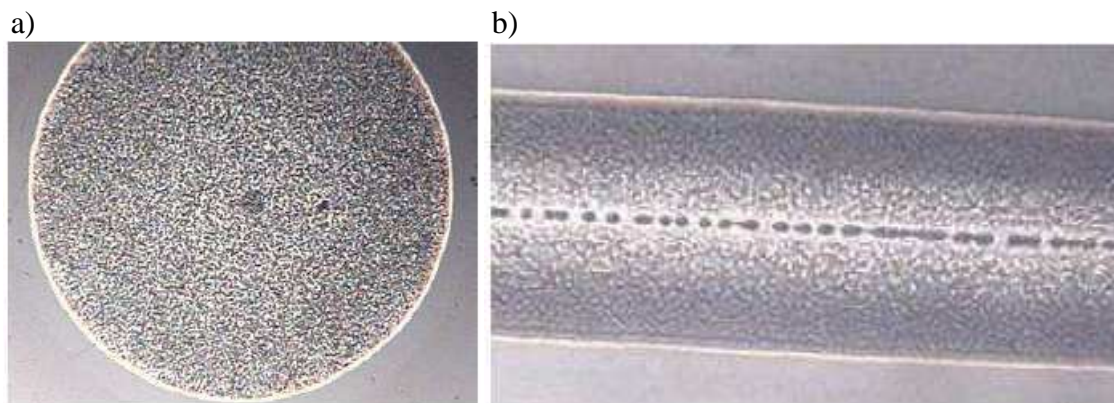
W technice DoD pojedyncza kropla atramentu jest wyrzucana przez dyszę głowicy drukującej wyłącznie w chwili zapotrzebowania na nią [18]. Oznacza to, że dopiero przy odpowiedniej pozycji głowicy drukującej, kiedy na materiale nadrukowywanym ma się znaleźć kropla atramentu, kropla ta jest wyrzeliwana. Proces drukowania jest sterowany impulsem elektrycznym pobudzającym element piezoelektryczny, jak pokazano to na rysunku 2.5. Innym rozwiązaniem może być zastawanie impulsu termicznego. Polega on na chwilowym rozgrzaniu atramentu, powodując zwiększenie jego objętości i wyrzucenie z kapilary. Jednak głowice z elementami termicznymi są znacznie mniej precyzyjne od tych, w których wykorzystano kapilarę z elementem piezoelektrycznym.



Rys. 2.5. Technika kropli na żądanie DoD [32]

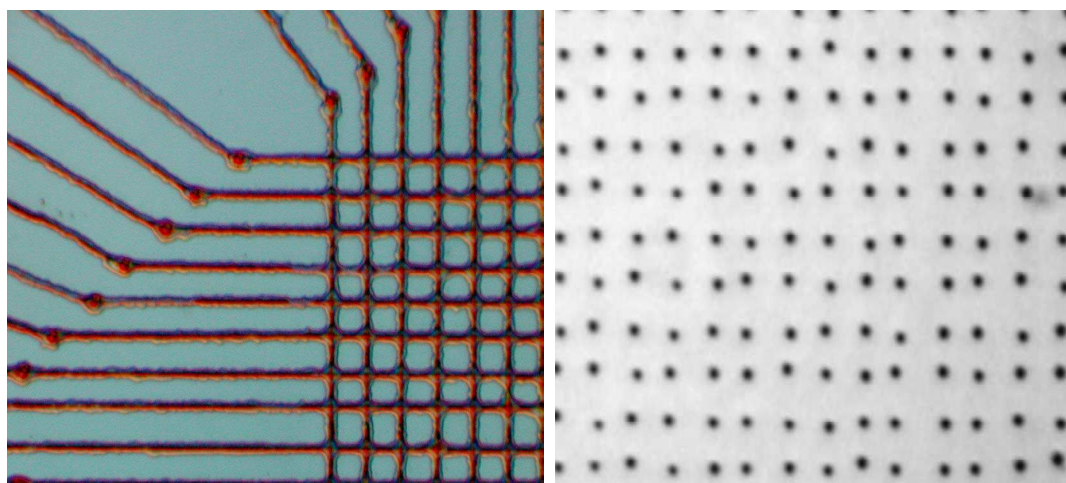
Technika kropli na żądanie jest podstawową techniką stosowaną w komputerowych drukarkach domowych i biurowych ze względu na wysoką jakość wydruku, druk wielokolorowy, niskie zużycie atramentu, prostotę układu atramentowego oraz mechaniczny układ pozycjonowania głowicy. Cechy te powodują, że także przy drukowaniu struktur elektronicznych, gdzie wymagana jest wysoka rozdzielczość wykonywanych wzorów, a więc generacja kropli o objętości pojedynczych pikolitrow, technika ta jest najszerzej stosowana. Wadą tego sposobu jest ryzyko zasychania atramentu w głowicy drukującej, co może się przełożyć na powtarzalność wykonywanych wydruków. Dodatkowo metoda ta uniemożliwia druk na podłożach trójwymiarowych ze względu na brak kontroli toru lotu kropli po opuszczeniu urządzenia. Odległość od dyszy do podłoża nie przekracza 10 mm, podczas gdy w metodzie CIJ dystans ten może dochodzić do 100 mm. Przy naelektryzowanych kroplach dzięki zmianom pola elektrostatycznego możliwa jest kontrola ruchu kropli i w efekcie – drukowanie struktur na podłożach o zmiennym położeniu w przestrzeni [32].

Na rysunku 2.6a pokazano pojedynczą kroplę drukowaną metodą DoD formułą zawierającą cząstki srebra o rozmiarach nanometrowych. Linie (rys. 2.6b) lub struktury o jednoznacznych i powtarzalnych wymiarach uzyskuje się z pojedynczych kropli wskutek kombinacji częstotliwości „strzału” kropli atramentu i wzajemnego przemieszczania się głowicy i podłoża [32, 36]. Standardem jest drukowanie wielokrotnie tych samych struktur (zwykle po wysuszeniu wcześniej naniesionej warstwy) dla uzyskania lepszej ich homogeniczności.



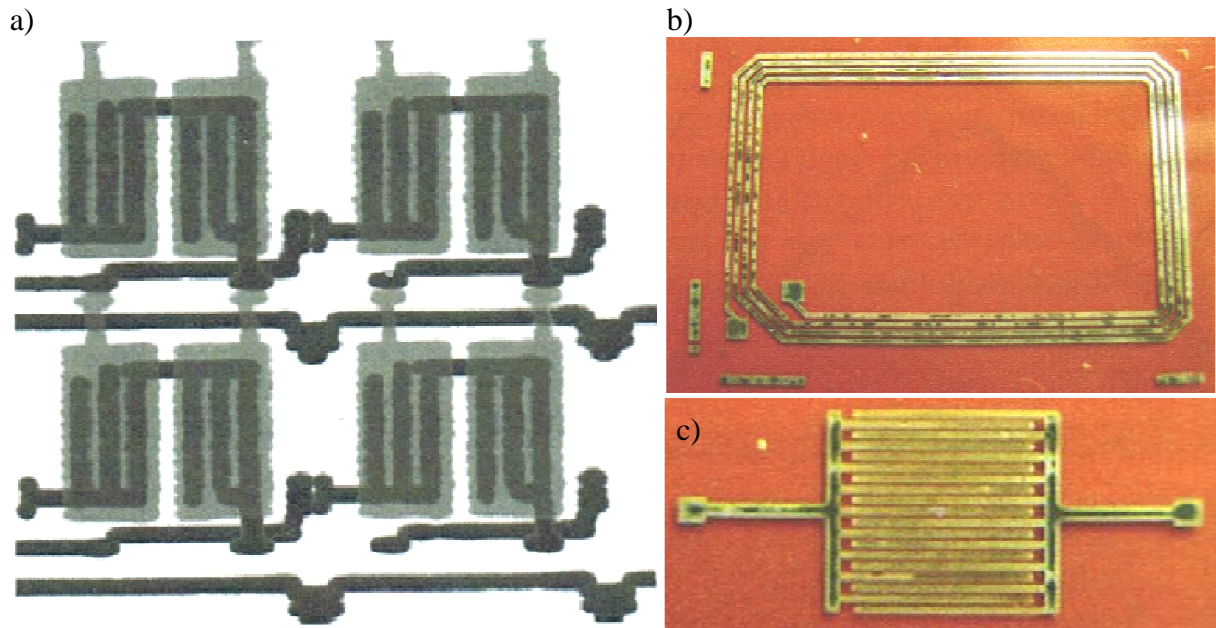
Rys. 2.6. Pojedyncza kropla na podłożu (o średnicy 0,23 mm) (a) i linia (o szerokości 0,35 mm) (b) nadrukowana techniką ink-jet (atrament AX JP-6n) [37, 38]

Pokazane na rysunku 2.6 wzory mają stosunkowo duże rozmiary, ale stosowane obecnie systemy drukujące pozwalają na uzyskiwanie struktur o rozmiarach pojedynczych mikrometrów, np. linii o szerokości 3 μm i kropek o średnicy 1 μm (rys. 2.7) [30, 39].



Rys. 2.7. Fragment wydrukowanych metodą ink-jet linii i kropek [39]

Technika ink-jet nadaje się do szybkiego tworzenia różnorodnych elementów elektronicznych w urządzeniach elektroniki elastycznej. Rozmiary drukowanych struktur, łatwość ich zmian (przez zmianę programu sterującego a nie np. sit do drukowania) i powtarzalność wymiarowa pozwalają na realizację elementów czynnych (rys. 2.8a), biernych (rys. 2.8b, c) i systemów o dużej skali integracji.



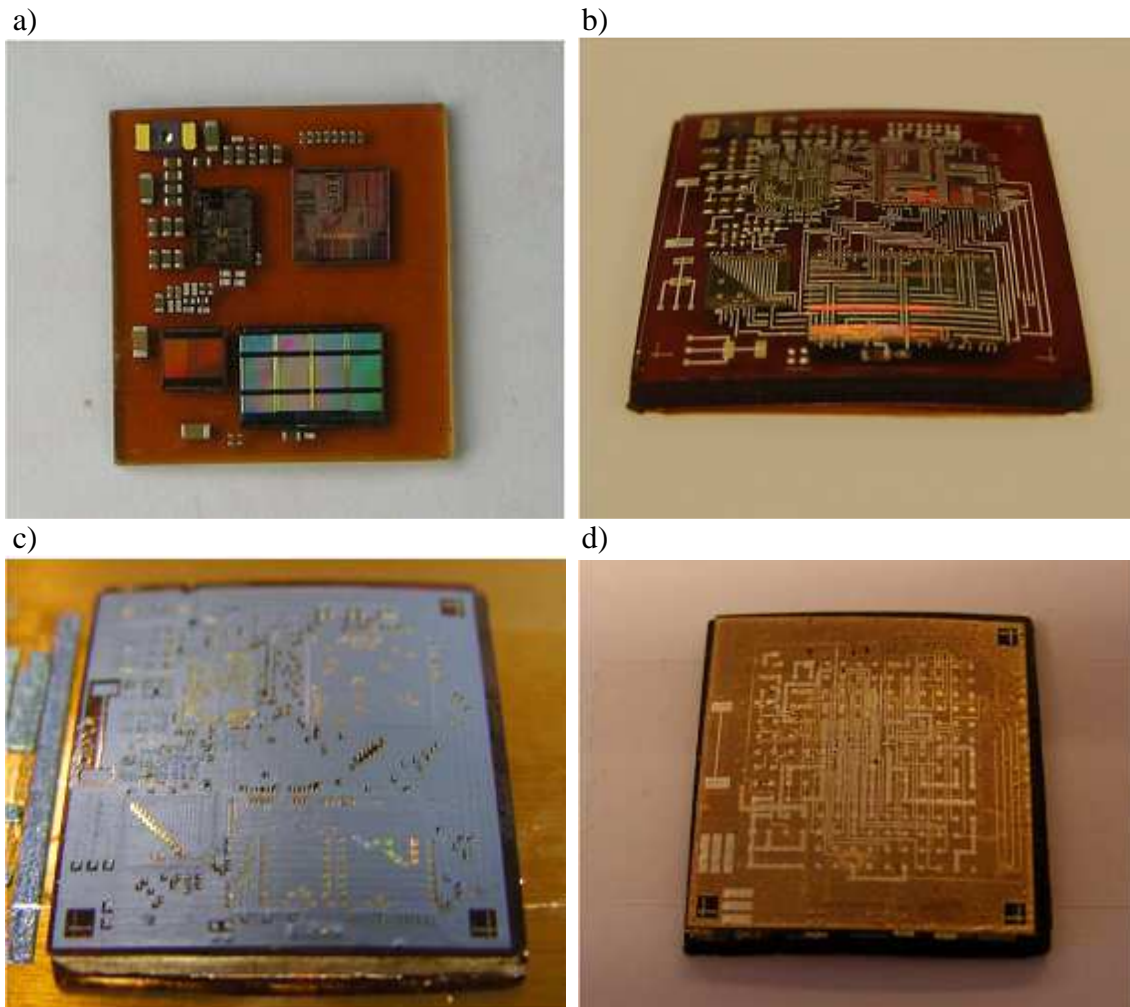
Rys. 2.8. Tranzystor (a), cewka planarna (b) i kondensator grzebieniowy (c), zbudowane z linii wydrukowanej metodą druku strumieniowego [41, 42]

Na rysunku 2.9 przedstawiono fotografie układu SiP po wydrukowaniu kolejnych warstw [40]. SiP (ang. *System-in-Package*) to synonim zintegrowanej struktury wytworzonej w pojedynczym module przez naprzemienne drukowanie warstwy przewodzącej i izolującej, o małej (rzędu mikrometrów) grubości. W technice druku strumieniowego drukowanie kolejnych warstw wymaga jedynie wymiany kasety z rodzajem atramentu (lub użycia innego zestawu dysz), co nie spowalnia całego procesu technologicznego.

Technika IJP jest atrakcyjną metodą także ze względu na:

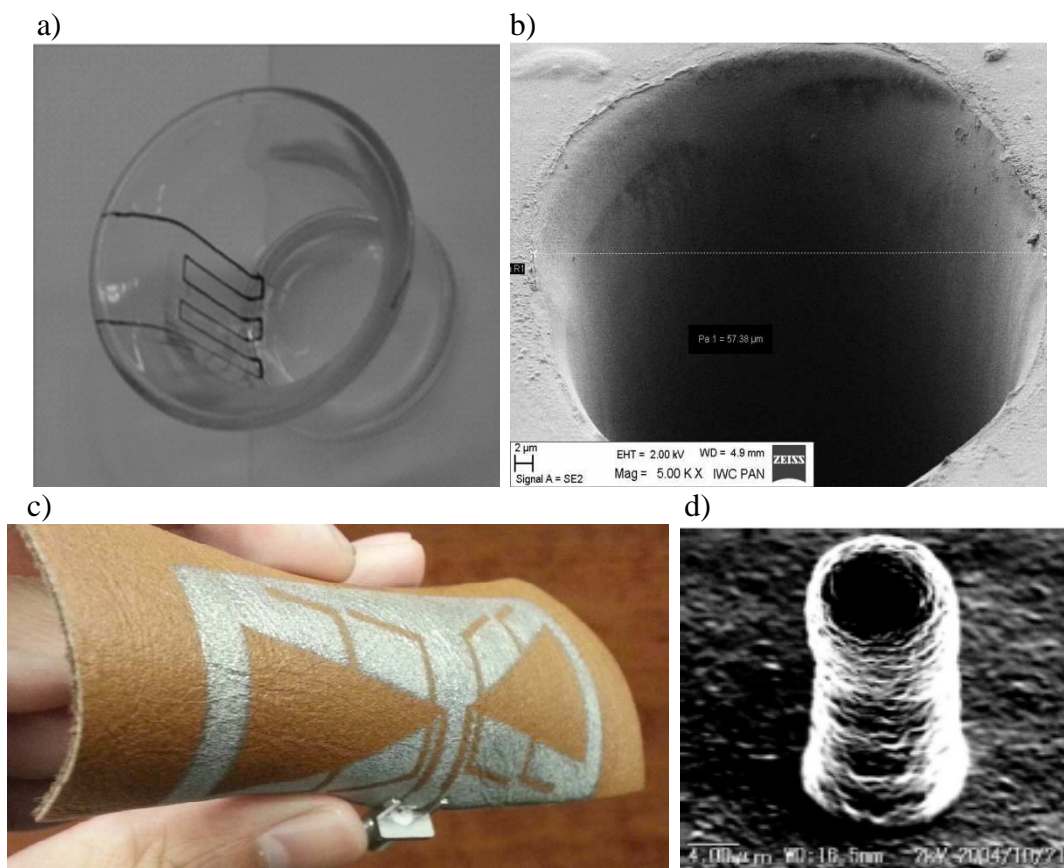
- możliwość drukowania struktur trójwymiarowych [43],
- wykonanie mikropołączeń pomiędzy warstwami w wielowarstwowch płytkach obwodów drukowanych (ang. *via-holes*) przez wypełnienie ich atramentem przewodzącym elektrycznie,
- drukowanie na różnych podłożach anten do komunikacji bezprzewodowej (np. antena na powierzchni obuwia skózanego może służyć żołnierzom do wykrywania min [44]).

Przykłady wykorzystania techniki druku strumieniowego pokazano na rysunku 2.10.

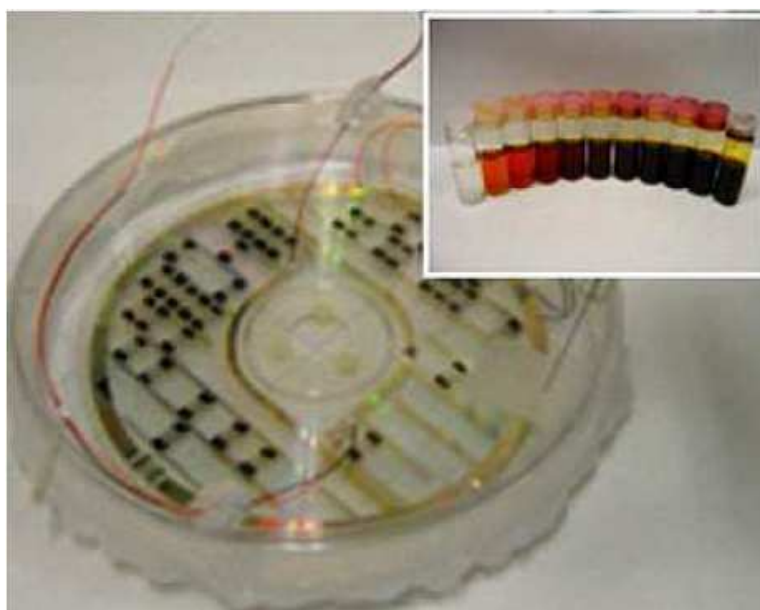


Rys. 2.9. Układ SiP w różnych fazach procesu drukowania; po modelowaniu (a), nadrukowaniu pierwszej (b), drugiej (c) i trzeciej (d) warstwy [40]

Poza zastosowaniami w elektronice, technika IJP prężnie rozwija się także w medycynie np. w urządzenia służących do miareczkowania, czy dozowania leków, w inżynierii tkankowej do osadzania komórek białkowych [47], a także do produkcji mikroelektrod czujników różnych związków lub parametrów fizycznych. Na rysunku 2.11 pokazano przykład czujnika pary jodowej z elektrodami wykonanymi techniką IJP.



Rys. 2.10. Wybrane aplikacje druku strumieniowego: struktura 3D [48] (a), mikropołączenie międzywarstwowe wykonane atramentem AX JP-6n [46](b), antena drukowana na podłożu skórzanym [44] (c), słupki złote o średnicy $6\ \mu\text{m}$ [45](d)

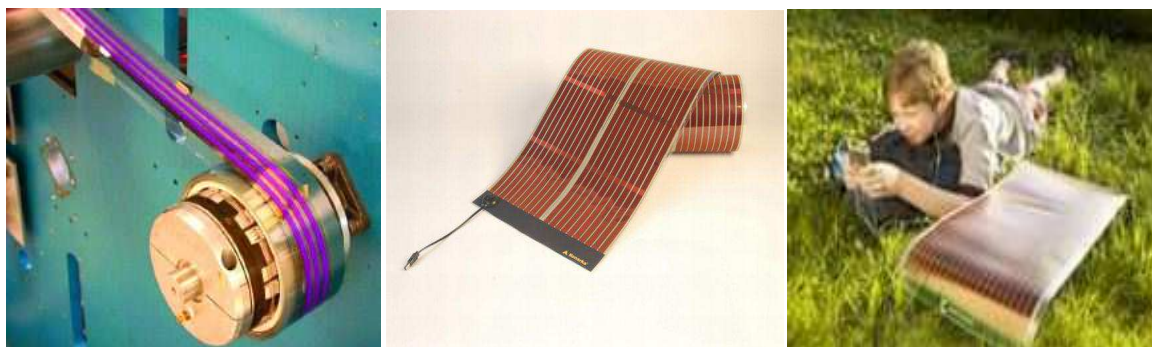


Rys. 2.11. Czujnik pary jodowej z elektrodami nadrukowanymi techniką IJP [48]

2.4. Dziedziny zastosowania i perspektywy rozwoju elektroniki elastycznej

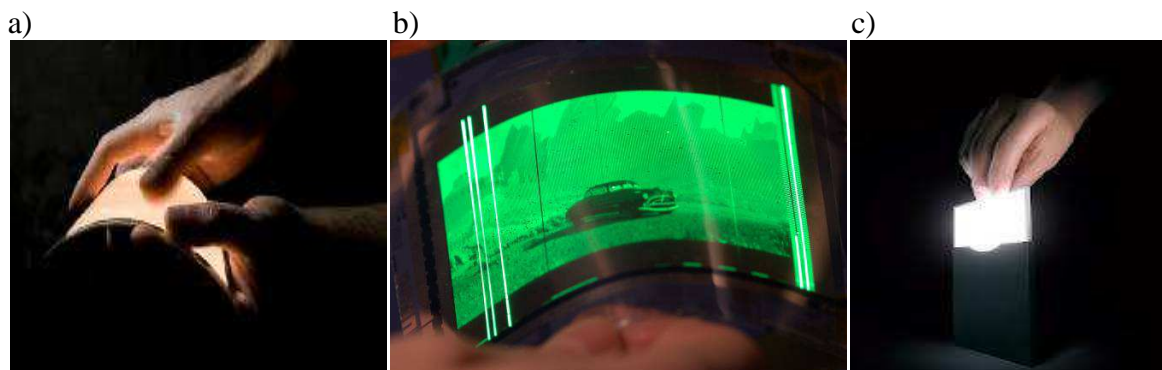
Organiczna elektronika proponuje nowe możliwości zastosowań. Najważniejsze z nich to: ogniwa fotowoltaiczne do urządzeń stacjonarnych i przenośnych, oświetlenie, organiczne diody elektroluminescencyjne OLED (ang. *Organic Light Emitting Diode*), elastyczne wyświetlacze, systemy identyfikacji RFID (ang. *Radio Frequency Identification*), drukowane systemy pamięci, sensory organiczne, elastyczne baterie, inteligentne przedmioty i tkaniny oraz papier elektroniczny.

Jednym ze szczególnie interesujących obszarów elektroniki organicznej jest fotowoltaika. Elastyczna technologia paneli słonecznych znajduje zastosowanie ze względu na swoją prostotę oraz konkurencyjność cenową w porównaniu z wysokim kosztem krystalicznego podłoża krzemowego. Ogniwo fotowoltaiczne ma postać wielkopowierzchniowego przyrządu, na którym nadrukowane warstwy służą do przetwarzania światła na nośniki ładunku (rys. 2.12). Obecnie niemiecka firma Heliatek GmbH produkuje baterie słoneczne o rekordowej wydajności 12 % [49]. Jednak rynek fotowoltaiki jest nadal w początkowym etapie komercjalizacji i chociaż wykazuje trend wzrostowy, wciąż poszukuje się nowych materiałów aby zwiększyć wymiary i polepszyć parametry ogniw.



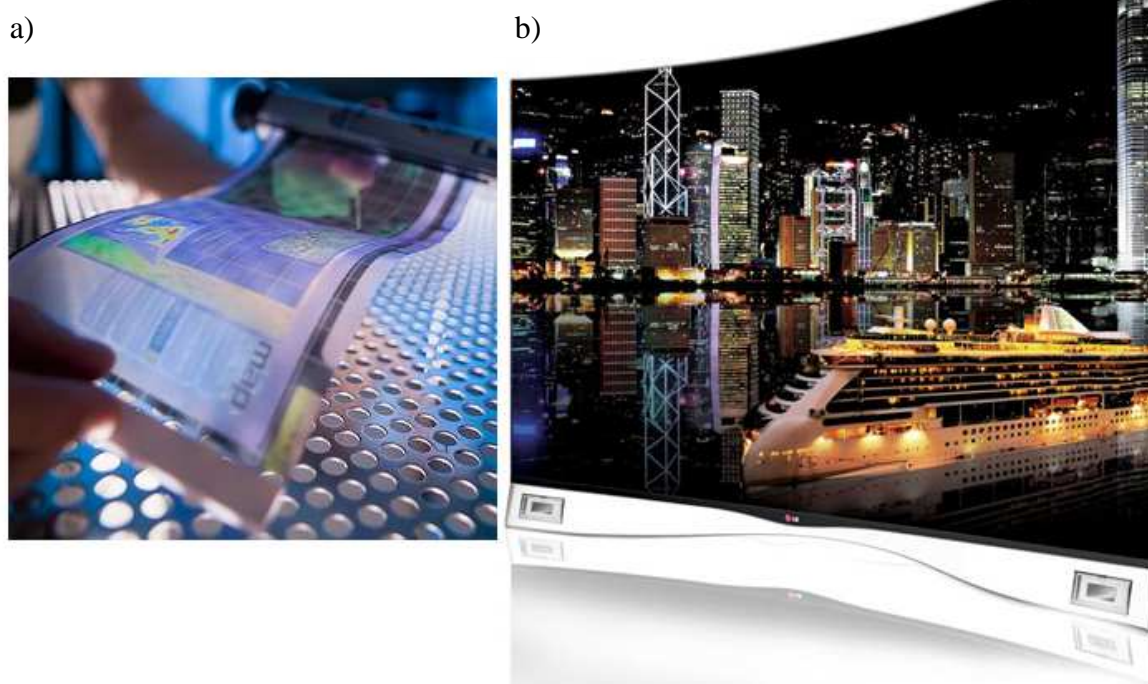
Rys. 2.12. Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne [50]

Intensywnie wzrasta również zainteresowanie półprzewodnikowymi źródłami światła (także z powodu możliwości drukowania organicznych tranzystorów), (rys. 2.13). Skuteczność (wydajność świetlna) OLEDów – organicznych diod świetlnych, określająca stosunek strumienia świetlnego emitowanego przez źródło światła do pobieranej przez nie energii w jednostce czasu w produkowanych aktualnie elementach przekracza wartość 100 lm/W. W ciągu najbliższych lat oczekiwana jest co najmniej dwukrotna poprawa wydajności elektroluminescencyjnych źródeł światła, co spowoduje zmniejszenie realnego zapotrzebowania na energię elektryczną o co najmniej 10 % [51].



Rys. 2.13. Prototyp 12 x 12 cm OLED firmy Agfa, IMEC, Holst i Philips [50] (a), OLED na folii PEN [52] (b), OLED firmy Panasonic [53] (c)

Na diodach organicznych OLED bazują również elastyczne ekrany i wyświetlacze o wysokiej jasności (rys. 2.14a), większej palecie barw, głębszej czerni oraz nieskończonym współczynniku kontrastu (rys. 2.14b). Mogą one być drukowane na wielkoformatowych foliach, papierze, czy tkaninach.



Rys. 2.14. HP elastyczny wyświetlacz [50] (a), LG OLED TV [54] (b)

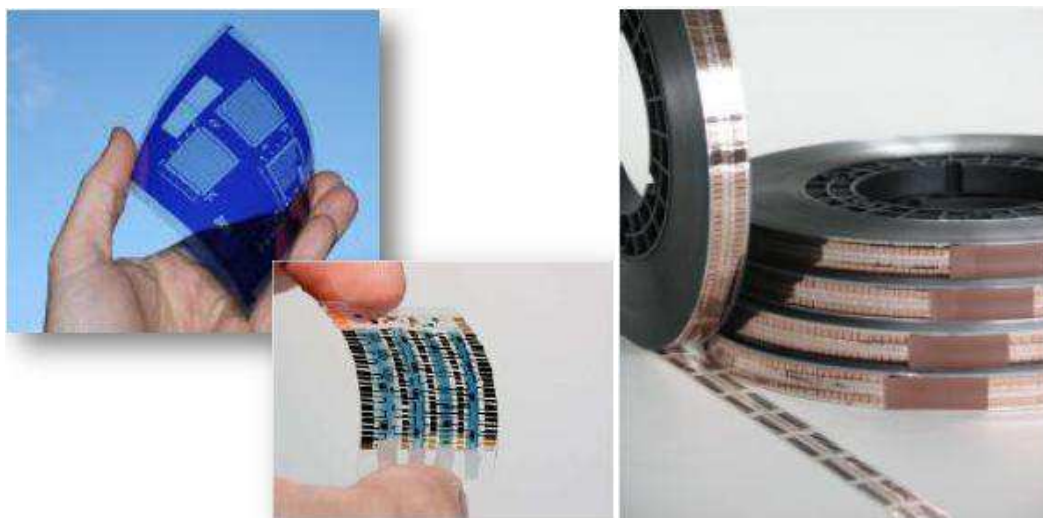
Drukowane tranzystory organiczne stanowią też najważniejszy podzespół innych urządzeń elektronicznych takich jak systemy RFID – systemy kontroli przepływu towarów w oparciu o zdalny odczyt i zapis danych. Istotnym elementem systemu są tzw. tagi (transpondery) – niewielkich rozmiarów urządzenia komunikacyjne, w których można zapisać

pożądane informacje (rys. 2.15). Przytwierdzone do przedmiotu jako etykieta, żeton lub w innej formie służą do ochrony produktów przed ich fałszowaniem, a wdrożone do systemu zarządzania opakowaniami wpływają na znaczne obniżenie kosztów dystrybucji towarów. Tagi RFID najczęściej pracują przy częstotliwości 125 kHz, która pozwala na komunikację z odległości nie większej niż 0,5 m. Aktualnie koszt wykonania takiego elementu z krzemu wynosi około 50 centów. Technologia elastyczna pozwala na bezpośrednie drukowanie znacznika na papierze lub folii zmniejszając koszty do około 3 centów [50].



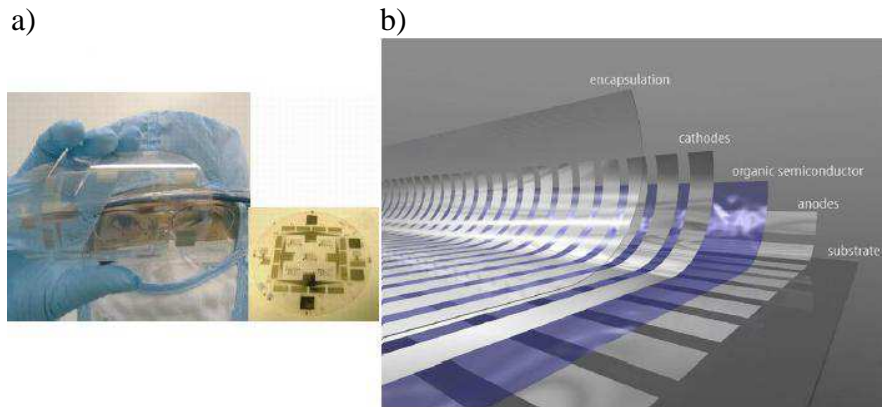
Rys. 2.15. Drukowany „z rolki” system RFID firmy Holst Centre [55]

Inną aplikacją wykorzystującą drukowaną elektronikę elastyczną są zarówno proste systemy pamięci o małej pojemności np. do identyfikacji, jak i większej pojemności pamięci do zastosowań video-dźwiękowych w urządzeniach elektronicznych codziennego użytku (rys. 2.16).



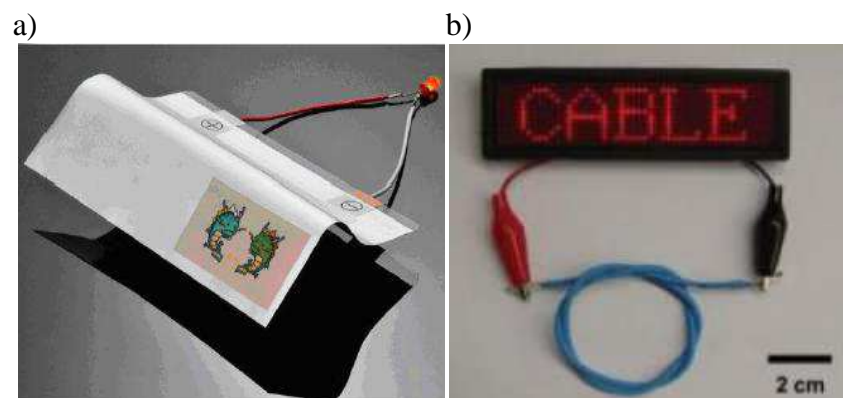
Rys. 2.16. Drukowane systemy pamięci firmy Thin Film [56]

Przykładem zastosowania elementów elektroniki drukowanej mogą być cienkie, lekkie i elastyczne mikrosensory, które służą do szybkiej diagnostyki medycznej i zapewne w niedługim czasie będą ogólnodostępne (rys. 2.17a).



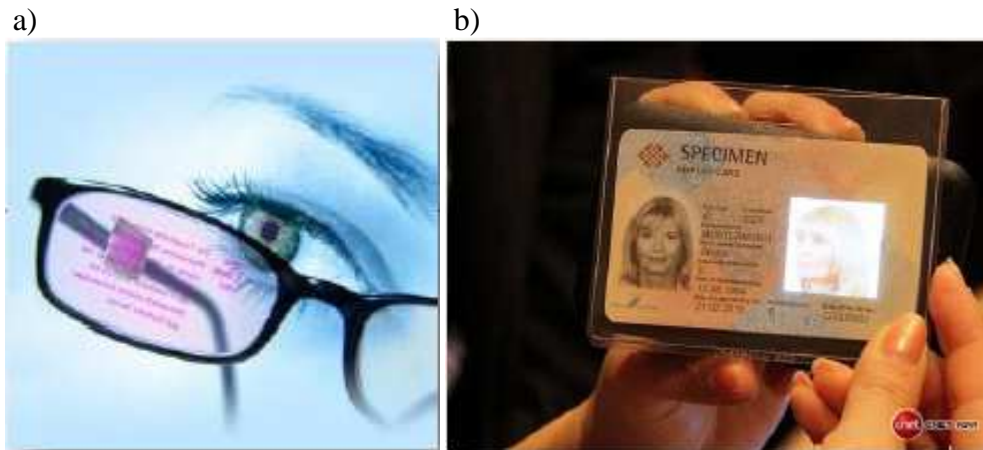
Rys. 2.17. Sensor organiczny do diagnostyki medycznej [50] (a), struktura sensora organicznego firmy NANOIDENT [57] (b)

Organiczna elektronika elastyczna jest także stosowana w wytwarzaniu drukowanych baterii. Takie baterie są bardzo małych rozmiarów, lekkie, tanie, giętke i zapewniają wystarczające napięcie, by znaleźć szerokie zastosowanie m.in. w ubraniach czy opakowaniach (rys. 2.18).

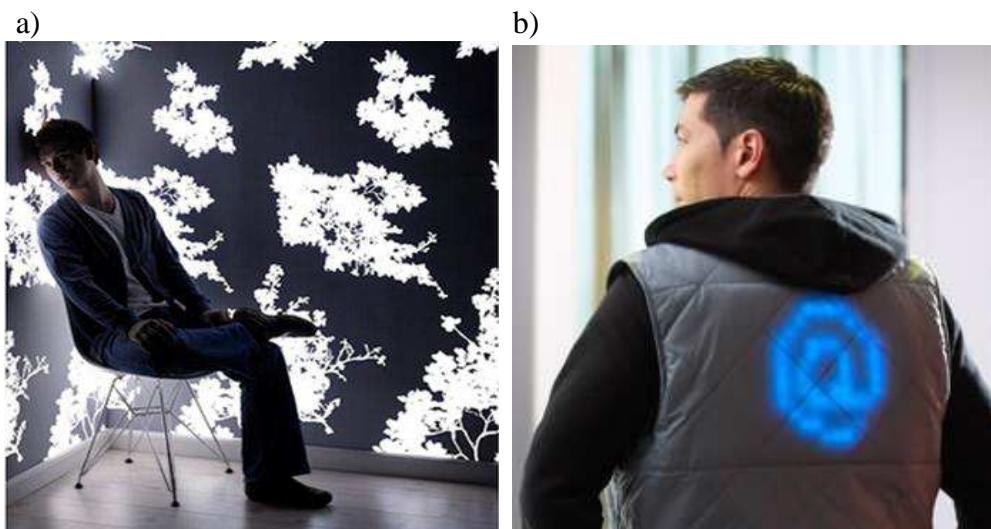


Rys. 2.18. Elastyczna bateria firmy MIESC [58] (a) i firmy LG [59] (b)

Na rynku pojawia się coraz więcej tzw. „inteligentnych przedmiotów” (rys. 2.19) i tkanin (rys. 2.20). Wbudowane do nich mikroczujniki idealnie nadają się do monitoringu wielu czynników decydujących o zdrowiu (np. temperatura ciała, puls, ciśnienie), środowiskowych (stężenia gazów toksycznych, poziom zagrożenia bakteriologicznego), ale także służą dla rozrywki bądź stanowią elementy dekoracyjne [52].



Rys. 2.19. Inteligentne przedmioty; wyświetlacz OLEDowy wmontowany w szkło okularowe firmy HYPOLED [60] (a), wyświetlacz OLED wbudowany w identyfikator firmy Samsung [61] (b)



Rys. 2.20. Inteligentne tkaniny; tapeta emitująca światło [50] (a), odzież inteligentna [52] (b)

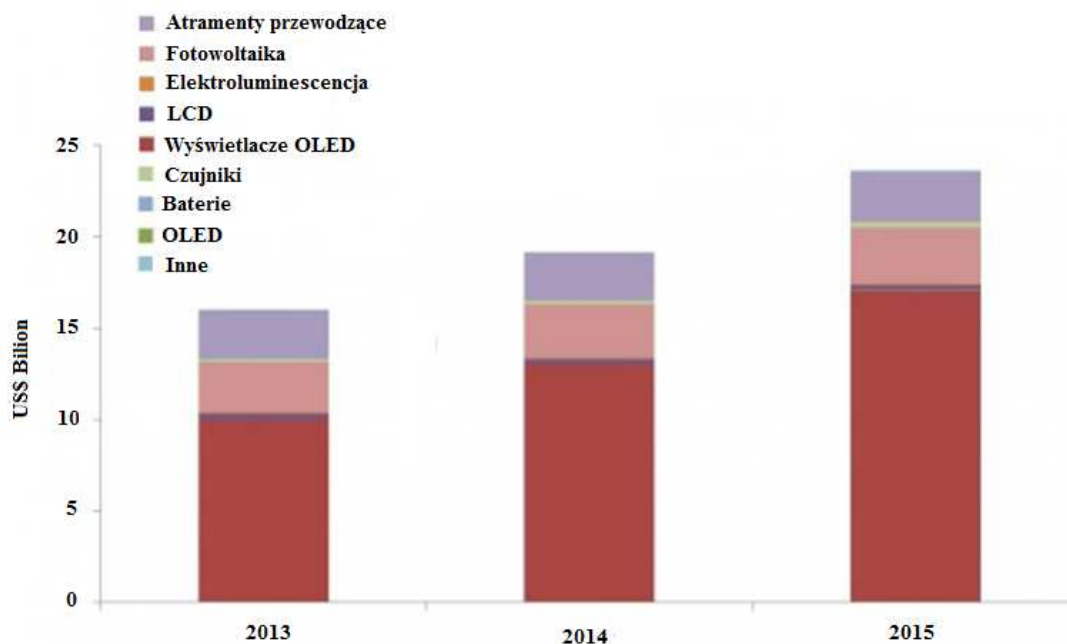
Ważnym zastosowaniem elementów elektroniki elastycznej okazał się tzw. papier elektroniczny (e-papier) [1]. Jest to rodzaj wyświetlacza, który swoimi gabarytami i elastycznością stanowi imitację papieru na którym można notować lub czytać wyświetlany tekst (rys. 2.21). Szacuje się, że w przyszłości lekkie, pojemne i elastyczne czytniki książek (e-booki) i prasy (e-gazety) zastąpią tradycyjne książki czy gazety.



Rys. 2.21. Przykład elektronicznego papieru [50]

Oczywiście powyżej wymieniono jedynie przykłady zastosowania elektroniki elastycznej. Ale nawet z tego krótkiego przeglądu widać, że elementy elektroniki elastycznej w niezliczonych formach stanowią podstawę wielu innowacyjnych technologii w niemal każdej dziedzinie życia. Chociaż rozwija się już od wielu lat, a większość produktów z powodzeniem weszła na rynek, przed elektroniką organiczną istnieje nadal dużo technicznych wyzwań. Idąc za sukcesem półprzewodników i płaskich wyświetlaczy prognozuje się, że stanie się ona kolejną szansą na wdrożenie przemysłowych technologii sprzyjających zrównoważonemu rozwojowi cywilizacyjnemu ludzkości. Jej cechą jest nie tylko zmniejszenie kosztów produkcji, ale tworzenie nowych, lekkich i nietłukących form do nowych aplikacji [1, 62].

Godnym odnotowania jest fakt, że elektronika elastyczna jest jedną z najszybciej rozwijających się platform technologicznych. Jest to spowodowane możliwością stosowania dużych, giętkich i tanich podłoży, jako nośników organicznych podzespołów drukowanych w połączeniu z niskokosztowymi metodami ich wytwarzania. Według wyliczeń sporządzonych przez IDTechEx (2009) wynika, że rynek układów elastycznych będzie sukcesywnie wzrastał i w 2019 roku osiągnie wartość 57,16 mld dolarów. Oszacowano, że głównie trzy obszary elektroniki drukowanej, a mianowicie fotowoltaika, wyświetlacze OLED i elementy pamięci, będą generować aż ponad 70 % całkowitych obrotów tej branży. Natomiast według najnowszych prognoz światowych całkowity rynek elektroniki drukowanej wzrośnie z 16,04 mld dolarów w 2013 roku do 76,79 mld dolarów w 2023 (rys. 2.22). Większość stanowiąc będą OLEDy i atramenty przewodzące używane w szerokim zakresie aplikacji.



Rys. 2.22. Prognozy rozwoju elektroniki elastycznej na świecie [50]

Należy jednak zauważyć, że wiele problemów czeka na rozwiązanie i przed elektroniką organiczną stoją duże wyzwania. Najważniejsze z nich to [2]:

- posługiwanie się elastycznym podłożem (trudna kontrola plastikowego substratu przy zmianach temperatury, wpływie wilgoci czy naprężeniach),
- jakość organicznych materiałów (morfologia nadrukowanej warstwy nie jest łatwa do skontrolowania poprzez stosowanie rozpuszczalników, długołańcuchowych cząstek, czy warunków procesu),
- przewodnictwo elektryczne elastycznych elementów (kompromis pomiędzy elastycznością a rezystancją),
- jakość druku (grubość nadrukowanej ścieżki nie jest łatwa do określenia w niektórych technikach drukowania),
- proces nakładania warstw na elastyczne podłoża (zwijanie na rolki, zgięcia i składanie materiału mogą wprowadzać defekty i uszkodzenia nadrukowanej warstwy),
- jakość i cena produktu (produkt istnieje, lecz jest trudno dostępny).

Dodatkowo sama technika drukowania strumieniowego wymaga polepszenia stabilności parametrów materiałowych i technologicznych drukowania, obniżenia temperatury procesu termicznego oraz zwiększenia adhezji nadrukowanej warstwy do elastycznego podłoża [62].

W związku z tym, specyfikacją elektroniki jest konieczność współpracy różnych obszarów nauki, do których należą:

1. Wytwarzanie materiałów do drukowania. W obszarze elektroniki elastycznej badania prowadzi się w dwóch kierunkach, a mianowicie wytwarzaniu polimerów przewodzących oraz atramentów, czy past zawierających przewodzące nanocząstki. Materiały te powinny być opracowane w wariantach umożliwiających ich drukowanie różnymi technikami, na różnych podłożach i w różnych warunkach w produkcji masowej do celowych aplikacji.
2. Rozwój technologii drukowania, który umożliwi precyzyjne i powtarzalne nanoszenie warstw w produkcji masowej.
3. Projektowanie nowych organicznych elementów i podzespołów do nowych aplikacji na skalę produkcji masowej.

Podsumowując należy stwierdzić, że organiczna elektronika ma ogromny potencjał, który nie tylko zrewolucjonizuje rynek, ale również będzie odgrywał główną rolę w tworzeniu innowacyjnych rozwiązań w wielu dziedzinach gospodarki.

3. Materiały i technika drukowania strumieniowego struktur elektrycznie przewodzących

Miniaturyzacja i wzrost niezawodności sprzętu elektronicznego jest możliwy dzięki postępowi jaki dokonuje się w zakresie materiałów i procesów technologicznych. W wykonaniu struktur i kontaktów o rozmiarach mikrometrowych zastosowanie znajduje druk strumieniowy pod warunkiem, że do drukowania stosowany jest atrament będący zawiesiną cząstek fazy funkcjonalnej w nośnikach organicznych. Aby jednak taki atrament mógł być użyty w technice ink-jet musi spełnić następujące warunki: mieć niską lepkość, cechy roztworu właściwego tj. zachowywać jednolitą strukturę także w warunkach bardzo dużych przyspieszeń, być stabilny przez długi okres przechowywania w temperaturze pokojowej oraz umożliwiać tworzenie struktur przewodzących elektrycznie. Ostatni warunek wymaga użycia cząstek z materiału przewodzącego elektrycznie – głównie srebra (rzadziej złota), natomiast warunek drugi – użycia bardzo małych cząstek o rozmiarach nieprzekraczających kilkudziesięciu nanometrów. Warunkiem przydatności dla techniki druku strumieniowego jest również to, aby każda nanocząstka była otoczona warstwą ochronną, która zapobiega aglomeracji i łączenia się cząstek w większe struktury mikrometrowe. Otoczka ochronna zapewnia także, przez stabilizację steryczną i/lub elektrostatyczną, odpowiednią stabilność nanocząstek w medium atramentu (rozdz. 5.2.3). Z drugiej jednak strony materiał ochronny utrudnia uzyskanie małej rezystancji nadrukowanych struktur. Aby uzyskać przewodzące elektrycznie wzory, po procesie drukowania należy je poddać dodatkowym procesom celem usunięcia otoczki. Rodzaj otoczki ochronnej i sposób jej usuwania ma kluczową rolę w zastosowaniach technologicznych.

W niniejszym rozdziale przedstawiono wyniki badań mikrostruktur elektrycznie przewodzących wykonanych drukarką Dimatix. Użyty atrament o nazwie handlowej AX JP-6n został opracowany i wyprodukowany przez firmę Amepox [21]. Najistotniejszym składnikiem atramentu jest srebro o rozdrobnieniu 3 - 8 nm produkowane według własnej

technologii bazującej na idei Nagasawy [80]. Po nadrukowaniu i wygrzewaniu w 250 °C przez 1 godzinę otrzymano struktury o bardzo dobrych właściwościach przewodzących. Dla uzyskiwania ścieżek o wysokiej rozdzielczości i odpowiedniej rezystywności potrzebna jest szczegółowa znajomość czynników wpływających na jakość procesu drukowania oraz parametrów procesu termicznego, a więc temperatury i czasu wygrzewania.

3.1. Przewodzące elektrycznie nanocząstki srebra

Srebro (łac. *Argentum* Ag – symbol chemiczny), jest jednym z najwcześniej poznanych metali. Najstarsze znane wykopiska wskazują, że już w starożytności metal ten był wykorzystywany przez Egipcjan. Najpierw srebro stosowano jako walutę, a także do produkcji biżuterii, srebrnych naczyń i sztuców, lecz szybko doceniono też jego inne właściwości uzdrawiające i przeciwchorobowe [21, 63]. Podczas I wojny światowej związku srebra stosowano jako skuteczną ochronę przeciw zakażeniom – aż do pojawienia się antybiotyków. Obecnie wiadomo, że srebro, a szczególnie cząstki srebra o rozdrobnieniu nanometrowym mają właściwości antyseptyczne i bakteriobójcze [64, 76]. Ze względu na swoje unikalne właściwości, wynikające ze zmniejszenia układu do skali nanometrowej oraz dużą i stabilną przewodność elektryczną (elektryczna rezystancja właściwa srebra wynosi 1,6 $\mu\Omega\text{cm}$) takie cząstki coraz szerzej są stosowane w różnych dziedzinach techniki, między innymi w elektronice umożliwiając drukowanie mikrostruktur przewodzących w montażu elektronicznym.

Nanocząstki srebra – to małe, w zakresie od 1 do 100 nm, drobiny materii. Pojedyncza nanocząstka zbudowana jest z kilkudziesięciu do kilku tysięcy atomów i może przybierać określone wymiary i kształty. Doniesienia literaturowe informują o różnych formach otrzymywanych nanocząstek srebra, od struktur niemal jednowymiarowych (pręty o średnicach nanometrowych), poprzez struktury warstwowe do form trójwymiarowych [65]. W zależności od wielkości i kształtu, nanocząstki srebra mogą wykazywać również różne właściwości, które dobierając odpowiednią metodę i warunki syntezy, można dostosować dla określonych aplikacji. Na przykład wykazano, że trójkątne nanocząstki mają silniejsze działanie biobójcze w stosunku Gram-ujemnych bakterii *Escherichia coli* niż pręty i cząstki kuliste, a z kolei długie pręty o nanometrowych średnicach ułożone w odpowiedni sposób charakteryzują się znacznie lepszym przewodnictwem termicznym i elektrycznym niż inne formy nanocząstek [66, 67]. Chociaż istnieje możliwość syntezy nanocząstek srebra o różnych rozmiarach i kształtach, badania wykazały, że ze względu na łatwość stosowania,

dominującym w technice drukowania ink-jet kształtem – są kuliste cząstki o wielkości od 5 do 60 nm [64, 68 - 71].

W nanocząstkach srebra istnieje ograniczona (policzalna) liczba atomów, co musi prowadzić do zmian w strukturze elektronowej układu w porównaniu z metalem litym [72]. Zaburzeniu ulegają funkcje falowe elektronów, w wyniku czego zmienia się energia całkowita układu, która odpowiada za stabilność termodynamiczną. W związku z tym w skali nanometrowej uprzywilejowaną strukturą jest struktura termodynamicznie metastabilna – inna niż ta, która znana jest w świecie makroskopowym. Innym podejściem do zagadnienia różnic między srebrem o rozmiarach nanometrowych, a jego makroskopowym analogiem jest duża liczba atomów na powierzchni nanocząstki albo w jej najbliższym sąsiedztwie [72]. Nanocząstka srebra charakteryzuje się bardzo dobrze rozwiniętą powierzchnią właściwą A_m ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$):

$$A_m = \frac{6}{\langle D \rangle \rho_{th}} \quad (3.1)$$

gdzie: A_m – powierzchnia właściwa (na jednostkę masy), $\langle D \rangle$ – średnica nanocząstki, ρ_{th} – gęstość teoretyczna (zwana także rentgenograficzną – gęstość wyliczana na podstawie znajomości wymiarów komórki elementarnej wyznaczanych metodą dyfrakcji rentgenowskiej oraz znajomości liczby i rodzaju atomów tworzących komórkę elementarną),

i dużym stosunkiem powierzchni S do objętości V :

$$\left(\frac{S}{V}\right) = \frac{(4\pi r^2)}{\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{3}{r} \quad (3.2)$$

gdzie: S – powierzchnia nanocząstki, V – objętość nanocząstki, r – promień nanocząstki.

Wartości obu tych parametrów zwiększają się znacznie wraz ze zmniejszeniem wielkości cząstki. Dla izolowanych kulistych cząstek srebra o średnicy 50 nm i gęstości teoretycznej $10,5 \text{ g/cm}^3$, szacunkowa powierzchnia właściwa wyliczona z zależności (3.1) wynosi około $11400 \text{ m}^2/\text{g}$, podczas gdy proszek srebra o wielkości $50 \text{ }\mu\text{m}$ będzie miał całkowitą powierzchnię właściwą równą tylko $11 \text{ m}^2/\text{g}$ [72].

Od struktury powierzchni cząstki zależą m.in. jej reaktywność chemiczna oraz cechy termiczne. Nanocząstki mogą ulegać reakcjom, których nie obserwuje się w

odpowiednich dla nich układach klasycznych. Tylko srebro w postaci nanometrycznych drobin w wyniku oddziaływania z cząstkami rozpuszczalnika może tworzyć atrament o cechach roztworu właściwego. Nanoczątki srebra ze względu na minimalizację układu z makroskali do skali nano, wykazują również inne właściwości termiczne typowe dla materiałów o rozdrobnieniu nanometrowym. W wypadku materiałów o dużej skali rozdrobnienia, zaobserwowano zmniejszenie się temperatury topnienia w porównaniu z temperaturą topnienia mikrokryształu [73, 75]. Maruyama i in. [74] wykazali, że srebro o średnicy 2,4 nm topi się już w temperaturze 360 °C, podczas gdy metal lity srebra dopiero w 960 °C.

3.1.1. Wytwarzanie nanocząstek srebra

Stosowane są różnorodne metody wytwarzania nanocząstek srebra. W zależności od procesu produkcji można otrzymać cząstki o ściśle określonym kształcie, wielkości, czy stopniu agregacji, co daje możliwość uzyskania unikalnych właściwości metali, które mogą być przeznaczone do odpowiednich aplikacji. W produkcji nanocząstek srebra, wyróżnia się zwykle dwa podejścia: fizykochemiczne i chemiczne.

Do pierwszej grupy należą m.in.:

- natryskiwanie termiczne [77],
- kondensacja z fazy gazowej [78],
- zastosowanie mikrofal lub ultradźwięków,
- ablacja laserowa [79],
- termiczny rozkład związków metali [67, 80 - 83],
- rozdrabnianie kryształów do mniejszych rozmiarów w procesach machanochemicznych [72].

Metody chemiczne są bardziej rozpowszechnione. Do najczęściej stosowanych sposobów otrzymywania nanocząstek srebra można zaliczyć:

- metodę zol-żel,
- procesy elektrochemiczne [84, 85],
- systemy odwróconych miceli, zwane mikroemulsjami [86],
- redukcję chemiczną w roztworach [15, 68, 87 - 90].

Niedoskonałością wielu z wymienionych metod jest niemożność uzyskiwania materiałów o jednorodnej strukturze, morfologii i stabilności, wynikająca z trudności w

precyzyjnej kontroli czynników decydujących o właściwościach produktu. Tylko te metody, które dają pojedyncze, oddzielone od siebie nanocząstki o jednakowych i powtarzalnych rozmiarach, mogą służyć do produkcji srebra stosowanego jako wypełniacz do atramentów używanych w technice IJP. Ważne jest aby produkt finalny nie ulegał agregacji (rozdz. 5.2.2), czyli aby nanocząstki nie łączyły się ze sobą w większe mikrometrowe struktury. Jest to możliwe wyłącznie poprzez otaczanie ich w trakcie procesu produkcyjnego ochronnymi substancjami stabilizującymi. Dlatego spośród wszystkich znanych i wymienionych metod fizykochemicznych tylko niektóre nadają się do produkcji nanocząstek metali przeznaczonych do opisanej wyżej aplikacji.

Jedną z nich jest kondensacja z fazy gazowej – metoda mająca wiele zalet, takich jak: odporność na zanieczyszczenia, czy możliwość uzyskiwania wąskiego rozkładu wielkości nanocząstek oraz i ich dużą selektywność. Wykazano, że dla cząstek Ag rozrzut rozmiarów zawiera się w zakresie od około 6,2 do 9,0 nm z maksimum przy 7 nm [78]. Kolejnym znanym sposobem otrzymywania małych cząstek z dużą wydajnością jest termiczny rozkład soli srebra kwasów tłuszczowych w reaktorze termicznym w warunkach beztlenowych. Technologię tę stosuje Przedsiębiorstwo Amepox wytwarzając nanocząstki srebra o rozmiarach w zakresie 3 - 8 nm [42, 49, 52, 53, 95, 96]. Wadą metody jest stosunkowo duża energochłonność wynikająca z długiego procesu grzania komponentu.

W procesach fizykochemicznych nanocząstki można syntezować również metodą ablacji laserowej z czystego targetu Ag. Proces ten zależy od wielu parametrów takich jak: długość fali światła, czas trwania impulsu, czy środowisko płynne w którym zanurzony jest target. Próby z użyciem impulsowego lasera Nd:YAG pozwoliły na wytworzenie nanocząstek srebra o wielkości 5 nm w acetonie oraz 13 nm w środowisku wodnym [79].

Bardzo cenne dla techniki ink-jet jest wytwarzanie krystalicznych nanocząstek srebra na drodze reakcji w roztworze, zaliczanego do metod chemicznych, ze względu na możliwość uzyskania dużych ilości produktu za stosunkowo niską cenę. Metoda ta polega na redukcji jonów srebra przez czynnik redukujący np. cytrynian, czy borowodorek sodu, w obecności odpowiedniego stabilizatora, do metalu na zerowym stopniu utlenienia (rozdz. 5.1) [87, 88]. Jednak opracowanie odpowiedniej technologii wytwarzania srebra o nanometrowych rozmiarach w sposób kontrolowany jest nadal wielkim wyzwaniem. Ze względu na możliwość zajścia procesów wtórnych (rozdz. 5.2.2), decydującą rolę odgrywa możliwość kontrolowania wzrostu i stabilizacji nanocząstek poprzez użycie odpowiednich stabilizatorów. Pomimo wad metoda reakcji w roztworze jest najczęściej stosowana dla otrzymywania nanocząstek srebra jako stabilnych dyspersji w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych.

Możliwe jest także kontrolowane wytwarzanie nanocząstek srebra w procesie mikroemulsji, gdzie każda kropla jest reaktorem, w którym tworzy się jedna cząstka produktu [113]. Efektywną syntezę monodispersyjnych nanocząstek srebra przy użyciu dwóch systemów odwrotnych miceli zaproponowali m.in. Dung i in. [112]. Wykazano, że metoda ta może być z powodzeniem wykorzystywana do otrzymywania cząstek srebra o pożądanych wielkościach i kształtach.

Inną metodą chemiczną, jednak stosunkowo rzadko stosowaną do wytworzenia wypełniacza atramentów przewodzących jest elektrosynteza [84]. W 1994 roku (po raz pierwszy) otrzymano stabilne cząstki srebra metodą, w której redukcja soli zachodzi na elektrodzie katodowej.

3.1.2. Srebro o rozdrobnieniu 3 - 8 nm

Według idei Nagasawy i in. [80], Przedsiębiorstwo Amepox opracowało i wdrożyło technologię otrzymywania cząstek srebra o wymiarach poniżej 10 nm metodą termicznego rozkładu związków srebra w atmosferze beztlenowej [33, 37, 38, 62, 91]. Na rysunku 3.1 przedstawiono widok jednej z specjalnie skonstruowanych komór reakcyjnych (wraz z systemem grzewczym) przeznaczonej do prowadzenia reakcji termicznej.



Rys. 3.1. Komora reakcyjna do wytwarzania nanocząstek srebra w podwyższonej temperaturze w atmosferze beztlenowej (konstrukcja opracowana i wykonana w Zakładzie Technologii Aparatury Elektronicznej Politechniki Wrocławskiej)

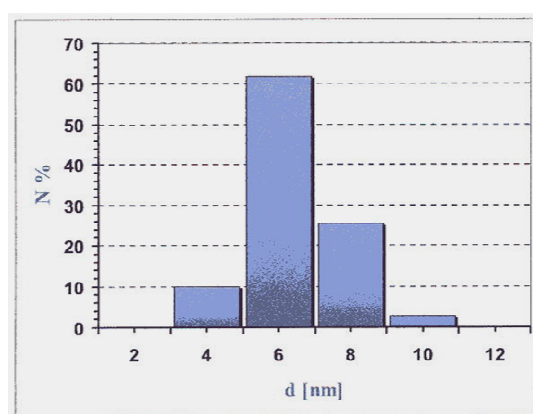
Proces produkcyjny prowadzony jest przy pełnej kontroli parametrów, a w szczególności temperatury, która decyduje o postaci uzyskiwanego produktu – proszku o szaroniebieskiej

barwie. W istocie jest to „zlepek nanocząstek” w otoczce karboksylowej (typu parafinowego), który poddawany jest procesowi mycia w celu usunięcia zanieczyszczeń w postaci np. nieprzereagowanych resztek substratów reakcji oraz nadmiaru stabilizatora – otoczki ochronnej. W końcowym etapie procesu, nanocząstki srebra są suszone w suszarce z termoobiegiem w stałej temperaturze również 40 °C. Widok produktu, po wysuszeniu przedstawiono na rysunku 3.2.



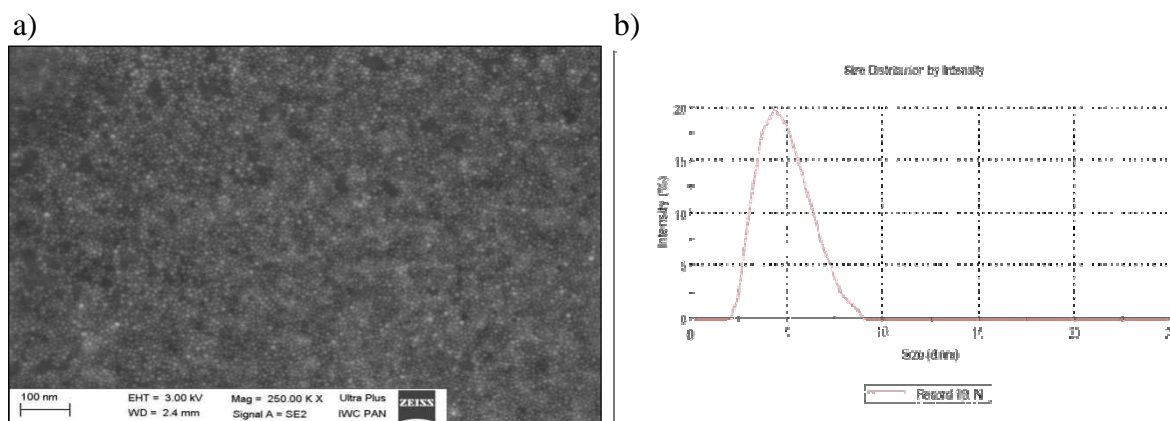
Rys. 3.2. Nanocząstki srebra w otoczce karboksylowej

Przy zastosowaniu tunelowego mikroskopu skaningowego (ang. *Scanning Tunnelling Microscope STM*) oceniono, że otrzymane cząstki mają bardzo wąski rozkład rozmiarów, w zakresie od 3 do 8 nm, z wartością średnią około 6 nm (rys. 3.3).



Rys. 3.3. Histogram rozkładu wymiarów nanocząstek srebra [37]

Badania te zostały potwierdzone testami z zastosowaniem również innych technik instrumentalnych: skaningowej mikroskopii elektronowej (ang. *Scanning Electron Microscope SEM*) (rys. 3.4a) oraz dynamicznego rozproszenia światła (ang. *Dynamic Light Scattering DLS*) (rys. 3.4b).



Rys. 3.4. Obrazy SEM (a) i rozkład rozmiarów (b) nanocząstek srebra

Utrzymanie pojedynczych cząstek srebra jest możliwe poprzez otaczanie ich w czasie procesu produkcyjnego otoczką ochronną. W tym wypadku otrzymano otoczkę karboksylową. Ilościowa analiza próbek wykonana metodą naważkową (rozdz. 5.4.2) wykazała, że na powierzchni nanocząstki srebra znajduje się około 10 wg% warstwy ochronnej, zabezpieczającej je przed agregacją i tworzeniu zwartych struktur mikrometrowych.



Rys. 3.5. Analiza ilościowa nanocząstek srebra z karboksylową otoczką ochronną

Ostateczna ocena przydatności otrzymanego produktu wymagała sporządzenia atramentu i zastosowania techniki ink-jet w celu wydrukowania elektrycznie przewodzących mikrostruktur.

3.2. Atramenty do drukowania ink-jet

Jak wcześniej wspomniano, technika ink-jet wymaga stosowania specjalnej formuły o małej lepkości, zwanej atramentem. Głównymi parametrami charakteryzującymi atramenty są napięcie powierzchniowe i lepkość, która determinuje przydatność materiału do określonej głowicy drukującej. Typowo lepkość wynosi 5 - 15 mPa·s [30, 37, 91], a wartość napięcia powierzchniowego dla atramentów stosowanych w drukarkach strumieniowych powinna być

zbliżona do energii powierzchniowej drukowanego podłoża i zawierać się w granicach 25 - 32 mN·m⁻¹ [30, 37]. Atrament taki, o małej lepkości i odpowiednim napięciu powierzchniowym, zawiera głównie srebro (rzadziej złoto) o koncentracji 20 - 60 wg%. Taka duża zawartość srebra, przy wymaganych parametrach atramentu i przyspieszeń dochodzących do 100000 g nadawanych kroplom podczas procesu drukowania, jest możliwa jeśli ma on charakter cieczy właściwej [30]. Tylko ciecz zawierająca cząstki o nanometrycznych rozmiarach wykazuje niezmienną strukturę w czasie, bez oznak sedymentacji, co umożliwia sprawne drukowanie przy użyciu dysz drukujących o średnicach mikrometrowych. Gotowy wyrób oprócz przewodzącego elektrycznie wypełniacza zawiera też różne rozpuszczalniki, głównie z grupy alkoholi i aromatycznych węglowodorów oraz dodatkowe składniki w postaci stabilizatorów i modyfikatorów. W większości wypadków skład chemiczny stosowanego atramentu musi być specjalnie dobrany pod kątem stosowanego typu głowicy drukującej, warunków drukowania i procesu termicznego, jakiemu poddawana jest warstwa drukowana i podłoże.

3.2.1. Atramenty komercyjne

Według wiedzy autorki obecnie na świecie jest kilku liczących się producentów atramentów przewodzących: Cabot (USA), Cima NanoTech (Izrael/USA), Harima Chemical (Japonia), Ulvac (Japonia), Advanced NanoProducts ANP (Korea) oraz Amepox (Polska). Komercyjne atramenty zawierają nanocząstki srebra lub złota o koncentracji nieprzekraczającej 60 wg% całkowitej masy produktu.

Przykłady specyfikacji komercyjnie dostępnych atramentów i atramentów opisanych w literaturze stosowanych w technice IJP przedstawia tabela 3.1.

Tab. 3.1. Przykłady specyfikacji atramentów do drukowania

Symbol	NPS-J-HTB	AG-IJ-G-100-SI	NPS-J
Metal	Ag	Ag	Ag
Rozmiar cząstek [nm]	3 - 7	40	2 - 6
Zawartość metalu [wg%]	53 - 58	20	57 - 62
Rozpuszczalnik	Tetradekan	Glikol/Etanol	Tetradekan
Lepkość [mPa·s]	8 - 13	14	5 - 10
Proces termiczny ¹⁾	350 - 500 °C 30 - 50 min	100 - 350 °C 1 - 30 min	230 °C 60 min
Rezystywność ²⁾ [Ωcm]	(2 - 3) x 10 ⁻⁶	(4 - 32) x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻⁶

Producent/Literatura	Harima [78]	Cabot [93]		[92]
Symbol	DGH-55-HTG	DGP-45-HTG		NPG-J
Metal	Ag	Ag		Au
Rozmiar cząstek [nm]	5 - 11	5 - 11		3 - 7
Zawartość metalu [wg%]	50 - 60	45		46 - 52
Rozpuszczalnik	Tetradekan	Rozpuszczalnik polarny		*AF
Lepkość [mPa·s]	7 - 16			5 - 10
Proces termiczny ¹⁾	150 - 300 °C 30 min	150 - 300 °C 30 min		250 °C 60 min
Rezystywność ²⁾ [Ωcm]	(2 - 2,5) x 10 ⁻⁶	(3,3 - 15) x 10 ⁻⁶		7 x 10 ⁻⁶
Producent/Literatura	ANP [94]	ANP [94]		[92]
Symbol	DGH-55-LT-25C	AX JP-6n	Au1TeH	
Metal	Ag	Ag	Au	Ag
Rozmiar cząstek [nm]	5 - 11	3 - 8	3 - 7	10 - 50
Zawartość metalu [wg%]	50 - 60	40 - 60	55 - 60	25
Rozpuszczalnik	Tetradekan	Tetradekan	Tetradekan	Woda/ ***DEG
Lepkość [mPa·s]	7 - 10	4 - 10	5 - 15	
Proces termiczny ¹⁾	250 °C 60 min	250 °C 60 min	220 °C 30 min	150 - 260 °C 60 min
Rezystywność ²⁾ [Ωcm]	(2,4 - 3) x 10 ⁻⁶	4,5 x 10 ⁻⁶	3 x 10 ⁻⁶	1,6 x 10 ⁻⁵
Producent/Literatura	ANP [94]	Amepox [21]	Ulvac [95]	[196]
Symbol		NPFS	DGP-40-TE-20C	
Metal	Au	Ag	Ag	
Rozmiar cząstek [nm]	5 - 20	1 - 10	5 - 11	
Zawartość metalu [wg%]	30	30	30 - 35	
Rozpuszczalnik	Toluen	Toluen	**TGME	
Lepkość [mPa·s]	7 - 10	1 - 2		
Proces termiczny ¹⁾	300 °C	300 °C	180 - 200 °C	

Rezystywność ²⁾ [Ωcm]	30 - 50 min 1 x 10 ⁻⁵	15 min 3,5 x 10 ⁻⁵	30 min (5 - 9) x 10 ⁻⁶
Producent/Literatura	ANP [94]	[14]	ANP [94]

¹⁾ Istotę procesu termicznego przedstawiono w rozdziale 4.1

²⁾ Po procesie termicznym

^{*)} AF – Ropa naftowa (mieszanka węglowodorów)

^{**)} TGME – Eter monoetylowy glikolu trietylenowego

^{***)} DEG – Dietylenoglikol

Jak widać z powyższej tabeli producenci atramentów podają zazwyczaj jedynie dwa podstawowe składniki produktu: rodzaj cząstek przewodzących i rozpuszczalnik. Nie ujawniają natomiast innych istotnych czynników, takich jak np. rodzaj otoczki ochronnej na powierzchni srebra, która w bardzo istotny sposób wpływa na powstawanie nanocząstek o stabilnych rozmiarach, wykazujących równocześnie dużą stabilność w stosowanym rozpuszczalniku, a co za tym idzie wpływa również na proces drukowania i właściwości warstwy drukowanej. Rodzaj i ilość dodatków zwykle nie jest ujawniana przez producenta. Dla potencjalnych użytkowników najważniejszymi parametrami atramentów jest: lepkość, warunki procesu termicznego i rezystywność nadrukowanych struktur.

3.2.2. Atrament AX JP-6n

Produkt Przedsiębiorstwa Amepox o nazwie handlowej AX JP-6n jest atramentem zawierającym cząstki srebra o średnicy 3 - 8 nm i koncentracji 40 - 60 wg% w węglowodorowym rozpuszczalniku (rys. 3.6) [33, 37, 38, 62, 91].



Rys. 3.6. Atrament AX JP-6n

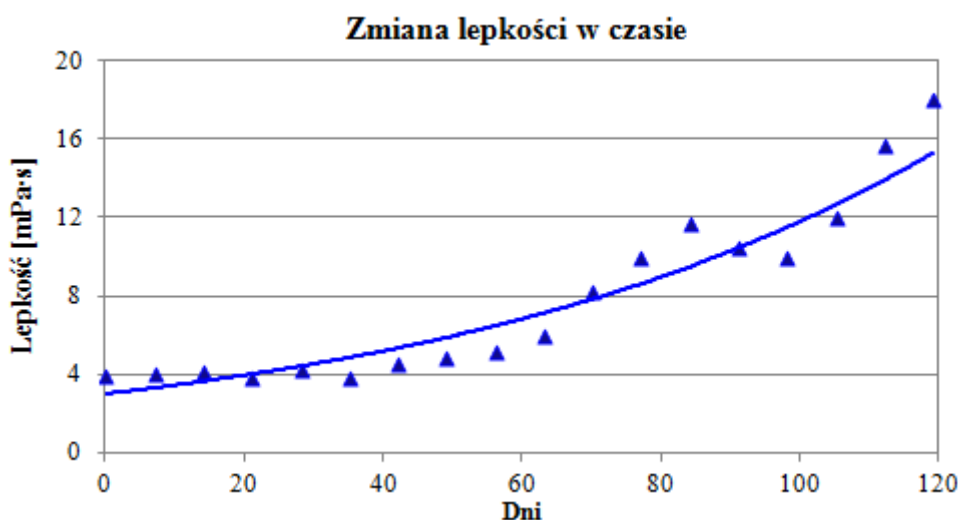
Atrament jest jednorodną cieczą o ciemno brązowej do czarnej barwie z metalicznym połyskiem. Swój jednorodny charakter zawdzięcza użyciu srebra o drobinach porównywalnych z rozmiarami molekuł rozpuszczalnika.

Podstawowe parametry atramentu AX JP-6n przedstawiono w tabeli 3.2.

Tab. 3.2. Podstawowe parametry atramentu AX JP-6n [21]

Parametry	AX JP-6n
Kolor	Ciemno brązowy do czarnego
Konsystencja	Ciecz o bardzo niskiej lepkości
Rozmiar cząstek srebra [nm]	3 - 8
Stężenie srebra [wg%]	40 - 60
Lepkość [mPa·s] <i>Brookfield DV II+Pro</i>	4 - 10
Napięcie powierzchniowe [mN/m]	28,5 - 32,5
Ciężar właściwy [g/cm ³]	1,3 - 1,6
Proces termiczny	60 min/230 °C
Rezystywność [Ωcm]	4,5 x 10 ⁻⁶

Jak widać z powyższej tabeli, podawany jest zakres wartości lepkości, ponieważ może ona ulec zmianie w okresie przechowywania. Na rysunku 3.7 przedstawiono zmianę lepkości tego atramentu w funkcji czasu.



Rys. 3.7. Zmiana lepkości atramentu AX JP-6n w funkcji czasu [62]

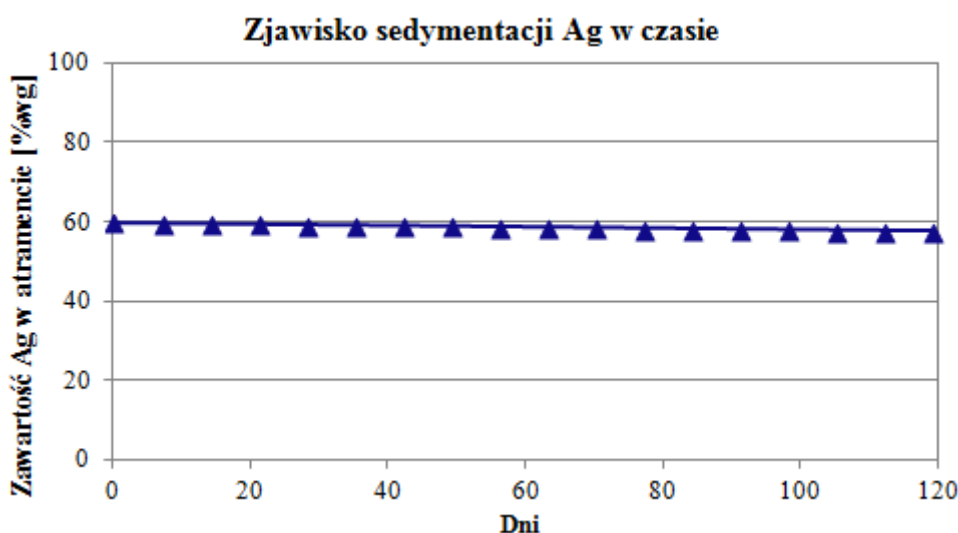
Badania lepkości atramentu prowadzono przy użyciu wiskozymetru Brookfield typu LVDVII + CP przy 100 rpm w temperaturze 20 °C. Mierzona wartość lepkości dynamicznej μ jest wyrażona w Pa·s i maleje wykładniczo wraz ze wzrostem temperatury, zgodnie z zależnością:

$$\mu(T) = \mu_0 \exp(-bT) \quad (3.3)$$

gdzie: μ_0 – lepkość początkowa, T – temperatura, b – współczynnik (zależy od rodzaju cieczy, temperatury oraz ciśnienia).

Ma to szczególne znaczenie w wypadku atramentów o większej lepkości, ze względu na możliwość podgrzewania głowicy drukującej [62]. Przy stosowaniu niepodgrzewanej głowicy producent zaleca stosownie atramentu AX JP-6n do 3 miesięcy od daty produkcji.

Dla sprawdzenia stabilności atramentu AX JP-6n, przeprowadzono także badania sedymentacji cząstek wypełniacza.



Rys. 3.8. Zjawisko sedymentacji atramentu AX JP-6n w funkcji czasu

Jak widać z przedstawionych wyników, po upływie 50 dni od momentu sporządzenia atramentu, wytrąciło się z niego około 1 % zawartości nanocząstek srebra, co oznacza, że proces sedymentacji zachodził z prędkością $0,83 \% \cdot 10^{-3}/1 \text{ h}$ [62].

3.3. Proces drukowania

W rozdziale 2.3 opisano technikę druku strumieniowego IJP, przedstawiono sposoby aplikacji atramentu i zalety techniki w porównaniu z innymi metodami nanoszenia warstw. Wykazano, że wytwarzanie elastycznych elementów elektronicznych techniką ink-jet printing

jest metodą prostszą, szybszą i nie wymagającą znacznych nakładów finansowych. Należy jednak mieć świadomość, że tylko odpowiednia kontrola przebiegu procesu drukowania w powiązaniu ze stosowanym materiałem zapewnia uzyskanie w powtarzalny sposób parametrów geometrycznych wytworzonych struktur, takich jak odwzorowanie kształtu, szerokość linii, gładkość i jednorodność powierzchni. Parametry te mają kluczowy wpływ na właściwości elektryczne drukowanych elementów [41].

Na jakość i powtarzalność wytwarzanych struktur wpływa wiele czynników, takich jak parametry drukarki i precyzja nanoszenia materiału, właściwości użytego atramentu oraz właściwości i sposób przygotowania użytego podłoża. Dla prawidłowego procesu drukowania należy poznać wszystkie zależności i interakcje pomiędzy tymi czynnikami, oraz zjawiska występujące pomiędzy atramentem a podłożem, uwzględniając wielkość kropli, obróbkę podłoża, kształt impulsu pobudzającego i układ głowicy.

3.3.1. Wpływ parametrów drukowania na jakość nadrukowanych struktur

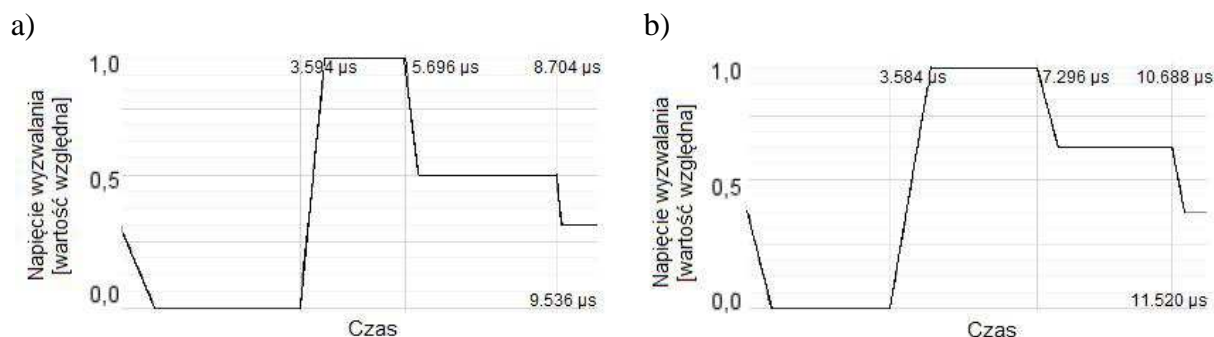
Jakość i rozdzielczość nadrukowanych z użyciem formuł zawierających nanocząstki srebra struktur, zależy od różnych parametrów procesowych. Kryterium ich oceny określa norma IPC-6013 [97] dotycząca pól lutowniczych i ich połączeń na płytkach obwodów drukowanych wykonanych techniką trawienia. Zgodnie z powyższą normą akceptowalne ścieżki muszą spełniać następujące wymagania:

- odchylenia od nominalnej szerokości ścieżki nie mogą być większe niż 20 %,
- krawędź ścieżki musi być gładka i równoległa, bez elementów wysuniętych poza wyznaczone wzorem granice.

Decyduje o tym nie tylko precyzyjne rozmieszczanie kropli atramentu, ale również parametry atramentu (lepkość, napięcie powierzchniowe, temperatura), wielkość kropli, energia powierzchniowa podłoża oraz szybkość i temperatura suszenia druku. Ważną częścią procesu jest zatem odpowiednia kontrola sterowania głowicą drukującą w celu utworzenia pojedynczych, kulistych kropli, które powinny poruszać się prostopadle do podłoża. Odpowiednio ułożone krople tworzą linię, których minimalna szerokość zależy od ich objętości. Obecnie głowice drukujące umożliwiają drukowanie kropli o objętości od 1 do 100 pl, przy czym im mniejsza objętość, tym mniejsza szerokość linii. Przykładowo, kropla o objętości 10 pl wystrzeliana z głowicy drukującej tworzy kropkę o średnicy 32 - 47 μm w zależności od interakcji pomiędzy podłożem a atramentem wynikającej z rodzaju i sposobu obróbki substratu [40].

Poważnym problemem utrudniającym kontrolowanie procesu drukowania jest nawet niewielka zmiana parametrów atramentu. Dlatego przed rozpoczęciem drukowania bardzo ważne jest precyzyjne dostrojenie impulsów sterujących do parametrów atramentu. Przy stosowaniu cieczy o większej lepkości potrzebny jest impuls o większej wartości napięcia, który będzie powodował wyrzucenie z dyszy kropli o dużej objętości. Jest to niestety efekt niepożądany w wypadku otrzymywania wzoru o dużej rozdzielczości. Podobnie będzie z atramentem o zbyt niskiej lepkości. W takich warunkach pojedynczy impuls może powodować generację kilku kropli o różnej objętości, które będą poruszały się w kierunkach niekoniecznie prostopadłych do drukowanej struktury, co również obniża jakość otrzymanego wzoru. Zmianami wartości napięcia zasilającego można również modyfikować prędkość kropli. Impuls napięciowy powinien nadać kropli relatywnie dużą prędkość aby nie był to spadek swobodny.

Oprócz określonego napięcia sygnału pobudzającego, prawidłowe powstawanie powtarzalnej serii kropli gwarantuje również odpowiedni czas trwania impulsu. Na rysunku 3.19 podano zależności napięciowo-czasowe impulsów sterujących pracą 16 dysz drukarki Dimatix. Pomimo stosunkowo niedużych różnic w przebiegach pokazanych na rysunkach 3.9a i 3.9b, jedynie ten pierwszy umożliwia prawidłowe drukowanie atramentem AX JP-6n.



Rys. 3.9. Przebieg sygnału pobudzającego: prawidłowy (a) i nieprawidłowy (b) przy drukowaniu atramentem AX JP-6n drukarką Dimatix [35]

Wykazano ponadto, że aby otrzymać ścieżkę o wysokiej jakości i rozdzielczości, czas trwania całego impulsu nie powinien znacznie przekraczać 10 μs [35]. Natomiast w wypadku zaprogramowania niewłaściwego impulsu (rys. 3.9b) można zaobserwować m.in. wzmożone pokrywanie atramentem powierzchni wokół otworu głowicy, co skutkuje okresowym zatykaniem się dysz. Drukarka wyposażona jest w system wizyjny pozwalający na obserwację każdej z 16 dysz drukujących. Dzięki temu można mieć pewność, że impulsy sterujące ustawiono prawidłowo i wszystkie dysze generują krople bez przerw z równomierną

prędkością, zachowując przy tym niezmiennie w czasie, prostopadłe do podłoża i równoległe względem siebie trajektorie kropeł.

Dla atramentu AX JP-6n doświadczenie dobrano maksymalną częstotliwość generacji kropeł równą 2 kHz, a także inne parametry drukowania. Jednym z takich parametrów jest wartości podciśnienia wytwarzającego menisk cieczy w płaszczyźnie otworu dyszy [35]. Ciśnienie to musi być dobrane dla danego atramentu (uwzględniając jego lepkość i napięcie powierzchniowe) tak, aby zapobiegało zarówno jego wyciekaniu, jak i pozostawaniu wewnątrz dysz do czasu celowego wystrzału atramentu. Bardzo ważną rolę odgrywa tu tzw. kontrola pulsacyjna polegająca na okresowym pobudzaniu dysz sygnałem napięciowym o małej amplitudzie i zadanej częstotliwości, dzięki czemu menisk cieczy pozostaje w ciągłym ruchu ale nie powoduje uwalniania kropli. Tylko w ten sposób można zapewnić prawidłową i stałą pracę dysz strzelających.

Ważnym parametrem charakteryzującym atrament, jest również szybkość jego parowania, a właściwie temperatura wrzenia fazy ciekłej atramentu. W wielu wypadkach szybkie tempo parowania oznacza również niską temperaturę wrzenia rozpuszczalnika. Docelowo, temperatura wrzenia musi być na tyle niska, aby umożliwić odparowanie rozpuszczalnika z nadrukowanej kropli, zaraz po jej osadzeniu na podłożu, co zapobiega jej rozlewaniu. Jednak z drugiej strony zbyt szybkie parowanie, może spowodować zatkanie głowicy drukującej i w konsekwencji uzyskanie kilku kropek rozproszonych na podłożu w pobliżu miejsca docelowego [3].

Parametry atramentu można modyfikować podczas procesu drukowania za pomocą podgrzania kartridża z atramentem lub/i stolika na którym umieszczone jest podłoże do drukowania. Takie badania i próby wytwarzania wzorów o wysokiej rozdzielczości przeprowadzono na poliimidowych podłożach [98]. Badano wpływ temperatury kartridża z atramentem, wysokości kartridża i temperatury stolika drukującego na jakość druku. Ocena polegała na analizie szerokości i kształtu ścieżek za pomocą mikroskopu optycznego. Wyniki badań wykazały, że tylko dwa czynniki mają istotny wpływ na jakość wydruku, a mianowicie wysokość i temperatura kartridża. Wyniki pokazują również, że występuje interakcja pomiędzy tymi czynnikami. Wykazano, że jakość i rozdzielczość wzoru zależy najbardziej od wysokości kartridża, im niższa tym większe prawdopodobieństwo wydrukowania powtarzalnych linii o regularnej powierzchni i strukturze. Liczba defektów w wydrukowanych liniach zwiększa się natomiast również wraz ze wzrostem temperatury kartridża z 30 do 33 °C, co jest związane z widoczną już zmianą parametrów atramentu (lepkość itp.) i generowanie wcześniej opisanych problemów.

W wypadku drukarki Dimatix i atramentu AX JP-6n najlepszą lepkości cieczy uzyskano podczas ogrzania kartridża do 50 °C [35]. Podobnie jak w opisanym wyżej eksperymencie zaniechano dalszego podnoszenia temperatury, ze względu na niekorzystne, szybsze odparowywanie rozpuszczalnika oraz rozptywanie się krawędzi drukowanych struktur w sposób widoczny na rysunku 3.10.



Rys. 3.10. Efekt rozptywania się krawędzi uzyskany po ogrzaniu kartridża z atramentem AX JP-6n do 60 °C [35]

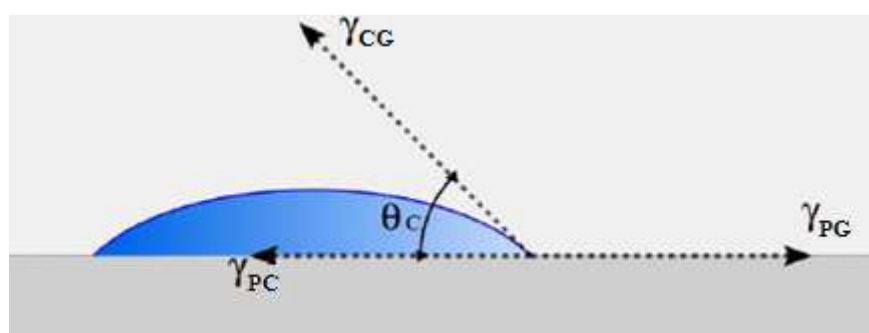
Ponadto wykazano, że dla badanego atramentu bardzo istotne jest również odpowiednie ustawienie wysokości głowicy, która określa odległość między płaszczyzną otworu dyszy a powierzchnią drukowania, co w efekcie wpływa na długość drogi przebytej przez kroplę atramentu. Bazując na przeprowadzonych badaniach wykazano, że dla atramentu AX JP-6n i drukarki Dimatix odległość ta powinna wynosić 400 μm [35]. Nadmierne zwiększenie dystansu okazało się niekorzystne ze względu na odchylenia i zaburzenia generowanej wiązki kropeł atramentu.

Właściwy dobór parametrów drukowania w zależności od użytego atramentu wydaje się być kluczowy dla prawidłowo prowadzonego procesu. Profesjonalna drukarka powinna być dodatkowo wyposażona w wiele funkcji pozwalających na eliminację zakłóceń spowodowanych zanieczyszczeniami, aglomeratami lub pęcherzami powietrza pojawiającymi się w tuszu, które blokują fragment bądź cały otwór głowicy drukującej. W wypadku drukarki Dimatix tego typu zakłócenie może być wyeliminowane poprzez cykliczne zmienianie poziomu napięcia wyzwalającego o bardzo duży skok, tj. z przybliżonej wartości minimalnej, dla której następowało wystrzelenie kropli atramentu, do wartości maksymalnej – 40 V [35]. Dodatkowo można korzystać z funkcji czyszczenia (wtłoczenie powietrza do wewnątrz

kartridża) lub naprzemiennych procedur czyszczenia i wytryskiwania atramentu. W ekstremalnych wypadkach kartridż powinien być wymontowany i płukany ultradźwiękowo w rozpuszczalniku organicznym.

3.3.2. Wpływ podłoża na jakość nadrukowanych struktur

Obok parametrów drukowania (dobieranych indywidualnie dla drukarki i stosowanego atramentu), również stan drukowanej powierzchni ma istotny wpływ na jakość drukowanych struktur. Po umieszczeniu kropli atramentu na powierzchni podłoża, w miejscu ich wzajemnego oddziaływania tworzy się kąt zwany kątem zwilżania θ_C (rys. 3.11).



Rys. 3.11. Zwilżalność kropli atramentu na powierzchni podłoża; C – ciecz, G – gaz, P – podłoże, γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz [99]

Wartość tego kąta zależy od względnej energii powierzchniowej na granicy podłoże – ciecz, podłoże – gaz i ciecz – gaz i w efekcie decyduje o średnicy nadrukowanej kropki.

$$\cos \theta_C = \frac{\gamma_{PG}}{\gamma_{CG}} \quad (3.4)$$

gdzie: γ – napięcie powierzchniowe na granicy faz, C – ciecz, G – gaz, P – podłoże.

Powyższa zależność wynika z równowagi rzutów sił (rys. 3.11) na kierunek poziomy, zwanej równaniem Younga:

$$\gamma_{CG} \cos \theta_C + \gamma_{PC} = \gamma_{PG} \quad (3.5)$$

W zależności od warunków, kropla przylegająca do powierzchni może przybierać kształt spłaszczonej elipsoidy lub wycinka kuli. Postać zbliżoną do kuli przyjmuje na podłożu o małej energii powierzchniowej. Mniejsza energia to większy kąt zwilżania, a tym samym lepsza jakość i rozdzielczość drukowanych wzorów. W przeciwnym wypadku (większa energia powierzchniowa i mniejszy kąt zwilżania) kropla atramentu rozprzestrzenia się po

podłożu i tworzy cienką przylegającą warstwę. Doskonałej zwilżalności ciała stałego przez ciecz sprzyja zatem o wiele większa energia powierzchniowa podłoża niż napięcie powierzchniowe cieczy, co zachodzi wówczas, gdy siły przylegania adhezji obydwu faz są duże, a więc gdy chemiczne oddziaływania między atomami obydwu faz są podobne do analogicznych sił w obrębie każdej z faz [99]. Powierzchnie o mniejszym kącie zwilżania nazywają się hydrofilowymi, natomiast te o większym kącie – hydrofobowymi. Z reguły nieorganiczne ciała stałe mają dużą energię powierzchniową i będą bardzo dobrze zwilżalne przez rozpuszczalniki. Wynika z tego, że będą wykazywały bardzo dobrą adhezję do podłoża. Wykazano jednak, że dla precyzyjnego drukowania dąży się do zmniejszenia energii powierzchniowej ciała stałego, powodując przy tym zmniejszenie sił przylegania cieczy do podłoża [101]. Okazuje się zatem, że podczas procesu drukowania należy znaleźć kompromis – aby zapewnić niezbędny poziom adhezji (związany z dostatecznym zwilżaniem powierzchni) nadrukowanej warstwy do podłoża, oraz jej odpowiednią jakość i rozdzielczość (związany z małym kątem zwilżania).

W tabeli 3.3 podano przykładowe wartości energii powierzchniowych dla stosowanych podłoży elastycznych.

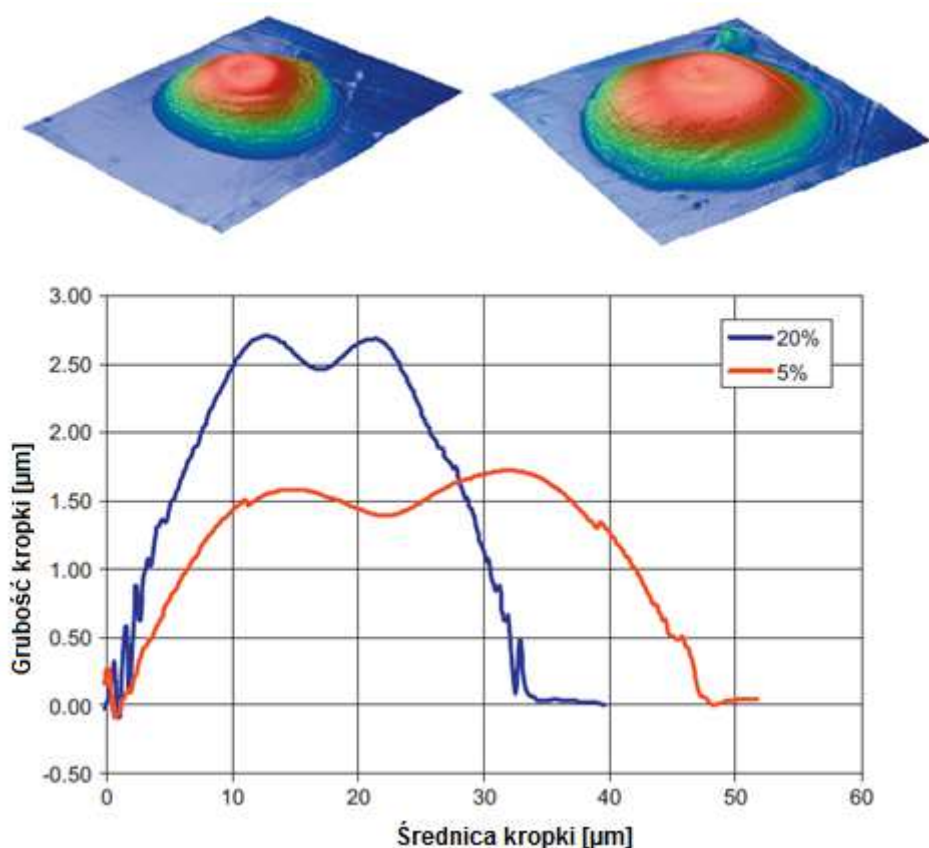
Tab. 3.3. Energia powierzchniowa podłoży polimerowych [100]

Podłoże	Energia powierzchniowa [mJ/m²]
Teflon A	44
Teflon LP	39
Polietylen PE	31
Poliimid PI	42
Politeraftalan etylenu PET	22

Wartości te mogą być sterowane za pomocą odpowiedniej fizycznej lub chemicznej modyfikacji powierzchni [3, 40, 92, 98]. Jedną z najczęściej stosowanych fizycznych metod obróbki powierzchni jest naświetlanie promieniami UV lub trawienie powierzchni plazmą w warunkach ciśnienia atmosferycznego [40]. Innym sposobem zmiany energii powierzchniowej ciała stałego jest dodanie do atramentu substancji powierzchniowo czynnych, tzw. surfaktantów (mydeł, emulgatorów, detergentów itp.). Jednak w celu otrzymania wzoru o wysokiej jakości i rozdzielczości najczęściej stosuje się modyfikacje chemiczną przez użycie środków czyszczących. Wykazano, że substancje te dodatkowo

wprowadzone do układu ciało stałe – ciecz powodują zmniejszenie energii powierzchniowej podłoża.

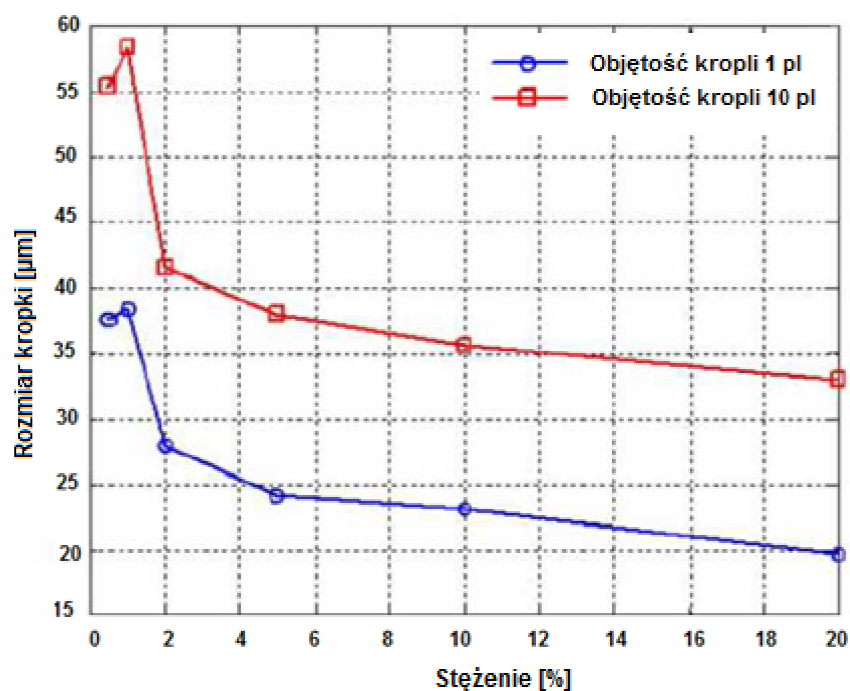
Przykładowo, energia powierzchniowa modyfikowanego w ten sposób poliimidowego podłoża zmniejszyła o 22 % względem podłoża nie poddanego obróbce chemicznej [98]. Na rysunku 3.12 przedstawiono wielkość nadrukowanych metodą IJP kropek, w zależności od energii powierzchniowej podłoża polimerowego poddanego modyfikacji przez zastosowanie środka czyszczącego o stężeniu 5 i 20 % [40].



Rys. 3.12. Wpływ procentowego stężenia środka modyfikującego powierzchnię na średnicę nadrukowanych kropek [40]

Widoczne wykresy prezentują zależność kształtu (wysokość i szerokość) nadrukowanych kropek od procentowego stężenia środka modyfikującego powierzchnię. Średnica kropki zmniejsza się z 47 do 32 μm i rośnie jej wysokość wraz ze wzrostem stężenia użytego środka chemicznego.

Jak już wspomniano w rozdziale 3.3.1 na wielkość powstającej kropki ma również wpływ objętość generowanej kropli. Zależność średnicy kropki nadrukowanej na modyfikowane chemicznie podłoża poliimidowe od objętości kropli przedstawiono na rysunku 3.13.

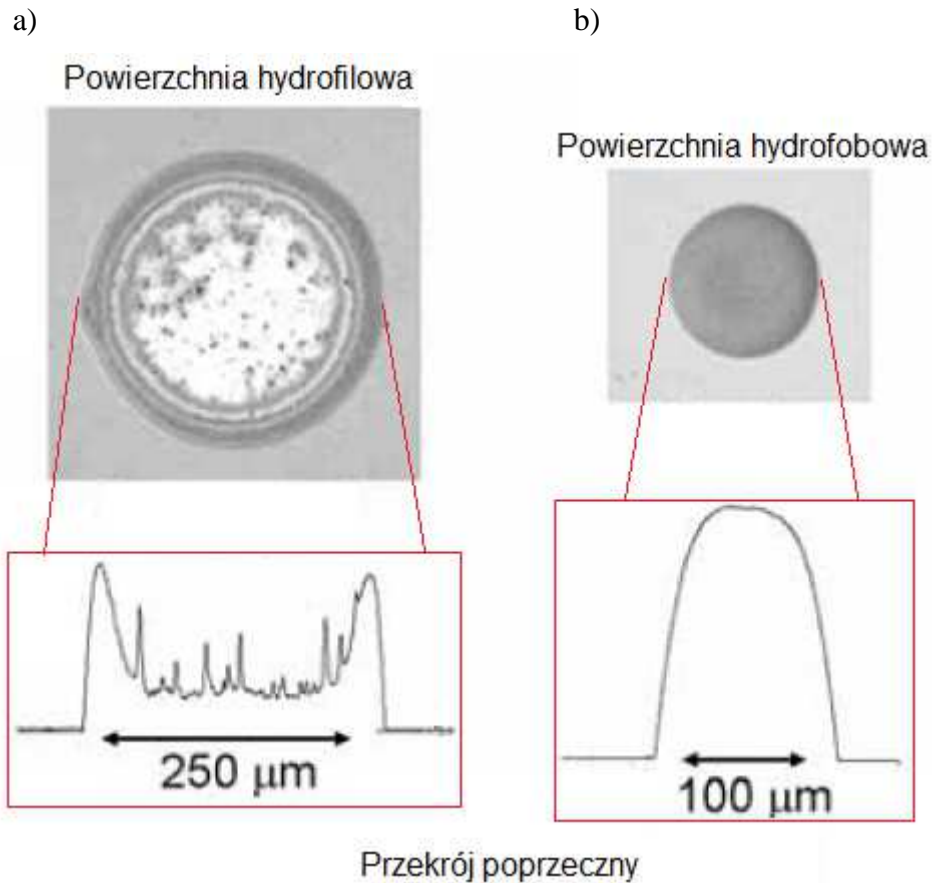


Rys. 3.13. Wpływ procentowego stężenia roztworu zmniejszającego zwilżalność na średnice nadrukowanych kropek o różnej objętości generowanej kropli: 1 pl i 10 pl [101]

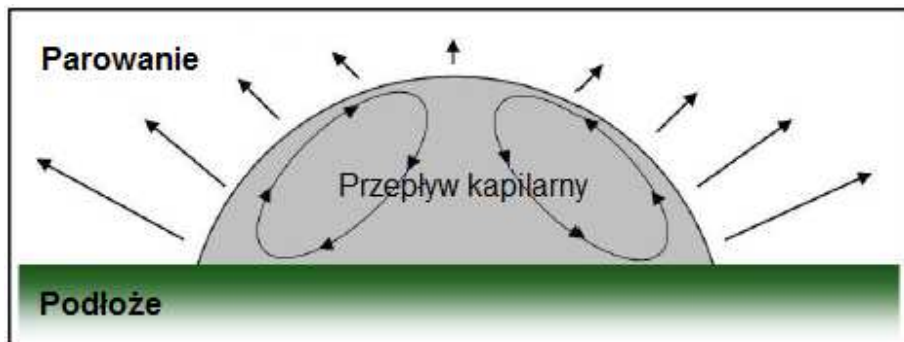
Widać, że ze wzrostem stężenia roztworu zastosowanego do modyfikacji podłoża zmniejsza się średnica kropek, szczególnie w początkowym zakresie stężeń.

Zauważono również, że zbyt duża energia powierzchniowa na granicy faz skutkuje uzyskaniem równomiernych okrągłych kropek, które mają mniejszą grubość w środku, natomiast większą na obrzeżach. Jest to tak zwany efekt pierścienia (rys. 3.14a).

W języku angielskim określa się to jako *coffee ring effect*, co wynika z faktu, że taki efekt obserwuje się podczas suszenia kropli kawy wylanej na powierzchnię ciała stałego. Powstaje wówczas plama, a wzdłuż jej obwodu tworzy się pierścień. Jest on wynikiem różnych szybkości parowania cieczy z objętości powstałej kropki. Jak wiadomo materiały przeznaczone do techniki druku strumieniowego zawierają materiały funkcjonalne (nanocząstki srebra) w różnych rozpuszczalnikach, a ich właściwości reologiczne zbliżone są do wody. Rozpuszczalnik, który odparowuje już w 25 °C, również powoduje powstanie efektu pierścienia [102]. Gdy kropla zostaje osadzona na podłożu o bardzo dobrej zwilżalności ma kształt rozplaszczony co powoduje że na jej obwodzie następuje szybsze parowanie niż w jej środku. Magdassi i in. [103] opisany efekt tłumaczą tym, że nanocząstki srebra przemieszczane są do krawędzi kropli płynu z powodu utraconych podczas parowania cząstek rozpuszczalnika (rys. 3.15).



Rys. 3.14. Zdjęcia i przekrój poprzeczny nadrukowanych kropek na powierzchni hydrofilowej (a), oraz na powierzchni o dużej hydrofilowości (b) po odparowaniu fazy ciekłej [40]



Rys. 3.15. Mechanizm przepływu kapilarnego podczas parowania [103]

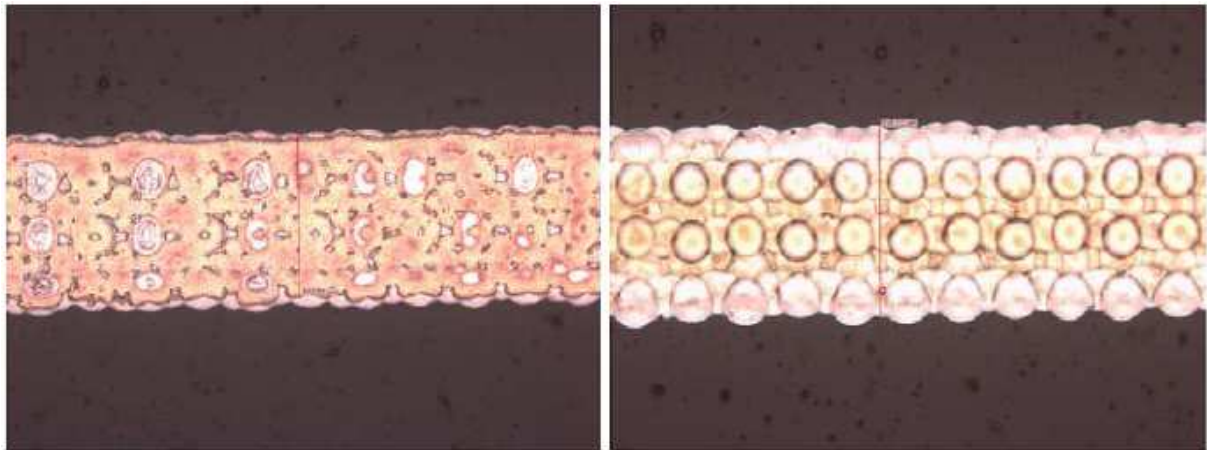
Główną przyczyną zjawiska jest przepływ kapilarny cząstek ze środka, który powoduje ich gromadzenie i osadzenie na krawędzi pierścienia [104]. Hu i Larson [105, 106] stwierdzili, że przepływ kapilarny, znany również jako przepływ Marangoni napędzany jest głównie przez napięcie powierzchniowe cieczy i prowadzi do powstania srebrnych pierścieni na obwodzie nadrukowanej kropki, a w jej centrum pozostaje zubożona warstwa srebra która nie zapewnia dobrego przewodnictwa elektrycznego. Wykazano, że opisywany efekt pierścienia nie pozwalał na wytworzenie ścieżek o szerokości poniżej 180 μm z kropek stykających się

krawędziami również w wypadku użycia atramentu o małej lepkości [107]. Wadę tę można wyeliminować przez drukowanie kropel w odstępach stanowiących ułamek ich średnicy. W ten sposób krawędzie nakładanych kropek stykają się, tworząc jednolitą linię. Przykładowo, przez nałożenie na siebie kropel w odstępach 50 μm , przy średnicy punktu około 350 μm , można otrzymać ścieżki o stabilnych parametrach elektrycznych [41]. Jednak najlepsze wyniki można uzyskać podczas drukowania na powierzchni hydrofobowej, na której efekt pierścienia nie występuje, a dodatkowo powstają ścieżki o wysokiej jakości (rys. 3.14b) [40].

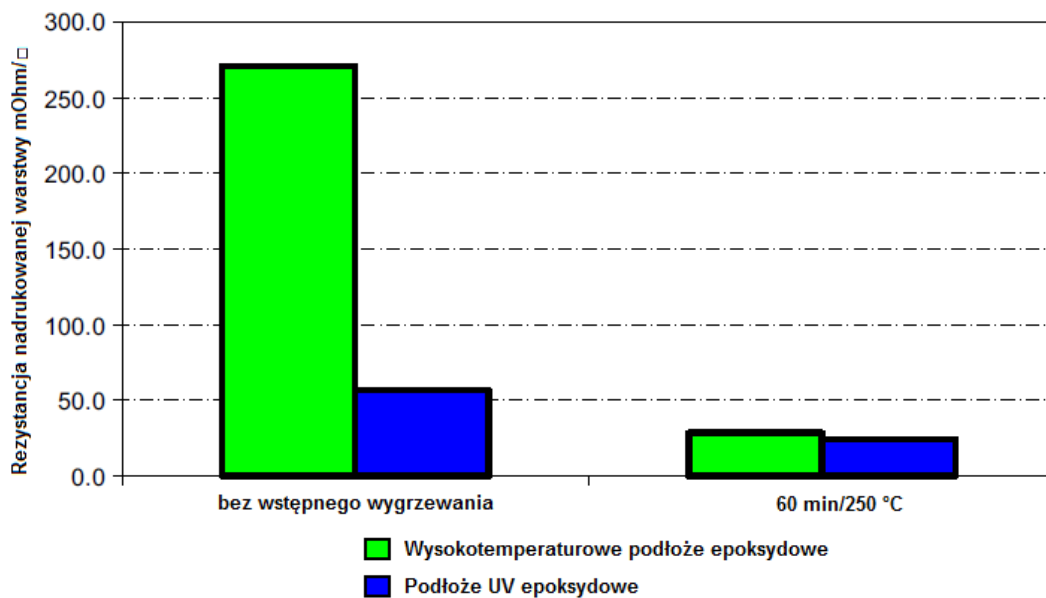
Dużym problemem przy drukowaniu strumieniowym może być niedostateczna czystość podłoża. Standardowo przed procesem drukowania należy podłoże dokładnie oczyścić poprzez mycie odpowiednim rozpuszczalnikiem w celu odtłuszczenia i pozbycia się wszystkich zanieczyszczeń mechanicznych. Dużym problemem jest również pozbycie się ładunku elektrostatycznego, jaki gromadzą polimerowe podłoża. Obecność zanieczyszczeń w formie włókien lub kurzu może dodatkowo gromadzić, czy wytwarzać ładunek. Gdy włókno zostanie oderwane od podłoża siłą elektrostatyczną, może przykleić się do głowicy drukującej, powodując jej zatkanie lub zmianę toru lotu generowanej kropli atramentu i w konsekwencji nieprecyzyjne wykonanie wzoru [41]. Tylko na jednorodnym, gładkim i pozbawionym ładunku elektrostatycznego podłożu jest możliwość otrzymania ścieżek o regularnym kształcie i ostrych krawędziach.

Jedną ze skutecznych metod oczyszczenia powierzchni podłoża przed procesem drukowania, jest jego wstępne wygrzewanie w temperaturze wyższej niż temperatura procesu termicznego. Drukowanie na gorącym substracie pozwala uzyskać linie o dobrym przewodnictwie elektrycznym, dzięki szybko zachodzącym procesom opisanym w rozdziale 4.1. Na rysunku 3.16 przedstawiono wpływ wstępnej obróbki termicznej podłoża na jakość drukowanego wzoru.

Wzory nadrukowano na podłoże wygrzewane w temperaturze 250 $^{\circ}\text{C}$ i podłoże nie poddane procesowi wygrzewania. Ścieżka wykonana na gorącym substracie jest jednorodna i nie zawiera porów. W drugim wypadku powstały pory, które były wynikiem odgazowania zanieczyszczeń podczas procesu właściwego spiekania nanocząstek. Warstwa metaliczna nadrukowana na niewygrzewanym podłożu jest gorszej jakości i wykazuje gorsze przewodnictwo elektryczne (rys. 3.17).



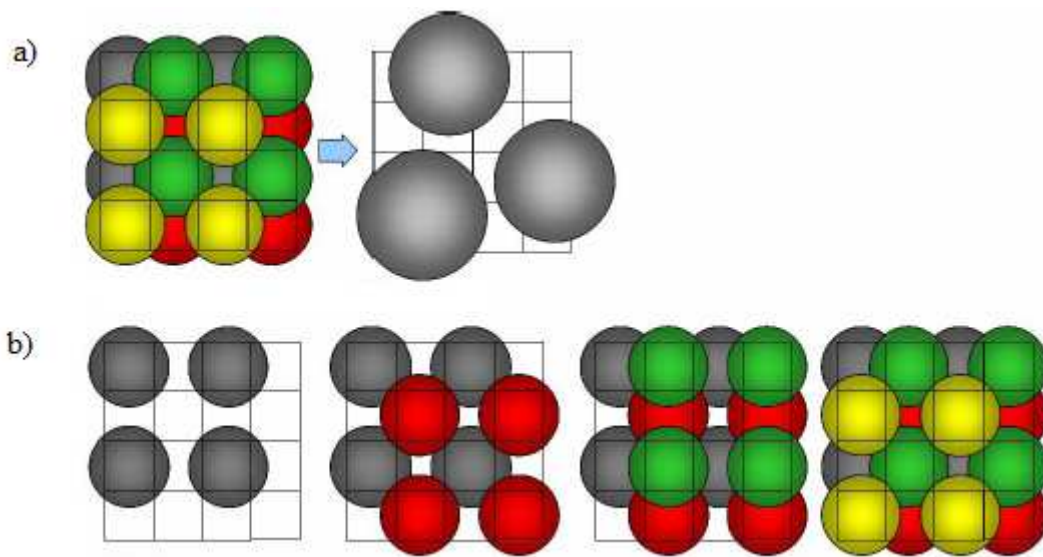
Rys. 3.16. Wpływ wstępnej obróbki termicznej podłoża na jakość i rozdzielczość nadrukowanej linii; ścieżka na podłożu wygrzany w 250 °C (a) i ścieżka na podłożu nie poddanym wygrzewaniu (b) [40]



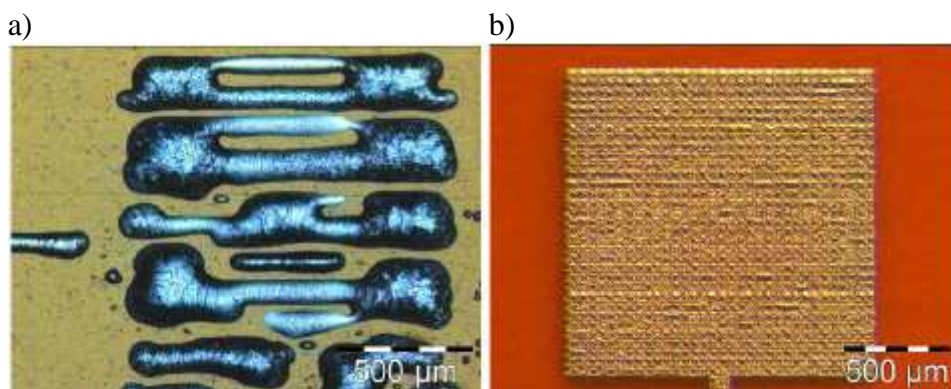
Rys. 3.17. Wpływ wstępnego wygrzewania podłoża na rezystancję nadrukowanych warstw [40]

Istotnym czynnikiem decydującym o jakości wydruku jest sekwencja drukowania. Ilustruje to schemat osadzania kropli pokazany na rysunku 3.18. Jeśli kolejne krople są drukowane „jedna za drugą” napięcie powierzchniowe cieczy może powodować łączenie kropli w większe formy (rys. 3.18a), co spowoduje brak pokrycia całej powierzchni, ale także znaczne zwiększenie rozmiarów drukowanych form, prowadzące np. do niekontrolowanych zwarców pomiędzy sąsiednimi strukturami (rys. 3.19a). Drukowanie sekwencyjne, według odpowiedniego algorytmu może znacznie poprawić jakość wydruku. Na rysunku 3.18 kolorami zaznaczono poszczególne etapy drukowania. Po wydrukowaniu punktów zaznaczonych kolorem szarym następuje ich wysuszenie, następnie drukowanie w miejscach

oznaczonych kolorami kolejno czerwonym, zielonym i żółtym, aż do wydrukowania kompletnego wzoru. W efekcie uzyskuje się wydruk dobrej jakości (rys. 19b) [3, 101].



Rys. 3.18. Drukowanie jednoczesne bez (a) oraz drukowanie sekwencyjne z (b) algorytmem drukującym [101]



Rys. 3.19. Struktura wydrukowana bez (a) oraz z zastosowaniem odpowiedniego algorytmu drukującego (b) [3]

3.4. Struktury przewodzące elektrycznie

Mikrostruktury przewodzące składają się z mozaiki nadrukowanych linii i pól i mogą stanowić system połączeń elektrycznych fragmentów elementów elektronicznych lub umożliwiać tworzenie systemu z poszczególnych elementów. Efektywne i powtarzalne wykonywanie takich struktur metodą drukowania ink-jet musi prowadzić do otrzymania mozaiki o wymaganej geometrii oraz akceptowalnie małej rezystancji elektrycznej. Niestety struktury wykonane przy użyciu atramentu AX JP-6n bezpośrednio po drukowaniu nie są przewodzące elektrycznie i wymagają dodatkowego termicznego procesu, który prowadzi do

usunięcia otoczki ochronnej z powierzchni srebra i tworzeniu większych struktur przewodzących. Wykonane próby tworzenia mikrostruktur atramentem AX JP-6n na podłożu szklanym potwierdziły, że proces termiczny, a dokładniej jego temperatura i czas ma kluczowy wpływ na wartość rezystancji nadrukowanych warstw.

3.4.1. Efekty procesu termicznego

Dla oceny efektu procesu termicznego, analizie poddano struktury testowe (rys. 3.20), wydrukowane na podłożu szklanym atramentem AX JP-6n (rozdz. 3.2.3) przy użyciu drukarki Dimatix DMP 2831, wyposażonej w 12 głowic drukujących z dyszami o średnicy 22,5 μm .

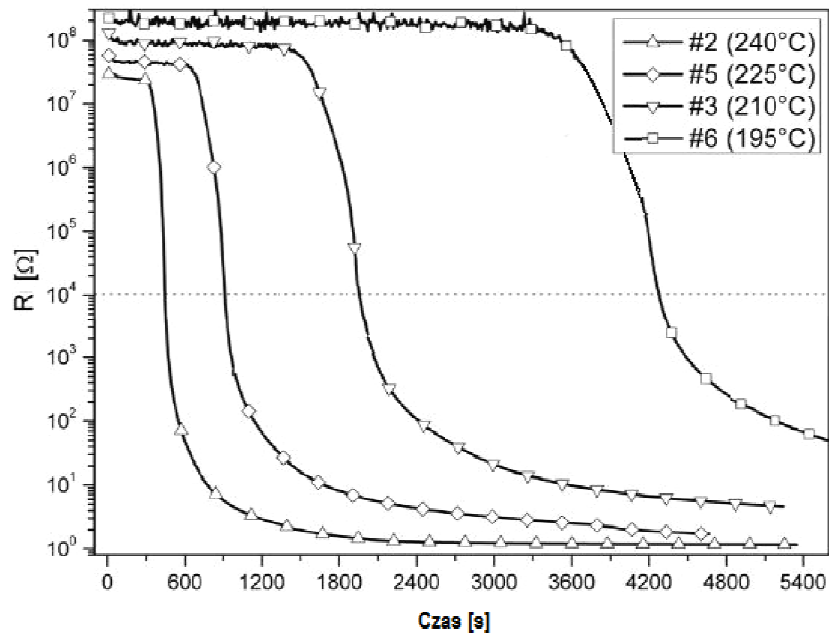


Rys. 3.20. Struktury testowe [62]

Wykonanie struktur testowych przebiegało następująco:

- nadrukowano pola kontaktowe o wymiarach 3 x 3 mm i wygrzano przez 1 godzinę w temperaturze 240 °C,
- nadrukowano linie o szerokości 1 mm i długości 3,4 mm, łączące wcześniej przygotowane kontakty i wysuszono przez kilka sekund w temperaturze 110 °C.

Po nadrukowaniu i wstępnym wysuszeniu mikrostruktury charakteryzowały się małą przewodnością. Dopiero po wygrzaniu ich w stosunkowo wysokiej temperaturze (do 240 °C) przewodność elektryczna zmalała o kilka rzędów. Dokładny przebieg procesu termicznego nadrukowanych struktur przedstawiono na rysunku 3.21.



Rys. 3.21. Wyniki pomiarów rezystancji nadrukowanych pasków w czasie wygrzewania w różnych temperaturach [62]

Przebieg krzywych na rysunku charakteryzuje zmiany rezystancji R struktur testowych w czasie ich wygrzewania w temperaturach: 240, 225, 210 i 195 °C [33, 108 - 109]. W procesie termicznym z łatwością można wyróżnić trzy zakresy:

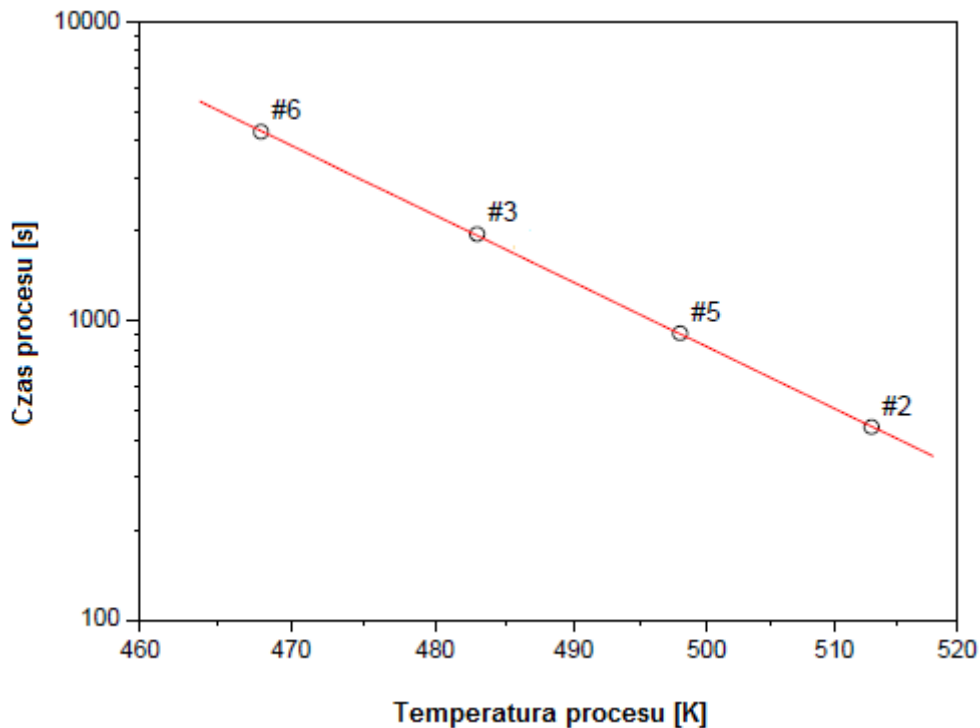
- pierwszy, w którym wartość rezystancji jest stała,
- drugi, w którym wartość rezystancji szybko maleje – związane jest to z usunięciem otoczki ochronnej z powierzchni srebra oraz
- trzeci z małymi zmianami rezystancji.

Warto zauważyć, że wartość rezystancji jest ściśle skorelowana z temperaturą i czasem wygrzewania. Im dłuższy czas wygrzewania i wyższa temperatura procesu, tym mniejsza wartość końcowej rezystancji.

Analiza zależności przedstawionych na rysunku 3.21 uniemożliwia jednoznaczne wyznaczenie wartości rezystancji dla poszczególnych etapów procesu termicznego. Z tego powodu arbitralnie przyjęto, że efektywny czas procesu termicznego zdefiniowano przez poziom rezystancji równej 10 kΩ, którą przyjęto jako wartość końcową. Pozwoliło to na wykreślenie zależności czasu t procesu od temperatury T (rys. 3.22). Zależność ta jest zgodna z prawem Arrheniusa przy wartości energii aktywacji E_a równej 1,05 eV:

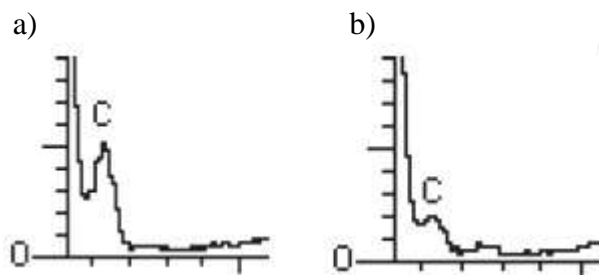
$$t = 2,32 \cdot 10^{-8} \exp\left(\frac{-1,05 \text{ eV}}{kT}\right) \quad (3.6)$$

gdzie: k – stała gazowa.



Rys. 3.22. Zależność czasu drugiego etapu procesu wygrzewania od temperatury [62]

Z badań przeprowadzonych przez firmę Amepox wynika, że wzrost przewodności elektrycznej warstwy nadrukowanej atramentem AX JP-6n jest niewątpliwie związane z usunięciem otoczki ochronnej z powierzchni srebra. Potwierdza to analiza spektralna EDX (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) (rys. 3.23) oraz analiza termograwimetryczna TGA (ang. *Thermogravimetric Analysis*) (rys. 3.24).



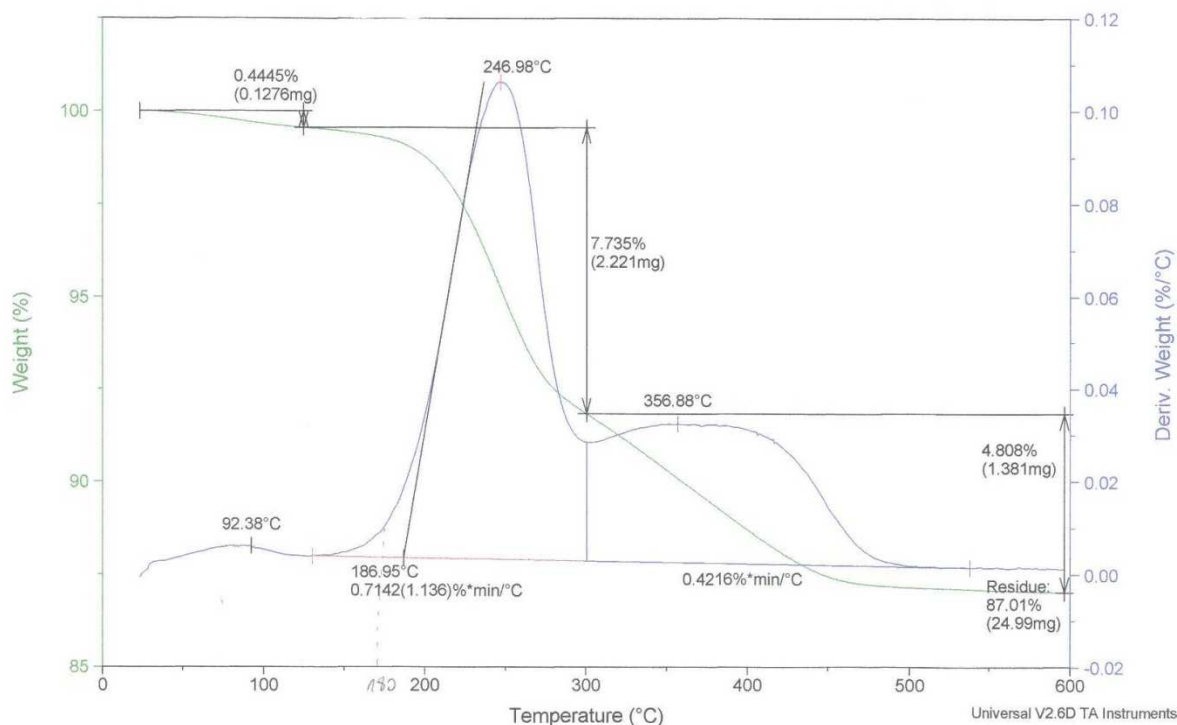
Rys. 3.23. Fragment widm EDX ukazujący ubytek zawartości węgla w drukowanej strukturze przed (a) i po (b) drugim etapie procesu termicznego [37, 91]

W spektralnej analizie otoczka ochronna ujawnia się jako węgiel i stanowi 10 % masy całego produktu. Widma EDX ukazują zmianę zawartości węgla w nadrukowanej strukturze, przed i po wygrzaniu odpowiednio z 10 % do 3 % całkowitej masy srebra.

Sample: NCzAg1
Size: 28.7150 mg
Method: Polymer Decomposition
Comment: grzanie 10K/min

TGA

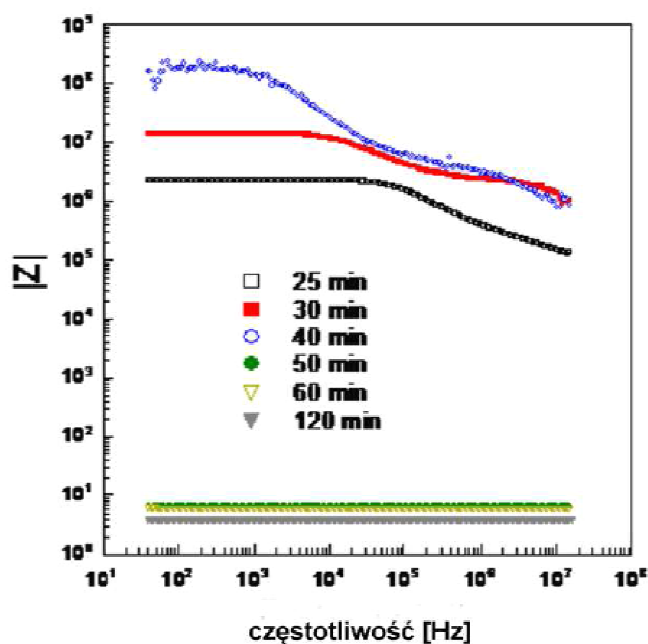
File: C:\... \Zfp\Uzna29112007.001
Operator: S.G. CBMM PAN
Run Date: 29-Nov-07 10:23



Rys. 3.24. Wykres TGA przedstawiający ubytek masy z nanocząstek srebra podczas wygrzewania

Analiza termogravimetryczna TGA dla badanych struktur potwierdziła, że wraz ze wzrostem temperatury procesu następuje gwałtowna utrata masy, co spowodowane jest usunięciem otoczki ochronnej. Można zauważyć, że proces usuwania warstwy organicznej następuje w przedziale temperatur 186 - 250 °C. Zgodnie z wyznaczoną zależnością wartości rezystancji od temperatury (rys. 3.21). Wykazano zatem, że usunięcie warstwy izolującej poszczególne cząstki jest kluczowe do otrzymania struktur o dobrych i stabilnych właściwościach elektrycznych.

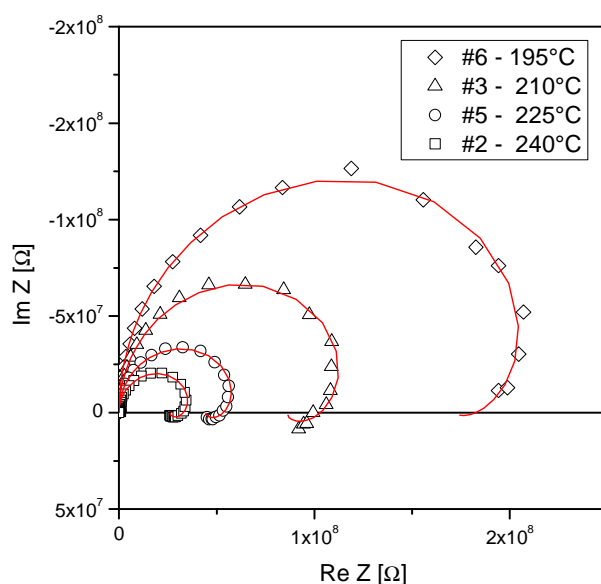
Bardzo ważne informacje o przebiegu procesu termicznego mogą również dostarczyć pomiary impedancji dla różnej częstotliwości sygnałów pobudzających. Rysunek 3.25 przedstawia część rzeczywistą impedancji nadrukowanych struktur wygrzewanych w temperaturze 250 °C w różnym czasie.



Rys. 3.25. Impedancja nadrukowanych warstw w funkcji częstotliwości wygrzewanych w temperaturze 250 °C w różnym czasie [62]

Linie proste dla czasów wygrzewania powyżej 50 min dla całej charakterystyki impedancyjnej wskazują na brak otoczki ochronnej na powierzchni nanocząstek srebra.

Z kolei następny rysunek 3.26 pokazuje wykresy Nyquista badanych próbek, prezentujące rzeczywiste $Re Z$ i urojone $Im Z$ części impedancyjnej [108].

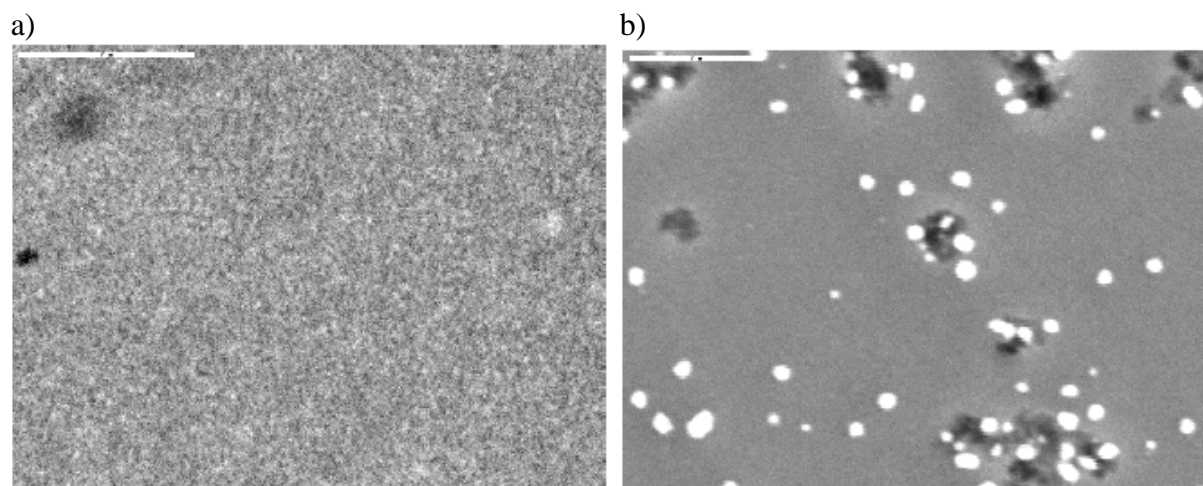


Rys. 3.26. Wykresy Nyquista nadrukowanych struktur [108]

Mierzone widma impedancyjne nie wykazują polaryzacji makroskopowych, co może potwierdzić powstanie jednorodnej struktury po procesie termicznym. W widmach

zmierzonych dla krótkich czasów wygrzewania zaobserwowano przechodzenie widma w stronę dodatnich wartości Im , co może być wynikiem zachodzących reakcji utlenienia.

W trzecim etapie procesu termicznego następuje właściwe spiekanie nanocząstek prowadzące do tworzenia większych form. Na rysunku 3.27 przedstawiono zdjęcia SEM przy powiększeniu powyżej 20000 razy, obrazujące zmianę struktury warstwy nanocząstek srebra po wygrzewaniu w temperaturze 175 °C (rys. 3.27a) i 200 °C (rys. 3.27b) [37, 62].



Rys. 3.27. Struktura warstwy nanocząstek srebra po wygrzewaniu w temperaturze 175 °C (a) i 200 °C (b) przez 9h [37, 62]

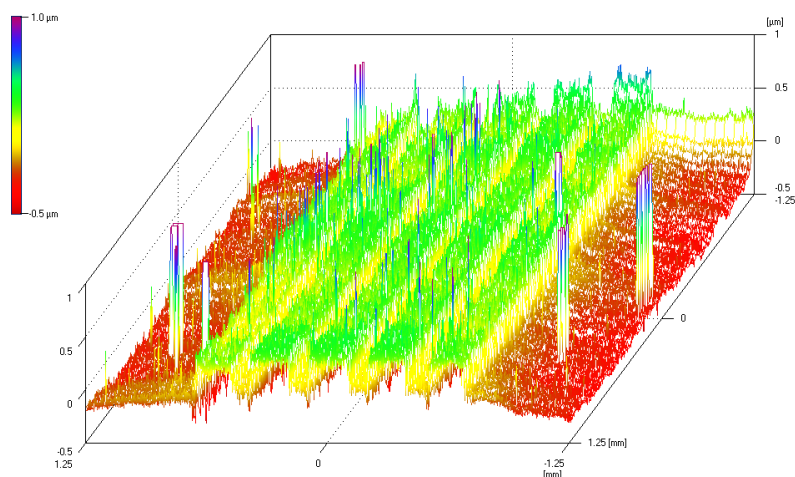
O ile w strukturze wygrzewanej w niższej temperaturze pojedyncze ziarna mają średnice mniejsze niż 10 nm i nie są rozróżnialne w obrazie mikroskopowym, o tyle po wygrzaniu w 200 °C pojawiają się sferoidalne większe formy o wymiarach około 100 nm będące wynikiem zmiany formy cząstek srebra. Podobny efekt zaobserwowano po wygrzewaniu struktur w temperaturze 230 °C w ciągu 1 godziny [62].

3.4.2. Właściwości elektryczne struktur

Głównym parametrem określającym właściwości elektryczne nadrukowanych struktur jest rezystywność ρ . Dąży się do tego, aby ścieżki po obróbce termicznej wykazywały wartość na poziomie mniejszym od $10^{-4} \Omega\text{cm}$. Rezystywność oblicza się z zależności:

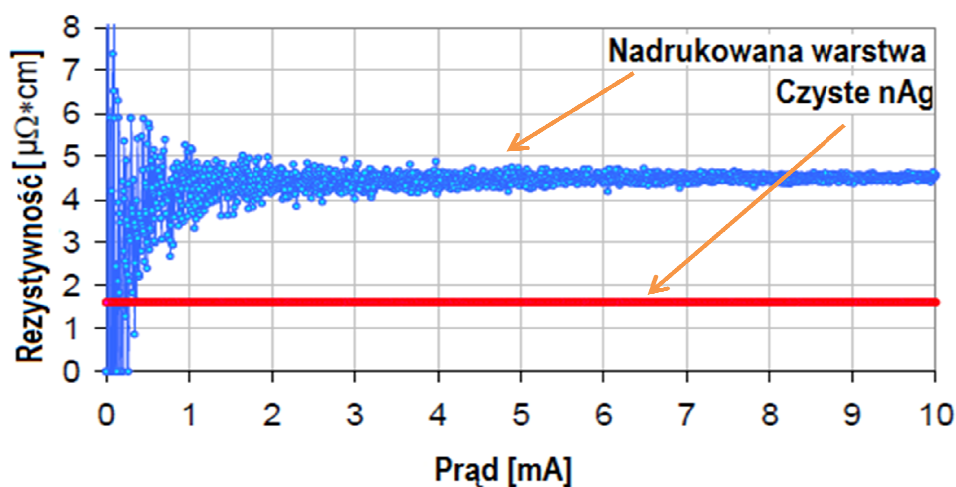
$$\rho = \frac{R \cdot d \cdot h}{l} \quad (3.7)$$

gdzie: R – oznacza rezystancję nadrukowanych struktur, d , h , l – odpowiednio szerokość, grubość i długość struktury.



Rys. 3.28. Geometria struktury testowej [109]

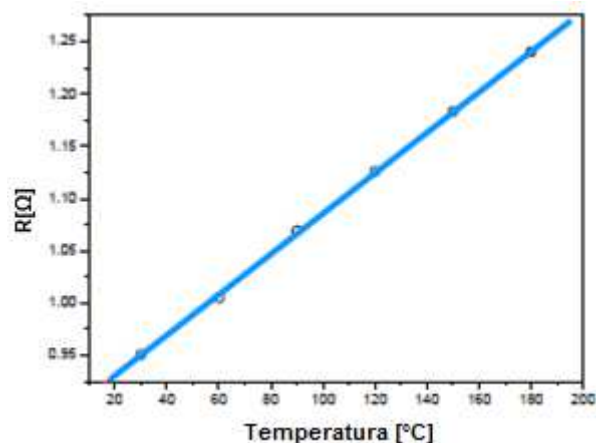
Wykonane struktury testowe (rys. 3.20) wygrzewano w piecu przez 1 godzinę w 240 °C. Jak widać na rysunku 3.28, struktura ma stabilne wymiary, a jej średnia grubość wynosi około 400 nm. Również wartość rezystancji zmierzona przy natężeniu prądu do 10 mA była stała, natomiast rezystywność równa około $4,5 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$ (rys. 3.29) i zaledwie trzykrotnie większa od rezystywności czystego srebra.



Rys. 3.29. Rezystywność drukowanej warstwy atramentem AX JP-6n na podłożu szklanym [109]

Wykonane niezależnie, inne badania właściwości elektrycznych struktur drukowanych atramentem AX JP-6n również potwierdziły uzyskane wyniki [111]. Wykazano, że rezystancja „na kwadrat” R/\square nadrukowanej warstwy wynosi $90 \text{ m}\Omega/\square$ [62, 109].

Na rysunku 3.30 przedstawiono zależność rezystancji struktur od temperatury pracy.

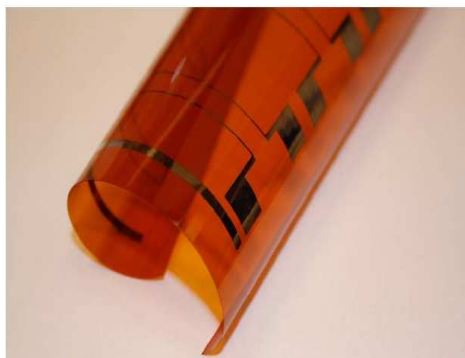


Rys. 3.30. Charakterystyka rezystancji nadrukowanych struktur w funkcji temperatury pracy [62]

Jak widać współczynnik temperaturowy rezystancji wynosi 2080 ppm/K, czyli jest mniejszy od współczynnika czystego srebra (3800 ppm/K), natomiast zależność jest typowa dla przewodzenia prądu w przewodnikach metalowych [108].

3.5. Wykorzystanie atramentu AX JP-6n w elektronice elastycznej

Stosunkowo wysoka temperatura i czas procesu termicznego limituje możliwość użycia atramentu AX JP-6n w elektronice elastycznej. Temperatura procesu powyżej 200 °C jest znacznie wyższa od temperatury zeszklenia T_g tanich podłoży polimerowych takich jak politeraftalan etylenu PET, czy poliwęglan PC, których T_g ma wartość mniejszą niż 150 °C. Jednym z nielicznych materiałów podłożowych odpornych na wysoką temperaturę jest poliimid PI. Przykład struktury wydrukowanej na tym podłożu pokazano na rysunku 3.31. Niestety jest to materiał stosunkowo drogi i nie gwarantuje szerokiego wprowadzenia techniki drukowania strumieniowego do produkcji komercyjnych urządzeń elektronicznych.



Rys. 3.31. Przykład struktury drukowanej atramentem AX JP-6n na podłożu poliimidowym [62]

4. Możliwość przemysłowego wytwarzania struktur elektrycznie przewodzących na podłożach elastycznych

Przydatność techniki druku strumieniowego do wytwarzania struktur elektrycznie przewodzących na podłożach elastycznych jest zależna od wielu czynników, takich jak:

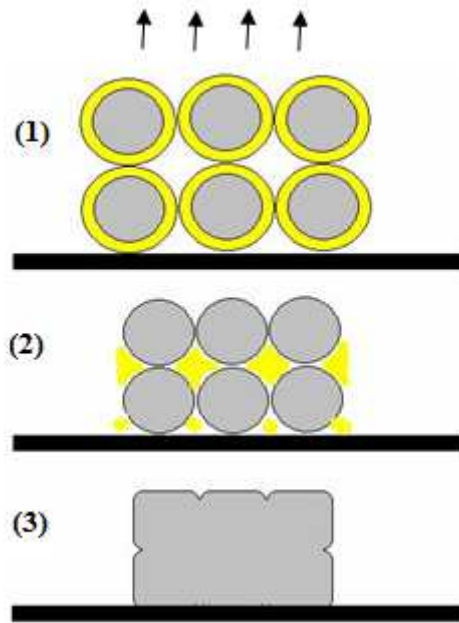
- sposób wytwarzania nanocząstek przewodzących prąd,
- sposób ich stabilizacji w roztworach do drukowania oraz
- proces technologiczny, prowadzący do uzyskania małych wartości rezystywności nadrukowanych struktur.

Wszystkie te czynniki są ze sobą ściśle powiązane, a ich głównym celem jest możliwość usunięcia barier ograniczających przewodność elektryczną drukowanych warstw w temperaturach akceptowalnych dla elektroniki elastycznej – docelowo do zastosowań przemysłowych. Znane i szeroko opisywane w literaturze procesy technologiczne po drukowaniu, często wymagają zbyt wysokich temperatur lub są kosztowne i komplikują cały proces technologiczny, a zatem nie są technologiami przemysłowymi. Dlatego prowadzone są zintensyfikowane badania w kierunku obniżenia temperatury procesu spiekania nadrukowanych struktur [114 - 117]. Wymaga to jednak dogłębnego poznania zjawisk zachodzących podczas procesów prowadzących do uzyskiwania małych rezystywności drukowanych struktur oraz procesów technologicznych po drukowaniu. W tym celu konieczne jest usystematyzowanie własnych doświadczeń dotyczących badań struktur drukowanych atramentem AX JP-6n, oraz wiedzy dostępnej w literaturze.

4.1. Warunki uzyskiwania małych rezystywności drukowanych struktur

Po nadrukowaniu warstw atramentu na podłoże i ich wysuszeniu (odparowaniu cieczy nośnej/rozpuszczalnika) otrzymuje się struktury, które cechują się właściwościami dielektrycznymi (etap 1). Dla uzyskania małych rezystywności struktury poddawane są

procesom fizycznym lub chemicznym prowadzącym do usunięcia otoczki i możliwości styku cząstek (etap 2) oraz procesom konsolidacji prowadzącym do otrzymania struktury zbliżonej do jednorodnej (etap 3). Etapy prowadzące do powstania warstwy metalicznej o bardzo dobrych i stabilnych właściwościach elektrycznych przedstawiono schematycznie na rysunku 4.1.



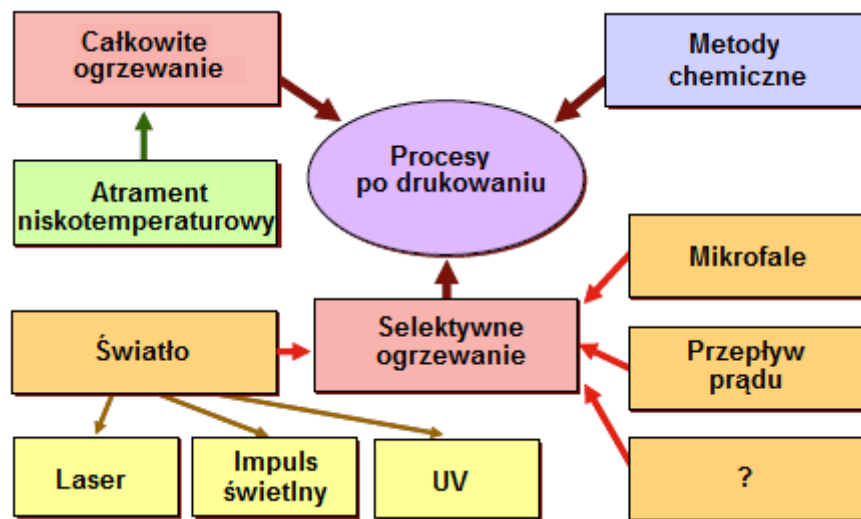
Rys. 4.1. Procesy prowadzące do uzyskania małej rezystywności nadrukowanych struktur

W procesach prowadzących do uzyskania małej rezystywności nadrukowanych struktur decydujące znaczenie ma usunięcie warstwy ochronnej, która izoluje elektrycznie cząstki srebra. Jak wcześniej wspomniano, warstwa ta wytwarzana w procesie formowania nanocząstek srebra jest niezbędna dla uzyskania odpowiednich właściwości materiału do drukowania. Usunięcie warstwy ochronnej może być realizowane w procesach termicznych jakim poddawane są kompletne zespoły lub wyłącznie drukowane struktury, a także w sposób chemiczny. Brak izolacji pomiędzy cząsteczkami metalu umożliwia tworzenie nowych struktur i w konsekwencji osiągnięcie wartości przewodności elektrycznej na odpowiednio wysokim poziomie.

4.2. Procesy technologiczne po drukowaniu

Istnieje wiele możliwych procesów technologicznych (głównie termicznych) prowadzących do uzyskania akceptowalnej przewodności elektrycznej drukowanych struktur. Niektóre z nich, szeroko stosowane przez autorkę, a także opisane w literaturze zostały

przedstawione na rysunku 4.2. Jak można zauważyć, warstwa ochronna może być usunięta w procesach wygrzewania całych zespołów z nadrukowanymi strukturami [38, 119], miejscowe ogrzewanie, czyli stworzenie warunków, gdy energia jest absorbowana tylko przez nadrukowane struktury np. przy stosowaniu wiązki laserowej [12, 120], impulsów światła widzialnego [121], promieniowania ultrafioletowego [122] lub przepływu prądu elektrycznego [123]. Ponadto warstwa ochronna może zostać usunięta również poprzez dostarczenie do drukowanych struktur energii mikrofalowej [124], a także w procesach chemicznych w niskiej temperaturze [125, 126].

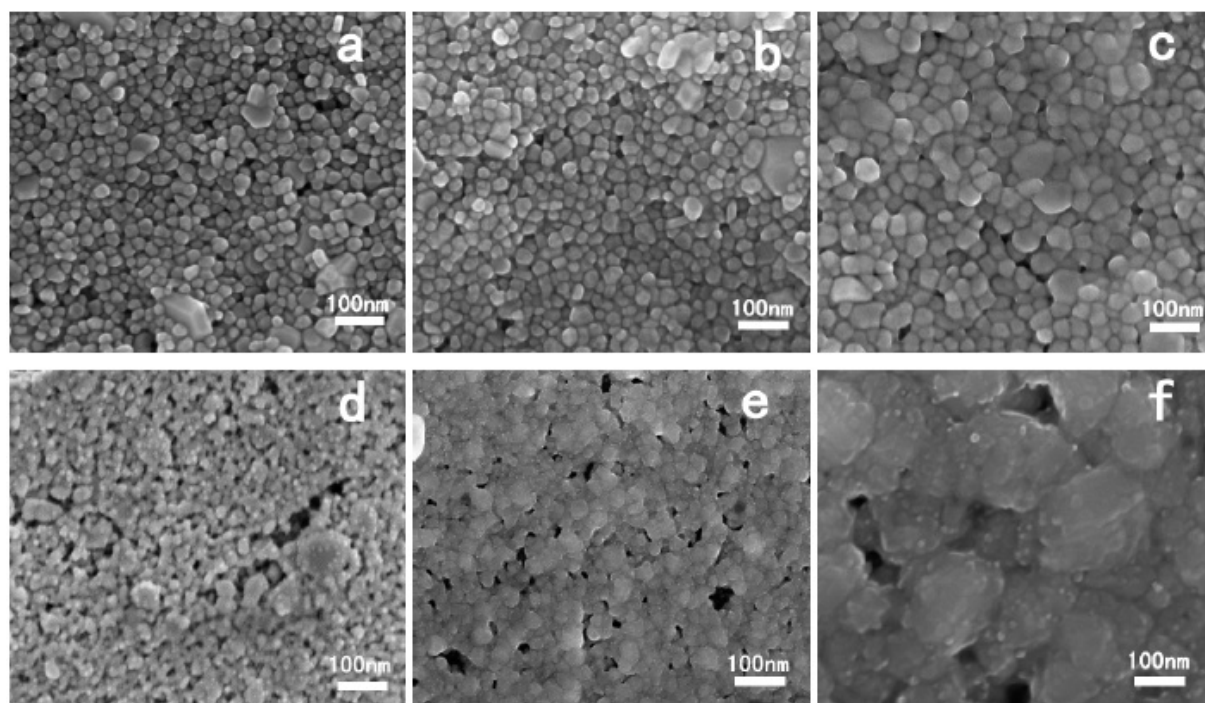


Rys. 4.2. Możliwe procesy technologiczne po drukowaniu [117]

Całkowite wygrzewanie cieplne kompletnych zespołów jest najbardziej popularnym sposobem w technologii drukowania struktur przewodzących metodą ink-jet. Zachodzą wówczas sekwencyjnie etapy 1, 2 i 3 (rys. 4.1) prowadzące do wytworzenia struktur przewodzących elektrycznie. Niestety, dla osiągnięcia efektu końcowego wiele formuł atramentów wymaga wysokiej temperatury procesu – zwykle powyżej 200 °C [108]. Takie warunki nie pozwalają na korzystanie z techniki druku atramentowego szczególnie przy zastosowaniu tanich i wysokiej wydajności podłoży stosowanych w elektronice elastycznej. Najlepszym rozwiązaniem sygnalizowanego problemu byłoby więc obniżenie temperatury procesu termicznego. Wydaje się to możliwe poprzez opracowanie nowych formuł atramentów, w których procesy prowadzące do dobrej przewodności elektrycznej wymagają znacznie niższych temperatur – do 150 °C.

4.2.1. Procesy termiczne kompletnych zespołów

Jak już wspomniano, procesy termiczne kompletnych zespołów prowadzone są zwykle w stosunkowo wysokiej temperaturze i wymagają długiego czasu wygrzewania. Dla prześledzenia etapów takiego procesu, analizie poddano struktury nadrukowane atramentem AX JP-6n na podłożu szklanym, przy użyciu drukarki Dimatix [62]. Zmiany rezystancji struktur w funkcji czasu (do 2 godzin), przy różnych temperaturach procesu 195 - 240 °C, przedstawiono na rysunku 3.27 (rozd. 3.4). Wyniki wykazały jednoznacznie, że przy krótkich czasach procesu wymagana jest wysoka temperatura wygrzewania. Do podobnych wniosków doszli Lixin Mo i in. [127] wygrzewając nadrukowane struktury w temperaturach 70 - 300 °C przez 30 min.



Rys. 4.3. Zdjęcia SEM nanostruktur srebra w po wygrzewaniu przez 30 min w temperaturze: 70 (a), 100 (b), 150 (c), 200 (d), 250 (e) i 300 °C (f) [127]

Na zdjęciach wykonanych elektronowym mikroskopem skaningowym (rys. 4.3) widać, że w wyższych temperaturach wygrzewania, struktura zmieniła się w bardziej jednolitą. Przy czym rezystywność na odpowiednio wysokim poziomie – 0,96 Ω/\square , została osiągnięta dopiero dla procesu prowadzonego w piecu w temperaturze 200 °C.

Z praktycznego punktu widzenia elektroniki elastycznej dąży się jednak zarówno do obniżenia temperatury jak i skrócenia czasu wygrzewania struktur. Aby zatem pozbyć się otoczki ochronnej z powierzchni srebra, a tym samym uzyskać wzrost przewodności elektrycznej struktur wygrzewanych w niższej temperaturze, proponowane są również metody

wieloetapowe. Przykładem może być wygrzewanie struktur w obniżonej temperaturze a następnie wykorzystanie wysoko wydajnego źródła laserowego oraz mycie wodą nadrukowanych struktur. Według badań Fang Yi i in. [128] nagrzewanie wiązką laserową powierzchni struktury wstępnie wygrzanej przez 10 min w temperaturze 175 °C, powoduje spadek rezystancji z 270 Ω/\square do 4 Ω/\square . Natomiast mycie wodą struktur, wstępnie wygrzewanych w tych samych warunkach, z początkową wartością rezystancji równą 14 k Ω/\square , powoduje zmianę przewodności do 266 Ω/\square .

W każdym z omawianych wypadków otrzymanie lepszej wartości przewodności ścieżki związany jest z usunięciem otoczki ochronnej z powierzchni srebra.

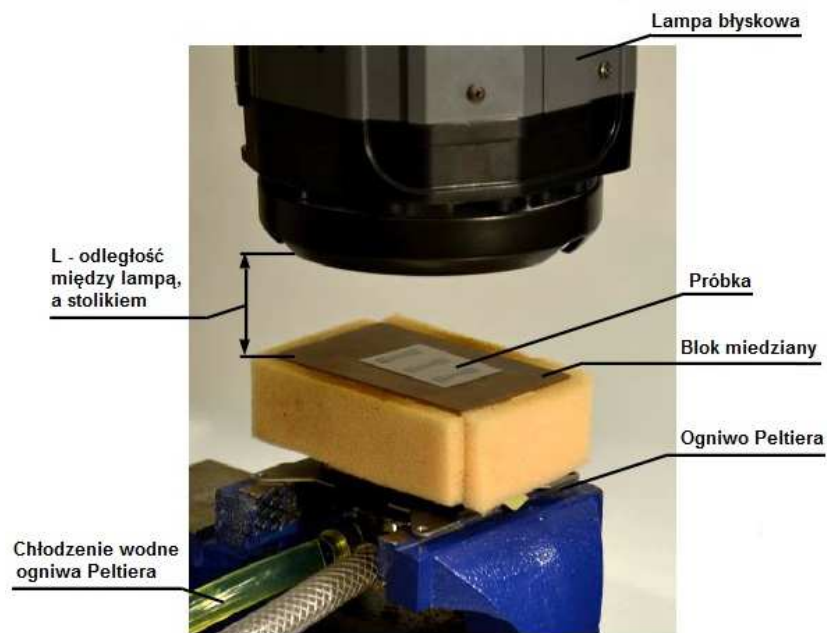
4.2.2. Selektywne procesy termiczne drukowanych struktur

Alternatywą do wygrzewania kompletnych podzespołów są selektywne procesy termiczne drukowanych struktur. Nagrzewanie lokalne, ograniczone wyłącznie do obszaru nadruku może być stosowane na elastycznych podłożach montażowych bez ryzyka ich uszkodzenia. Do tego celu może być użyta energia światła, której nośnikiem jest wiązka laserowa, światło widzialne lub UV. Źródłem ciepła może być także intensywne promieniowanie mikrofalowe lub przepływ prądu elektrycznego.

Użycie wiązki promieniowania elektromagnetycznego do procesów prowadzonych na podłożach polimerowych, szczególnie przezroczystych, wydaje się atrakcyjne. Wynika to z faktu, że energia może być absorbowana i zamieniana na ciepło w drukowanych strukturach, podczas gdy nie następuje grzanie przezroczystego podłoża. W istocie, stosując wiązkę laserową o długości fali 830 nm, do nagrzewania struktur wykonanych atramentem z nanocząstkami srebra na podłożu PET uzyskano rezystancję struktur równą $3,5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ [12]. W testach przeprowadzonych przez Myong-Ki i in. [120] stwierdzono, że rezystywność nadrukowanych i naświetlanych przez 10 s „zielonym” laserem struktur niewiele różni się od tych wygrzewanych w temperaturze 250 °C przez 30 min. Warto zauważyć, że lokalne nagrzewanie wiązką laserową jest znacznie krótsze od wygrzewania w piecu ale obszar nagrzewania jest niewielki i wiązkę należy przemieszczać po nadrukowanych strukturach. W efekcie proces nagrzewania całej nadrukowanej mozaiki może być długotrwały.

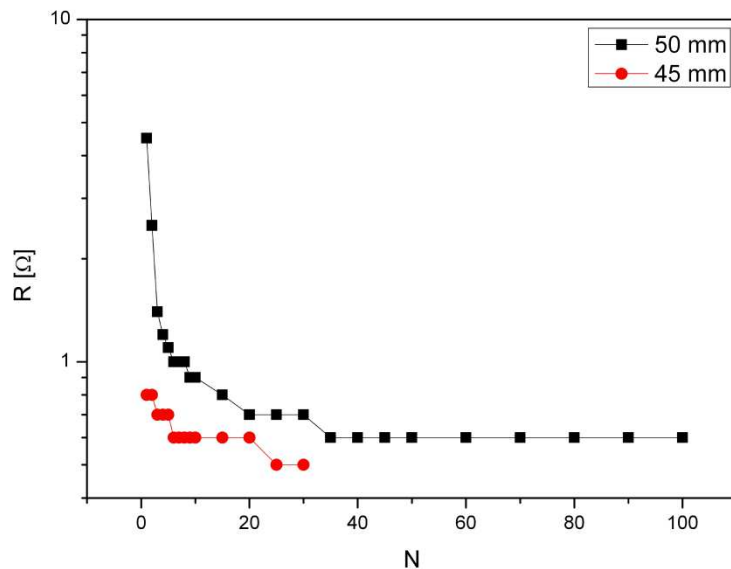
Dobre efekty przyniosły również próby nagrzewania drukowanych struktur światłem o szerokim spektrum długości fali, od głębokiego UV do IR. W tym celu zastosowano impulsową lampę Studio Flash 1200 Ws GN1201, która generuje 250 mikrosekundowe impulsy świetlne o energii do 1200 J [121]. Próbkę umieszcza się w określonej odległości od

czoła lampy na miedzianym stoliku, dla stabilizacji i regulacji temperatury połączonym z ogniwnem Peltiera (rys. 4.4).



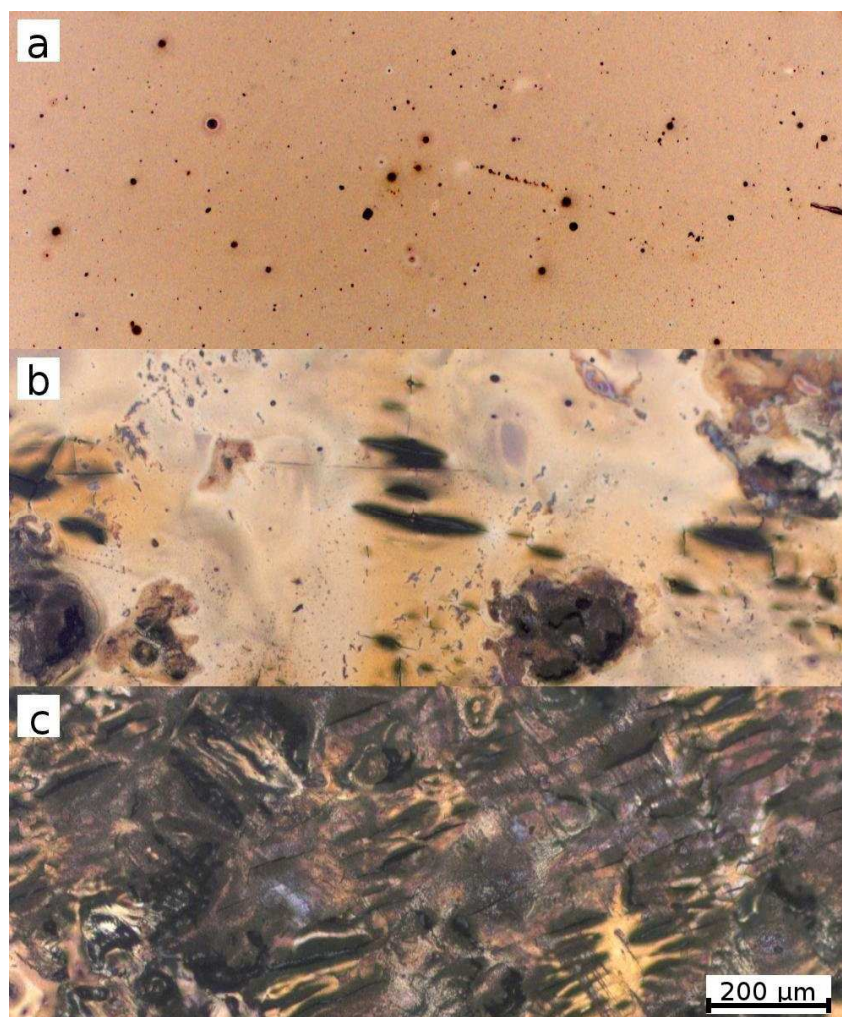
Rys. 4.4. Stanowisko do nagrzewania nadrukowanych struktur przy użyciu wysokoenergetycznych błysków światła [121]

Na rysunku 4.5 pokazano zależność rezystancji nagrzewanych struktur od liczby błysków i odległości naświetlania [121].



Rys. 4.5. Zmiany rezystancji struktury drukowanej na podłożu PET w funkcji liczby błysków światła [121]

Dla wszystkich testów przy pierwszych błyskach widoczny był gwałtowny spadek rezystancji struktur wraz ze zwiększającą się liczbą błysków, po czym nastąpiło ustabilizowanie się wartości rezystancji. Krytyczne znaczenie ma odległość naświetlania, co wiąże się z jednostkową energią dostarczaną do struktury. Na rysunku 4.5 widać, że zmniejszenie odległości naświetlania z 50 do 45 mm powoduje wprawdzie zwiększenie szybkości zmian rezystancji, ale w efekcie przy odległości 20 mm prowadzi do spalenia powierzchni nadrukowanej struktury i uszkodzenia podłoża (rys. 4.6).

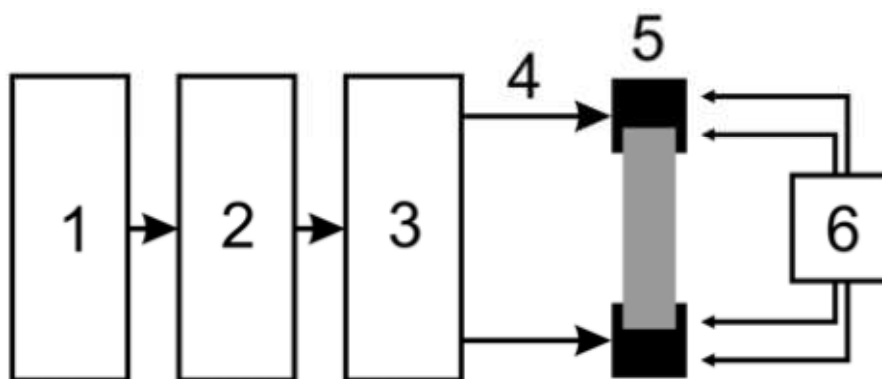


Rys. 4.6. Wpływ odległości czoła lampy L: 50 mm (a), 35 mm (b) i 20 mm (c) na powierzchnię struktury nadrukowanej na folię PET po jednym błysku przy energii równej 1200 J [121]

Innym źródłem energii przy nagrzewaniu selektywnym może być intensywne promieniowanie mikrofalowe bliskiego zasięgu, które powoduje wzrost temperatury nadrukowanych struktur. Testy przeprowadzono na strukturach nadrukowanych atramentem NPS-J firmy Harima, których rezystancja przed procesem termicznym wynosiła $120 \text{ k}\Omega/\square$. Część próbek testowych poddano wygrzewaniu w temperaturze $200 \text{ }^\circ\text{C}$ w czasie 1 godziny,

część natomiast – oddziaływaniu mikrofal (moc 10 W, częstotliwość 1,8 GHz). W efekcie uzyskano rezystancje końcowe odpowiednio 80 mΩ/□ i 120 mΩ/□, co wskazuje na możliwość użycia energii pola wysokiej częstotliwości do zwiększenia przewodności elektrycznej nadrukowanych warstw [124].

Oryginalną metodą otrzymania ścieżek elektrycznie przewodzących jest wykorzystanie efektu Joule’a przy przepływie prądu przez nadrukowane struktury. Problemem jest oczywiście kilkurzędowa zmiana rezystancji w trakcie procesu co stwarza specjalne wymagania dotyczące źródła prądu. W fazie początkowej zastosowano wysokie napięcie (10 kV) zmienne (80 kHz), a w fazach kolejnych, poprzez dynamiczną kontrolę impedancji układu, parametry te były zmieniane [123]. Schemat blokowy stanowiska zasilająco-pomiarowego pokazano na rysunku 4.7.



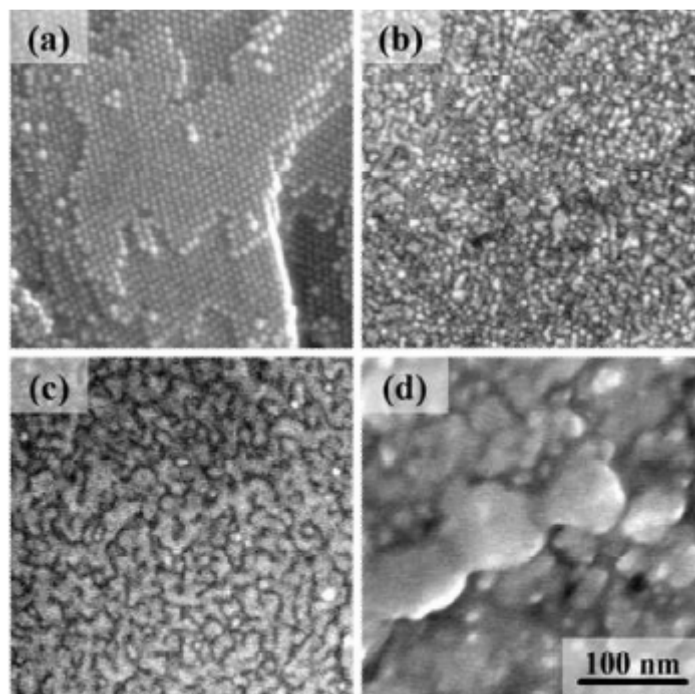
Rys. 4.7. System zasilająco-pomiarowy: 1 – generator częstotliwości, 2 – wzmacniacz mocy, 3 – konwertor impedancji, 4 – elektrody, 5 – nadrukowana ścieżka, 6 – omometr [123]

Testowano próbki nadrukowane atramentem AX JP-6n na podłożu poliimidowym. Stwierdzono, że w obecności wysokiego potencjału elektrycznego, już po około 1 s powstała przewodząca struktura o rezystancji 1 - 2 kΩ. Wartość rezystancji malała w kolejnych etapach procesu i przy parametrach generatora: napięcie 100 - 300 V i częstotliwość 50 kHz - 1 MHz, po czasie 5 s wynosiła już 11 - 13 Ω. Jednak metoda ta jest dosyć skomplikowana ze względu na liczbę parametrów, które należy zoptymalizować indywidualnie do określonej struktury i może być stosowana tylko do struktur o początkowej wartości rezystancji kilku MΩ.

4.2.3. Metoda chemiczna

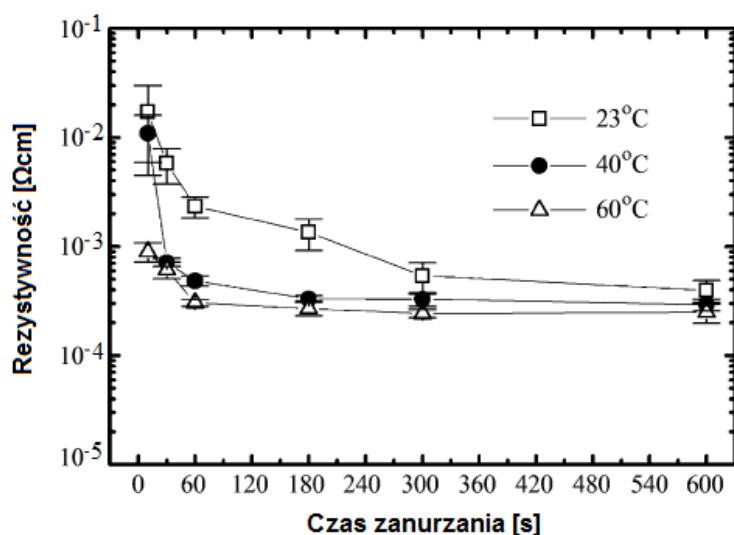
Chemiczna metoda usunięcia otoczki izolującej z powierzchni cząstek srebra, polega na zanurzeniu nadrukowanej struktury w rozpuszczalniku alkoholowym w temperaturze pokojowej. Wakuda i in. [125, 126] wykazali skuteczność metody w wypadku srebra o

rozdrobieniu poniżej 10 nm, otoczonego aminowym typem otoczki ochronnej. Warstwy nadrukowane na podłożu szklanym autorzy zanurzyli w metanolu w czasie 10 - 7200 s w temperaturze 23 °C uzyskując istotne zmiany struktury (rys. 4.8).



Rys. 4.8. Obrazy SEM powierzchni nadrukowanej struktury (a), po procesie zanurzenia w metanolu w czasie 180 s (b), 600 s (c) i 3600 s (d) [126]

O ile początkowo w nadrukowanej strukturze widać pojedyncze ziarna o średnicy około 7 nm, to już po 180 s zanurzenia są one słabiej rozróżnialne w obrazie mikroskopowym do pojawienia się sferoidalnych form w dalszym etapie procesu (3600 s). Obserwowane zmiany korespondowały ze wzrostem przewodności elektrycznej warstwy w trakcie procesu zanurzenia, co jest niewątpliwie związane z eliminacją (lub znacznym ograniczeniem) otoczki ochronnej z powierzchni srebra, a w konsekwencji łączenia się nanocząstek w większe formy. Zmiany wartości rezystywności nadrukowanych struktur w zależności od czasu ich zanurzenia w metanolu (także przy wyższych temperaturach) przedstawiono na rysunku 4.9.



Rys. 4.9. Zmiany przewodności elektrycznej drukowanych struktur w funkcji temperatury i czasu zanurzenia w metanolu [126]

Jak widać, im dłuższy czas traktowania struktur metanolem, tym niższa wartość rezystywności. Wartość ta maleje również wraz ze wzrostem temperatury procesu z 23 °C do 60 °C. Podobny efekt można zaobserwować w wypadku użycia w procesie zanurzenia innych alkoholi np. etanolu, izopropanolu (tab. 4.1).

Tab. 4.1. Rezystywność elektryczna nadrukowanych struktur traktowanych różnymi rozpuszczalnikami w czasie 60 s w temperaturze pokojowej [126]

Czas procesu zanurzenia – 60 s	
Rozpuszczalnik	Rezystywność elektryczna [Ωcm]
Woda	-
Metanol	$(2,3 \pm 0,5) \times 10^{-3}$
Etanol	$(7,3 \pm 2,9) \times 10^{-2}$
Izopropanol	$(7,9 \pm 3,8)$

Najlepszy rezultat uzyskano przy zastosowaniu metanolu. Struktury traktowane przez 7200 s tym rozpuszczalnikiem uzyskały akceptowalną rezystancję – $7,2 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ [126]. Jednak chemiczne usunięcie otoczki ochronnej w opisywany sposób, może być realizowane tylko dla niektórych materiałów organicznych stosowanych jako otoczki ochronne czastek srebra np. typu aminowego.

4.3. Procesy niskotemperaturowe – cel pracy

Z przeprowadzonej w rozdziale 4.2 analizy wynika, że proponowane sposoby uzyskiwania małych rezystywności drukowanych form w ograniczonym zakresie mogą być stosowane w przemysłowych warunkach wytwarzania struktur elektrycznie przewodzących na podłożach elastycznych. Jest to wynikiem konieczności stosowania bądź zbyt wysokich temperatur procesu, które wykluczają stosowanie tanich elastycznych materiałów podłożowych, bądź też wymagają trudnych technicznie lub czasochłonnych procesów technologicznych. Wydaje się, że proces termiczny kompletnych nadrukowanych struktur prowadzony w temperaturach na tyle niskich, aby nie prowadzić do destrukcji tanich materiałów podłożowych, mógłby być adaptowany do warunków przemysłowych. Z takiego przekonania wynika **cel podjętej pracy**, którego istotę można określić w następujących punktach:

1. Opracowanie procesów technologicznych wytwarzania nanocząstek srebra, których otoczka może być zdegradowana w temperaturach nieprzekraczających 150 °C.
2. Opracowanie stabilnego atramentu zawierającego nanocząstki srebra z otoczką degradowalną w procesach niskotemperaturowych umożliwiającą powtarzalne drukowanie struktur elektrycznie przewodzących na podłożach elastycznych.

Realizacja postawionego celu wymagała prowadzenia prac teoretycznych i badawczych w zakresie:

- syntezy cząstek srebra o kontrolowanych rozmiarach chronionych przed dalszym wzrostem i procesami koagulacji odpowiednimi warstwami ochronnymi (grubość tych warstw, a przede wszystkim pożądana struktura i skład chemiczny jest wynikiem użytych materiałów i procesów chemicznych),
- odpowiedniej stabilizacji cząstek w roztworze tworzącym atrament i wybór odpowiedniej metody stabilizacji dla osiągnięcia pożądaných parametrów atramentów do drukowania, a szczególnie w zakresie lepkości atramentu i przeciwdziałaniu sedymentacji cząstek metalu,
- wyboru najlepszych parametrów drukowania,
- prowadzenia termicznego procesu niskotemperaturowego dla uzyskiwania akceptowalnej rezystywności elektrycznej drukowanych warstw.

Dla definiowania poprawności i oceny skutków realizacji pracy zmierzającej do rozwiązania problemów badawczych i technologicznych – począwszy od analizy parametrów

otrzymywanych nanocząstek, poprzez parametry atramentów, do badań geometrii i rezystywności nadrukowanych struktur elektrycznie przewodzących – zastosowano szerokie spektrum charakterystycznych metod badawczych. Na wielu etapach realizacji zadań metodologia polegała na teoretycznej analizie materiałów i na testach opierających się na teorii planowania eksperymentu (ang. *Design of Experiments*, DoE) a także na analizie wariacyjnej uzyskiwanych wyników. Umożliwiło to detekcję istotności poszczególnych czynników oraz tendencji ich zmian. Niezwykle istotne wydały się także współzależności czynników. Dodatkowo, poziom błędu wskazał na powtarzalność technologiczną, niezbędną przy późniejszym wprowadzaniu technologii i materiałów do zastosowań przemysłowych.

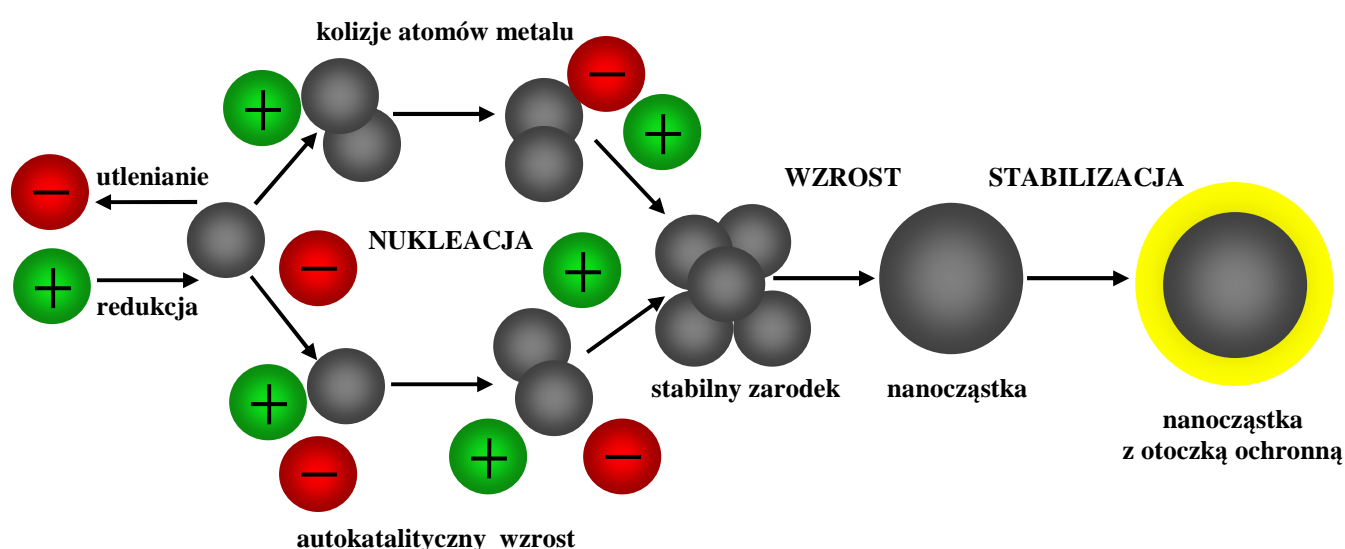
5. Kontrolowane wytwarzanie materiału do drukowania

Z punktu widzenia opracowania technologii wytwarzania nanocząstek srebra na skalę przemysłową podstawowym problemem jest kontrola procesu aby uzyskać produkt o pożądanym i powtarzalnym właściwościach. W rozdziale 3.1.1 przedstawiono warunki powstawania monodispersyjnych i stabilnych nanocząstek srebra, przy czym dla celów niniejszej pracy wybrano metodę redukcji chemicznej. Redukcja chemiczna w porównaniu z innymi stosowanymi metodami chemicznymi jest bardziej wydajna i nie wymaga skomplikowanej aparatury, a otrzymane materiały o nanometrycznych rozmiarach mogą być przechowywane stabilnie przez długi czas. Ponadto wprowadzenie do środowiska reakcji dodatkowych substancji chemicznych, najczęściej organicznych, daje możliwość precyzyjnej kontroli czynników decydujących o właściwościach produktu, a w tym jednorodności struktury, morfologii i stabilizacji w rozworach. Na ostatnią z wymienionych cech, niezwykle istotną ze względów aplikacyjnych, wpływ mają stabilizatory, których oddziaływanie jest zwykle rozpatrywane w kategoriach stabilizacji elektrostatycznej bądź/i sterycznej.

5.1. Redukcja chemiczna

Redukcja chemiczna jest najczęściej stosowaną metodą otrzymywania nanocząstek srebra jako stabilnych dyspersji w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych. Metoda ta polega na redukcji jonów srebra przez czynnik redukujący, w obecności odpowiedniego stabilizatora, do metalu na zerowym stopniu utlenienia. Morfologię nanocząstek tj. rozmiar (od 1 do 100 nm), rozkład wielkości, kształt (np. sferyczny, sześcienny, trójkątny, dendrytyczny, drutu, pręta itp.), czy stopień agregacji i stabilność można kontrolować przez dobór odpowiednich warunków reakcji jak np. stężenie prekursora jonów, stężenie środka stabilizującego, czy stosunek molowy reduktora do soli srebra. Ważna jest również kolejność dodawania substratów, temperatura i środowisko reakcji. Etapami typowej syntezy na drodze

redukcji chemicznej prowadzącej do wytworzenia nanocząstek, poza właściwą reakcją redukcji są: zarodkowanie (nukleacja), wzrost oraz stabilizacja nanocząstek. W pierwszym etapie w wyniku typowej reakcji redoks dochodzi do utworzenia wolnych atomów srebra, które następnie w wyniku kolizji tworzą stabilne jądra. W następnym etapie następuje wzrost powstałych zarodków, które tworzą nanocząstki. Ostatni etap obejmuje stabilizację nanocząstek, mający na celu zahamowanie ich dalszego wzrostu oraz zapobieganie agregacji w większe struktury. Jest to typowy proces krystalizacji, czyli wytrącania się fazy stałej z ciekłej. Schemat formowania nanocząstek na drodze redukcji chemicznej przedstawiono na rysunku 5.1.



Rys. 5.1. Etapy powstawania nanocząstek na drodze redukcji chemicznej [130]

Stabilizator może być również dodany już na początku reakcji, podobnie jak w metodzie zaproponowanej przez Zhanga i in. [131] w znaczny sposób ułatwiający redukcję jonów do metalicznego srebra poprzez utworzenie z nimi kompleksu oraz promując tworzenie zarodków poprzez zmniejszenie szybkości dyfuzji powierzchniowej zaadsorbowanych atomów. Zatem warunki reakcji takie jak środowisko, czas, mieszanie, pH, temperatura są zależne od użytych odczynników oraz pożądanej wielkości i kształtu cząstek. Do typowej reakcji redukcji używa się następujących substratów: prekursora jonów srebra Ag^+ , czynnika redukującego, stabilizatora, oraz rozpuszczalnika, który zapewnia odpowiednie środowisko reakcji.

5.1.1. Prekursor jonów srebra

Najczęściej stosowanym prekursorem atomów srebra (w 83 % syntez opisywanych w literaturze analizowanej przez autorkę) jest azotan srebra AgNO_3 [64]. W niektórych reakcjach jony srebra dostarczane są również przez inne sole, takie jak $\text{AgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$, AgClO_4 , AgBF_4 lub AgPF_4 , jednak w ich obecności początkowa szybkość reakcji zmniejsza się po około 10 min syntezy, podczas gdy w wypadku stosowania AgNO_3 obserwuje się stałe tempo syntezy przez całą reakcję [113, 133]. Dominujące wykorzystanie azotanu srebra wynika również z małego kosztu i stabilności chemicznej tej soli [134].

Przytoczona powyżej lista prekursorów nie wyczerpuje wszystkich możliwości, np. Tan i in. [135] do uzyskania srebrnych nanocząstek wykorzystali AgSO_4 jako źródło atomów srebra, oraz anilinę będącą stabilizatorem i hydrazynę – $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ jako czynnik redukujący.

5.1.2. Czynniki redukujący

Oprócz hydrazyny do redukcji jonów srebra stosuje się najczęściej cytrynian sodu [87, 133] oraz borowodorek sodu [136 - 138]. Według oceny Tolaymata i in. [64] stanowią one aż 33 % wszystkich stosowanych środków redukujących. Inne możliwe czynniki redukujące to kwas galusowy [76], wodór [139, 140], glikol etylenowy [15], etanol [132], D-glukoza [143], formaldehyd [96, 144, 145] oraz bardziej złożone związki jak witamina C [146] czy hydrochinon [133].

Wśród reduktorów można wyróżnić takie, które w temperaturze pokojowej działają bardzo silnie na jony srebra, powodując ich szybką redukcję. Należą do nich m.in. borowodorek sodu, wodór, czy hydrazyna. Na ogół „silne” środki redukujące mają tendencję do tworzenia nanocząstek srebra o małych rozmiarach i wąskim rozkładzie wielkości, podczas gdy te „słabsze” powodują powstanie srebra o większych rozmiarach cząstek [142]. Do grupy „słabo” działających reduktorów należy np. formaldehyd. W wypadku takiego mało reaktywnego reduktora całkowita redukcja zachodzi bardzo wolno lub może w ogóle nie nastąpić, a to oznacza, że zarodki metalu nie zostaną utworzone [145]. W takich okolicznościach tylko podwyższone pH środowiska reakcji może sprzyjać całkowitej syntezie nanocząstek srebra. Prekursorem przyspieszającym reakcję mogą być zasady zarówno organiczne jak i nieorganiczne. Chou i in. [144] zaproponowali redukcję jonów srebra formaldehydem wspomaganym zasadami nieorganicznymi, podczas której dowiedli że w wyniku użycia mocnej zasady reakcja zachodzi szybko i tylko polimery o dużej masie cząsteczkowej są w stanie zapewnić odpowiednią stabilizację nanocząstek. Ponadto cząstki

mają regularne kuliste kształty, natomiast przy niższym pH reakcja przebiega już dużo wolniej, a cząstki mają różne kształty – począwszy od kulistych do wydłużonych form drucików, czy prętów. Z kolei inni autorzy oprócz formaldehydu dodawali zasady organiczne, ponieważ w ich strategii syntezy ważne było aby wyeliminować niepożądane jony pochodzące z zasad nieorganicznych, które stanowiły zanieczyszczenia [145]. Dzięki wykorzystaniu różnych zasad organicznych otrzymali cząstki srebra o różnych rozmiarach, przy czym zmniejszenie wielkości cząstek przypisali obniżeniu mocy stosowanych zasad, co z kolei spowalniało reakcję.

Niektóre metody syntezy, które prowadzone są np. w roztworach alkoholowych, nie wymagają stosowania reduktorów. Można dodać jedynie etanol do soli srebra w warunkach ciągłego mieszania, a następnie odpowiednią ilość stabilizatorów z różnymi grupami funkcyjnymi [147]. W innych wypadkach jeden związek chemiczny może pełnić funkcję zarówno czynnika redukującego jak i stabilizującego, jak np. kwas galusowy [76]. W jeszcze innych strategiach związki chemiczne będące stabilizatorami w jednej reakcji, mogą pełnić funkcję czynnika redukującego w innej. Dong i in. [88] otrzymali nanocząstki srebra po dodaniu prekursorów metali do wrzącego wodnego roztworu reduktora – cytrynianu sodu o różnej wartości pH, podczas gdy w innej syntezie związek ten służył do kontrolowania rozmiaru i stabilizacji powstających cząstek [148]. Warto również zauważyć, że stosunek molowy reduktora do prekursora metali srebra ma znaczący wpływ na wielkość otrzymanych cząstek. Nath i in. [149] w swojej pracy wykazali, że zwiększenie tego stosunku hamuje zarodkowanie i prowadzi do utworzenia większych cząstek o różnych rozmiarach, a zmniejszenie – powoduje szybkie powstanie dużej liczby jąder i w efekcie nanocząstek o małych rozmiarach i wąskim zakresie rozkładu wielkości.

Oprócz związków chemicznych, środkami redukującymi mogą być również związki pochodzenia naturalnego takie jak polisacharydy, biologiczne mikroorganizmy (bakterie, grzyby) lub ekstrakty roślinne [64, 140]. Vilchis-Nestor i in. [150] do produkcji nanocząstek srebra w roztworze wodnym jako środek redukujący i stabilizujący wykorzystali ekstrakt z zielonej herbaty (łac. *Camellia sinensis*). Natomiast inni autorzy opracowali podobną syntezę używając – nasącz wyselekcjonowany z kultury bulionowej bakterii szczepu *Bacillus licheniformis* [151]. Zsyntetyzowane w ten sposób nanocząstki były bardziej stabilne w roztworach niż przy wykorzystaniu innych organizmów biologicznych.

Także promieniowanie UV może pełnić rolę reduktora, o ile umożliwia tworzenie wolnych elektronów potrzebnych do zredukowania jonów srebra do postaci metalicznej. Taki reduktor nosi nazwę fotoreduktora. Jest to skuteczna i prosta metoda pozwalająca na

otrzymanie bardzo małych, monodispersyjnych cząstek koloidalnych o wielkości do 3 nm [153]. Pozwala również na kontrolowaną redukcję jonów metalu poprzez sterowanie czasem naświetlania. Np. Huang i Yang [152] w wyniku fotoredukcji AgNO_3 otrzymali nanocząstki srebra o szerokim rozkładzie wielkości i stosunkowo dużych rozmiarach po naświetlaniu UV przez 3 godziny. Dalsze naświetlanie powodowało powstawanie srebra o mniejszych rozmiarach i wąskim rozkładzie wielkości.

5.1.3. Środek stabilizujący

W procesie formowania nanocząstek, jak już wcześniej wspomniano, kluczowe jest stosowanie środków ochronnych, które stabilizują rozmiar nanocząstek, chronią je przed tworzeniem agregatów a także istotnie ograniczają sedymentację. Najczęstszą strategią jest ochrona nanocząstki poprzez środki stabilizujące, które mogą być adsorbowane lub wiązane na powierzchni nanocząstek, tworząc w ten sposób otoczkę ochronną [154, 155].

Istnieje szeroki wybór środków stabilizujących, w tym polimery, środki powierzchniowo czynne lub ligandy zawierające grupy funkcyjne, takie jak tiolowa (-SH), cyjanowa (-CN), karboksylowa (-COOH) i aminowa (-NH₂) [156, 157]. Spośród stosowanych polimerów najpowszechniej stosuje się poliwinylpirolidon PVP [96, 131, 144], glikol polietylenowy PEG [158], polikwas metakrylowy PMA [159], polimetakrylan metylu PMMA [140] czy poliwinylalkohol PVA [139]. Zhang i in. [131] udowodnili, że ilość użytego polimeru ma wpływ na granulację, rozkład wielkości i kształt cząstek. Zbadali, że wraz ze wzrostem stosunku molowego stabilizatora do soli srebra powstają mniejsze cząstki o regularnym sferycznym kształcie. W uzupełnieniu należy dodać, że stabilizatory oprócz ochrony przed sedymentacją oraz wpływu na morfologię nanocząstek w istotny sposób, decydują również o reaktywności i rozpuszczalności powstałych cząstek [68].

W pewnych warunkach reakcji stabilizator może pełnić też rolę reduktora. Takim związkiem chemicznym o dualistycznej naturze jest cytrynian sodu. Według oceny literatury naukowej szacuje się, że w 27 % analizowanych przypadków związek ten był użyty jako stabilizator, a w 33 % jako reduktor jonów srebra [64]. Takie rozwiązanie jest często brane pod uwagę, ponieważ stabilizatory są bardziej przyjazne dla środowiska niż reduktory. Ponadto, podczas redukcji chemicznej w tym wypadku brak jest w roztworze niepożądanych substratów reakcji takich jak resztki „silnych” reduktorów [96, 145].

Oprócz cytrynianu sodu, innymi powszechnie stosowanymi stabilizatorami są także cukry, aminy, amidy, kwasy tłuszczowe [33, 37], a także surfaktanty takie jak

dodecylosiarczan sodu SDS [138], bromek cetylotrimetyloamoniowy CTAB [160] oraz ich substytuty z polimerami – organoalkoksyliczane [147].

5.1.4. Rozpuszczalnik

Rozpuszczalniki stosuje się w celu rozpuszczenia soli srebra i innych związków chemicznych np. reduktorów, czy stabilizatorów stosowanych w procesach syntezy. W około 85 % z opisywanych w publikacjach syntez (według oceny autorki) – jako rozpuszczalnik stosowano wodę. To rozwiązanie jest najczęściej brane pod uwagę zapewne ze względu na koszt i ochronę środowiska. Oprócz wody często stosowane są również rozpuszczalniki organiczne takie jak: alkohole [147], glikol etylenowy [15], rzadziej tetrahydrofuran THF [68, 161], toluen, heksan, dimetyloformamid DMF [162] i inne. Bardzo istotny jest również fakt, że redukcja chemiczna prowadzona w niewodnym środowisku, takim jak roztwór etanolu lub glikolu etylenowego nie wymaga stosowania reduktorów. Taką reakcję, w której rozpuszczalnik – np. glikol etylenowy redukuje azotan srebra zaproponował Kim i in. [15]. Otrzymane w ten sposób nanocząstki o wielkości 21 ± 3 nm i 47 ± 15 nm zostały wykorzystane do produkcji atramentu przewodzącego stosowanego w technice ink-jet.

5.2. Kinetyka reakcji chemicznej otrzymywania nanocząstek

W wyniku reakcji redukcji (rozdz. 5.1) dochodzi do wytrącenia z roztworu zarodków, a następnie ich wzrostu i formowania się nanocząstek w procesie krystalizacji. Z termodynamicznego punktu widzenia struktura powstałych nanocząstek jest metastabilna, ze względu na dużą energię powierzchniową związaną z obecnością dużej liczby granic ziaren i granic międzyfazowych [72]. Aby zapewnić akceptowalny poziom stabilności, cząsteczki będą dążyły do obniżenia całkowitej energii powierzchniowej. W efekcie mogą zachodzić tzw. procesy wtórne, tj. dalszy wzrost nanocząstek np. poprzez dojrzewanie Ostwalda oraz agregacja pojedynczych nanocząstek w większe struktury, czyli koagulacja (rozdz. 5.2.2). Wynika to z faktu, że utworzenie bardzo rozdrobnionej fazy stałej rozproszonej w fazie ciekłej nie jest stanem równowagi do momentu utworzenia jednego kryształu [162]. Aby zapobiec tym niekorzystnym z punktu widzenia syntezy monodispersyjnych nanocząstek, należy stosować stabilizatory, które działają jak inhibitory wzrostu i zapewniają stabilizację.

5.2.1. Klasyczna teoria zarodkowania

Zarodkowanie to początkowy etap formowania się niewielkich zarodków – wieloatomowych fragmentów fazy krystalicznej. Proces zarodkowania ma podstawowe znaczenie dla zrozumienia kształtowania materiałów o nanometrowych rozmiarach, bowiem szybkość z jaką zachodzi, będzie decydowała o rozmiarach otrzymanej struktury ziarnistej [72]. Szybkość procesu jest zaś zależna od warunków reakcji i można ją kontrolować poprzez: dobór orientacji zarodka (w epitaksji – podłoże), temperaturę, stężenia reagentów oraz obecność innych substancji w roztworze, głównie stabilizatorów.

W literaturze istnieje wiele prac poświęconych procesowi nukleacji. Jedną z najbardziej znanych teorii kinetycznej interpretacji tworzenia zarodków jest tzw. Klasyczna Teoria Zarodkowania (ang. *Classical Nucleation Theory* CNT). Jej pionierami byli Volmer i Weber [163, 164], natomiast w 1935 roku ich teoria została rozwinięta przez Beckera i Döringla [165]. CNT mówi, że tworzenie się zarodków związane jest ze zmianą energii swobodnej Gibbsa – ΔG . Zmiany energii swobodnej związane są natomiast z tworzeniem wiązań w zarodku i utworzeniem powierzchni międzyfazowej. Oznacza to, że energię swobodną tworzącego się zarodka można wyrazić jako sumę wkładu energii objętościowej i wkładu energii powierzchniowej [72].

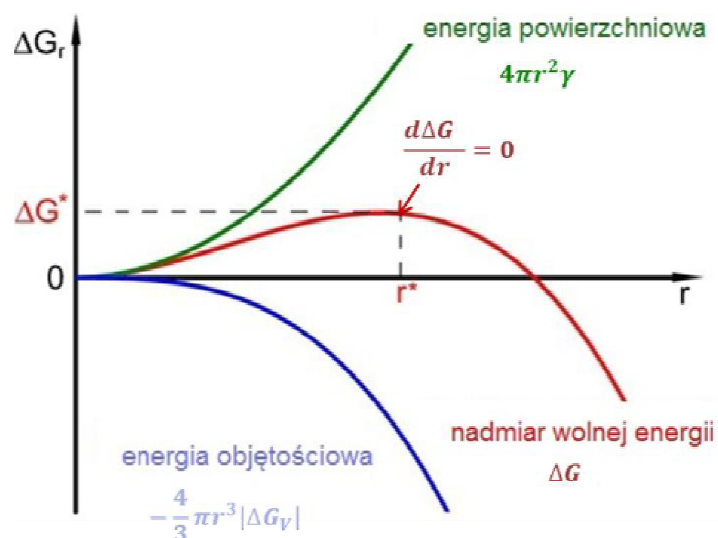
5.2.1.1. Zarodkowanie w układzie homogenicznym

W konsekwencji sumaryczną zmianę energii swobodnej ΔG tworzącego się sferycznego zarodka o promieniu r można zapisać następująco:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 |\Delta G_V| + 4\pi r^2 \gamma \quad (5.1)$$

gdzie: ΔG – zmiana energii swobodnej Gibbsa, ΔG_V – zmiana energii objętościowej, r – promień klastra, γ – energia powierzchniowa.

Powyższe wyrażenie można przedstawić w postaci graficznej jak na rysunku 5.2.



Rys. 5.2. Wykres ilustrujący zmiany energii swobodnej Gibbsa w momencie utworzenia zarodka o promieniu r w cieczy [167]

Niebieska linia związana jest z pierwszym członem wyrażenia (5.1), czyli z powstaniem pewnej objętości nowej fazy o energii ΔG_V i jest to funkcja malejąca przy wzroście promienia r zarodka. Zielona linia reprezentuje wydatek energetyczny związany z powstaniem granicy międzyfazowej o energii γ , to funkcja rosnąca. Natomiast sumaryczna zmiana energii swobodnej ΔG spowodowanej powstaniem kulistego zarodka o promieniu r została przedstawiona linią czerwoną. Przy tworzeniu małych zarodków decydujący wpływ ma drugi człon wyrażenia (5.1) i w efekcie powoduje, że energia swobodna układu wzrasta. Punktem, w którym osiąga maksimum jest tzw. krytyczny promień zarodka r^* . Przy tych wartościach wpływ energii powierzchniowej i objętościowej jest taki sam, jak również szansa rozpadu i dalszego wzrostu zarodka jest taka sama. W celu wyznaczenia krytycznego promienia zarodka r^* oraz maksymalnej wartości energii ΔG^* należy zróżniczkować wyrażenie (5.1) ze względu na r i sprawdzając warunek konieczny do istnienia maksimum w punkcie r^* ($d\Delta G/dr = 0$), co prowadzi do zależności:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad (5.2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (5.3)$$

Szybkość zarodkowania J , czyli szybkość powstawania stabilnych zarodków w jednostce czasu i objętości, jest kinetycznym parametrem silnie zależnym od temperatury.

$$J = A \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (5.4)$$

gdzie: A – jest współczynnikiem związanym z efektywnością zderzeń jonów lub cząsteczek, k – stała Boltzmanna ($k = 1.3805 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$).

Uwzględniając zależność na ΔG^* można zapisać:

$$J = \exp\left(-\frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_V^2 kT}\right) \quad (5.5)$$

Z czego wynika, że szybkość tworzenia zarodków zależy od zmiany energii objętościowej, powierzchniowej oraz temperatury.

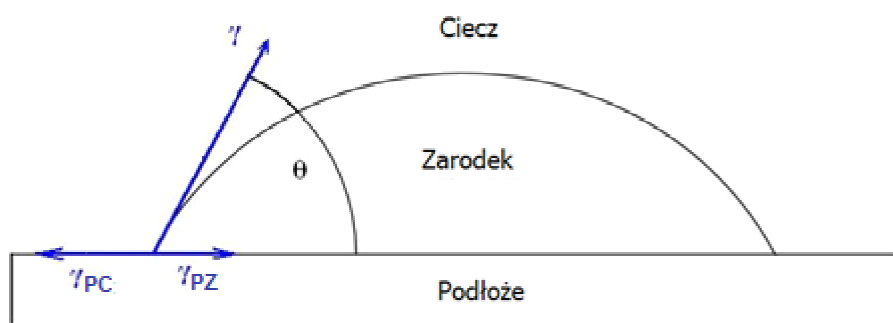
5.2.1.2. Zarodkowanie w układzie heterogenicznym

Zarodkowanie heterogeniczne w praktyce jest częściej spotykane od opisanego wyżej zarodkowania homogenicznego. Zachodzi dużo łatwiej ze względu na obecność cząstek zanieczyszczeń lub nawet powierzchni np. ścianek naczynia, w którym materiał jest umieszczony, podczas gdy homogeniczne występuje tylko w wypadku czystych cieczy. Dodatkowe cząstki lub podłoża stają się zwykle uprzywilejowanym miejscem zarodkowania [72].

Zakładając, że zarodek tworzy się na podłożu obcym i przyjmuje formę czaszy kuli to równowagę napięć powierzchniowych w punkcie można zapisać relacją (rys. 5.3):

$$\gamma_{PC} = \gamma_{PZ} + \gamma_{CZ} \cos \theta \quad (5.6)$$

gdzie: γ_{PC} – energia powierzchniowa podłoże – ciecz [J/m^2], γ_{PZ} – energia powierzchniowa podłoże – zarodek [J/m^2], γ_{CZ} – energia powierzchniowa ciecz – zarodek [J/m^2], θ – równowagowy kąt styku [$^\circ$].



Rys. 5.3. Zarodkowanie heterogeniczne kulistej cząstki na podłożu

W wypadku zarodkowania heterogenicznego, krytyczny promień r^* zarodka heterogenicznego jest taki sam jak zarodka homogenicznego:

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \quad (5.7)$$

Natomiast energia krytyczna ΔG^* niezbędna do utworzenia tego zarodka jest pomniejszona o współczynnik Volmera $f(\theta)$:

$$f(\theta) = \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (5.8)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} \quad (5.9)$$

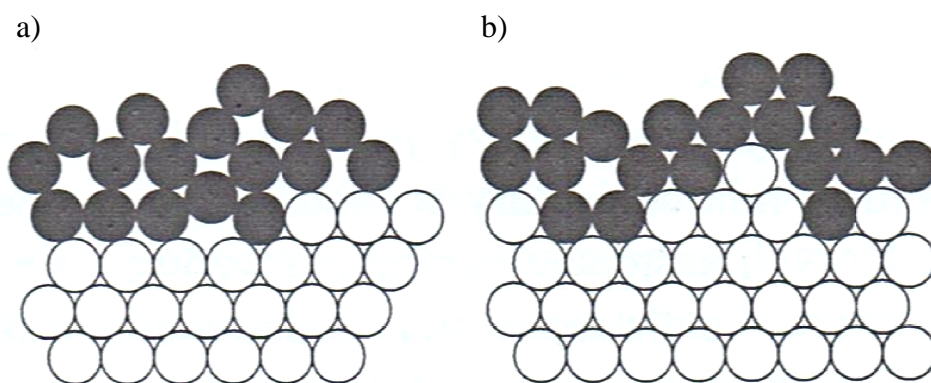
Z równania wynika, że zarodek homogeniczny może być przedstawiony jako kula, a zarodek heterogeniczny jako wycinek kuli, o którego objętości decyduje wielkość kąta θ . W wypadku gdy $\theta = 0^\circ$ energia krytyczna zarodkowania jest równa 0 i substancja wzrasta na podłożu jako dodatkowa warstwa atomowa. Natomiast gdy $\theta = 180^\circ$ energia krytyczna zarodkowania heterogenicznego jest równa energii zarodkowania homogenicznego. Zatem najbardziej efektywnym miejscem zarodkowania jest istniejący zarodek danej fazy [72].

5.2.2. Mechanizm wzrostu

Po wytworzeniu stabilnych zarodków następuje ich wzrost. W wyniku tego procesu do powierzchni powstałych zarodków o promieniu r przyłączają się inne atomy lub jony obecne w układzie i tworzą klastry. Według Watzkiego i Finke [168] początkowy wzrost nanocząstek metali następuje wskutek autokatalitycznej reakcji zachodzącej na ich powierzchni aż do

momentu wyczerpania się substratów reakcji (jonów metalu oraz reduktora). Im mniejszy jest rozmiar utworzonego klastra $r < r^*$, tym jego energia ΔG jest większa. Natomiast po przekroczeniu krytycznego rozmiaru r^* następuje zmniejszenie energii układu ($\Delta G < 0$), poprzez dalszy wzrost zarodków.

Prawdopodobieństwo przyłączenia atomu do rosnącej powierzchni zależy od jej chropowatości [72, 169]. Na powierzchni atomowo gładkiej (rys. 5.4a), gdzie nie ma miejsc korzystnych energetycznie do przyłączenia nowego atomu, prawdopodobieństwo wzrostu jest małe. Zaadsorbowany w takich warunkach atom wykształci mniej niż połowę wiązań charakterystycznych dla atomów wewnątrz materiału. Zostaje on więc szybko odłączony i powróci do cieczy. O wiele łatwiejszy wzrost można zaobserwować na powierzchni chropowatej w skali atomowej (rys. 5.4b). Dzieje się tak dlatego, że atom przyłączony z cieczy może od razu tworzyć więcej niż połowę wiązań charakterystycznych dla atomów z głębi materiału i prawdopodobieństwo jego przyłączenia wówczas jest bardzo duże [72].



Rys. 5.4. Gładka (a) i chropowata (b) powierzchnia międzyfazowa ciecz – zarodek; liczba miejsc, w których możliwe jest przyłączenie atomów z cieczy (czarne kulki) jest ograniczona w (a), natomiast w (b) bardzo duża [72]

Nanocząstki wytworzone w wyniku procesów nukleacji i wzrostu mogą ulegać dalszym przemianom wtórnym: procesom dojrzewania Ostwalda oraz agregacji. Siłą napędową dalszego rozrostu nanocząstek, jak już wcześniej wspomniano, jest dążenie do osiągnięcia minimum energii swobodnej układu. W efekcie procesy wtórne mogą przebiegać z dużą szybkością zaraz po nukleacji, konkurencyjnie w odniesieniu do typowych etapów powstawania nanocząstek na drodze redukcji chemicznej (rozdz. 5.1).

5.2.2.1. Dojrzewanie Ostwalda

Dojrzewanie Ostwalda (ang. *Ostwald ripening*) jest zjawiskiem po raz pierwszy zaobserwowanym i opisanym przez Ostwalda w 1900 roku [171]. Proces ten powszechnie zachodzi w układach rozproszonych takich jak np. zawiesiny cząstek stałych i jest spowodowany różnicami w rozpuszczalności fazy stałej w fazie ciekłej, która zależy od rozmiaru cząstki. Mniejsze cząstki, w konkurencji do większych, rozpuszczają się bardzo dobrze aż do całkowitego zaniku. Ich kosztem formują się stabilne większe cząstki [170].

W sposób matematyczny teoria Ostwalda została opisana przez Lifshitz i Slyozova [172] oraz Wagnera [173] (teoria LSW). Podstawowe założenia teorii LSW uwzględniają procesy biorące udział we wzroście cząstek, a mianowicie adsorpcję atomów na powierzchni rosnącej cząstki oraz ich dyfuzję powierzchniową (chaotyczny ruch pojedynczych atomów znajdujących się na powierzchni cząstki). Naukowcy analizując ewolucję cząstek w czasie, doszli ostatecznie do wniosku, że ich promień zmienia się zgodnie z zależnością:

$$t \sim r^{1/2} \quad (5.10)$$

gdzie: t – czas, r – promień cząstki.

5.2.2.2. Agregacja

Agregacja polega na łączeniu się dwóch lub kilku małych cząsteczek w trwałe, większe skupiska w wyniku koagulacji. Procesowi koagulacji towarzyszy zmniejszenie powierzchni właściwej nanocząstek i entalpii swobodnej. Siłą napędową powstawania agregatów jest działanie pomiędzy cząsteczkami przyciągających sił van der Waalsa. Gdy rozmiary cząstek są bardzo małe, w zakresie do 100 nm, na ich zachowanie duży wpływ mają ruchy Browna. Siły van der Waalsa są bardzo słabe i mają bardzo krótki zasięg, ale ruchy Browna sprawiają, że nanocząstki zderzają się ze sobą i wtedy skutek działania tych sił mogą tworzyć się agregaty [174].

Zakres oddziaływań sił van der Waalsa, F_{vW} , rośnie wraz ze zmniejszeniem odległości R pomiędzy dwiema cząstkami:

$$F_{vW} \sim - \frac{1}{R^6} \quad (5.11)$$

natomiast jej wartość dla dwóch kulistych cząstek o promieniu r i odległości R jest zgodna z wyrażeniem:

$$F_{vW} \sim - \frac{A \cdot r}{12R} \quad (5.12)$$

gdzie: A – stała Hamakera (przyjmuje wartości w przedziale 10^{-19} - 10^{-20} J).

A zatem układ będzie tylko wtedy stabilny (nie będzie zachodził proces agregacji), gdy odległość pomiędzy cząsteczkami będzie większa niż zasięg działania sił van der Waalsa [175].

Zgodnie z teorią Smoluchowskiego [176], szybkość procesu agregowania cząstek sferycznych rośnie ze wzrostem ich objętości i można przyjąć, że jest analogiczny do reakcji dwucząsteczkowej [177]. Natomiast według pracy przeglądowej Mersmanna i in. [178] na szybkość agregacji mają wpływ następujące czynniki: szybkość zderzeń cząstek, ich promień oraz częstotliwość zderzeń prowadzących do powstania agregatów.

5.2.3. Stabilizacja nanocząstek

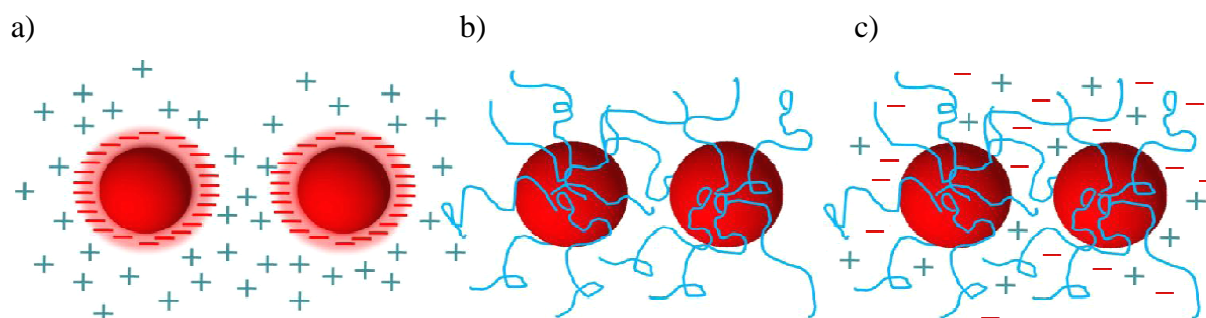
Ostatnim etapem syntezy nanocząstek srebra na drodze redukcji chemicznej jest ich stabilizacja. W tym celu konieczne jest zastosowanie odpowiednich związków, które dodawane w procesie produkcyjnym otaczają cząstki, zapobiegając procesom wtórnym oraz zapewniają ich stabilizację w roztworach.

Ważne jest alby zahamować ruch granic ziaren w celu uniknięcia rozrostu ziarna w materiałach o nanometrowych rozmiarach podczas ich syntezy [72]. Stabilizatory tworząc otoczkę ochronną stanowią skuteczną przeszkodę, które wywierają siłę hamującą na poruszające się granice. Związki te adsorbują się lub chemicznie dołączają do powierzchni wytwarzanych cząstek i blokują aktywne miejsca przyłączania atomów, a tym samym zmniejszają szybkość wzrostu krystalitów spowodowaną np. dojrzewaniem Ostwalda. Zatem rozmiar nanocząstek zależy od stężenia stabilizatora. Wytworzona w taki sposób otoczka ochronna zapewnia również odpowiednią stabilizację wytworzonym nanocząstkom w roztworze.

Istnieją trzy drogi osiągnięcia stabilności cząstek o powtarzalnych nanometrowych rozmiarach, a mianowicie:

- stabilizacja elektrostatyczna, inaczej ładunkowa,
- stabilizacja steryczna, inaczej polimerowa,
- stabilizacja steryczna i elektrostatyczna – elektrosteryczna, inaczej mieszana.

Pierwszy z wymienionych mechanizmów prowadzi do utworzenia podwójnej warstwy elektrostatycznej wokół powstałych cząstek, natomiast stabilizacja steryczna jest realizowana poprzez dodatek wielkocząsteczkowych polimerów. Elektrostatyczna i steryczna stabilizacja może występować łącznie tworząc stabilizację elektrosteryczną. Graficznie mechanizmy stabilizacji przedstawiono na rysunku 5.5.



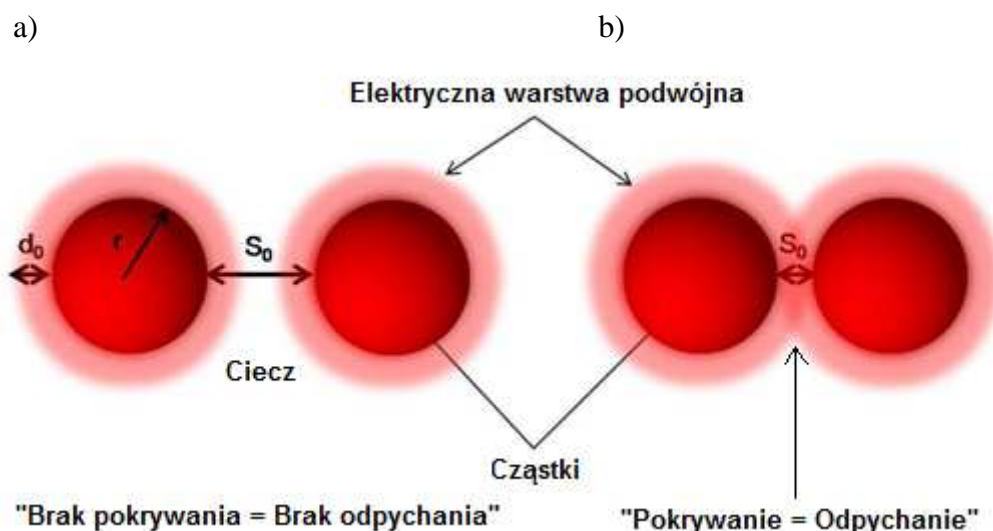
Rys. 5.5. Przykładowy schemat działania różnych stabilizacji: elektrostatycznej (a), sterycznej (b) i mieszanej (c) [130, 179]

5.2.3.1. Stabilizacja elektrostatyczna

Skutecznym sposobem przeciwdziałania przyciągającym siłom van der Waalsa pomiędzy cząstkami w polarnej cieczy lub w roztworze elektrolitycznym jest dodatek stabilizatorów z oddziaływaniem kulombowskim. W dyspersyjnej cieczy, jony zostają zaadsorbowane na powierzchni koloidalnych cząstek i powstaje warstwa ładunkowa. Wokół naładowanych cząstek gromadzą się jony z przeciwnym ładunkiem, aż do całkowitego zrównoważenia ładunku cząsteczki. W efekcie powstaje elektrycznie obojętna cząstka otoczona podwójną warstwą ładunków, które zapewniają stabilizację (rys. 5.6a).

Ładunek wytworzony wokół cząsteczki jest znany jako potencjał Zeta (ζ) i ściśle zależy od pH środowiska nanocząstek. Według badań Magdassi [70] najbardziej stabilne koloidy nanocząstek srebra mają ujemne potencjały (-33 mV) przy pH w zakresie 6 - 8. Gdy potencjał maleje, to szybkość agregacji rośnie. Przy pewnym małym potencjale Zeta, zwanym potencjałem krytycznym, zaczyna się szybka koagulacja.

W warunkach, gdy odległość między cząstkami jest większa od zasięgu sił van der Waalsa, a utworzona warstwa podwójna neutralizuje ładunek elektryczny cząstek, nie oddziałują one ze sobą (rys. 5.6a). Gdy cząstki są tak blisko siebie, że ich warstwy podwójne się pokrywają, pojawia się wypadkowa elektrostatyczna siła odpychająca (rys. 5.6b) [180].

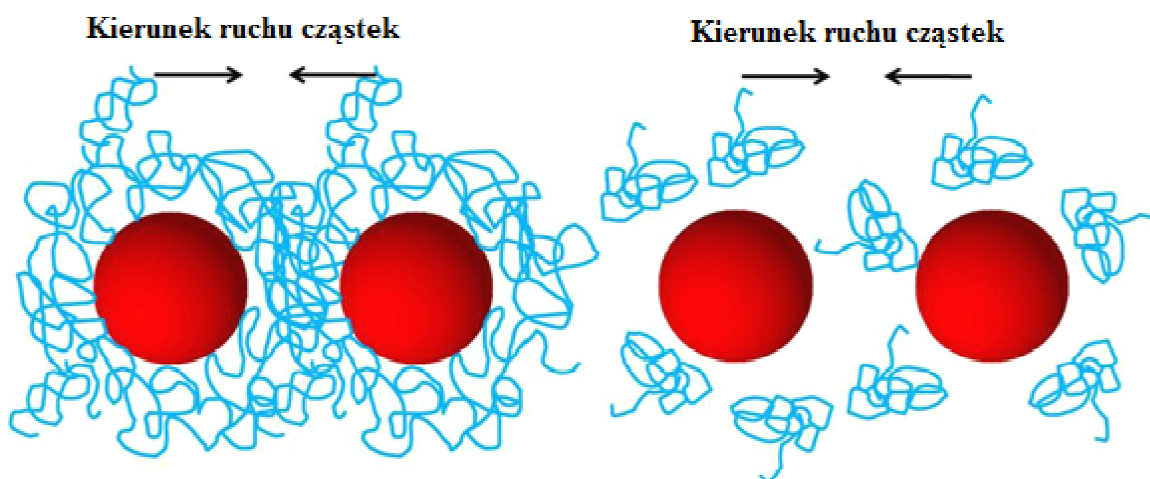


Rys. 5.6. Mechanizm stabilizacji elektrostatycznej: cząstki nie oddziałują ze sobą (a), cząstki odpychają się (b) [130]

Przykładowymi stabilizatorami elektrostatycznymi są związki zawierające grupy funkcyjne takie jak: sulfonowa ($-\text{SO}_3\text{M}^+$), karboksylowa ($-\text{CO}_2\text{M}^+$) oraz aminowa ($-\text{NR}_3\text{X}^-$) np. cytryniany, dodecylosulfonian sodu SDS, aminy, amidy, cukry, kwasy tłuszczowe, środki powierzchniowo czynne oraz wiele innych.

5.2.3.2. Stabilizacja steryczna

Stabilizacja steryczna polega na dołączeniu do powierzchni cząstek łańcuchów polimerowych i sprawia, że wskutek zawady sterycznej (przestrzennej) cząstki nie mogą się do siebie zbliżyć i pozostaną rozproszone (zawieszone) w cieczy (rys. 5.7a). Doskonałą stabilizację są w stanie zapewnić polimery już o masie cząsteczkowej 10000, ponieważ wymiar łańcucha jest porównywalny do zakresu działania sił przyciągających [181]. Łańcuchy polimerowe mogą być chemicznie przyłączone do powierzchni cząstki albo fizycznie zaadsorbowane na jej powierzchni. Zdarza się również, że polimer nie jest przyłączony do cząsteczki, tylko pozostaje wolny w roztworze, co określa się jako stabilizację zubożoną (rys. 5.7b).



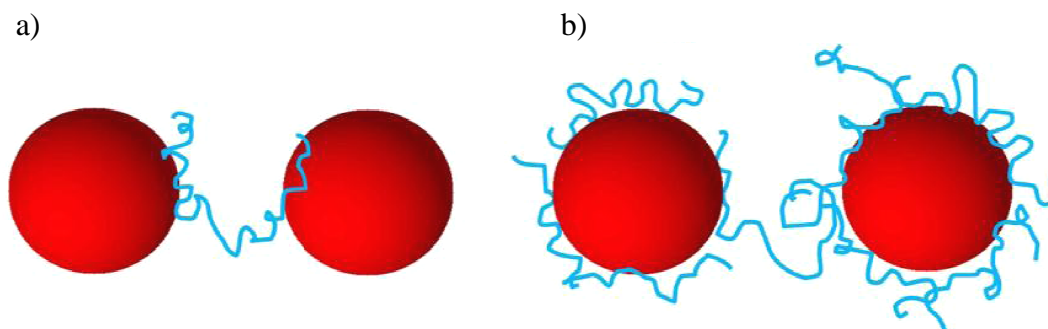
Rys. 5.7. Graficzny schemat stabilizacji sterycznej poprzez przyłączenie polimeru (a) i stabilizacji zubożonej (b)[130]

W wypadku, gdy dwie cząsteczki z polimerową otoczką ochronną zbliżą się do siebie na odległość mniejszą niż jej podwójna grubość, to wtedy pojawia się oddziaływanie pomiędzy tymi dwiema warstwami. Stopień stabilizacji może być zdefiniowany ilościowo z punktu widzenia zmiany energii Gibbsa występującej podczas takiego oddziaływania, i tak np. jeżeli $G > 0$ dochodzi do stabilizacji cząstek, natomiast w przeciwnym razie podczas nakładania zaadsorbowanych warstw ($G < 0$) do koagulacji.

Mechanizm stabilizacji sterycznej zależy od wielu czynników. Niespełnienie któregośkolwiek z nich powoduje, że cząsteczki łączą się ze sobą poprzez wytworzenie tzw. mostka polimerowego [175]. Jeśli jeden polimer łączy przez mostkowanie dwie lub więcej cząstek to (rys. 5.8a):

- molekula polimeru ma więcej niż dwa adsorbujące segmenty,
- polimerowy łańcuch jest na tyle długi, że adsorbuje się na kilku cząstkach,
- jest niski stopień pokrycia powierzchni przez zaadsorbowany polimer, co może powodować adsorpcję polimeru z innej nanocząstki.

Natomiast, jeśli mostkowanie następuje za pomocą dwóch łańcuchów polimerowych zaadsorbowanych na dwóch różnych cząstkach jak pokazano poniżej (rys. 5.8b), to łańcuchy polimerów są bardzo długie i brak jest wolnej, niepokrytej powierzchni na cząstce.



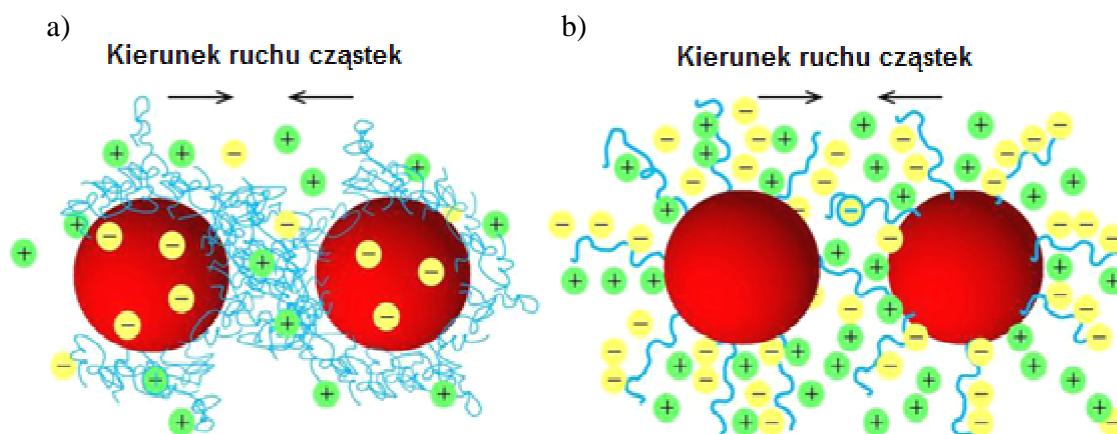
Rys. 5.8. Schemat łączenia dwóch cząstek poprzez tworzenie mostka za pomocą jednego polimeru (a) oraz za pomocą dwóch polimerów, każdy zaadsorbowany na innej cząstce (b)[130]

Długość łańcucha polimerowego ma zatem istotne znaczenie w procesie stabilizacji cząsteczek. Jeśli jest on zbyt długi, może powodować łączenie się cząstek, natomiast w przeciwnym wypadku może nie gwarantować skutecznej stabilizacji, ponieważ utworzona warstwa ochronna będzie zbyt cienka i zwarta. Istnieją również dowody na to, że gdy stopień pokrycia cząstki jest bardzo mały, to stabilizacja zależy również od rodzaju rozpuszczalnika. W tzw. dobrym rozpuszczalniku, którego cząsteczki oddziałują z polimerem, łańcuchy makrocząsteczek są wyprostowane, natomiast w słabym rozpuszczalniku łańcuchy zwijają się w kłębki [116].

Typowymi polimerami używanymi do ochrony przed aglomeracją są poliwinopirrolidon PVP, polietylenoglikol PEG, kwas polimetakrylowy PMAA, polimetakrylan PMMA, poliwinylalkohol PVA, a także wiele innych.

5.2.3.3. Stabilizacja mieszana

Stabilizacja mieszana ma miejsce wówczas gdy zachodzą jednocześnie obydwa mechanizmy ograniczające zbliżenie cząstek, a więc odpychające pole elektrostatyczne (stabilizacja elektrostatyczna) i mechaniczna powłoka ochronna (stabilizacja steryczna). Przykłady pokazano na rysunku 5.9.



Rys. 5.9. Mechanizm mieszanej stabilizacji: cząstki z warstwą ładunkową i z polimerami (a) oraz cząstki z dołączonymi polimerami jonowymi (b) [130]

Stabilizacja steryczna może być połączona ze stabilizacją elektrostatyczną na dwa sposoby:

1. Do powierzchni cząstki z warstwą ładunkową dołączone lub zaadsorbowane są łańcuchy polimerowe (rys. 5.9a).
2. Do powierzchni elektrycznie obojętnej cząstki są dołączone łańcuchy polimerów jonowych (rys. 5.9b).

5.3. Proces technologiczny wytwarzania nanocząstek srebra z różnymi otoczkami ochronnymi

Otrzymywanie nanocząstek srebra o precyzyjnie określonych i kontrolowanych rozmiarach, chronionych przed procesami aglomeracji odpowiednimi warstwami ochronnymi, jest złożonym zagadnieniem. Trudności w kontrolowaniu takiej syntezy metodą redukcji chemicznej wynikają z różnej skali czasowej oraz nieliniowego charakteru zarodkowania, wzrostu kryształów czy ich agregacji. W celu prowadzenia procesu w sposób umożliwiający regulowanie wymienionych zjawisk, w trakcie produkcji należy dodać odpowiednie związki stabilizujące. Wynikiem użytych materiałów i warunków procesu chemicznego jest uzyskana struktura i skład chemiczny oraz grubość utworzonej warstwy na powierzchni srebra.

Nanocząstki srebra dla potrzeb techniki drukowania strumieniowego z różnymi otoczkami ochronnymi otrzymano metodą redukcji chemicznej (rozd. 5.1). Reakcja polegała na redukcji soli srebra przez odpowiednie reduktory w obecności substancji stabilizujących. Jako prekursora jonów Ag^+ użyto azotan srebra AgNO_3 a kontrolowanymi parametrami procesu były temperatura, sposób i czas mieszania, materiały ochronne, reduktory i środowisko reakcji oraz czas reakcji. Produktem końcowym były nanocząstki srebra o różnym rozmiarze, otoczce ochronnej i rodzaju stabilizacji (tab. 5.1).

Tab. 5.1. Charakterystyka otrzymanych przykładowych nanocząstek srebra

Reduktor	Otoczka ochronna	Ilość otoczki [wg%]	Stabilizacja	Rozmiar [nm]	
Cytrynian sodu	Karboksylowa	1,1	Elektrostatyczna (ładunkowa)	80 - 100	
Borowodorek sodu		2		100	
Formaldehyd	Aminowa	0,2		50	
Mrówczan amonu		27,5		120	
Borowodorek sodu		4,3		250	
Cytrynian sodu		0,35		200	
Formaldehyd	Polimerowa	0,8		Steryczna (polimerowa)	50 - 60
		0,3			50
Glikol etylenowy		1,2			10
Hydrazyna		2,1			65 - 80
		3	80		
		3,5	5, 10, 100		
UV		3,8	50		
Borowodorek sodu	0,6	5, 45			

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów stwierdzono, że istnieje możliwość otrzymania srebra o rozmiarach nanometrowych w szerokim zakresie granulacji cząstek. Jak widać z tabeli, otrzymano nanocząstki w zakresie od kilku do nawet 250 nm, przy czym te większe nie mogą być wykorzystane jako wypełniacze atramentów stosowanych w przemyśle elektronicznym. Pewne reakcje zostały także odrzucone z powodu wydajności – zbyt małej aby mogły stanowić bazę dla przemysłowej produkcji atramentów przewodzących. Istotnym problemem było usuwanie zanieczyszczeń, które stanowiły pozostałości produktów reakcji. W niektórych reakcjach eliminacja tych zanieczyszczeń była zbyt czasochłonna i nieuzasadniona technologicznie. Zauważono również, że aby otrzymać wysokiej jakości produkt, okno technologiczne musi być bardzo zawężone. W wypadku nieznacznych odstępstw od przyjętych założeń technologicznych, przestaje być bowiem kontrolowana ilość, struktura i skład chemiczny warstwy ochronnej oraz stabilizacja nanocząstek.

W trakcie opracowywania kroków technologicznych poszczególnych reakcji wykazano istotność pewnych etapów oraz współzależności czynników procesu wytwarzania nanocząstek, które decydują o powtarzalności technologicznej. Założono bowiem, że

powtarzalność technologiczna ma kluczowe znaczenie dla opracowania przemysłowego wytwarzania nanocząstek.

Na ówczesnym etapie badań stwierdzono, że dalsze działania mogą skupiać się już tylko na trzech sposobach wytwarzania nanocząstek srebra wyselekcjonowanych pod względem rodzaju otoczki, metody stabilizacji oraz ich wielkości. Sposoby te prowadzą do otrzymania cząstek z otoczką karboksylową, aminową i polimerową, przy czym dwa pierwsze z nich stabilizują nanocząstki w sposób elektrostatyczny, natomiast ostatni zapewnia steryczną stabilizację. Składniki i efekty wybranych reakcji zaznaczono na szaro w tabeli 5.1.

Przyjęto założenie, że każdy rodzaj zastosowanego materiału ochronnego może decydować o innych parametrach fizycznych otrzymanych nanocząstek srebra i dopiero dalsze badania i zastosowania technologiczne wskażą rozwiązania najlepsze do zastosowań w elektronice elastycznej.

5.4. Właściwości otrzymanego srebra o rozdrobieniu nanometrowym

Prace doświadczalne przedstawione w niniejszym rozdziale wykonywano w celu optymalizacji warunków procesu wytwarzania nanocząstek srebra w taki sposób, aby otrzymać produkt o stabilnych i powtarzalnych rozmiarach. Do realizacji postawionych celów przeprowadzono badania morfologii (wielkość, kształt, rozkład wielkości) nanocząstek srebra z otoczką karboksylową, aminową i polimerową [114 - 116]. Natomiast w drugim etapie, problem badawczy dotyczył już analizy ilościowej samej otoczki ochronnej, głównie dynamiki jej usuwania w czasie i temperaturze procesu termicznego. Ostateczna ocena produktu wymaga sporządzenia odpowiednich i stabilnych cieczy do drukowania strumieniowego.

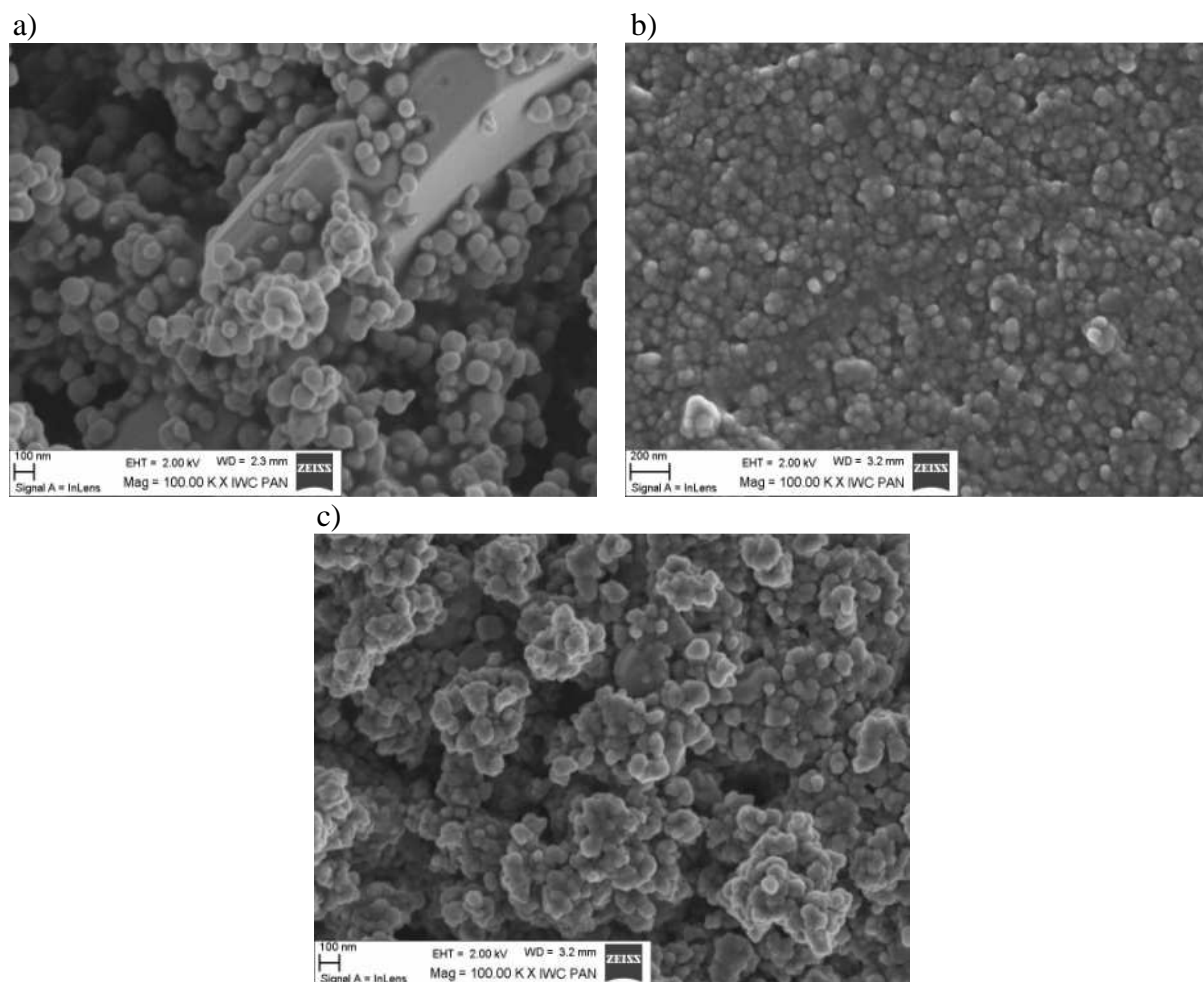
5.4.1. Parametry fizyczne cząstek srebra

Pierwszym celem badawczym była charakteryzacja otrzymanych nanocząstek srebra. Charakterystyka właściwości, ważnych ze względu na potencjalne zastosowania wytwarzanych materiałów o nanometrowych rozmiarach była możliwa dzięki wykorzystaniu następujących technik instrumentalnych:

- skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscope SEM*) do oceny rozmiarów i kształtu cząstek,
- dynamiczne rozproszenie światła (ang. *Dynamic Light Scattering DLS*) do oceny wielkości i analizy rozkładu rozmiarów cząstek.

5.4.1.1. Badanie skaningowym mikroskopem elektronowym SEM

Zdjęcia mikroskopowe próbek zastały wykonane na wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym Zeiss ULTRA plus. Jest to mikroskop z grupy "Ultra-High-Resolution Imaging", który umożliwia badanie próbek w szerokim zakresie napięć przyspieszających wiązkę elektronów (od 20 V do 30 kV) przy zachowaniu dużej zdolności rozdzielczej – na poziomie atomowym – również przy niskich napięciach przyspieszających. Metodyka badań polegała na naniesieniu analizowanego preparatu na podłoże w postaci kropli roztworu, a następnie odparowaniu rozpuszczalnika. Przykładowe zdjęcia z licznych pomiarów, przeprowadzonych w różnym powiększeniu dla otrzymanego srebra z otoczką karboksylową, aminową i polimerową przedstawiono na poniższym rysunku 5.10.



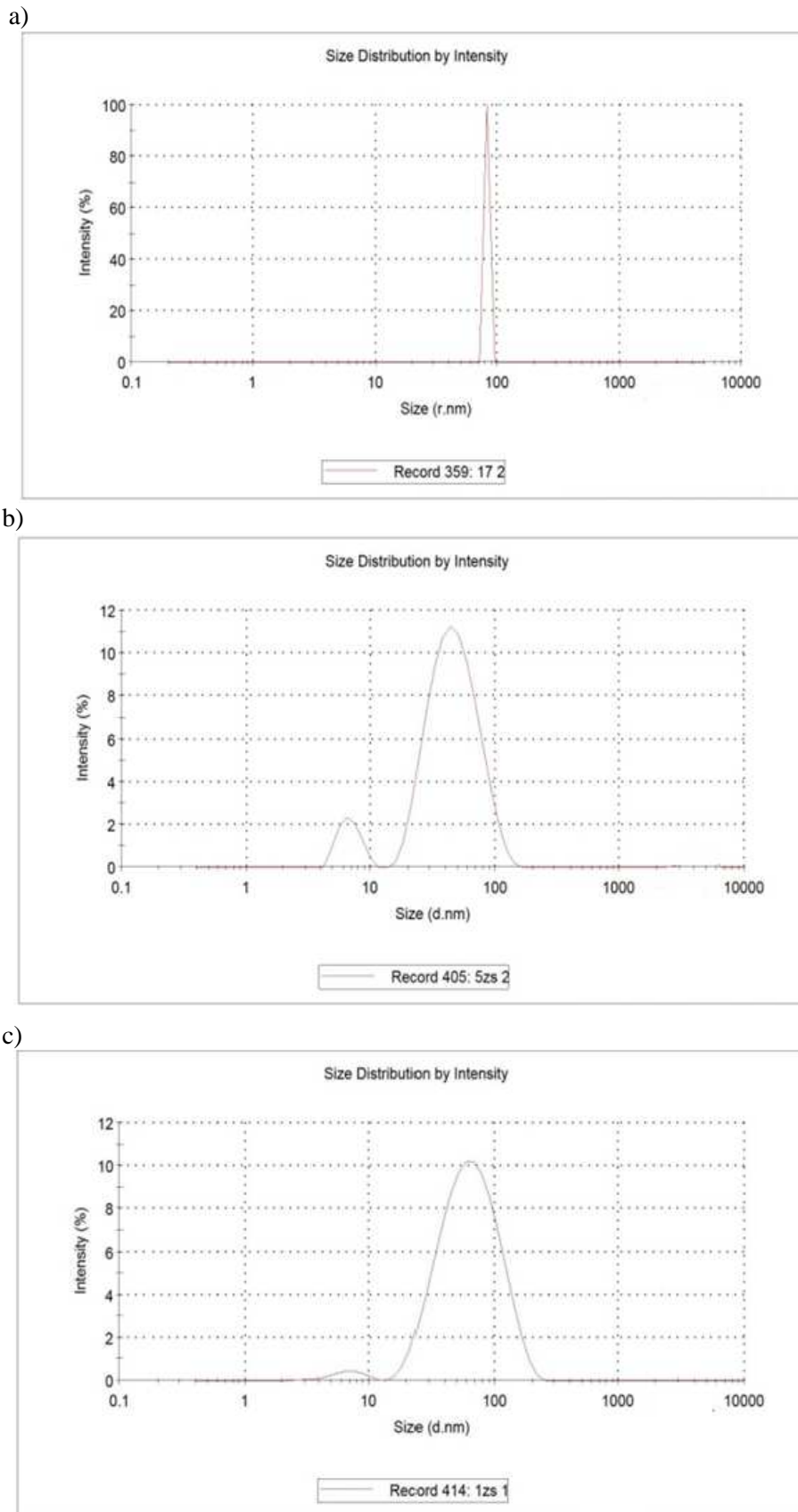
Rys. 5.10. Obrazy SEM dla nanocząstek srebra z otoczką karboksylową (a), aminową (b) i polimerową (c)[115]

Uzyskane wyniki wykazują, że wszystkie nanocząstki są sferyczne i mają jednolitą strukturę o średniej wielkości 50 - 60 nm dla Ag z otoczką aminową i polimerową i około 80 - 100 nm dla nanocząstek z karboksylowym materiałem ochronnym.

5.4.1.2. Zastosowanie metody dynamicznego rozproszenia światła

Do analizy wielkości cząstek w ciekłym ośrodku, metodą dynamicznego rozpraszania światła, zastosowano analizator Zetasizer 3000. Aparat ten służy do pomiaru objętościowego rozkładu wielkości cząstek zdyspergowanych w roztworach, nawet w zakresie większych stężeń, przy wykorzystaniu zjawiska dyfrakcji światła laserowego. Układ umożliwia pomiar wielkości cząstek z zakresu od 0,6 nm do 6 μm . W wyniku odpowiednich przekształceń i zastosowania algorytmów matematycznych, zarejestrowane przez detektor zmiany intensywności światła rozproszonego zostają przekształcone w zakres rozkładu wielkości cząstek, czyli udziału procentowego cząstek w zależności od ich rozmiaru. Przykładowe wyniki pomiarów przedstawiono na rysunku 5.11.

Rezultaty pomiarów wykazały, że średnice badanych obiektów wynoszą około 80 - 100, 50 i 50 - 60 nm, odpowiednio dla nanocząstek z otoczką karboksylową, aminową i polimerową. Wykresy pomiarowe charakteryzowały się bardzo dużą powtarzalnością i potwierdzają wcześniej przedstawione pomiary SEM. Mimo zastosowania różnych otoczek, próbki wykazywały podobną dystrybucję rozkładu wielkości ziaren.



Rys. 5.11. Rozkład wielkości cząstek w próbce: nanocząstki srebra z otoczką karboksylową (a), z otoczką aminową (b) oraz z otoczką polimerową (c)[115]

5.4.2. Ocena ilości i cechy powłoki ochronnej

Rodzaj i ilość otoczki oraz sposób jej usuwania po drukowaniu odgrywają kluczową rolę w zastosowaniach technologicznych. Decydują bowiem w znacznej mierze o cechach użytkowych atramentu i warunkach procesów (zwykle termicznych) po drukowaniu. Prosta miarą oceny ilości otoczki ochronnej na powierzchni cząstek, jest kontrola ubytku masy badanych próbek w określonych temperaturach, określana tzw. metodą naważkową. Jednocześnie jest to miara efektywności procesu technologicznego, pozwalająca na ocenę istotności parametrów technologicznych i pożądaných zmian ich poziomu decydujących o ilości, strukturze, czy grubości warstwy.

Do badań termicznych potrzebny jest piec mufłowy o regulowanej i stabilnej temperaturze, waga analityczna oraz tygielki porcelanowe. Procedura pomiaru metodą naważkową, zgodnie z normą ZN-90/PAX-15 [182] dotyczącą srebra w postaci proszków i płatków, przebiega następująco:

1. Należy pobrać losowo próbkę z badanej partii srebra i umieścić ją w czystym tygielku (w celu pozbycia się resztek wilgoci zaadsorbowanej we wnętrzu i na powierzchni tygielka – wskazane jest wcześniejsze wygrzanie go do czasu uzyskania stałej wagi). Zważyć próbkę na wadze analitycznej z dokładnością 0,00001 g.
2. Umieścić tygielek z próbką w piecu mufłowym w określonej temperaturze (np. 150, 230 lub 538 °C) na okres 1 godziny.
3. Po wyjęciu z pieca wstawić tygiel do eksykatora, ochłodzić do temperatury pokojowej i zważyć tygielek z zawartością.
4. Straty masy S po wygrzaniu – które pozwalają określić ilość otoczki na powierzchni srebra należy obliczyć ze wzoru:

$$S = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \% \quad (5.13)$$

gdzie: S – ubytek masy, m_1 – masa próbki przed wygrzewaniem, m_2 – masa próbki po wygrzewaniu.

5.4.2.1. Analiza ilości otoczki ochronnej na powierzchni nanocząstek srebra

Analizę ilościową badanych próbek wykonano według opisanej wyżej procedury. Temperatura procesu wynosiła 538 °C – zgodnie z normą ZN-90/PAX-15 pkt. 4.3.5 [182]. Biorąc pod uwagę składniki będące wynikiem reakcji procesu otrzymywania nanocząstek

srebra należy z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, że w tak wysokiej temperaturze (w atmosferze zawierającej tlen) pozostaną wyłącznie cząstki srebra – co oznacza, że procentowa strata masy próbki odpowiada ilości otoczki ochronnej.

Przykładowe wyniki badań przedstawiono w tabeli 5.2.

Tab. 5.2. Wyniki testów ubytku masy w temperaturze 538 °C

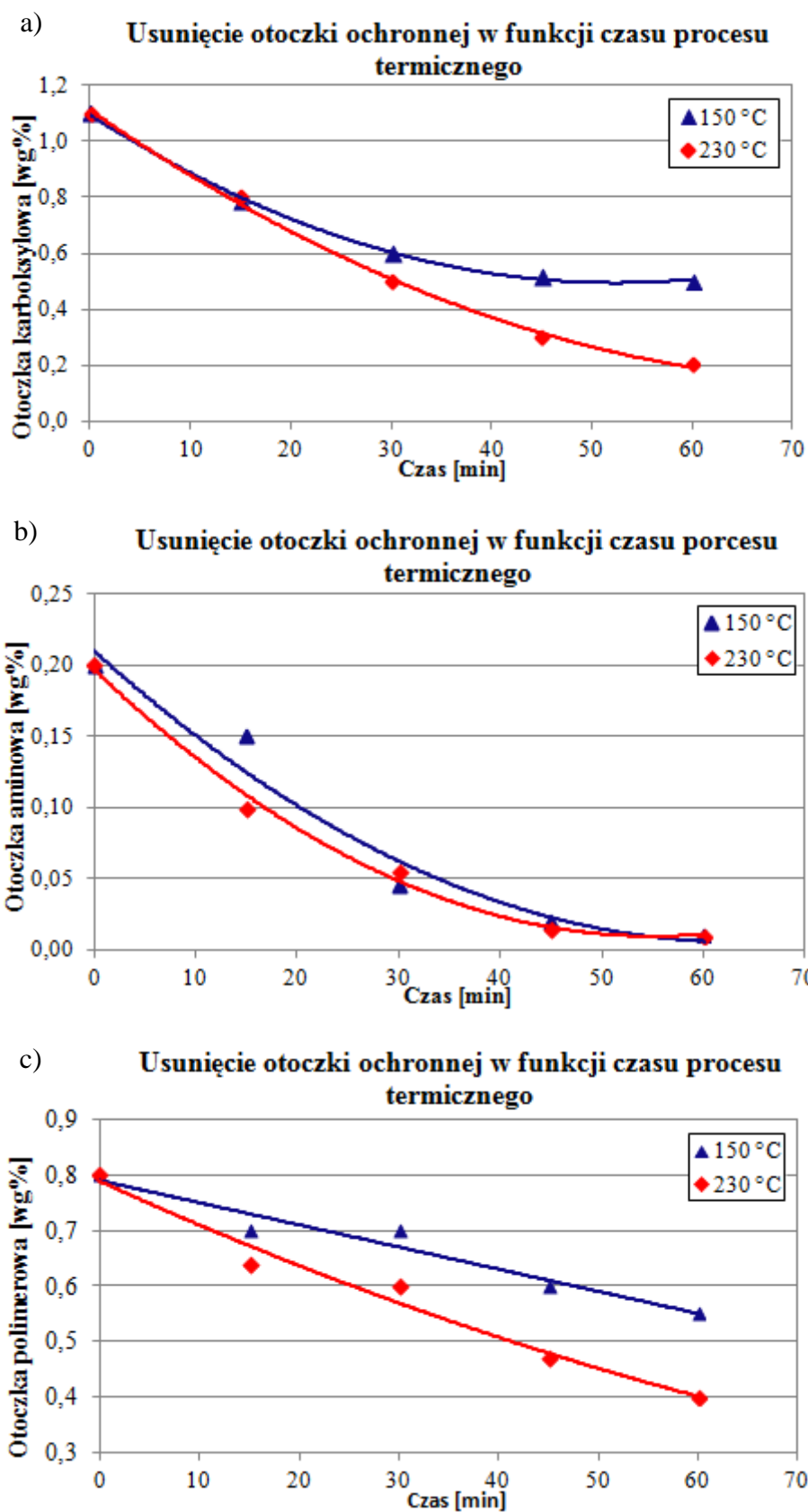
Rodzaj otoczki ochronnej	Karboksyłowa	Aminowa	Polimerowa
Ilość otoczki [wg%]	1,1	0,2	0,8

Jak widać, wagowa ilość otoczki chroniącej nanocząstki srebra przed aglomeracją jest zależna od jej rodzaju. Analiza ilościowa badanych próbek wykazała, że najmniej jest otoczki aminowej – tylko 0,2 wg%. W każdym jednak wypadku, ilość masy otoczki jest na tyle mała, że proces technologiczny można uznać za efektywny i dokonywać dalszych badań nanocząstek srebra z otoczkami: karboksylową, aminową i polimerową.

5.4.2.2. Ubytek otoczki ochronnej w czasie procesu termicznego

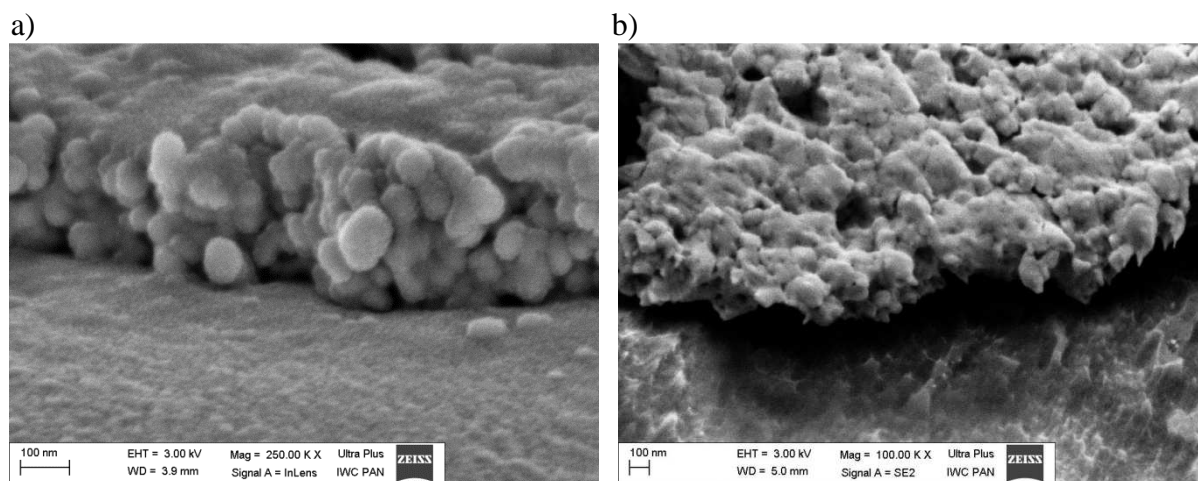
Wysoka temperatura wygrzewania stosowana do oceny ilości otoczki oczywiście nie może być stosowana w warunkach technologicznego procesu drukowania. Dlatego też oceniano ubytek materiału otoczek w znacznie niższych temperaturach. Wyniki, dla temperatur wygrzewania 150 i 230 °C przedstawiono na rysunku 5.12.

Z eliminacją warstwy ochronnej z powierzchni nanocząstek srebra podczas procesu termicznego jest niewątpliwie związany wzrost przewodności elektrycznej nadrukowanej warstwy. Potwierdzają to pomiary rezystancji R struktur wygrzewanych w funkcji temperatury przez 1 godzinę. Wykazano, że wartość ta dla warstw nadrukowanych atramentem zawierającym nanocząstki srebra otoczone polimerową otoczką ochronną wynosi 1,3 i 0,33 Ω , odpowiednio dla temperatur 150 i 230 °C. To oznacza, że struktura bardzo dobrze przewodzi, gdy na powierzchni srebra znajduje się jeszcze 0,55 wg% (rys. 5.12c) materiału izolującego pojedyncze nanocząstki.



Rys. 5.12. Pozostałość warstwy ochronnej: karboksylowej (a), aminowej (b) i polimerowej (c); punktem wyjścia są wyniki z tabeli 5.2, czyli ilość otoczki ochronnej [wg%] dla czasu t równego 0 min [115]

Istotne informacje o przebiegu procesu termicznego i pozostałości warstwy ochronnej mogą dostarczyć również obserwacje nadrukowanych struktur. Na rysunku 5.13 przedstawiono przykładowe obrazy mikroskopu skaningowego SEM powierzchni nadrukowanych struktur po wygrzewaniu przez 1 godzinę w temperaturze 150 °C i 230 °C.



Rys. 5.13. Obrazy SEM powierzchni nadrukowanej struktury po wygrzewaniu przez 1 godzinę w temperaturze 150 °C (a) i 230 °C (b)

Przeprowadzone prace wykazały, że w strukturze wygrzewanej w niższej temperaturze nadal widoczne są pojedyncze ziarna nanocząstek w głębi materiału (rys. 5.13a). Natomiast w temperaturze 230 °C pojedyncze ziarna są mniej już rozróżnialne w obrazie mikroskopowym (rys. 5.13b), co wynika z mniejszej pozostałości warstwy ochronnej na powierzchni srebra. W obu jednak wypadkach nie zaobserwowano litej struktury metalicznej, ponieważ oszacowano teoretycznie że na powierzchni srebra pozostaje nadal około 0,55 wg% i 0,4 wg% otoczki ochronnej, odpowiednio po 1 godzinie wygrzewania w temperaturze 150 i 230 °C (rys. 5.12c).

Najistotniejszym wnioskiem z przeprowadzonego eksperymentu jest stwierdzenie, że mimo obecności pozostałości warstwy ochronnej na powierzchni srebra, drukowane warstwy są dobrze przewodzące elektrycznie. Dane literaturowe także wskazują na to, że niewielka pozostała ilość materiału ochronnego wcale nie musi przeszkadzać w uzyskaniu struktur o bardzo dobrych właściwościach elektrycznych, co więcej może on działać jako promotor adhezji nanocząstek srebra do podłoża [182].

5.5. Wytwarzanie atramentu do drukowania strumieniowego

Aby nadrukowane struktury umożliwiały przepływ prądu, używane do drukowania materiały muszą zawierać wytworzone cząstki srebra o koncentracji – około 20 - 60 wg% (rozdz. 3.2). Tak duże stężenie srebra, szczególnie w zakresie wymaganej lepkości roztworu tworzącego atrament jest możliwa, jeśli drukowany roztwór ma charakter cieczy właściwej, a nie koloidu czy zawiesiny. Tylko atrament o odpowiedniej stabilizacji nanocząstek ma niezmienną w czasie strukturę, a więc nie wykazuje zjawiska sedymentacji, umożliwiając sprawne drukowanie bez względu na czas przechowywania.

Z chemicznego punktu widzenia atramenty są jednorodnymi układami dyspersyjnymi składającymi się z fazy dyspersyjnej (rozpraszającej – zwanej ośrodkiem dyspersyjnym) oraz fazy zdyspergowanej zwanej fazą rozproszoną. W naszym wypadku pierwszą fazę stanowi medium atramentu, natomiast fazą zdyspergowaną są nanocząstki srebra. Jeżeli cząstki fazy rozproszonej mają jednakową wielkość, układ taki nazywa się monodispersyjnym (izodispersyjnym), jeżeli różnią się wielkością – układem polidispersyjnym [184].

5.5.1. Faza dyspersyjna atramentu – rozpuszczalnik

W atramentach w roli ośrodka dyspergującego występuje zwykle jedna ciecz, bądź mieszanina kilku. Jeśli fazą dyspersyjną są organiczne rozpuszczalniki polarne lub niepolarne, to takie układy określa się ogólną nazwą – organozole. Według Nagasawy [80] najlepszymi rozpuszczalnikami dla nanocząstek srebra są ciekłe związki niepolarne. Jednak powiązanie rozpuszczalności cząstek z niepolarnością cieczy jest zwykle zależna również od wielkości cząstek. Tabela 3.1 (rozdz. 3.2.1) wykazuje, że najczęściej spotykanym rozpuszczalnikiem atramentu jest tetradekan [21, 78, 91, 94, 95]. Jak wykazują inne dane literaturowe, istnieje również możliwość dyspersji fazy rozproszonej w innych cieczach takich jak: glikole [93], alkohole np. etanol [15], woda [145, 183], glikol dietylenowy DEG [139] czy ich mieszaninach. Uwzględniając możliwość zastosowania atramentu w elektronice elastycznej, najbardziej obiecującym rozpuszczalnikiem do wykonania dyspersji wydaje się być ciecz o względnie niskiej temperaturze wrzenia. Parametry stosowanego medium decydują bowiem o właściwościach atramentu (stabilizacji, lepkości, napięciu powierzchniowym itp.), a co za tym idzie samym procesie drukowania oraz charakterze uzyskanych struktur. Ważne jest także to, aby rozpuszczalnik, który stanowi jeden z podstawowych składników

atramentu, nie zasychał na dyszach drukujących i równomiernie „rozpływał” się na stosowanych podłożach elastycznych. Aby zapewnić kontrolę procesu i powtarzalność wydruku, atrament powinien być tak skomponowany, aby proces formowania mikrokropelek przez głowice drukujące był stabilny. Za ten proces odpowiedzialne są głównie dwa parametry: lepkość i napięcie powierzchniowe. Lepkość powinna być na tyle niska, aby bez znacznych turbulencji atrament przepływał przez system drukujący. Ponadto wymaga się od rozpuszczalnika aby:

- nie wchodził w reakcje chemiczne z fazą dyspergowaną,
- nie wchodził w reakcje chemiczne z materiałami głowicy drukującej lub nie powodował w inny sposób ich degradacji lub zmian wymiarowych,
- był łatwo wmywany z dysz drukujących,
- skutecznie odparował w stosunkowo niskiej temperaturze (po procesie drukowania),
- był przyjazny dla środowiska i nie powodował jakichkolwiek problemów zdrowotnych, ani problemów związanych z bezpieczeństwem operatorów.

Istnieje zatem ścisły związek pomiędzy składem chemicznym, a właściwościami otrzymanych atramentów.

Rozeznanie literaturowe i własne doświadczenia wykonania dyspersji srebra w różnych ośrodkach ciekłych skłoniły autorkę do wybrania mieszaniny glikolu propylenowego (inna nazwa glikol metyloetylenowy) i alkoholu etylenowego (etanol) w odpowiednio dobranym stosunku wagowym – jako medium atramentu. Glikol propylenowy jest bezbarwną, oleistą cieczą z grupy alkoholi dwuhydroksylowych czyli dioli. Natomiast etanol ma jedną grupę hydroksylową i jest również bezbarwną cieczą, lecz łatwopalną o charakterystycznej woni i piekącym smaku. Bardzo ważne jest to, że obydwie ciecze mieszają się za sobą bez ograniczeń w każdej proporcji. W tabeli 5.3 przedstawiono charakterystyczne dane stosowanych rozpuszczalników [185].

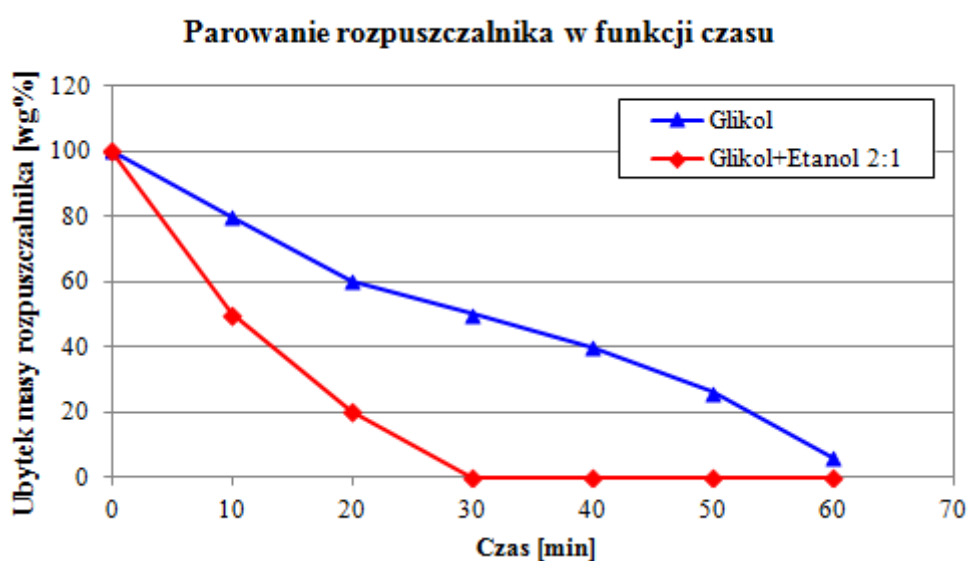
Tab. 5.3. Właściwości rozpuszczalników stanowiących ośrodek dyspersyjny

Właściwości	Wzór	Gęstość [g/cm ³]	Temperatura wrzenia [°C]	Lepkość* [mPa·s]	Napięcie powierzchniowe [mN/m]
Etanol	C ₂ H ₆ O	0,7893	78,4	1,2	22,8
Glikol propylenowy	CH ₃ CHOHCH ₂ OH	1,04	184 - 189	6,89	40,1

*) pomiar w 25 °C, Brookfield DV-II +Pro

Jak widać, glikol ma stosunkowo wysoką temperaturę wrzenia i tylko po zmieszaniu z etanolem w określonej proporcji można uzyskać ciecz, która nadaje się jako faza dyspersyjna do niskotemperaturowego atramentu.

Przeprowadzono test, który miał określić wpływ obecności etanolu w mieszaninie z glikolem na szybkość parowania w temperaturze 150 °C w porównaniu z czystym glikolem. Na szkiełka zegarowe odważono odpowiednio po 5 g mieszaniny glikolu i etanolu (stosunek wagowy 2:1) i czystego glikolu, następnie obie próbki włożono do pieca o temperaturze 150 °C i ważono co 10 min. Na rysunku 5.14 przedstawiono ubytek masy badanych cieczy w zależności od czasu wygrzewania.



Rys. 5.14. Ubytek cieczy dyspersyjnej w temperaturze 150 °C w funkcji czasu

Na podstawie powyższego wykresu widać, że mieszanina glikolu i etanolu szybciej traci swoją masę w temperaturze przewidywanej w technologii drukowania na podłożach elastycznych. Zostaje już całkowicie odparowana w połowie procesu termicznego (30 min), podczas gdy czysty glikol, nawet po 60 min wygrzewania nie został całkowicie odparowany. Można wyciągnąć wniosek, że etanol „pomaga” w znacznym stopniu w odparowaniu glikolu i proporcja obydwu składników może być kluczowa dla opracowywanej technologii.

Przy wyborze rozpuszczalnika należy również uwzględnić rodzaj stabilizacji nanocząstek srebra w wybranym rozpuszczalniku. Tylko taki materiał nadaje się do drukowania struktur przewodzących techniką ink-jet, w którym dwa podstawowe czynniki: faza rozproszona i rozpraszająca nie ulegają rozdzieleniu.

5.5.2. Faza zdyspergowana atramentu – nanocząstki srebra

Pojedyncze cząstki, które stanowią fazę rozproszoną, muszą być równomiernie zdyspergowane w ośrodku dyspersyjnym, tak aby zapewnić odpowiednią stabilność atramentu. Jak wcześniej wykazano, cząstki fazy zdyspergowanej mogą być stabilizowane elektrostatycznie lub sterycznie.

Stabilizacja steryczna (polimerowa) jest powszechniej stosowana od stabilizacji układów dyspersyjnych niż elektrostatyczna, ponieważ:

- jest efektywna także dla bardzo stężonych roztworów np. atramentów o stężeniu nanocząstek przewodzących 20 - 40 wg%,
- może być stosowana do układów wieloskładnikowych,
- powstałe aglomeraty mogą być ponownie rozdzielone na indywidualne cząstki.

Praktyczne zastosowanie stabilizacji elektrostatycznej jest ograniczone ze względu na to, że:

- jest efektywna tylko dla rozcieńczonych roztworów,
- nie można jej stosować do układów wieloskładnikowych, gdyż różne cząstki wytwarzają różne ładunki powierzchniowe i tym samym różne warstwy podwójne,
- jeśli dojdzie do agregacji, jest praktycznie niemożliwe rozbicie aglomeratów na indywidualne cząstki.

Dlatego dla wykonania stabilnego atramentu przewodzącego o zawartości Ag około 20 wg%, wybrano nanocząstki z otoczką polimerową. Jednym z efektywniej działających i nietoksycznych polimerów jest poliwinylpirolidon (ang. *Polyvinylpyrrolidone* PVP).

PVP jest amorficznym polimerem o małej temperaturze zeszklenia, występującym zwykle w postaci lekko żółtego proszku [186]. Jest to produkt polimeryzacji winylpirolidonu, klasyfikowany jako optyczny materiał o dużej przezroczystości, ponieważ ma współczynnik załamania światła zbliżony do szkła – 1,5. Na takich materiałach oparte są wysokiej jakości filmy nanokompozytowe o specjalnych właściwościach optycznych i jednolitej grubości. Stwierdzono, że polimer wykazuje doskonałe powinowactwo do podłoży foliowych i ceramicznych. Dzięki zastosowaniu poliwinylpirolidonu uzyskano wysoko przezroczystą folię o właściwościach elektrycznych.

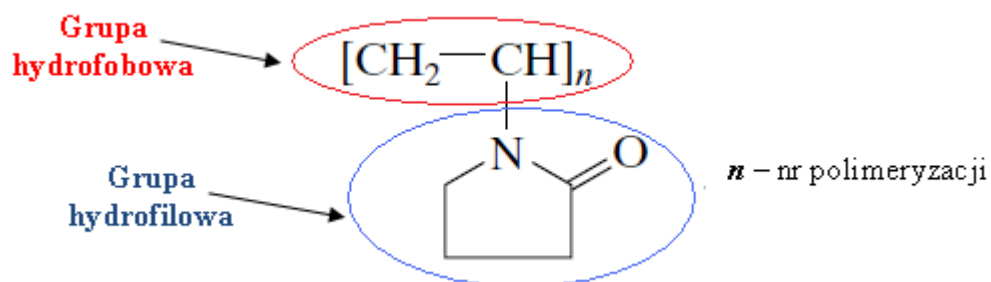
Działanie PVP jako stabilizatora w dużej mierze zależy od jego masy cząsteczkowej. Masa cząsteczkowa makrocząsteczki jest sumą mas atomowych wchodzących w jej skład atomów. Wyrażona jest w jednostkach masy atomowej ($u = 1/12$ masy izotopu ^{12}C) zwanych także daltonami Da (najczęściej nie podaje się jednak żadnych jednostek). Wyniki badań Kan-

Sen Chou i in. [144] wykazały, że polimer o dużej masie cząsteczkowej – 55000, może efektywnie stabilizować nanocząstki srebra w zawiesinie, natomiast A. Gnatowski [187] twierdził, że tylko PVP o małej masie cząsteczkowej (od 8000 - 12000) cechuje się wysoką zdolnością kompleksotwórczą, dzięki czemu polimer ten znalazł zastosowanie w medycynie jako środek o wysokiej zdolności sorpcyjnej i w przemyśle włókienniczym do stabilizowania środków barwiących.

Poliwinylopirolidon jest również polimerem bardzo dobrze rozpuszczalnym w wodzie i innych rozpuszczalnikach alkoholowych, dlatego jego zbędną ilość można łatwo usunąć zaraz po syntezie nanocząstek. Reszta otoczki zostaje usunięta dopiero podczas procesu termicznego po drukowaniu.

5.2.3. Mechanizm ochrony cząstek srebra przez poliwinylpirolidon

PVP odgrywa decydującą rolę jako środek ochronny w kontrolowaniu rozmiaru nanocząstek i ich rozkładu wielkości oraz stabilizacji w ciekłym ośrodku dyspersyjnym. Poliwinylpirolidon ma budowę amfifilową, ponieważ składa się z dwóch fragmentów o odmiennej polarności (rys. 5.15). Fragment hydrofilowy, który zawiera atomy pierwiastków o dużej elektroujemności (tlen, azot) określa się jako „głowę”, natomiast łańcuch węglowodorowy, który stanowi część hydrofobową – jako „ogon”.



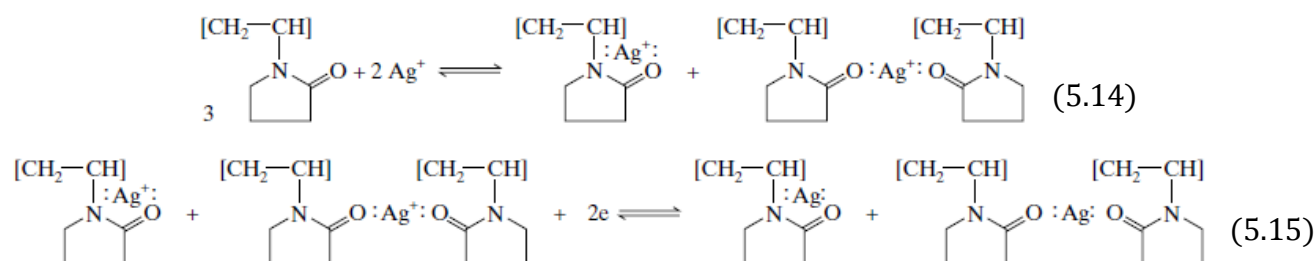
Rys. 5.15. Budowa cząsteczki poliwinylpirolidonu

Ze względu na amfifilową budowę polimeru może on w efektywny sposób zmniejszać dalszy rozrost wytworzonych nanocząstek srebra oraz zapewniać ich stabilizację przez efekt steryczny [131]. PVP grupą hydrofobową otacza cząsteczki metalu, natomiast boczny łańcuch hydrofilowy wykazuje duże powinowactwo do wody i innych rozpuszczalników polarnych. Hipoteza ta rzeczywiście wyjaśnia doskonałą dyspersję nanocząstek w rozpuszczalniku, jednak nie może wytłumaczyć faktu, że polimery zaadsorbowane na powierzchni metalu nie mogą być całkowicie usunięte przez wypłukanie, jeśli są tylko fizycznie zaadsorbowane ich

hydrofobowe grupy. Według Hsu i in. [145] nawet wielokrotne mycie srebra spowodowało zmniejszenie się ilości PVP z 60 wg% do 4,5 wg%.

Polimerowy mechanizm ochrony nanocząstek srebra przez PVP został wyjaśniony również w inny sposób. Hirai i in. [188] sugerują, że podczas redukcji soli srebra w obecności poliwinylpirolidonu powstaje kompleks PVP–Ag⁺. Zgodnie z zasadą równowagi reakcji chemicznej, stężenie jonów metalu efektywnie zmniejsza się, więc polimer osłabia redukcję jonów (czyli zarodkowanie metalicznych cząstek), ponieważ wytworzone wiązanie koordynacyjne między PVP a jonom srebra może być zbyt silne. Jednak ich model indukcji polimerów – utrudniających zarodkowanie nie został poparty doświadczeniami. Z kolei inni autorzy [131] udowodnili, że powstały kompleks pomiędzy PVP a jonami srebra promuje powstawanie nanocząstek i poprzez efekt steryczny chroni je przed aglomeracją. Do podobnych wniosków doszli Fievet i in. [189], którzy wykazali, że wiązanie koordynacyjne także pomiędzy jonami miedzi a polimerem (D-sorbitol) wzmacnia zarodkowanie fazy miedzi podczas jej redukcji przez glikol etylenowy.

Na podstawie informacji literaturowych [131] i swoich doświadczeń autorka uważa, że mechanizm ochrony PVP w prowadzonych reakcjach przebiega następująco.



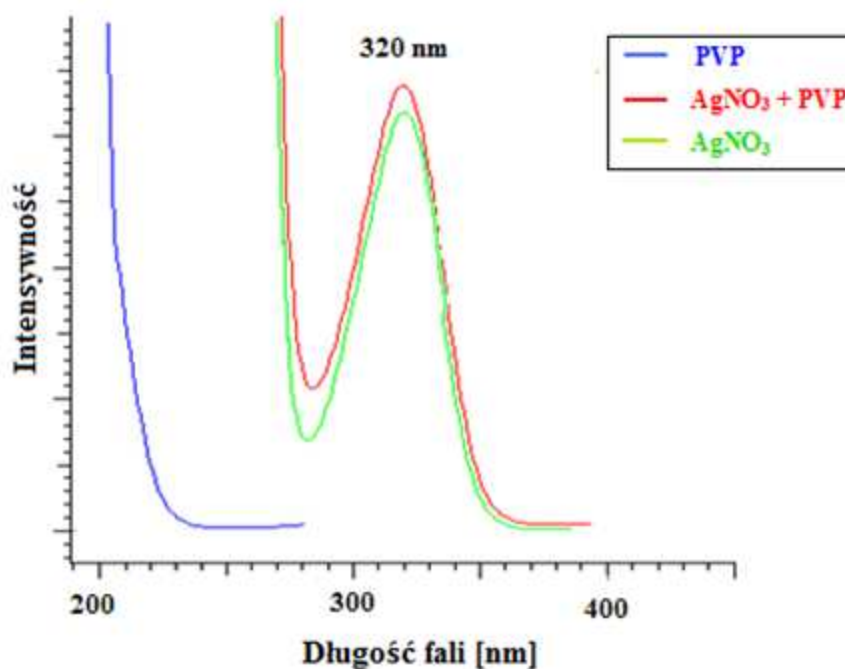
Rys. 5.16. Mechanizm ochrony nanocząstek srebra przez PVP [131]

Ponieważ PVP zawiera w swojej budowie grupę polarną (rys. 5.15), wolne pary elektronów z bardzo elektroujemnych atomów azotu i tlenu mogą zajmować orbitale *sp* jonu Ag⁺ i tworzyć kompleks poprzez wiązanie koordynacyjne. Ten etap reakcji został opisany równaniem 5.14. Następne równanie (5.15) opisuje już reakcję powstałego kompleksu z użytym reduktorem.

Szczegółowo mechanizm ochrony nanocząstek srebra przez PVP można podzielić na trzy etapy [131].

Etap I

Pierwszy etap, obejmuje wytworzenie kompleksu pomiędzy PVP a jodem srebra PVP-Ag^+ . Utworzenie wiązania koordynacyjnego zidentyfikowano stosując spektroskopię UV/Vis w zakresie długości fali 190 - 1100 nm. Przy użyciu spektrofotometru U-1900 Hitachi wykonano jakościową analizę następujących próbek: PVP, roztwór soli srebra AgNO_3 oraz roztwór AgNO_3 z dodatkiem PVP (rys. 5.17).



Rys. 5.17. Wycinek widma absorpcji promieniowania ultrafioletowego

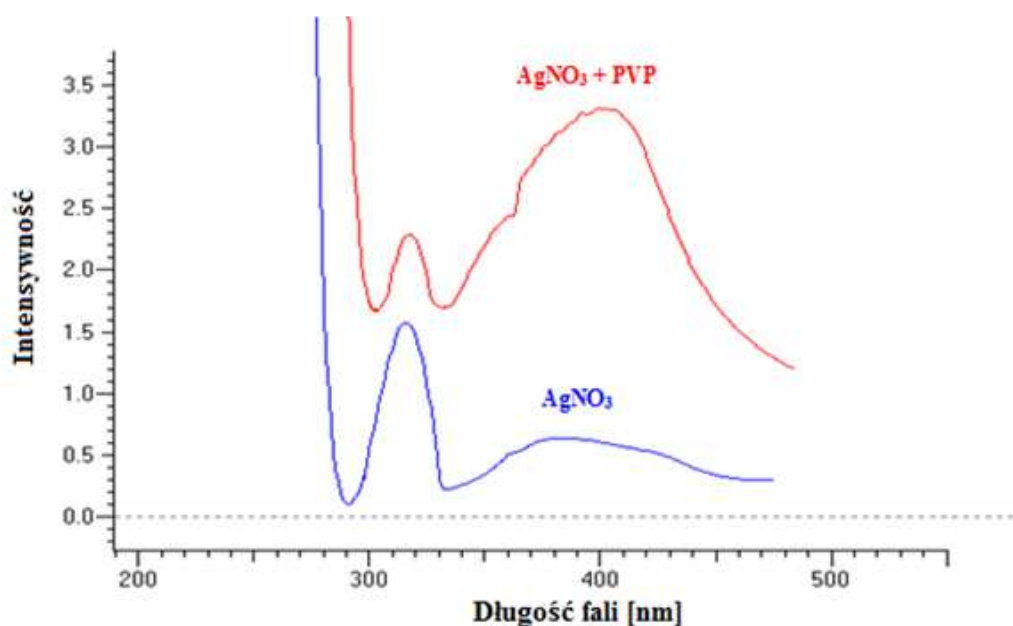
Należy zauważyć, że czyste PVP nie wykazuje absorpcji w zakresie promieniowania UV (brak piku), natomiast pozostałe próbki zawierające jony Ag^+ wykazywały maksimum absorpcji przy długości fali około 320 nm. Pojawienie się tego piku mogło być spowodowane koordynacją srebra z cząsteczkami wody $\text{H}_2\text{O}:\text{Ag}:\text{H}_2\text{O}$. Dodatek PVP do roztworu jonów srebra doprowadził do powstania większego piku przy krótkich długościach fali. Według Zhanga i in. [131] spowodowane jest to tym, że kompleks PVP-Ag^+ jest silniejszy od $\text{H}_2\text{O-Ag}^+$.

Etap II

Drugi etap polega na promowaniu zarodków metalicznego srebra. Wykazano, że PVP pomaga w wytwarzaniu jąder srebra, ponieważ łatwiej zredukować powstały kompleks niż czyste jony ze względu na wytworzenie większej gęstości elektronowej. Ten sam wynik

odnotowali Spadaro i in. [159] w syntezie nanocząstek srebra za pomocą PMA jako otoczki ochronnej.

Etap promowania zarodków można również wyjaśnić opierając się na fotoredukcji jonów srebra. W tym celu przygotowano dwie próbki: czysty roztwór AgNO_3 w wodzie i roztwór AgNO_3 o takim samym stężeniu z dodatkiem PVP. Następnie próbki były poddane promieniowaniu słonecznemu o takim samym natężeniu przez 20 min. Zarejestrowane widma przedstawiono na rysunku 5.18.



Rys. 5.18. Widma absorpcji promieniowania ultrafioletowego próbek poddanych promieniowaniu słonecznemu

Widoczny na widmie pierwszy pik przy długości fali 320 nm można przypisać obecności jonów Ag^+ , natomiast kolejny (400 - 420 nm) jest związany z pojawieniem się metalicznych cząstek srebra. Ponadto w wypadku czystego roztworu azotanu srebra (linia niebieska) intensywność piku odpowiadająca jonom srebra jest większa, natomiast niższa jest tego który identyfikuje powstanie nanocząstek srebra, odwrotnie niż w drugim wypadku z dodatkiem PVP (linia czerwona). Można zatem wnioskować, że w reakcji fotoredukcji polimer ułatwia powstawanie stabilnych jąder nanocząstek srebra. Dane literaturowe wykazują, że również tak jest w wypadku zastosowania tradycyjnych związków chemicznych (np. hydrazyna, borowodorek sodu, formaldehyd itp.) jako czynników redukujących [144].

Należy zauważyć, że zaproponowane etapy I i II nie mogą być wytłumaczone mechanizmem proponowanym przez Hirai i in. [188]. Można je natomiast bezpośrednio

wyjaśnić wiązaniami chemicznymi: od ligandu C–N i C=O z PVP można uzyskać większą gęstość elektronową na orbital sp Ag^+ niż od H_2O .

Etap III

W ostatnim etapie PVP przyspiesza tworzenie się dużej liczby zarodków srebra, a następnie poprzez efekt steryczny obejmuje całą cząstkę i za pomocą wiązań chemicznych i fizycznych adsorbuje się na jej powierzchni, zatrzymując dalszy wzrost i chroniąc przed aglomeracją. Podczas przeprowadzonej reakcji redukcji jonów srebra za pomocą reduktora i w obecności PVP zauważono, że kolor roztworu zmieniał się stopniowo od różowo-fioletowego na początku reakcji, poprzez ciemniejsze jego odcienie, do czarnego, a w końcu do zielono-szarego. Podczas gdy w syntezie bez dodatku PVP pojawił się kolor tylko szaro-zielony. Na podstawie rozeznania literaturowego i własnych doświadczeń stwierdzono, że kolor roztworu ściśle zależy od wielkości cząstek. Kolor fioletowy, czy czarny wskazuje, że tworzą się bardzo drobne zarodki, natomiast szary, czy zielony odpowiada już cząstkom o większym rozdrobnieniu [131, 144, 145].

Wszystkie wyżej wykazane właściwości PVP, a szczególnie steryczny sposób ochrony, skłaniają do podjęcia dalszych prób wykorzystania nanocząstek srebra z otoczką polimerową, jako przewodzącego wypełniacza w atramentach do drukowania ink-jet.

5.5.4. Układ dyspersyjny – atrament do drukowania

Atrament przeznaczony do drukowania strumieniowego mikrostruktur przewodzących w elektronice elastycznej stanowi układ dyspersyjny, składający się z dwóch podstawowych składników: nanocząstek srebra z otoczką polimerową i rozpuszczalnika. Taki atrament charakteryzuje się ściśle określonymi parametrami, które zostały przedstawione w tabeli 5.4.

Tab. 5.4. Parametry otrzymanego atramentu przewodzącego

Właściwości	
Materiał do drukowania	Srebro z otoczką polimerową, rozpuszczalnik
Metoda	Drukowanie strumieniowe ink-jet
Przed procesem termicznym	
Rozmiar cząstek	50 - 60 nm
Zawartość srebra w atramencie	20 wg%
Rozpuszczalnik	Glikol/etanol
Lepkość*	5,5 - 6,2 mPa·s
Napięcie powierzchniowe	35 mN/m
Temperatura procesu termicznego	120 - 150 °C
Po procesie termicznym	
Wygląd	Srebrny kolor
Rezystywność po procesie termicznym	$5 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$

*) pomiar w 25 °C, Brookfield DV-II +Pro

Najważniejsze z nich to mała lepkość oraz homogeniczna struktura, która powinna zapewniać eliminację lub istotne ograniczenie zjawiska sedymentacji podczas przechowywania atramentu, co miały wykazać kolejne badania.

5.5.5. Ocena stabilności atramentu

Stabilność parametrów atramentów (układów dyspersyjnych) definiuje się jako stałość ich właściwości technologicznych (lepkość, zawartość nanocząstek srebra itp.) w okresie czasu określającym ich zdatność do użycia. Podstawowymi pomiarami przy badaniu stabilności parametrów układu z punktu widzenia ich stosowania, są pomiary zmian lepkości i zjawiska sedymentacji nanocząstek srebra w czasie. W tym celu do testów przygotowano dwa zestawy atramentów na bazie tego samego srebra i tego samego rozpuszczalnika, różniące się jedynie koncentracją fazy zdyspergowanej (tab. 5.5).

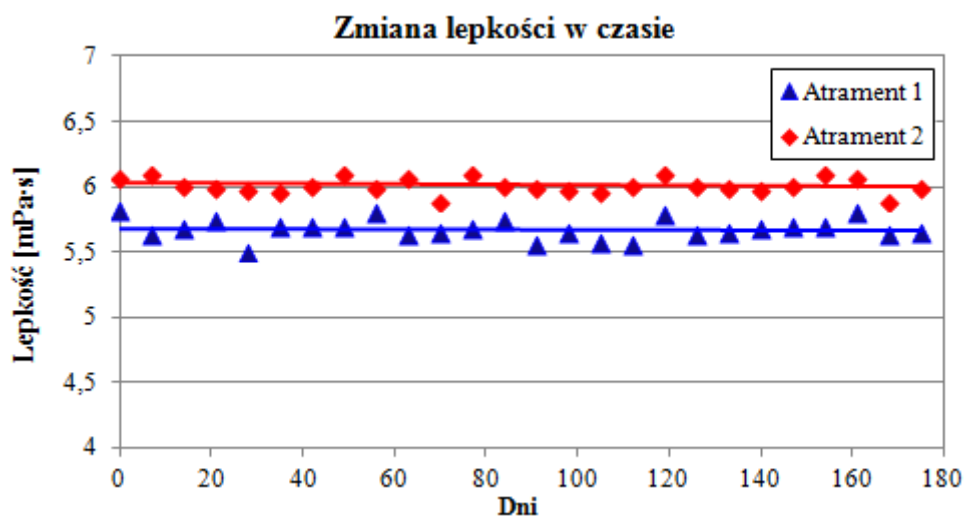
Tab. 5.5. Parametry atramentów przeznaczonych do badań

Początkowe parametry atramentów		
Atrament	1	2
Stężenie nanocząstek srebra [wg%]	20	30
Lepkość atramentu [mPa·s]	5,81	6,08

Badane atramenty były przechowywane w temperaturze otoczenia (23 °C), natomiast pomiary lepkości wykonywane były w temperaturze 25 °C.

5.5.5.1. Zmiana lepkości

Badania wiskozymetryczne prowadzono przez 6 miesięcy, przy użyciu wiskozymetru Brookfield typu DVII+Pro przy 100 rpm. Rysunek 5.19 pokazuje jak zmienia się wartość lepkości w czasie przechowywania w temperaturze pokojowej atramentów, których parametry początkowe wymieniono w tabeli 5.5.

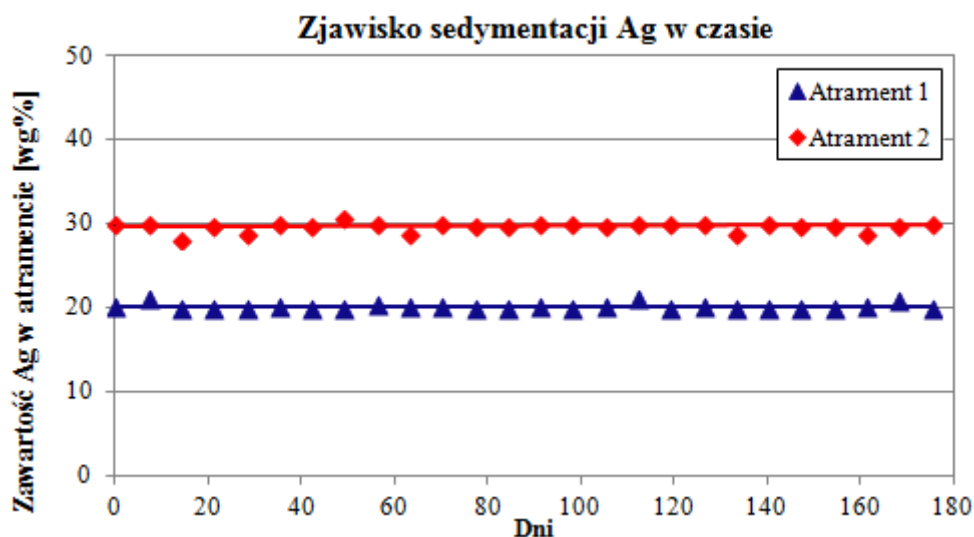


Rys. 5.19. Zmiana lepkości w funkcji czasu atramentu zawierającego nanocząstki srebra [190]

Warto zauważyć, że lepkość badanych atramentów była niemal stała w całym okresie pomiarowym.

5.5.5.2. Zjawisko sedymentacji

W tym samym czasie (6 miesięcy) prowadzono również badania oceny sedymentacji atramentów 1 i 2. Metodą naważkową (rozdz. 5.4.2) określano procentową zawartość nanocząstek w formule, przy czym do pomiarów pobierano próbkę zawsze z „góry” pojemnika, bez wcześniejszego mieszania, czy wstrząśnięcia. Wyniki pokazano na rysunku 5.20.



Rys. 5.20. Zjawisko sedymentacji atramentu zawierającego nanocząstki w funkcji czasu [190]

Jak widać z przedstawionych wyników, po upływie 175 dni od momentu sporządzenia atramentów, nanocząstki nie wykazują zjawiska sedymentacji. Ich koncentracja jest stała w czasie badań. Oznacza to, że nie następuje koagulacja indywidualnych cząstek i nie powstają agregaty, które mogą osiadać na dnie – sedymentować. Można wyciągnąć wniosek, że otoczka polimerowa dobrze stabilizuje nanocząstki w stosowanym rozpuszczalniku.

Wyniki pomiarów wskazują iż atramenty są stabilne w czasie. Przechowywanie atramentów w temperaturze otoczenia nie powoduje ani wzrostu lepkości, ani zjawiska sedymentacji. Oznacza to, że badane atramenty wykazują cechy roztworów właściwych i po 6 miesiącach są nadal przydatne do użycia. W większości komercyjnie dostępnych atramentów, czas przydatności do użycia określany jest przez producentów na około 2, czy 3 miesiące [21, 78, 94].

6. Wpływ technologii wytwarzania materiału na efekty drukowania

Prace, których celem jest opracowanie technologii produkcji materiałów do przemysłowego drukowania struktur elektrycznie przewodzących w elektronice elastycznej wymagały procesów optymalizacyjnych, szczególnie w fazie technologicznego przygotowania nanocząstek przed ich zdyspergowaniem w medium atramentu. Aby zapanować nad wpływem parametrów procesu produkcyjnego, celowe okazały się działania opierające się na teorii planowania eksperymentu (ang. *Design of Experiments* DoE) i analizie wariancji uzyskiwanych wyników (ang. *Analysis of Variance* ANOVA).

Eksperyment to zaplanowana seria testów, której celem jest udowodnienie (lub wykazanie nieprawdy) hipotezy opisującej proces, którego rezultat jest zależny od tego, w jaki sposób ten proces przebiega. Powinien odpowiedzieć na pytanie czy oraz co spowodowało określony skutek, a także w jaki sposób wpływa to na warunki procesu. Wiedza ta umożliwia detekcję istotności poszczególnych czynników oraz tendencji ich zmian. Niezwykle ważne wydają się także współzależności czynników, a także poziom błędu, który wskazuje między innymi na powtarzalność technologiczną, niezbędną przy późniejszym wprowadzaniu technologii i materiałów do zastosowań przemysłowych.

W celu zaplanowania eksperymentu wykorzystano technikę planowania eksperymentu zaproponowaną przez Taguchi'ego [191].

6.1. Planowanie eksperymentu i analiza wariancyjna

Zgodnie z założeniami metody Taguchi'ego każdy obiekt optymalizacji ma właściwości, które można mu przypisać w określonym przedziale czasu. Właściwości te noszą nazwę czynników, a każdy czynnik może przyjmować różne wartości. Metoda postępowania polegająca na określeniu skutków oddziaływania wszystkich czynników wymaga wykonania następujących czynności:

1. Określenia celu eksperymentu.
2. Wyboru czynników oraz ich współzależności, które mogą mieć istotny wpływ na wynik eksperymentu.
3. Wyboru wartości, które należy przypisać poszczególnym czynnikom.
4. Wyboru właściwej tabeli ortogonalnej.
5. Wyboru parametrów obiektu badanego, które pozwolą na jednoznaczną ocenę wyników eksperymentu.
6. Przygotowania planu eksperymentu.
7. Wykonania poszczególnych testów.
8. Analizy wyników.

Celem planowanych eksperymentów (1) jest opracowanie warunków etapów technologicznych prowadzących do kontrolowanego wytwarzania materiałów, które znajdują zastosowanie do drukowania strumieniowego w elektronice elastycznej.

6.1.1. Wybór czynników i współzależności

W wypadku, kiedy nie jest znany poziom istotności poszczególnych czynników stosuje się sekwencyjnie eksperyment selekcyjny, a następnie – eksperyment pełno- lub częściowo-czynnikowy.

Eksperymenty selekcyjne są silnie oparte na metodach statystycznych i mogą dostarczyć dużo informacji o istotnych zmiennych niezależnych procesu, przy stosunkowo niewielkim nakładzie pracy. Przy dużym stopniu skomplikowania procesu i związanego z dużą liczbą zmiennych może być konieczny drugi, lub nawet trzeci eksperyment selekcyjny. Zgodnie z zasadami stosowanymi w praktyce planowania eksperymentów przyjmuje się, że eksperymenty selekcyjne mają małą rozdzielczość i w związku z tym nie są brane pod uwagę współzależności poszczególnych czynników. W doświadczeniach tych, gdy nieznany jest wpływ poszczególnych czynników na wynik, wybiera się możliwie dużą liczbę czynników przy możliwie małej liczbie ich wartości (zazwyczaj każdemu czynnikowi przypisuje się jedynie dwie wartości). W efekcie eksperyment, lub eksperymenty selekcyjne umożliwią ujawnienie głównych (lub kontrolowanych) zmiennych procesu. Nie jest konieczne zatem dalsze działanie w obszarze dużej grupy czynników. Do oceny wpływu istotnych czynników (zmiennych) na kilku poziomach może już być zastosowany eksperyment częściowo-czynnikowy. Testy eksperymentu powinny być wykonywane w przypadkowej kolejności. Zapobiega to przed nieznanymi lub niekontrolowanymi

czynnikami, których wpływ może ujawnić się przy kolejnym wykonywaniu testów. Z tego względu najlepiej jest przyjąć zasadę pełnej randomizacji, co oznacza losowy wybór kolejności przeprowadzania testów, przy czym kolejne serie pomiarów wymagają ponownego losowania kolejności.

W niniejszej pracy zrezygnowano z przeprowadzenia eksperymentów selekcyjnych. Przyjęto, że prawdopodobieństwo wyboru czynników istotnych w wyniku tych eksperymentów jest porównywalne z ich wskazaniem przez autorkę – na podstawie doświadczeń przy wcześniej opracowywanych technologiach wytwarzania materiałów do drukowania strumieniowego oraz analizie etapów technologicznych materiałów do drukowania na podłożach elastycznych. Najważniejsze etapy formułowania opracowywanego atramentu to:

1. Otrzymanie nanocząstek srebra w wyniku redukcji chemicznej soli srebra w obecności substancji stabilizujących w środowisku wodnym.
2. Wytrącenie nanocząstek srebra z roztworu koloidalnego.
3. Proces mycia nanocząstek z zanieczyszczeń w postaci innych rozpuszczalników oraz nadmiaru substancji stabilizujących i redukujących, poprzez ich dyspersję w rozpuszczalniku myjącym, mieszanie i ponowne wytrącenie.
4. Usuwanie resztek rozpuszczalnika stosowanego w procesie mycia, po zakończeniu procesu.
5. Dyspersja nanocząstek srebra w medium atramentu (glikol i etanol w odpowiednim stosunku wagowym) do 20 wg%.

Zauważono, że o ile parametry technologiczne niektórych etapów procesu produkcyjnego muszą być rygorystycznie przestrzegane, o tyle inne mogą być modyfikowane. Na podstawie własnych doświadczeń i danych literaturowych przyjęto, że czynniki te związane z pełną kontrolą procesu produkcyjnego są bardzo istotne i mogą mieć znaczący wpływ na efekt końcowy, jakim jest uzyskanie struktur przewodzących elektrycznie na podłożach elastycznych o wysokiej rozdzielczości i rezystancji na odpowiednio niskim poziomie. Pozwoliło to na wybór czynników, które mogą mieć istotny wpływ na wynik eksperymentu oraz ich współzależności (punkt 2 w procedurze metody Taguchi'ego). Jako istotne wytypowano cztery parametry technologiczne, którym przypisano następujące oznaczenia literowe:

A – czas zdyspergowania srebra w rozpuszczalniku stosowanym w procesie mycia nanocząstek,

B – mieszanie roztworu podczas procesu mycia,

C – liczba cykli mycia oraz

D – sposób odparowania resztek rozpuszczalnika stosowanego w procesie mycia, po zakończeniu procesu.

Co więcej, zaobserwowano dopuszczalny zakres zmienności wytypowanych czynników, który nie zaburza procesu technologicznego. Umożliwiło to określenie wyboru wartości, które należy przypisać poszczególnym czynnikom (punkt 3). Przyjęto, że w podstawowym eksperymencie częściowo-czynnikowym dla każdego czynnika przypisane zostaną dwie wartości (oznaczone cyframi):

A1 – 5 min,

A2 – 20 min,

B1 – nie (bez mieszania),

B2 – tak, 15 min,

C1 – jeden cykl, 2 godziny,

C2 – dwa cykle, każdy po 2 godziny,

D1 – termicznie odparowanie rozpuszczalnika, temperatura 40 °C, czas 15 min,

D2 – w obniżonym ciśnieniu, pompa o ciśnieniu końcowym ok. 4,66 kPa, 5 cykli po 1 min.

6.1.2. Wybór tabeli ortogonalnej

Kolejnym krokiem w zaproponowanej procedurze jest wybór tabeli ortogonalnej (punkt 4).

Do przeprowadzenia eksperymentu częściowo-czynnikowego Taguchi opracował rodzinę macierzy (nazywana tabelami ortogonalnymi) definiujących warunki testów w celu utrzymania ortogonalności wśród różnych czynników i ich współzależności. W wypadku dwóch wartości dla każdego czynnika, czyli eksperymentu „dwupoziomowego” możliwe jest korzystanie z tabel oznaczonych jako L4, L8, L12, L16, L32, gdzie cyfra oznacza liczbę testów niezbędnych do wykonania w eksperymencie. Wybór tabeli jest związany z porównaniem ilości stopni swobody dostępnej tabeli oraz planowanego eksperymentu. W sensie statystyki, stopień swobody ν jest związany z każdą informacją szacowaną w stosunku do analizowanych danych i dlatego testowi dwupoziomowemu przypisany jest jeden stopień swobody (o jeden mniej niż ilość poziomów). Podobnie, w tabeli przewidzianej do wykonania N testów przypisanych jest $N-1$ stopni swobody.

Wybór tabeli wymaga spełnienia warunku aby ilość stopni swobody tej tabeli była nie mniejsza niż ilość stopni swobody eksperymentu. Przy czterech wybranych czynnikach

(każdy o jednym stopniu swobody) – stopień swobody eksperymentu, bez współzależności, wynosi 4, co wymaga tabeli ortogonalnej co najmniej L8 (wcześniejsza w szeregu tabela L4 ma tylko 3 stopnie swobody). Wybór tabeli L8 umożliwia dodatkowo wykorzystanie trzech stopni swobody, dlatego zdecydowano, że w eksperymencie dodatkowo będą brane pod uwagę trzy współzależności między czynnikami.

Bazując na własnych doświadczeniach, autorka zdecydował, że tymi współzależnościami będą:

AxB – współzależność pomiędzy czasem zdyspergowania srebra i mieszaniem roztworu podczas procesu mycia,

AxC – współzależność pomiędzy czasem zdyspergowania srebra i liczbą cykli mycia,

AxD – współzależność pomiędzy czasem zdyspergowania srebra i sposobem odparowania resztek rozpuszczalnika.

Jeśli zwyczajowo, czynniki oznacza się literami, poziomy czynników – cyframi a współzależności jako iloczyny czynników, to wybrana tabela ortogonalna ma postać tabeli 6.1.

Tab. 6.1. Zestaw poziomów czynników i współzależności (tabela ortogonalna L8)[117]

Nr testu	A	B	AxB	C	AxC	D	AxD
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

6.1.3. Kryterium – efekty drukowania

Eksperyment ma sens jeśli możliwy jest wybór i pomiar wartości parametru badanego obiektu, który pozwala na jednoznaczną ocenę wyników każdego testu (punkt 5 w procedurze metody Taguchi’ego). Dodatkowo określa się pożądany kierunek zmian tego parametru używając powszechnie stosowanych anglojęzycznych określeń “*the higher the better*” lub

“*the lower the better*”, a więc dążenie w kolejnych eksperymentach do możliwie największej lub najmniejszej wartości mierzonego parametru.

Dla prowadzonego eksperymentu za najważniejsze kryterium przyjęto wartość rezystywności ρ nadrukowanej struktury. Parametr ten określa się zwykle drukując paski o ustalonych rozmiarach, mierzy się rezystancję R nadrukowanej struktury i oblicza się rezystywność (rezystancję właściwą materiału) z zależności 3.5 (rozdz. 3.4.2). Rezystancję mierzy się metoda czteropunktową przy użyciu specjalnych sond pomiarowych zapewniających stały docisk do nadrukowanej struktury, natomiast parametry geometryczne szerokość i długość paska – mikroskopem optycznym z podziałką.

Nadrukowane struktury mają zwykle grubość sub-mikronową (rys. 3.28) i z tego względu dokładność pomiaru grubości może być źródłem znacznego błędu przy wyznaczaniu rezystywności. Z tego względu przyjęto założenie, że wobec stałej objętości kropli w procesie drukowania i prędkości przesuwu podłoża względem głowicy drukującej, pole powierzchni przekroju paska ($d \times h$) jest w przybliżeniu niezmiennie, a przy powtarzalnej odległości umiejscowienia sond pomiarowych (l), mierzona rezystancja R jest proporcjonalna do rezystywności ρ . Wartość mierzonej rezystancji przyjęto jako **kryterium I** przy dążeniu „*the lower the better*”.

Dodatkowo, oceniano geometrię nadrukowanej warstwy. W tym celu zaprogramowano drukowanie wąskich ścieżek o stałej szerokości. Wskutek zjawisk występujących pomiędzy atramentem a podłożem, uwzględniając parametry atramentu (lepkość, napięcie powierzchniowe), wielkość kropli, obróbkę podłoża (energia powierzchniowa podłoża), kształt impulsu pobudzającego czy układ głowicy – istnieje możliwość łączenia się kropli atramentu w większe formy, czyli w efekcie rzeczywista szerokość nadrukowanych ścieżek jest większa od zaprogramowanych (rozdz. 3.3). W takim wypadku dąży się do minimalizacji szerokości d „*the lower the better*”, co przyjęto jako **kryterium II**.

6.1.4. Plan eksperymentu i wykonanie testów

Wynik eksperymentu zależy od zmian czynników kontrolowanych jak i niekontrolowanych. Czynniki kontrolowane to te, których wartości w poszczególnych testach eksperymentu zmieniane są zgodnie z danymi w tabeli ortogonalnej. Nie da się jednak wykluczyć wpływu zmian innych czynników, nazywanych niekontrolowanymi, a mogą one mieć znaczący wpływ na błąd eksperymentu. Przyjmuje się, że jeśli procentowy udział błędu

w tabeli ANOVA (rozdz. 6.1.6) nie przekracza 15 % to udział czynników niekontrolowanych nie ma istotnego znaczenia. Jeżeli natomiast udział błędu wynosi 50 % lub więcej, w eksperymencie dominujący wpływ mają zmiany czynników niekontrolowanych, warunki prowadzenia testów nie są dostatecznie kontrolowane lub błąd metody pomiarowej (wartości czynników lub badanego obiektu) jest dominujący. Dlatego też prawidłowe zaplanowanie eksperymentu (punkt 6) i wykonanie testów (punkt 7) mają kluczowe znaczenie dla oceny efektów końcowych.

Przyjęto następujące zasady i procedury prowadzenia eksperymentu:

1. Wszystkie procesy technologiczne wytwarzania nanocząstek srebra oraz atramentu do drukowania przeprowadzono w takich samych warunkach, na tej samej aparaturze technologicznej wykorzystując takie same (tego samego producenta) surowce, odczynniki i komponenty. Dodatkowo wszystkie istotne prace przeprowadzała samodzielnie autorka, aby minimalizować czynniki niekontrolowane wynikające z przyzwyczajęń innych osób. Zmieniano jedynie wartości czynników kontrolowanych eksperymentu.
2. W kolejności losowej wykonano osiem atramentów zgodnie z tabelą ortogonalną (tab. 6.1). Komplet atramentów wykonano w ciągu 10 dni, co nie powinno wprowadzać zmian lepkości lub zawartości cząstek (rys. 5.18 i 5.19).
3. Przygotowano podłoża do drukowania, folie PI (poliimidowe) oraz transparentne folie PET (politereftalan etylenu). W eksperymencie korzystano z folii z tej samej dostawy. Każdą z nich poddano takim samym zabiegom czyszczenia, złożonym z kilku etapów. Pierwszy – mycie wstępne wodą dejonizowaną, miał na celu usunięcie widocznych zanieczyszczeń, po czym folie wytarto do sucha bibułą bezpyłową i przedmuchano sprężonym powietrzem. Drugi etap – odtłuszczenie powierzchni, polegał na przepłukaniu folii kolejno w acetonie i izopropanolu. Na końcu folie zostały umyte jeszcze raz wodą dejonizowaną, ponownie wytarte bibułą bezpyłową i dodatkowo odpylone przy użyciu sprężonego powietrza.
4. Przy wykorzystaniu drukarki Fujifilm Dimatix DMP-2831 wykonano struktury testowe używając wszystkich formuł atramentu, przy czym każdy pojemnik z atramentem został dostrojony w ten sam sposób, zgodnie z instrukcją drukarki. Korzystano z 12 dysz drukarki o średnicy 22,5 μm oddalonych od siebie o 254 μm . Krople o objętości 10 pl były wyrzucane z częstotliwością 1 kHz. Raster pomiędzy kroplami atramentu wynosił 20 μm (1270 dpi). Kształt drukowanych struktur, a także

temperaturę podłoży w trakcie drukowania zmieniano w zależności od kryterium eksperymentu.

5. Proces drukowania prowadzono dla ustalonych temperatur podłoża, zależnych od użytych folii.
6. Po wydrukowaniu badane struktury poddawano procesowi termicznemu. Próbki na foliach PI – w temperaturze 150 °C przez 1 godzinę, a folie PET – w temperaturze 100 °C przez 1 godzinę, a następnie przez 1,5 godziny w temperaturze 120 °C.
7. Wartości parametru badanego obiektu mierzono w powtarzalnych warunkach, używając tej samej aparatury pomiarowej. Opisy procedur pomiarowych, w zależności od kryterium eksperymentu podano w rozdziałach 6.2.1 i 6.2.2.

6.1.5. Analiza wariancyjna ANOVA i wykresy efektów głównych

Ostatnim, 8 punktem w procedurze metody Taguchi'ego jest analiza wyników na podstawie analizy wariancyjnej [191]. Jest to statystyczna metoda umożliwiająca interpretację wyników doświadczeń i pozwalająca na podejmowanie decyzji o kolejnych krokach. Tabele ANOVA umożliwiają ocenę poziomu istotności czynników lub ich współzależności, pozwalają na określenie procentowego udziału tych czynników a także wskazują na poziom błędu eksperymentu.

Kolejne kroki obliczeniowe i interpretacyjne analizy wariancyjnej są opisane w literaturze i nie są przytaczane w niniejszej pracy. Dla ułatwienia zrozumienia danych podawanych w tabelach ANOVA wyjaśnione zostaną akronimy stosowane w tych tabelach, np. tabela 6.3, a mianowicie:

$A, B, C, \dots, AxB, AxC, \dots$ – czynniki i współzależności między czynnikami;

e – błąd lub pula błędów. Pula błędów powstaje przy pojawianiu się czynników (współzależności) na tyle mało istotnych, że traktuje się je także jako błąd eksperymentu;

T – zwykle suma wszystkich obserwacji, ale w tym wypadku także dotyczy wyników całego eksperymentu, np. SS_T – suma kwadratów wszystkich obserwacji, v_T – całkowita ilość stopni swobody;

SS – suma kwadratów (całkowita, czynnika, współzależności, błędu);

v – ilość stopni swobody (w skrócie d.f. – ang. *degrees of freedom*) czynników, ich współzależności i błędu;

V – wariancja, obliczana jako iloraz sumy kwadratów i stopni swobody;

F – a właściwie F -test jest narzędziem pozwalającym na porównanie dwóch wariancji na określonym poziomie istotności. Umożliwia szacowanie prawdopodobieństwa stopnia ufności wyników związanych z czynnikiem lub współzależnością;

SS' – oczekiwana suma kwadratów odniesiona do czynnika lub współzależności;

P % – udział procentowy czynnika, współzależności lub błędu.

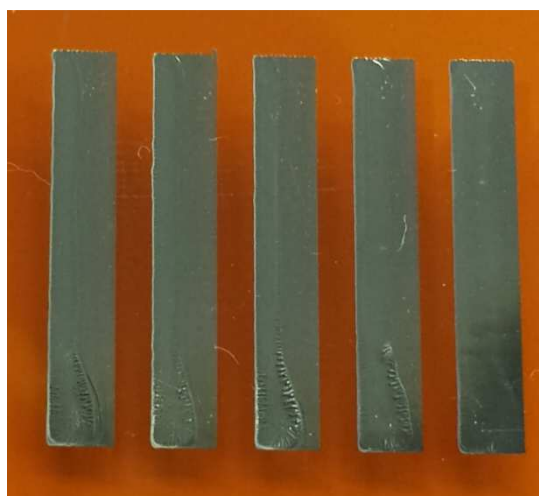
Bardziej szczegółowo procedurę ANOVA załączono w Dodatku.

Tabela ANOVA wskazuje istotny wpływ określonych czynników na wynik eksperymentu. Zazwyczaj obok pytania „który z czynników” rodzi się pytanie „w jaki sposób” ten wpływ się objawia. Prostą odpowiedzią na takie pytanie jest sporządzenie wykresu efektów głównych, wskazujących na zależność wyniku od wartości czynnika. Sporządzając wykresy oblicza się wartości średnich arytmetycznych dla wartości wyników uzyskiwanych dla określonego poziomu (wartości) czynnika. Przykład pokazano na rysunku 6.2.

6.2. Eksperyment podstawowy

6.2.1. Kryterium rezystancji (I)

Dla oceny rezystancji nadrukowano sześć jednakowych pasków o wymiarach 3 x 20 mm na foliach PET i PI (rys. 6.1). Jak wykazano w rozdziale 3.3.1 istotnym parametrem technologicznym może być temperatura podłoża w trakcie drukowania. Temperatura ta nie jest czynnikiem eksperymentu i na podstawie wcześniejszych doświadczeń autorki przyjęto jej wartość równą 60 °C dla folii PET i 50 °C dla folii PI.



Rys. 6.1. Struktury testowe do pomiaru rezystancji [117]

Po procesie termicznym rezystancję struktur mierzono metodą czteropunktową przy wykorzystaniu omomierza Fluke 8846A z igłowymi sondami pomiarowym. Rezystancję każdej nadrukowanej struktury zmierzono pięciokrotnie. W efekcie otrzymano do 30 wyników jednego testu w eksperymencie – zbyt wiele do analizy wariancji. Z tego względu, dla każdego testu wyniki pomiarów porządkowano według rosnącej wartości mierzonej rezystancji, podzielono na trzy części i obliczono mediany każdej z nich. Te wartości są zamieszczone w tabeli wyników (dołączonych do tabeli ortogonalnych) i są brane pod uwagę przy obliczeniach.

6.2.1.1. Drukowanie na folii PET

Wyniki zmierzonych rezystancji (mediany wartości) podano w tabeli 6.2. Opierając się o te wyniki pomiarowe przeprowadzono procedury obliczeniowe umożliwiające interpretację wyników testów przeprowadzonych w eksperymencie. Wyniki obliczeń ANOVA zawiera tabela 6.3.

Tab. 6.2. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PET [117]

Nr testu	A	B	AxB	C	AxC	D	AxD	Wyniki [Ω]		
1	1	1	1	1	1	1	1	11,6	14,6	19,0
2	1	1	1	2	2	2	2	10,6	11,6	14,7
3	1	2	2	1	1	2	2	16,2	18,2	24,1
4	1	2	2	2	2	1	1	179	221	429
5	2	1	2	1	2	1	2	9,09	9,47	10,4
6	2	1	2	2	1	2	1	7,58	13,5	17,3
7	2	2	1	1	2	2	1	4,77	5,18	6,65
8	2	2	1	2	1	1	2	26,8	68,4	90,5

Tab. 6.3. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PET [117]

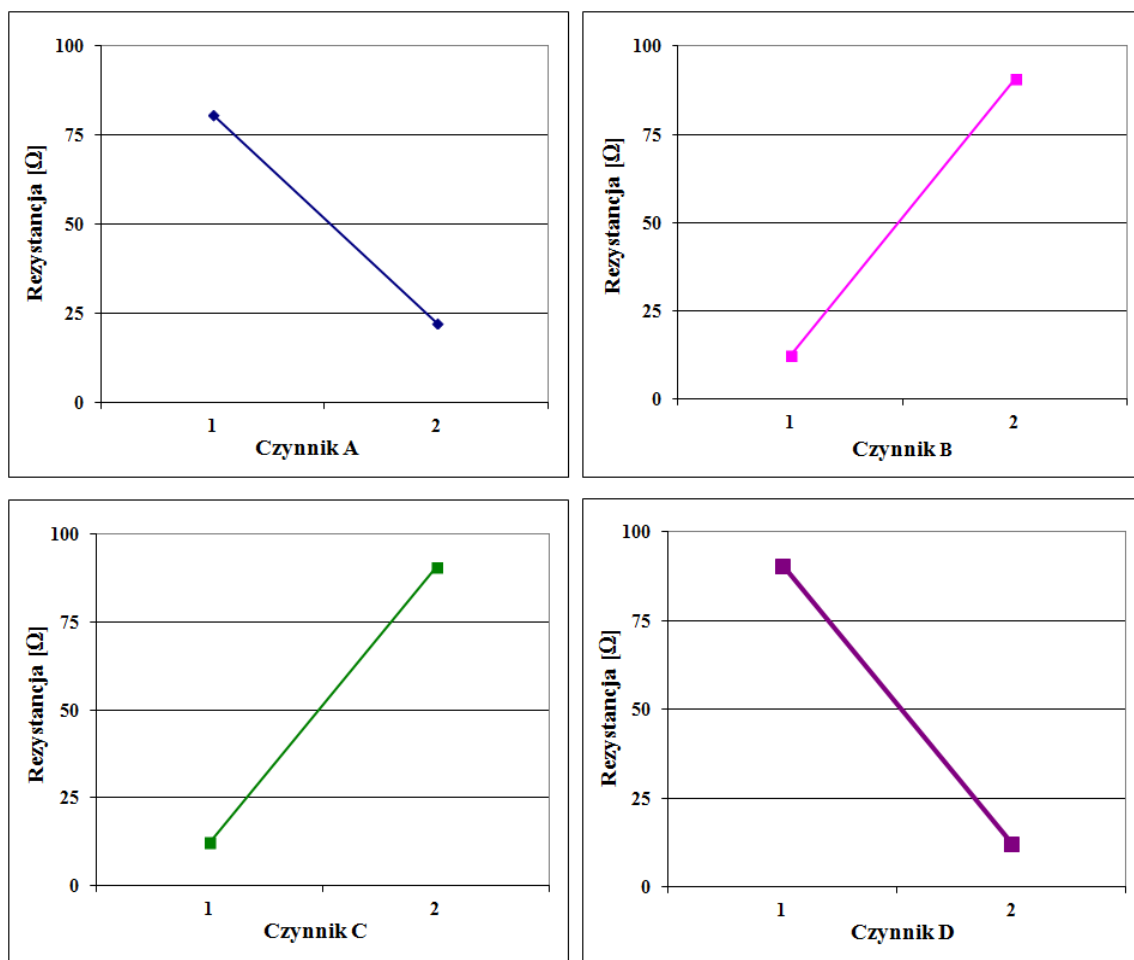
Czynnik	SS	ν	V	F	SS'	P%
A	20414	1	20414	8,58*	1,80E+04	8,3
B	36844	1	36844	15,49**	3,45E+04	15,8
C	36873	1	36873	15,50**	3,45E+04	15,8
D	36697	1	36697	15,42**	3,43E+04	15,8
AxB	18728	1	18728	7,87	1,64E+04	7,5
AxC	14195	1	14195	5,96	1,18E+04	5,5
AxD	15971	1	15971	6,71	1,36E+04	6,2
e	38056	16	2378		5,47E+04	25,1
T	217781	23				100

*co najmniej 90% pewności

**co najmniej 95% pewności

Z przeprowadzonej analizy wyników można zauważyć, że największy udział procentowy w eksperymencie mają czynniki B, C i D, natomiast udział procentowy czynnika A i wszystkich analizowanych współzależności jest na znacznie mniejszym poziomie. Udział procentowy błędu jest stosunkowo duży, co jest prawdopodobnie związane z niekontrolowaną zmianą w grubości drukowanych wzorów.

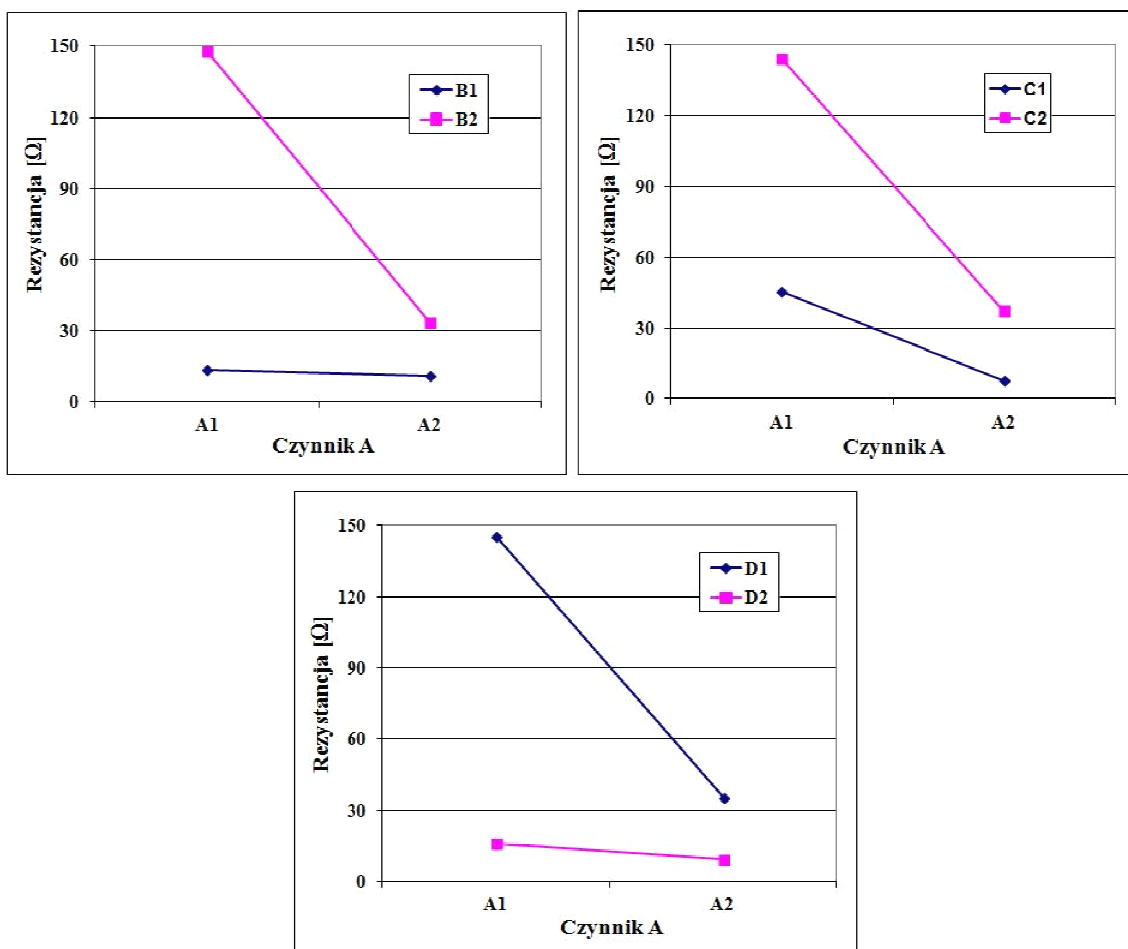
Wobec faktu, że udział wszystkich czynników i interakcji jest na poziomie co najmniej kilku procent, powinny być one analizowane na wykresach efektów głównych. Wykresy efektów głównych czynników i współzależności pokazano odpowiednio na rysunku 6.2 i 6.3.



Rys. 6.2. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PET [117]

Biorąc pod uwagę dążenie „*the lower the better*”, wykresy efektów głównych jednoznacznie wskazują, że najniższa wartość rezystancji w tym eksperymencie powinna być otrzymana przy wartościach czynników: A2, B1, C1 i D2.

Istotność współzależności jest na niższym poziomie ale zależności są wyraźnie zauważalne. W wypadku współzależności AxB widać, że małą i porównywalną wartość rezystancji otrzyma się zarówno dla wartości A1B1 jak i dla A2B1 (przy czym ten drugi zestaw wartości jest nieco korzystniejszy). Dla współzależności AxC najbardziej korzystnym zestawem jest A2C1, ale można też zauważyć, że mniej korzystne zestawy A1C1 i A2C2 mają zbliżone wartości. Wyniki analizy wskazują, że najmniejsze wartości rezystancji uzyska się dla współzależności czynników A2B1 (ew. A1B1), A2C1, A2D2.



Rys. 6.3. Wykresy współzależności czynników (kolejno AxB, AxC i AxD) eksperymentu przy drukowaniu na folii PET [117]

6.2.1.2. Drukowanie na folii PI

Wyniki zmierzonych wartości rezystancji podano w tabeli 6.4, a wyniki ANOVA – w tabeli 6.5.

Z tabeli 6.5 wynika, że czynnik C jest dominujący i najbardziej istotny w tym eksperymencie. Udział czynników B i D jest na poziomie kilku - kilkunastu procent, natomiast znaczenie czynnika A i interakcji jest nieistotne i ich udział włączony został do puli błędów. Z tego względu analizowano jedynie przebiegi wykresów efektów głównych eksperymentu czynników B, C i D (rys. 6.4). Z analizy tej wynika, że dla uzyskania małej wartości rezystancji korzystny jest zestaw wartości czynników B1, C1 i D2.

Tab. 6.4. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PI [117]

Nr testu	A	B	AxB	C	AxC	D	AxD	Wyniki [Ω]		
1	1	1	1	1	1	1	1	1,58	1,6	1,73
2	1	1	1	2	2	2	2	3,16	3,56	6,14
3	1	2	2	1	1	2	2	2,01	2,06	2,82
4	1	2	2	2	2	1	1	5,76	7,87	8,51
5	2	1	2	1	2	1	2	1,33	1,35	1,84
6	2	1	2	2	1	2	1	2,94	3,57	4,97
7	2	2	1	1	2	2	1	1,86	2,1	2,65
8	2	2	1	2	1	1	2	1,58	1,6	1,73

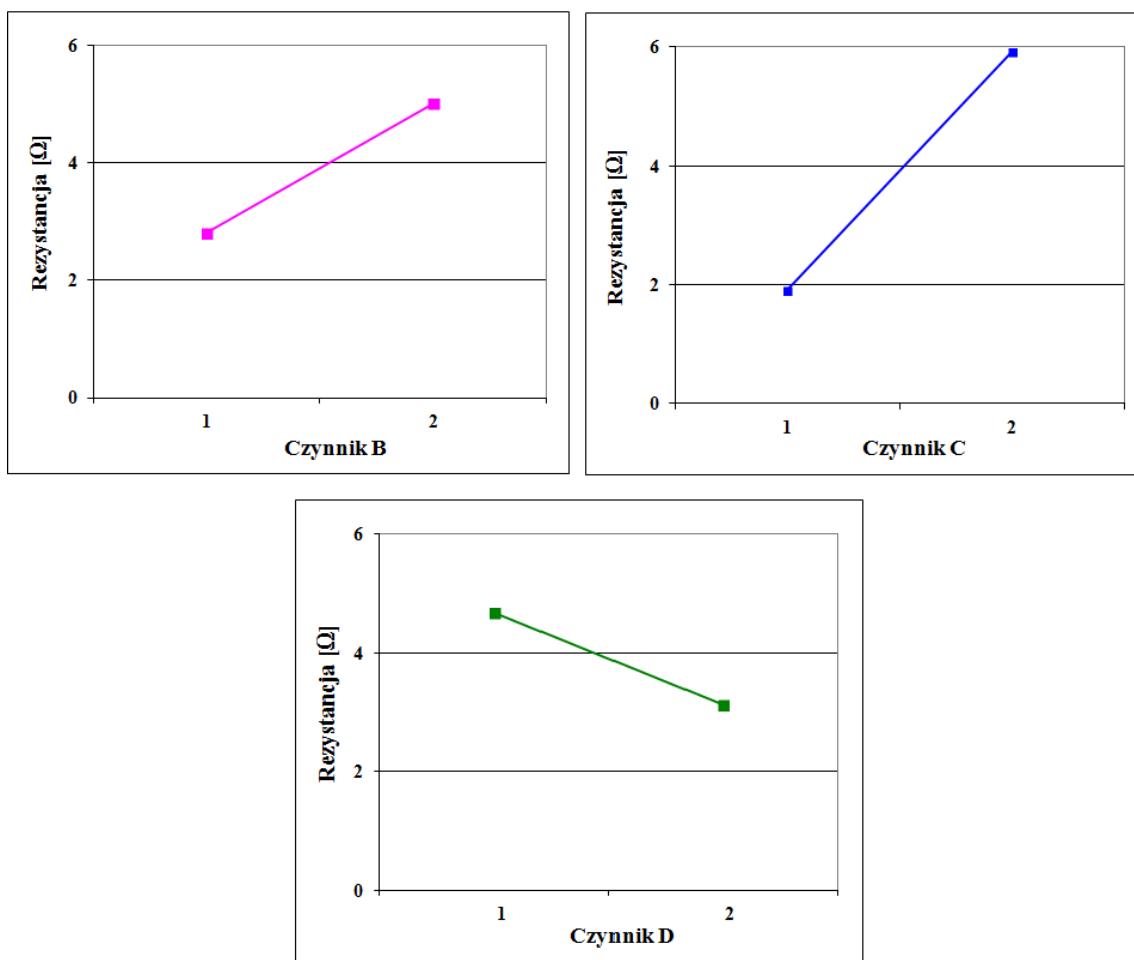
Tab. 6.5. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PI [117]

Czynnik	SS	ν	V	F	SS'	P%
B	29,19	1	29,19	16,91**	27,5	15,8
C	96,6	1	96,60	55,98***	94,9	54,4
D	13,99	1	13,99	8,11*	12,3	7,0
e	34,50	20	1,72		39,7	22,8
T	174,30	23				100

* co najmniej 90 % pewności

** co najmniej 95 % pewności

*** co najmniej 99 % pewności



Rys. 6.4. Wykresy efektów głównych istotnych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PI [117]

6.2.1.3. Istotność i wybór wartości czynników eksperymentu

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów drukowania na obydwu rodzajach podłoży należy uznać za wiarygodne ze względu na akceptowalny poziom błędów. Wprawdzie bezwzględny udział procentowy poszczególnych czynników i współzależności jest różny dla eksperymentów (tab. 6.4 i 6.5) ale wyniki dotyczące istotności czynników i ich wartości są jednoznaczne.

Stwierdzono, że czynnikiem o najwyższym poziomie istotności z prawdopodobieństwem ufności 95 - 99 % jest czynnik C, który powinien mieć wartość C1. Istotne są także czynniki B i D, odpowiednio z prawdopodobieństwem ufności 95 % oraz 90 - 95 %. Powinny być one stosowane na poziomach B1, D2. Czynnik A ma mniejsze znaczenie (z prawdopodobieństwem ufności do 90 %), a współzależności nie muszą być brane pod uwagę. Czynniki A, B, C i D powinny być stosowane na poziomach A2, B1, C1 i D2.

Wyniki eksperymentu są istotną wskazówką prowadzenia procesu technologicznego dla uzyskania atramentów do drukowania na podłożach elastycznych o małej wartości rezystancji. I tak:

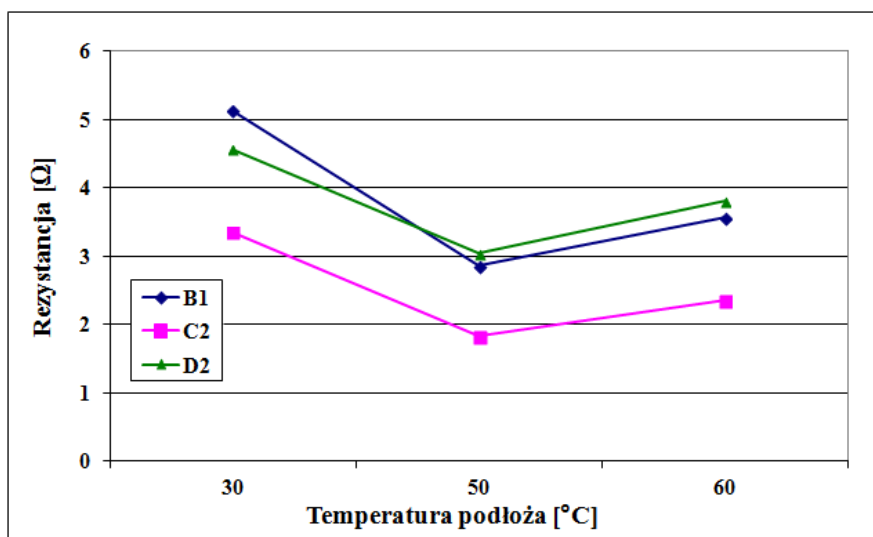
- bezwzględnie należy ograniczać liczbę cykli mycia do jednego cyklu (wybór C1),
- nie należy mieszać roztwory podczas procesu mycia (B1),
- rozpuszczalnik stosowany w procesie mycia należy usuwać w obniżonym ciśnieniu (D2),
- przy braku innych istotnych wymagań technologicznych czas zdyspergowania srebra w rozpuszczalniku stosowanym w procesie mycia nanocząstek powinien wynosić 20 minut (A2).

6.2.1.4. Temperatura podłoży w procesie drukowania

Jak wspomniano, temperaturę podłoży w trakcie drukowania przyjęto opierając się na wcześniejszych doświadczeniach autorki. Po ustaleniu istotności i wyborze parametrów eksperymentu (rozdz. 6.2.1.3) podjęto próbę weryfikacji słuszności przyjętego założenia. W tym celu, zgodnie z przyjętymi wcześniej procedurami, drukowano (przy wykorzystaniu wszystkich 8 kompozycji atramentów) i mierzono rezystancję struktur, przy czym parametrem zmiennym była temperatura podłoża: 30, 50 i 60 °C.

Drukowanie na folii PET w temperaturach 30 i 50 °C powodowało zauważalne defekty drukowanych struktur, a duża wartość błędów e w tabeli ANOVA nie pozwalała na wyciągnięcie wiarygodnych wniosków. Tak więc przyjęto, że temperatura 60 °C jest właściwa dla drukowania na tym podłożu.

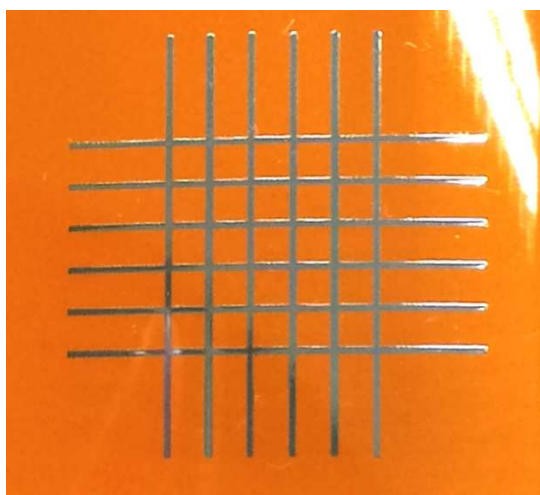
W wypadku drukowania na folii PI w temperaturach 30 i 60 °C obliczone wartości błędów analizy ANOVA były akceptowalne, co umożliwiło porównanie rezystancji drukowanych struktur dla wybranych wartości czynników istotnych przy różnych temperaturach podłoża w procesie drukowania. Wyniki pokazano na rysunku 6.5.



Rys. 6.5. Zależność rezystancji drukowanych struktur na folii PI od temperatury. Wartość rezystancji dla poszczególnych czynników obliczano jak przy ocenie efektów głównych [117]

Jak widać najmniejsze wartości rezystancji uzyskano dla temperatury podłoża 50 °C, co jest zgodne z przyjętym wcześniej założeniem.

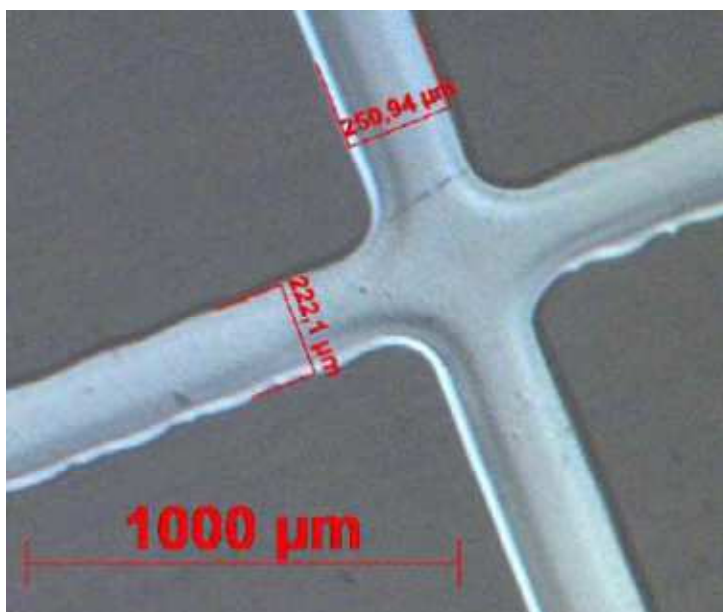
6.2.2. Kryterium geometrii (II)



Rys. 6.6. Struktury testowe do pomiaru geometrii (szerokości drukowanych linii)[117]

Dla oceny geometrii drukowanych struktur wykonano wydruki w postaci siatki prostokątnych linii o długości 20 mm (rys. 6.6). Geometrię struktur i szerokość linii określano przy użyciu mikroskopu optycznego i oprogramowania Carl Zeiss AxioVision 4. Zaprojektowana do wydrukowania szerokość linii wynosiła 200 μm , ale we wszystkich testach szerokość linii była większa (rys. 6.7). Z tego względu za wartość kryterium przyjęto

bezpośrednio tę szerokość mierzoną z dokładnością 1 μm . Dla każdego testu zmierzono minimum pięć szerokości linii.

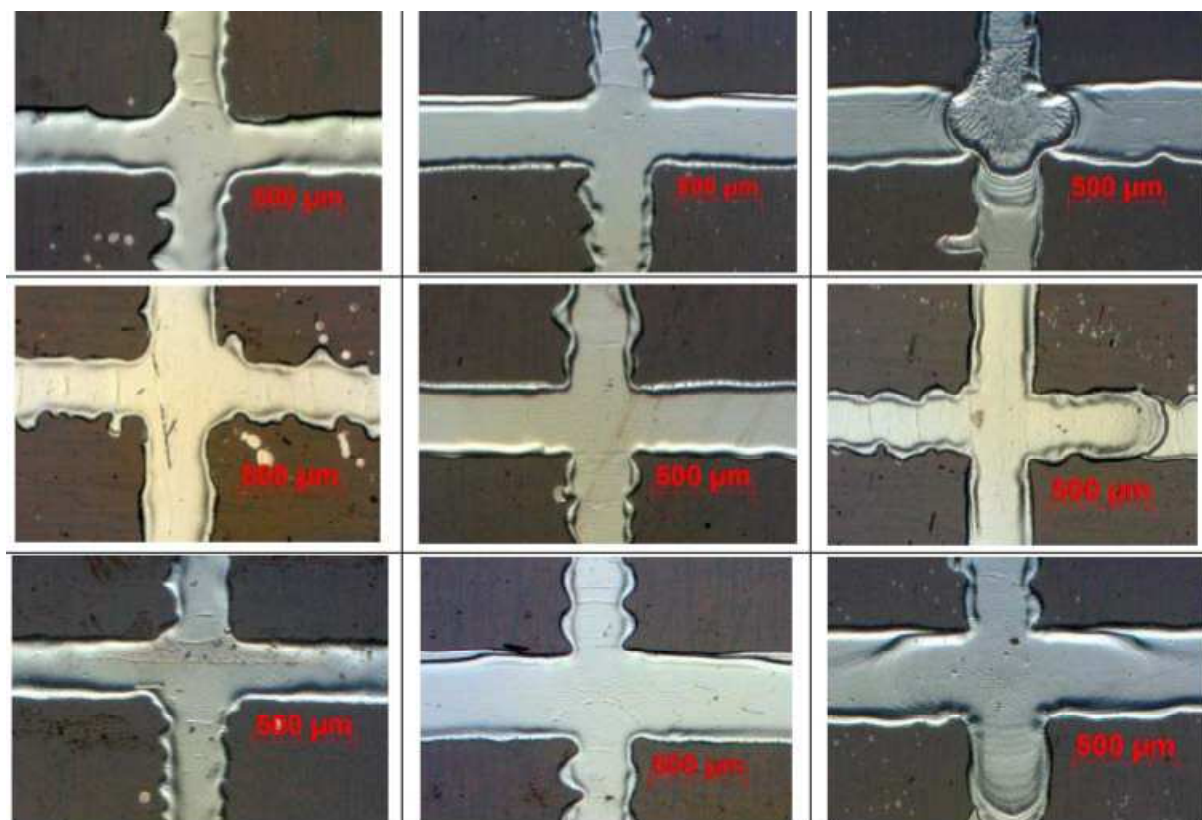


Rys. 6.7. Przykład struktury do oceny geometrii [117]

Ta liczba obserwacji dla każdego testu mogła posłużyć do analizy wariancji. Jednak dla minimalizacji wpływu czynników niekontrolowanych przyjęto taką samą procedurę jaką zastosowano w wypadku **kryterium I** i obliczano mediany. Wartości te zamieszczono w tabeli wyników.

Niestety, nie wszystkie struktury miały regularny kształt i składały się z linii o stabilnej szerokości. Na rysunku 6.8 pokazano celowo wybrane linie o nieakceptowalnej geometrii. W takich wypadkach szerokość linii była szacowana jako wartość średnia obserwowanego odcinka. Uproszczenie to nie wprowadza istotnego błędu analizy, ponieważ szerokości te są znacznie większe od szerokości linii regularnych i wobec kryterium „*the lower the better*” testy z takimi wynikami są traktowane jako gorsze.

Podobnie jak w poprzednim eksperymencie bazując na własnych doświadczeniach przyjęto temperatury podłoży w procesie drukowania: dla folii PET – 60 $^{\circ}\text{C}$ oraz folii PI – 30 $^{\circ}\text{C}$.



Rys. 6.8. Przykład nieakceptowalnych struktur [117]

6.2.2.1. Drukowanie na folii PET

Wyniki zmierzonych szerokości linii (mediany wartości) podano w tabeli 6.6. Jak widać wartości te dla poszczególnych testów znacznie się różnią i są zdecydowanie większe od zaplanowanych szerokości linii (200 μm). Oznacza to, że istotny wpływ na wyniki mają czynniki niekontrolowane, najprawdopodobniej związane z procesem drukowania. W istocie procentowy udział błędu obliczony w analizie wariancji jest na tyle duży, że wnioski z eksperymentu są niewiarygodne.

Tab. 6.6. Wyniki pomiaru szerokości linii drukowanych na folii PET [117]

Nr testu	A	B	AxB	C	AxC	D	AxD	Wyniki [μm]		
1	1	1	1	1	1	1	1	362	424	602
2	1	1	1	2	2	2	2	397	563	739
3	1	2	2	1	1	2	2	395	498	720
4	1	2	2	2	2	1	1	418	551	652
5	2	1	2	1	2	1	2	320	433	610
6	2	1	2	2	1	2	1	432	471	641
7	2	2	1	1	2	2	1	357	425	529
8	2	2	1	2	1	1	2	434	517	625

6.2.2.2. Drukowanie na folii PI

Wyniki zmierzonych szerokości linii podano w tabeli 6.6. W tabeli zauważa się brak wyników dla testu numer 8, dla którego ze względów technicznych nie wykonano wydruku. Brak wyników jednego testu zmusza do wykonania procedury obliczeniowej ANOVA w nieco inny sposób od przedstawionego w Dodatku, ale ortogonalność tabeli nie deprecjonuje wyników tych obliczeń. Wyniki ANOVA podano w tabeli – w tabeli 6.8.

Tab. 6.7. Wyniki pomiaru szerokości linii drukowanych na folii PI [117]

Nr testu	A	B	AxB	C	AxC	D	AxD	Wyniki [μm]		
1	1	1	1	1	1	1	1	221	231	247
2	1	1	1	2	2	2	2	301	310	389
3	1	2	2	1	1	2	2	213	227	265
4	1	2	2	2	2	1	1	272	289	345
5	2	1	2	1	2	1	2	220	236	246
6	2	1	2	2	1	2	1	277	289	314
7	2	2	1	1	2	2	1	212	239	259
8	2	2	1	2	1	1	2	-	-	-

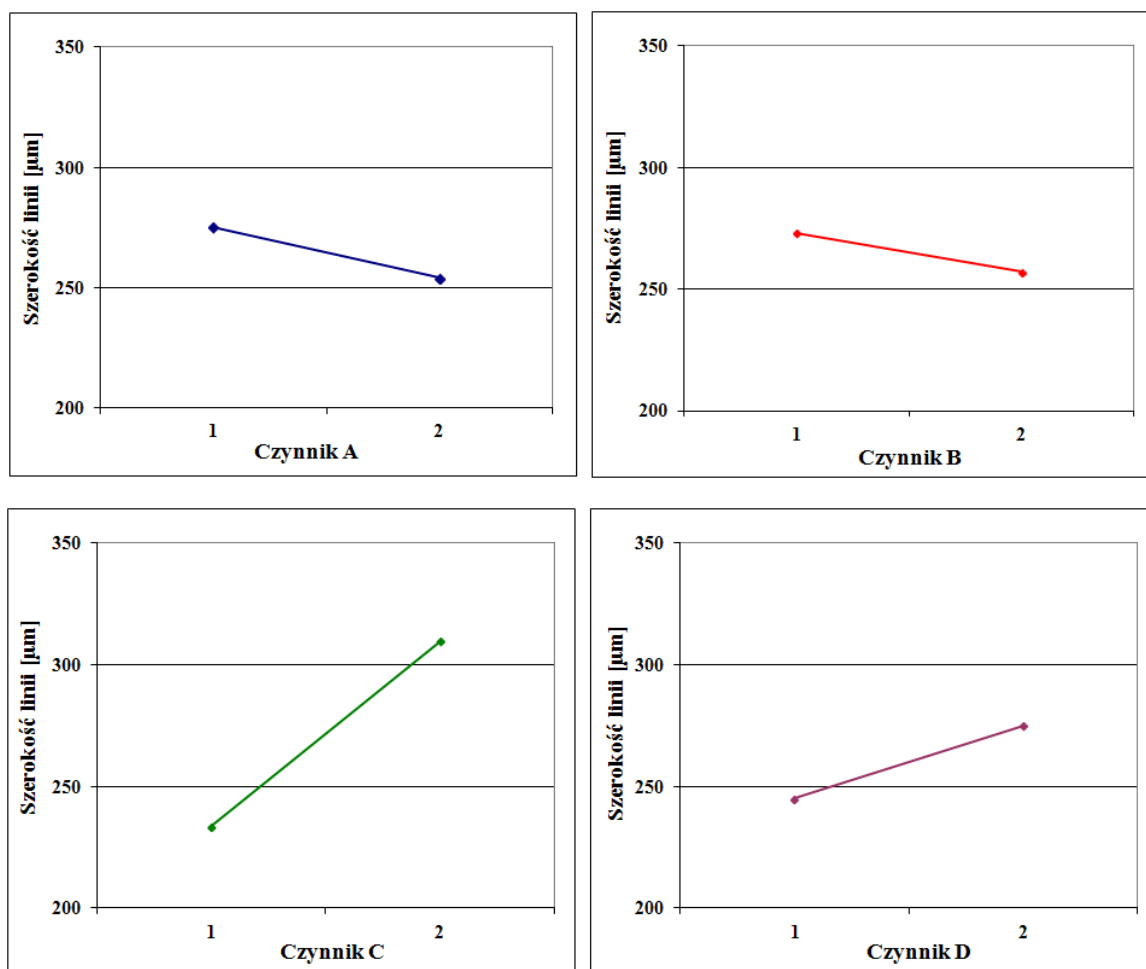
Tab. 6.8. Analiza wariancji wyników (ANOVA) geometrii warstw nadrukowanych na folii PI [117]

Czynnik	SS	ν	V	F	SS'	P%
A	2304,1	1	2304	4,10	1740	4,0
B	1240	1	1240	2,21	680	1,6
C	28842	1	28842	51,33***	28300	65,6
D	1712,9	1	1713	3,05	1150	2,7
$e_{całkowity}$	8989,8	16	562		11200	26,1
T	43089	20				100

*** co najmniej 99 % pewności

Można zauważyć, że czynnik C jest bardzo istotny w doświadczeniu. Inne czynniki są znacznie mniej ważne i ich udział jest na poziomie kilku procent. Jeszcze mniejsze znaczenie mają współzależności i włączono je do puli błędów. Udział procentowy błędów jest stosunkowo wysoki, ale do zaakceptowania. Jego wartość jest wynikiem zarówno braku wyników testu nr 8 jak i wpływu czynników niekontrolowanych w procesie drukowania.

Wykresy efektów głównych czynników wymienionych w tabeli 6.8 przedstawiono na rysunku 6.9. Wynika z nich, że dla uzyskania lepszej geometrii struktur (mniejszej szerokości linii) korzystny jest zestaw wartości czynników A2, B2, C1 i D1.

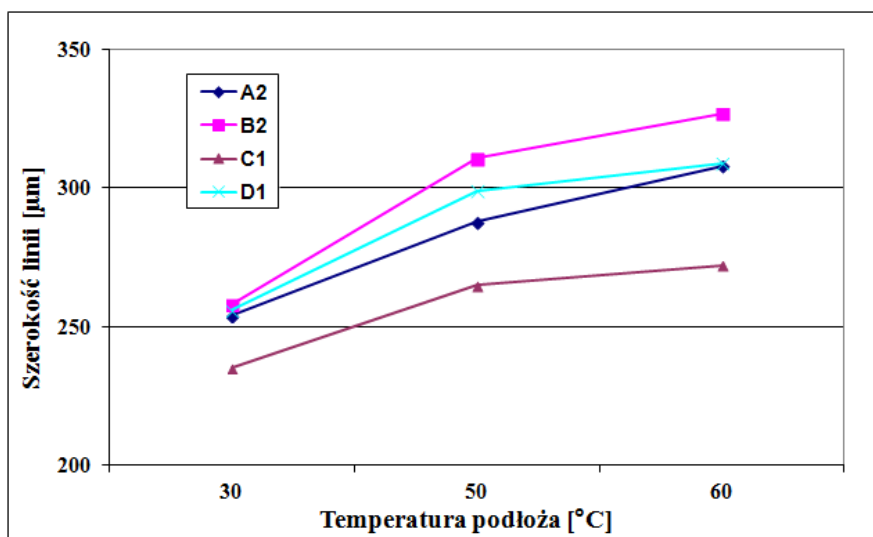


Rys. 6.9. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PI [117]

Należy jednak podkreślić, że decydujące znaczenie, na poziomie ufności 99 % ma czynnik C, a poziom ufności pozostałych czynników jest poniżej 90 %. Potwierdza to zalecenie technologiczne wynikające z **kryterium I** eksperymentu a mianowicie, że bezwzględnie należy ograniczać liczbę cykli mycia nanocząstek srebra – 2 godziny (wybór C1).

6.2.2.3. Temperatura podłoża w procesie drukowania

Podobnie jak w wypadku **kryterium I** oceniono trafność wyboru temperatury (30 °C) drukowania na folii PI. Powtórzono (w tych samych warunkach) drukowanie struktur także na podłożach nagrzanych do temperatur 50 i 60 °C i mierzono szerokość linii. Wyniki, dla wybranych poziomów czynników, pokazano na rysunku 6.10. Jak widać przy temperaturze podłoża 30 °C otrzymano najbardziej korzystną geometrię drukowanych struktur.

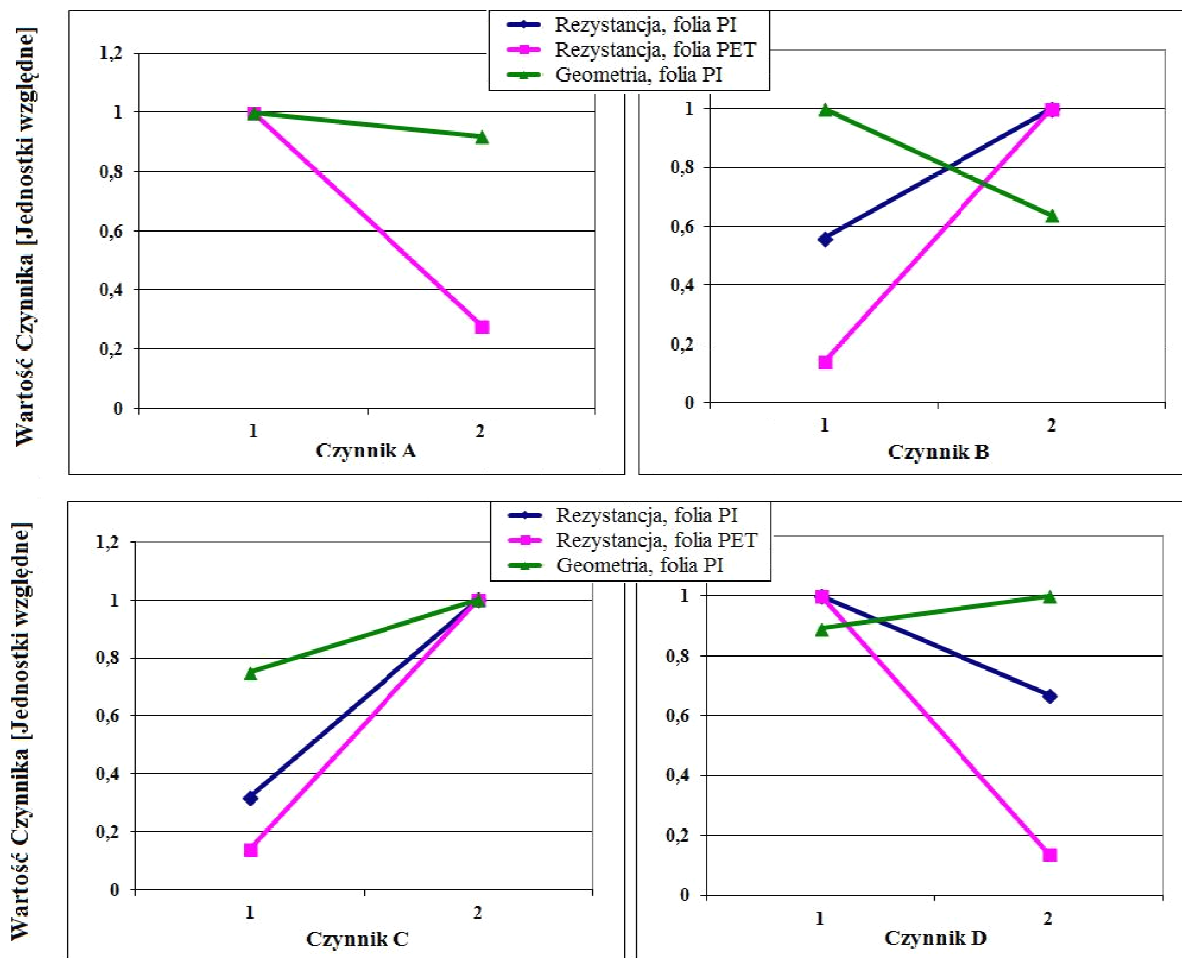


Rys. 6.10. Zależność szerokości drukowanych linii na folii PI od temperatury podłoża [117]

6.3. Weryfikacja istotności wytypowanych czynników

Standardowym postępowaniem w procedurze planowania eksperymentu jest weryfikacja istotności wytypowanych czynników. Postępowanie to polega na przeprowadzeniu dodatkowych testów przy wyborze zestawu najkorzystniejszych i najmniej korzystnych wartości czynników wytypowanych w obliczeniach ANOVA i wynikających z wykresów efektów głównych. Eksperyment został przeprowadzony prawidłowo, jeśli efektem testu weryfikującego są wyniki najlepsze (lub najgorsze) w porównaniu z wynikami uzyskanymi w eksperymencie.

W teście podstawowym (rozd. 6.2) wyniki analizowano według dwóch kryteriów i należy ocenić czy istotność czynników dla tych kryteriów jest zbieżna. Na rysunku 6.11 pokazano wykresy efektów głównych eksperymentów dla oceny rezystancji i geometrii. Jak widać, dla czynnika o największej istotności C, a także dla czynnika A istnieje korelacja, ale dla czynników B i D takiej korelacji nie ma. Oznacza to, że test weryfikujący bezpośredni można wykonać tylko dla jednego kryterium, według którego uzyskano najlepsze (lub najgorsze) wartości czynników. Ze względu na zastosowanie drukowanych struktur w elektronice, za kryterium nadrzędne przyjęto wartość rezystancji (**kryterium I**).



Rys. 6.11. Efekty główne czynników dla eksperymentu według kryterium I i kryterium II [117]

6.3.1. Test weryfikujący według kryterium I

Opierając się na efektach głównych czynników eksperymentu i biorąc pod uwagę dążenie „*the lower the better*” czyli atramentu umożliwiającego tworzenie drukowanych struktur o najmniejszej wartości rezystancji wytypowano jako zestaw wartości czynników: A2, B1, C1 i D2. Atrament przygotowany według technologicznych etapów uznanych za korzystniejsze nazwano A2B1C1D2. Podobnie, wybrano zestaw wartości czynników uznanych za gorsze i odpowiedni atrament oznaczono jako A1B2C2D1.

W przeprowadzonym eksperymencie podstawowym wyszczególniono czynnik C jako najbardziej istotny. Z tego względu sporządzono dodatkowo formułę atramentu, w której wartość czynnika C zamieniono na „gorszy”, pozostawiając wartości pozostałych czynników na poziomie „korzystnym”. Atrament ten oznaczono jako A2B1C2D2.

Procedury drukowania i procesów termicznych w teście weryfikującym przeprowadzono identycznie jak w eksperymencie podstawowym. Wyniki w postaci średniej

wartości każdej mierzonej rezystancji przedstawiono w tabeli 6.9. Dla porównania, zaprezentowano również zakres obliczonych median dla eksperymentu podstawowego.

Tab. 6.9. Wartości rezystancji struktur w teście weryfikującym

	Folia PI	Folia PET
Atrament A2B1C1D2	1,30 Ω	2,77 Ω
Atrament A2B1C2D2	2,25 Ω	15,84 Ω
Atrament A1B2C2D1	13,87 Ω	Niedrukowalny
Mediany (eksperyment podstawowy)	1,33 - 11,9 Ω	4,77 - 429 Ω

Jak widać:

- przy użyciu atramentu wytypowanego jako najlepszy uzyskano najmniejszą wartość rezystancji,
- zmiana wartości czynnika o największej istotności spowodowała zauważalny wzrost wartości rezystancji,
- przy drukowaniu na folii PI atramentem uznanym za najgorszy uzyskano największe wartości rezystancji, natomiast efekty drukowania na folii PET były tak niekorzystne, że uznano atrament jako niedrukowalny.

Wnioski te potwierdzają prawidłowość przeprowadzenia eksperymentu podstawowego.

6.3.2. Ocena poprawności eksperymentu według kryterium II

Jak wspomniano powyżej sporządzone formuły atramentów A2B1C1D2, A2B1C2D2 i A1B2C2D1 nie mogą być bezpośrednio wykorzystane dla weryfikacji eksperymentu według **kryterium II**. Z tego względu zaproponowano postępowanie, w którym subiektywnie przyznano cechy korzystne lub niekorzystne wartościom poszczególnych czynników. Oparto się na wykresach efektów głównych dla **kryterium II** (rys. 6.11) i przyjęto następującą skalę:

- jeśli względna zmiana wartości czynnika jest mniejsza od 0,1 przyznany zostaje wskaźnik pojedynczy. Przy zmianach w kierunku korzystnym (+), przy podanych w kierunku niekorzystnym (-). Przykładem może być czynnik A2, któremu przyznano (+);

- jeśli względna zmiana wartości czynnika jest większa od 0,3 przyznano wskaźnik potrójny. Przy zmianach w kierunku korzystnym (+++), lub niekorzystnym (- - -). Przykładem może być czynnik B1, któremu przyznano (- - -);
- dla wartości pośrednich przyznano wskaźnik podwójny. Według tego założenia czynnikowi C1 przypisano (++)

Tak oznaczone atramenty wpisano do tabeli 6.10. W kolumnie drugiej tabeli podano wynik względnego skalowania z którego wynika, że według **kryterium II** najkorzystniejszym jest atrament A1B2C2D1 (łącznie (+1), a najmniej korzystnym – atrament A2B1C2D2 (-5). Procedury drukowania i procesów termicznych przeprowadzono identycznie jak w eksperymencie podstawowym, a wyniki w postaci średniej wartości każdej mierzonej szerokości linii przedstawiono w tabeli 6.10. Podano także zakres obliczonych median dla eksperymentu podstawowego.

Skorzystanie z pośredniej procedury weryfikacyjnej nie upoważnia do jednoznacznego stwierdzenia, że eksperyment podstawowy przeprowadzono prawidłowo. Jednak wyniki zamieszczone w tabeli 6.10 wskazują na to, że uzyskano oczekiwane rezultaty przy dążeniu „*the lower the better*” i że z dużym prawdopodobieństwem także według **kryterium II** eksperyment podstawowy zweryfikowano pozytywnie.

Tab. 6.10. Wartość szerokości linii w procedurze weryfikacyjnej

	Oznaczenie	Folia PI	Folia PET
Atrament A2(+) B1(- - -) C1(++) D2(-)	-1	303,5 μm	609,5 μm
Atrament A2(+) B1(- - -) C2(- -) D2(-)	-5	350,2 μm	608 μm
Atrament A1(-) B2(+++) C2(- -) D1(+)	+1	261,4 μm	553,8 μm
Mediany (eksperyment podstawowy)		212-389 μm	375-720 μm

6.4. Eksperymenty kolejne

Wyniki eksperymentu nazwanego w tej pracy podstawowym wskazały, które z czynników można uznać za istotne i jakie powinno zastosować się ich wartości, aby osiągnąć korzystniejszy efekt technologiczny. Jednak w wypadku wyboru tylko jednego z dwóch wartości czynników nie można mówić o optymalizacji procesu. Konieczne jest opracowanie i przeprowadzenie kolejnych eksperymentów w zależności od przyjętych kryteriów i wcześniej uzyskanych wyników. Zwykle przyjęte kryteria narzucają równoległość eksperymentów a wcześniejsze wyniki – planowanie kolejnych eksperymentów w gałęziach wytyczonych przez te kryteria. Celem niniejszej pracy jest raczej proponowanie sposobu postępowania, a nie

przedstawienie wyników wszystkich eksperymentów przy różnych kryteriach, stosowanych podłożach do drukowania a także ograniczeniach technologicznych. Dlatego też przytoczony zostanie jedynie przykład eksperymentu kolejnego – dla kryterium I (rezystancji nadrukowanych struktur), podłoża PET oraz przy uwzględnieniu wniosków wynikających z eksperymentu podstawowego.

6.4.1. Przykład eksperymentu kolejnego (kryterium I, folia PET)

Eksperyment podstawowy umożliwił wyciągnięcie następujących wniosków:

1. Czas zdyspergowania srebra w rozpuszczalniku stosowanym w procesie mycia nanocząstek jest istotnym czynnikiem technologicznym i czas ten nie powinien być krótszy niż 20 min, A2.
2. Nie powinno mieszać się roztworu podczas procesu mycia, B1 (czynnik istotny).
3. Powinno stosować się nie więcej niż jeden dwugodzinny cykl mycia, C1 (czynnik istotny).
4. Istotny jest sposób odparowania resztek rozpuszczalnika stosowanego w procesie mycia, po zakończeniu procesu i korzystniejsze jest w tym celu zastosowanie obniżonego ciśnienia, ok. 4,66 kPa, D2.

Na podstawie tych wniosków w eksperymencie kolejnym zaproponowano

(1) wydłużenie czasu zdyspergowania srebra przyjmując wartości:

A1 – 20 min,

A2 – 40 min,

(2) nie mieszanie roztworu (wylimitowanie zmienności czynnika B),

(3) nie zwiększanie liczby cykli mycia, ale zdecydowanie zróżnicowanie czasu tej operacji technologicznej. Według wcześniejszych doświadczeń autorki: nie jest możliwe, aby zmniejszyć, czy w ogóle pominąć etapy mycia, nie ma również możliwości skrócenia czasu mycia, czy zmiany rozpuszczalnika do słabszego, itp. Niemniej jednak z uwagi na to, iż stopień pokrycia cząstek substancjami stabilizującymi zależy od rozpuszczalnika, jedyną możliwością technologiczną producenta wydaje się wydłużenie czasu tego procesu w dotychczas stosowanym rozpuszczalniku myjącym [116].

C1 – jeden cykl mycia w ciągu 2 godzin,

C2 – jeden cykl mycia w ciągu 2 dni,

(4) użycie pompy o obniżonym ciśnieniu do odparowania resztek rozpuszczalnika różnicując cykle pompowania:

D1 – 5 cykli po 1 min,

D2 – 10 cykli po 2 min.

Zastosowano tabelę ortogonalną L8 przypisując odpowiednim kolumnom czynniki A, C i D oraz wszystkie możliwe współzależności AxC, AxD i CxD (tab. 6.11).

Eksperyment przeprowadzono zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale 6.1.4. Podobnie jak poprzednio, dla każdego testu wyniki pomiarów porządkowano według rosnącej wartości mierzonej rezystancji, podzielono na trzy części i obliczono mediany każdej z nich. Te wartości zamieszczono w tabeli wyników (dołączonych do tabeli ortogonalnych), tabela 6.11, i są brane pod uwagę przy obliczeniach ANOVA. Wyniki obliczeń ANOVA zawiera tabela 6.12.

Wyniki zawarte w tabeli 6.12 wskazują, że wszystkie czynniki i ich współzależności są istotne, a błąd eksperymentu jest wprawdzie duży, ale akceptowalny. Wykresy efektów głównych czynników i współzależności pokazano odpowiednio na rysunkach 6.12 i 6.13.

Tab. 6.11. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PET

Nr testu	A	CxD	C	AxC	D	AxD	Wyniki [Ω]		
1	1	1	1	1	1	1	1,33	1,53	1,75
2	1	1	1	2	2	2	4,44	4,64	4,84
3	1	2	2	1	1	2	4,69	5,13	6,28
4	1	2	2	2	2	1	23,35	24,09	27,36
5	2	1	2	1	2	1	3,17	4,95	5,27
6	2	1	2	2	1	2	5,61	6,77	7,19
7	2	2	1	1	2	2	1,45	1,53	1,58
8	2	2	1	2	1	1	2,43	3,13	4,88

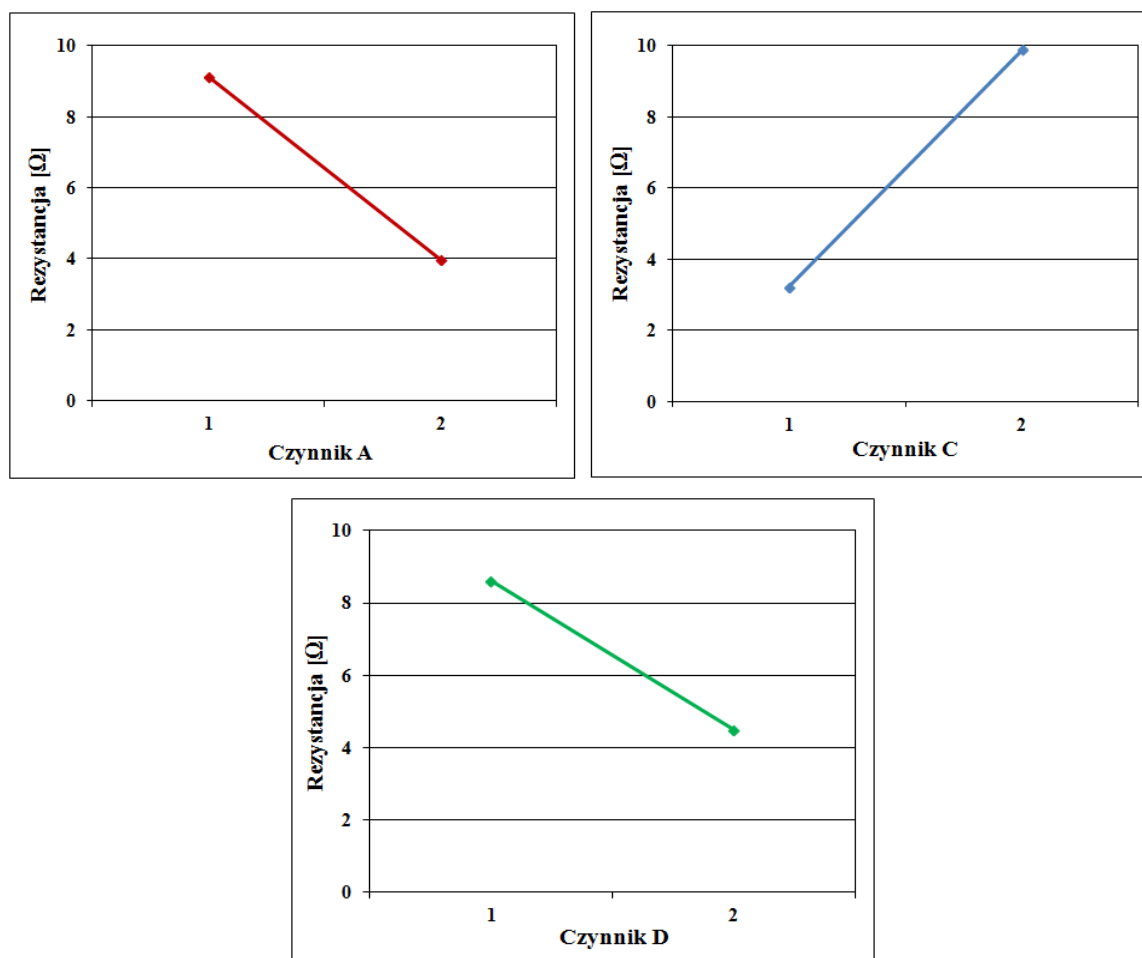
Tab. 6.12. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PET

Czynnik	SS	ν	V	F	SS'	P%
A	157,45	1	157,45	7,48*	1,36E+02	11
C	267,09	1	267,09	12,69**	2,46E+02	19,9
D	100,53	1	100,53	4,78	7,95E+01	6,4
AxC	130,42	1	130,42	6,2*	1,09E+02	8,8
AxD	102,92	1	102,92	4,89	8,19E+01	6,6
CxD	123,37	1	123,37	5,86	1,02E+02	8,3
e	357,66	17	21,08		4,84E+02	39
T	1239,43	23				100

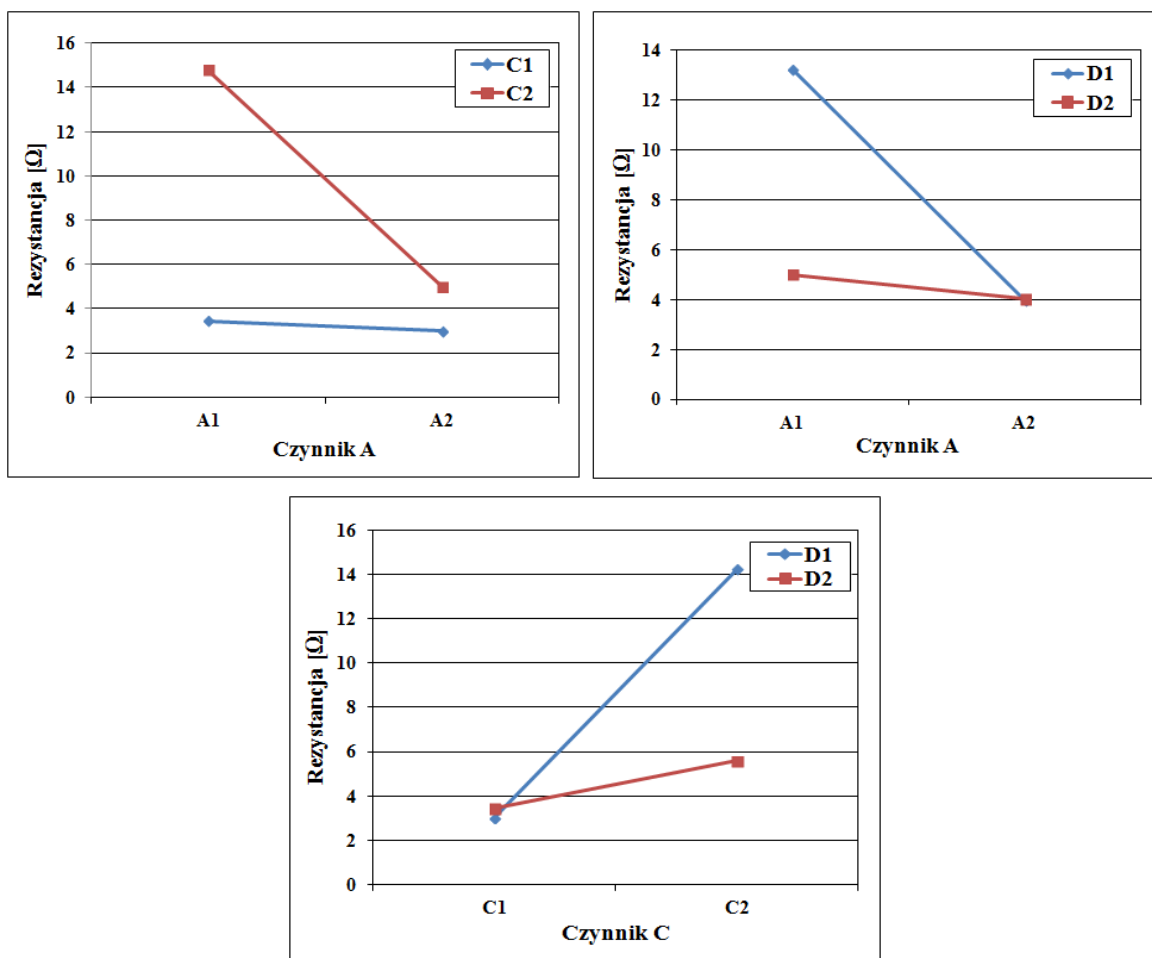
*co najmniej 90% pewności

**co najmniej 95% pewności

***co najmniej 99% pewności



Rys. 6.12. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PET



Rys. 6.13. Wykresy współzależności czynników (kolejno AxC, AxD i CxD) eksperymentu przy drukowaniu na folii PET

Biorąc pod uwagę dążenie „*the lower the better*”, z przebiegu wykresów efektów głównych wynika, że korzystniejsze są następujące wartości czynników:

A2 – czyli wydłużenie czasu zdyspergowania srebra co najmniej do 40 min,

C1 – wskazujący na to, że z dwóch zaproponowanych cykli mycia, lepszy jest jeden trwający 2 godziny, oraz

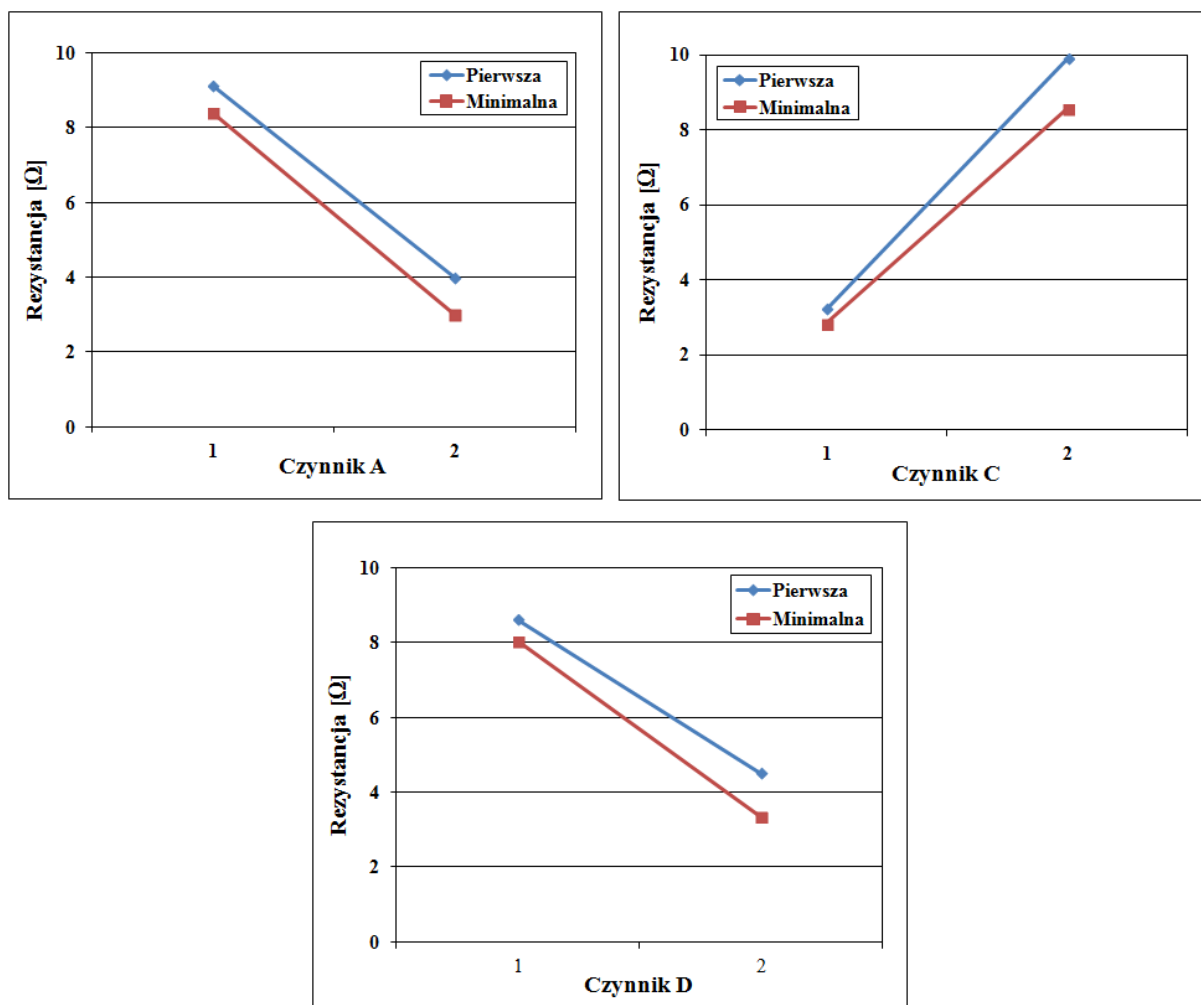
D2 – czyli odparowanie resztek rozpuszczalnika stosując większą liczbę cykli o dłuższym czasie pompowania.

Jednocześnie obserwuje się duże znaczenie współzależności czynników. Może mieć do znaczenie przy wyborze technologii. Wprawdzie za najkorzystniejszy zestaw wartości czynników należy uznać A2C1D2, ale na przykład gdyby technologicznie trudnym byłoby stosowanie czynnika C1, to wykres współzależności AxC wskazuje, że tylko nieco gorszy efekt uzyska się stosując czynnika C2, pod warunkiem jednak stosowania czynnika A2.

6.4.2. Eksperyment uzupełniający

Opisany powyżej eksperyment kolejny wykazał stosunkowo dużą wartość błędu. W eksperymentach kolejnych lub uzupełniających należy próbować zidentyfikować czynniki niekontrolowane, które mogą być przyczyną tego błędu. Podjęto próbę oceny, czy w tym wypadku na błąd może mieć wpływ proces drukowania, którego parametry, jak wykazano w rozdziale 3.3.1, mają istotne znaczenie na strukturę i kształt drukowanych elementów. Z tego względu powtarzano opisany w rozdziale 6.4.1 eksperyment dla różnych parametrów drukowania. W efekcie powstało kilka serii testów eksperymentu uzupełniającego, przy czym wyniki podane w rozdziale 6.4.1 nazwano serią „pierwszą”. Z wielu serii eksperymentu uzupełniającego wybrano testy o najmniejszych wartościach zmierzonych rezystancji i wartości te wykorzystano do obliczeń ANOVA – seria „minimalna”. Nie jest to procedura zgodna z postępowaniem DoE dlatego, że nie uwzględnia się zmienności dodatkowych czynników (drukowania), a dobiera je się arbitralnie.

Wyniki w postaci wykresów efektów głównych pokazano na rysunku 6.14. Jak widać przebiegi wykresów nie uległy zmianie, a dobór parametrów drukowania w niewielkim stopniu umożliwił zmniejszenie wartości rezystancji nadrukowanych struktur. Stwierdzono także, że wartość błędu eksperymentu zmniejszyła się jedynie o 1,8 %. Oznacza to że dla **kryterium I**, warunki drukowania nie wpływają w istotny sposób na wyniki eksperymentów.



Rys. 6.14. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu opisanego w rozdziale 6.4.1 (seria „pierwsza”) oraz eksperymentu uzupełniającego (seria „minimalna”)

6.5. Znaczenie eksperymentów w wyborze technologii wytwarzania materiału

6.5.1. Znaczenie technologiczne

Dobrze zaplanowany eksperyment kolejny powinien zbliżyć warunki technologiczne do nieosiągalnego w praktyce celu jakim jest proces technologicznie optymalny. Oznacza to zawężanie lub precyzowanie granic, „okien” technologicznych prowadzących do założonego celu. Przykładowo, eksperyment podstawowy wykazał, że czas zdyspergowania srebra w rozpuszczalniku stosowanym w procesie mycia nanocząstek nie powinien być krótszy niż 20 min, w wypadku stosowania **kryterium I** i użycia podłoża PET. W eksperymencie kolejnym zaproponowano więc dwa poziomy czynnika A: 20 min (1) i 40 min (2). Eksperyment wykazał, że czynnik A jest istotny, a wartość bardziej korzystna to A2. Dla technologa

oznacza to dwie możliwości, albo dotychczas wybrane punkty znajdują się na krzywej o charakterze monotonicznym, albo ekstremum jest pomiędzy punktami pomiarowymi, zapewne bliżej punktu 2. Powinno dążyć się do znalezienia odpowiedzi w eksperymencie kolejnym, np. proponując czasy 35 min i 55 min. Taki sam tryb postępowania powinien dotyczyć wszystkich czynników identyfikowanych jako czynniki istotne.

Wskaźnikiem, że eksperyment kolejny zbliża proces technologiczny do celu są mierzone wartości. W wypadku dążenia „*the lower the better*”, w każdym eksperymencie kolejnym wartość rezystancji nadrukowanych struktur powinna mieć coraz mniejszą wartość. O prawidłowości postępowania mogą zatem świadczyć wartości rezystancji uzyskiwane w poszczególnych testach (dokładniej mediany stosowane w obliczeniach ANOVA), które podano w tabeli 6.13.

Tab. 6.13. Wartości rezystancji mierzone w poszczególnych testach (**kryterium I**, folia PET)

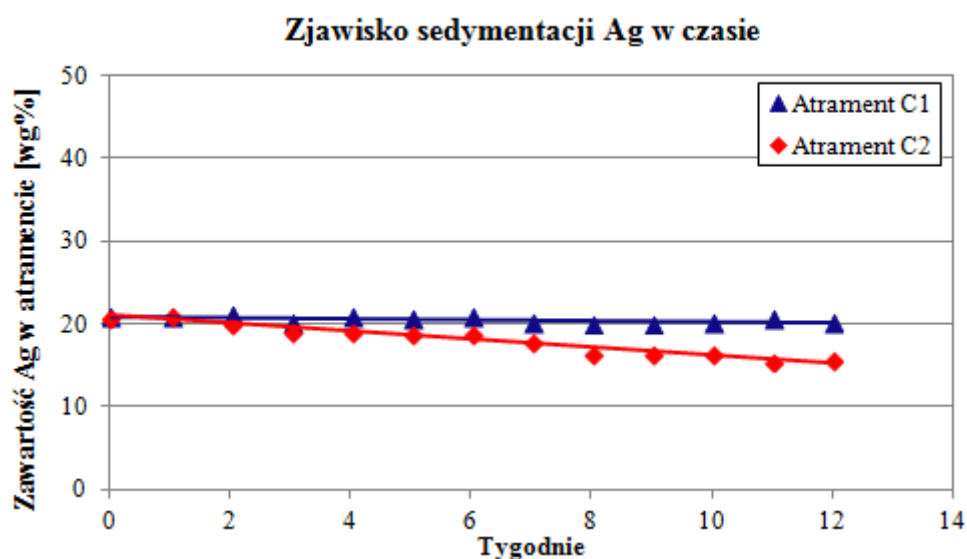
Eksperyment	Rezystancja [Ω]		
	Zakres zmian	Wartość średnia	Wartość średnia dla najlepszych wartości czynników
Podstawowy	4,77 - 429	51,64	5,33
Kolejny	1,334 - 27,36	6,56	1,52
Uzupełniający	1,334 - 27,36	5,69	1,47

6.5.2. Znaczenie poznawcze

Wyniki eksperymentów powinny stymulować poznanie zjawisk fizycznych wpływających na proces technologiczny. Jako przykład postępowania poznawczego niech posłuży wynik eksperymentu podstawowego, w którym wykazano dominujący poziom istotności czynnika C przy stosowaniu **kryterium I** i **kryterium II**. Podjęto zatem próbę wyjaśnienia dlaczego liczba cykli mycia nanocząstek srebra ma istotny wpływ na efekt końcowy.

Bazując na wynikach eksperymentu podstawowego wytworzono dwa atramenty o czynnikach A, B i D na korzystniejszych poziomach (A2B1D2) zmieniając wartości czynnika C. Jeden atrament przygotowano ze srebra umytego tylko w jednym cyklu mycia (C1 – lepszy), a drugi umytego dwa razy (C2 – gorszy). Atramenty nazwane: atrament C1 i atrament C2 poddano badaniom pod względem ich stabilności, sprawdzając zawartości srebra

w formule w trzymiesięcznym okresie przechowywania. Wyniki w postaci wykresu obrazującego zjawisko sedymentacji nanocząstek przedstawiono na rysunku 6.15.

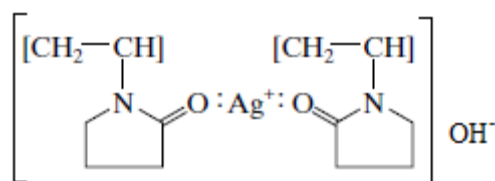


Rys. 6.15. Proces sedymentacji nanocząstek srebra w atramentach różniących się liczbą cykli mycia w procesie produkcyjnym

Testy stabilności atramentów były wykonane metodą naważkową (rozdział 5.4.2), w tych samych warunkach i w tym samym czasie. Początkowa koncentracja nanocząstek w przygotowanych próbkach wynosiła 20 wg%, a po upływie 12 tygodni od momentu sporządzenia atramentów, tylko srebro myte w jednym cyklu mycia, nie wykazuje zjawiska sedymentacji. Na tej podstawie można by wnioskować, że podczas kolejnych cykli mycia zostaje usunięta otoczka polimerowa i nanocząstki nie są dostatecznie stabilizowane w stosowanym rozpuszczalniku. Jednak kolejne badania wykazały, że oba atramenty zawierają taką samą ilość substancji stabilizujących (PVP) i takie proste wyjaśnienie zaobserwowanego zjawiska jest nie do przyjęcia, chyba że podda się dokładniejszej analizie mechanizm stabilizacji sterycznej (polimerowej). Zdarza się bowiem, że polimer nie musi być przyłączony do cząsteczki, pozostaje wolny, co określa się jako stabilizację zubożoną (rozdz. 5.2.3.2).

Kolejna hipoteza dotyczy metody stabilizacji nanocząstek w atramentach. Oprócz stabilizacji sterycznej zapewnionej przez polimer PVP, możliwa jest również stabilizacja mieszana, czyli elektrosteryczna (rozdz. 5.2.3.3). Obecne po procesie produkcyjnym w roztworze jony OH^- (ze względu na zasadowe środowisko prowadzonej reakcji) mogą dodatkowo stabilizować wytworzony kompleks Ag^+ -PVP (rys. 6.16), będący pośrednim produktem reakcji powstawania nanocząstek (rozdz. 5.5.3). Dwa cykle mycia mogą

powodować dokładne odmycie nanocząstek z pozostałości poreakcyjnych, dlatego zaburzona zostaje stabilizacja mieszana i następuje sedymentacja nanocząstek srebra w atramencie C2. Hipotezę tę trudno jest jednak udowodnić.



Rys. 6.16. Możliwa stabilizacja mieszana nanocząstek w atramencie C1

Inne wyjaśnienia dotyczyły głębszej analizy składu wytworzonych atramentów. Ponieważ jednym ze stosowanych rozpuszczalników myjących była woda, a prężność pary wodnej wynosi 2451 N/m^2 ($21 \text{ }^\circ\text{C}$), przy zastosowaniu ciśnienia końcowego podczas odparowywania resztek rozpuszczalnika myjącego – 4666 N/m^2 i czasu 5 min (5 cykli po 1 min) nie było możliwe całkowite jej usunięcie. Odparowane zostały jedynie rozpuszczalniki o „większej lotności” (niższej temperaturze wrzenia) i częściowo woda („mniejsza lotność”). Do oznaczenia zawartości wody w badanych próbkach użyto automatyczny titrator wykorzystujący technikę kulometrycznego miareczkowania, zapewniającą powtarzalny i rzetelny pomiar zawartości wody od 1 ppm wzwyż. Badania wykazały, że w atramencie C1 znajduje się 7,49 wg% wody, natomiast w atramencie C2 – 9,59 wg%. Oznacza to, że im więcej cykli mycia tym większa procentowa zawartość wody w medium atramentu. Niestety stosowana ta sama metoda usuwania resztek rozpuszczalników myjących w wypadku obydwu atramentów, dała inne rezultaty. Wynika stąd, że cząstki wody w atramencie C2, w konkurencji z cząstkami PVP, połączyły się wiązaniem jonowym z jonami srebra i utworzyły kompleks $\text{Ag}^+-\text{H}_2\text{O}$. Otoczka hydratacyjna wokół srebra nie jest w stanie zapewnić tak dobrej stabilizacji jak otoczka polimerowa (ma więcej elektronów), dlatego nanocząstki srebra po dwóch cyklach mycia wykazują zjawisko sedymentacji. Hipoteza ta została potwierdzona również eksperymentem kolejnym. Według przeprowadzonych badań, „najlepsza” (według **kryterium I**) formuła atramentu, w której wartości czynników A i D zmieniono na „korzystniejsze” (A2 – dłuższy czas zdyspergowania srebra, do 40 min, D2 – odparowanie resztek rozpuszczalnika stosując większą liczbę cykli o dłuższym czasie pompowania) zawiera tylko 6,4 wg% wody i jest stabilna przez okres 6 miesięcy (rys. 5.19).

Wynika stąd, że kolejne eksperymenty mogą przynieść wyjaśnienie. Jednak działania te (związane z czynnikami decydującymi o stabilności i jakości drukowania) powinny być tak zaprojektowane, aby przybliżyły nas do celu strategicznego jakim jest – drukowanie

obwodów elektronicznych techniką druku strumieniowego w sposób powtarzalny i przemysłowy.

6.6. Testy aplikacyjne

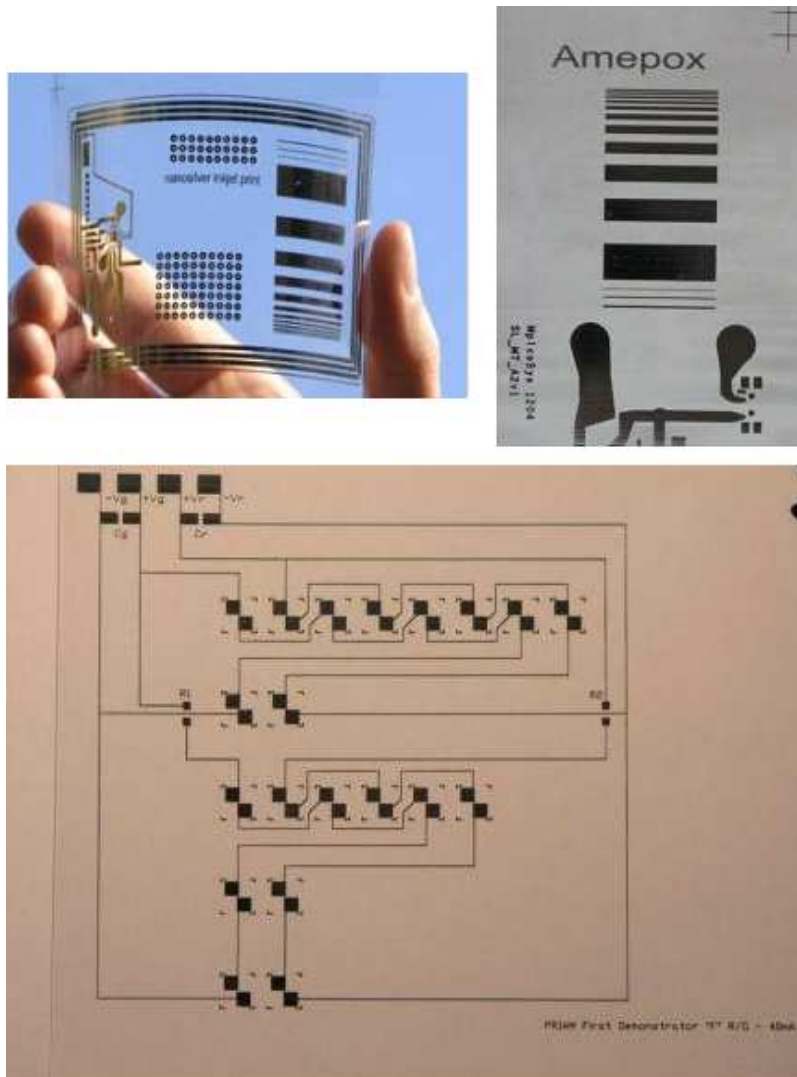
Prowadząc eksperymenty zmierzające do opracowania coraz lepszej technologii wytwarzania materiału do drukowania struktur elektrycznie przewodzących na nieodpornych termicznie elastycznych podłożach a także do poznania zjawisk i reakcji zachodzących w poszczególnych procesach, nie zaniedbano wykonywania testów praktycznych. Ich celem była ocena, czy na poszczególnych etapach optymalizacji produkt umożliwia drukowanie struktur przydatnych w elektronice elastycznej. Skupiono się na drukowaniu mozaiki przewodzącej dwuwymiarowej oraz wypełnianiu połączeń międzywarstwowych przy użyciu „najlepszego” atramentu (tab. 5.4) otrzymanego w wyniku optymalizacji procesu wynikającego z przeprowadzonego eksperymentu Taguchi’ego (rozdz. 6).

6.6.1. Struktury dwuwymiarowe

W efekcie badań aplikacyjnych otrzymano dwuwymiarowe struktury testowe (rys. 6.17), które umożliwiły ocenę finalną otrzymanego materiału z nanocząstkami srebra. Atrament został aplikowany do procesów drukowania strumieniowego drukarką Dimatix na foliach polimerowych: politerafatolu etylu PET i poliwęglanowej PC.

Wykonane struktury testowe wygrzewano w piecu przez 30 min w 130 °C. Jak widać na rysunku 6.17 struktura wykazuje powtarzalne wymiary, a jej kształt jest zgodny z projektem.

W pracach aplikacyjnych technikę druku strumieniowego zastosowano zarówno do drukowania połączeń płaskich elementów elektronicznych wykonanych na podłożach elastyczny, jak i drukowania połączeń wertykalnych. Proces wykonania mikropołączeń pomiędzy dwiema stronami folii z zastosowaniem druku atramentowego wydaje się bardzo obiecujący pod kątem wytwarzania układów drukowanych o dużej skali upakowania połączeń.



Rys. 6.17. Struktury testowe wykonane najlepszym atramentem, otrzymanym po procesie optymalizacji

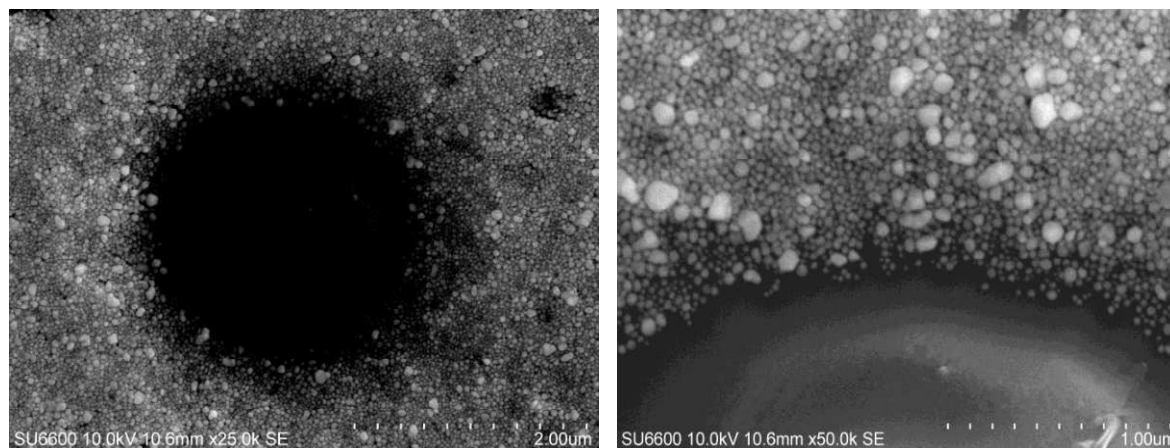
6.6.2. Struktury przestrzenne

W niniejszym rozdziale przedstawiono propozycję wykonywania metalizacji połączeń międzywarstwowych z zastosowaniem techniki ink-jet. Technika ta pozwala metalizować połączenia między nadrukowanymi warstwami dzięki otworom o dużym współczynniku kształtu, których stosunek głębokości do średnicy wynosi nawet 5:1 [110]. Otwory przelotowe o średnicy 30 - 60 μm „wywiercono” w podłożu poliimidowym PI o grubości 100 μm stosując wiązkę laserową, a następnie za pomocą drukarki Dimatix wypełniono je otrzymanym atramentem. Dokładniej, procedura metalizacji przebiegała w następujący sposób:

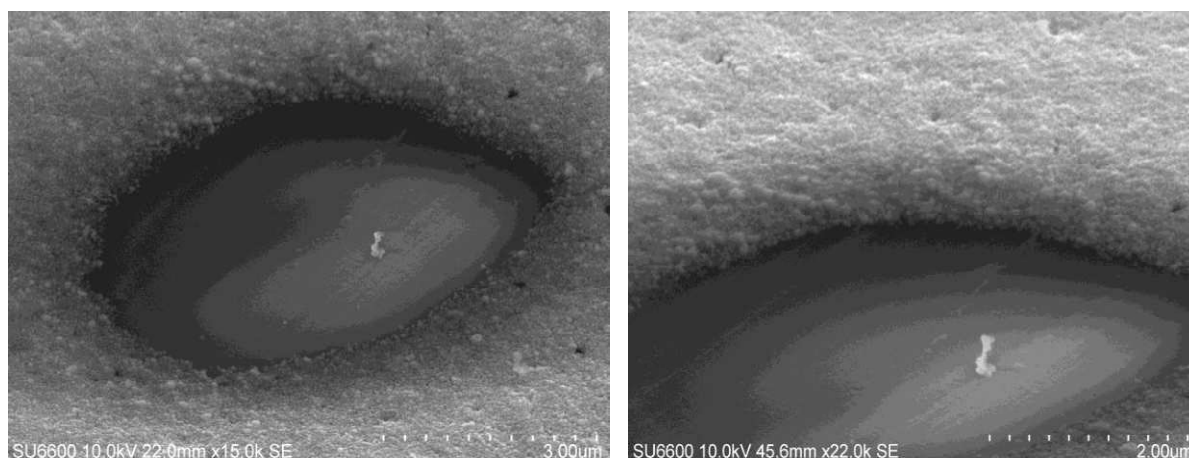
- nadrukowano struktury przewodzące w postaci kwadratów o wymiarach 25 x 25 mm na jednej stronie podłoża z otworem i wysuszono przez 15 min w temperaturze 60 °C,

- nadrukowano takie same struktury na drugiej stronie podłoża z otworem i wygrzewano przez 1 godzinę w temperaturze 150 °C.

Próby doświadczalne zobrazowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej i przedstawiono na rysunku 7.2 [46].



Rys. 6.18. Obrazy SEM otworów o średnicy 30 µm wypełnionych atramentem za pomocą techniki ink-jet (po procesie suszenia – 60 °C/15 min) [46]



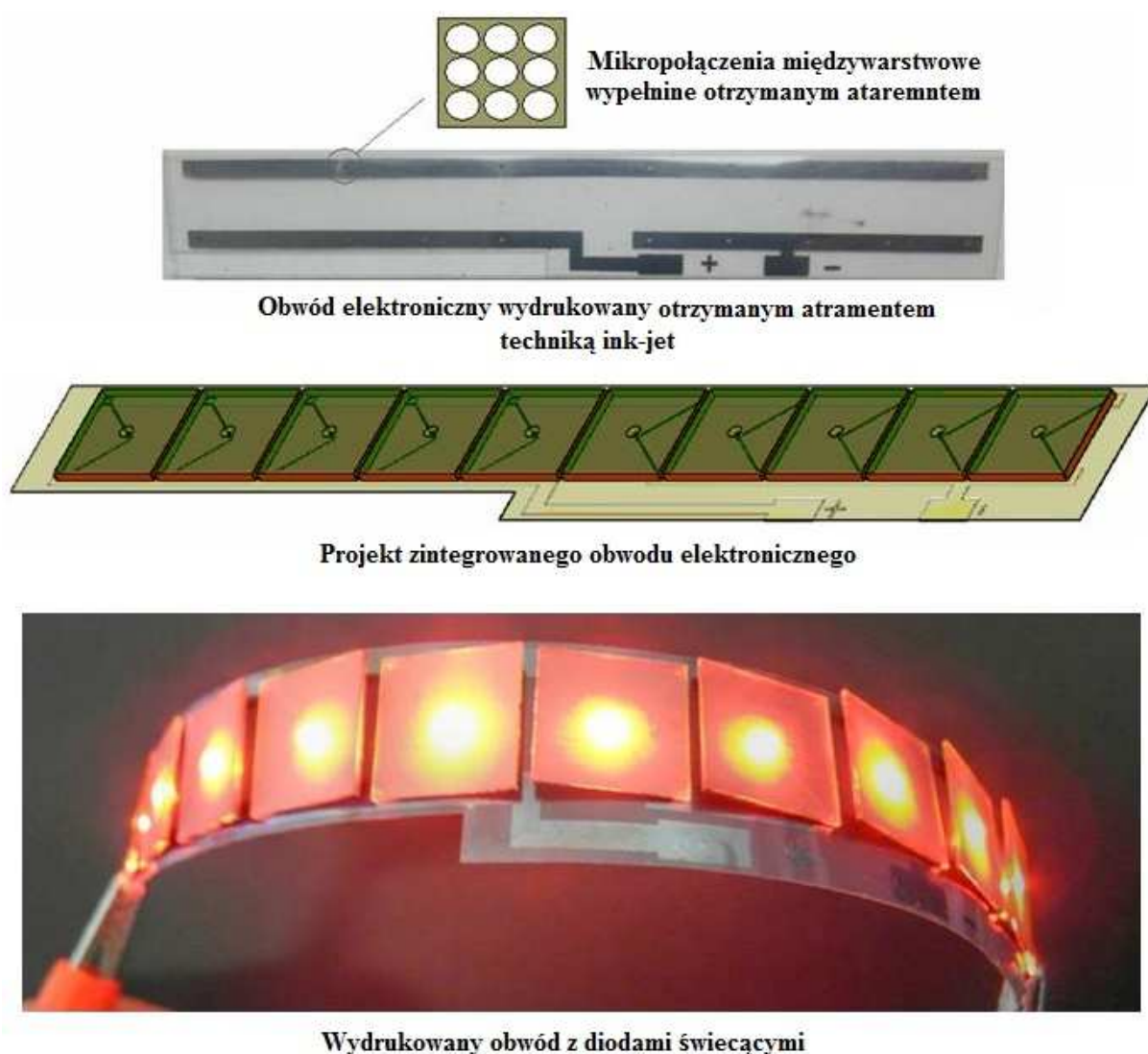
Rys. 6.19. Obrazy SEM otworów o średnicy 30 µm wypełnionych atramentem za pomocą techniki ink-jet (po procesie wygrzewania w piecu – 150 °C/1 h) [46]

Po procesie termicznym (150 °C/1 h), metodą czteropunktową zmierzono rezystancję otworów przelotowych w nadrukowanej strukturze. W efekcie otrzymano najlepszy wynik rezystancji w postaci średniej wartości każdej mierzonej rezystancji – 0,75 Ω, dla otworu o najmniejszej średnicy (30 µm).

Metalizacja nanocząstkami srebra zawartymi w atramencie stosowanymi do powlekania płaskich i pionowych powierzchni równomierną warstwą materiału znajduje różnorodne zastosowanie w elektronice. Jako przykład niech posłuży model „świeącego panela” (rys. 6.20) wykonany na potrzeby jednego z europejskich projektów (FP7 PRIAM).

„Panel świecący” jest oparty na obwodzie elektronicznym wydrukowanym niskotemperaturową (150 °C/1 h) techniką ink-jet na podłożu poliwęglanowym PC.

Przeprowadzone testy aplikacyjne pokazują, że opisywana niskotemperaturowa technika drukowania strumieniowego zapowiada się bardzo obiecująco pod kątem wytwarzania struktur przewodzących o dużej gęstości upakowania oraz stanowi duży sukces w dziedzinie technik metalizacji połączeń międzywarstwowych. Należy jednak pamiętać, że w dużej mierze, to możliwość opracowania nowego niskotemperaturowego atramentu czyni z tej metody – przydaną technologię w drodze rozwoju elektroniki elastycznej.



Rys. 6.20. „Panel świecący” wykonany we współpracy z microTec w ramach projektu FP7 PRIAM

7. Podsumowanie

Miniaturyzacja i wzrost niezawodności sprzętu elektronicznego zmuszają producentów do poszukiwania nowych technologii i specjalnych materiałów. Takie nowe możliwości aplikacyjne stwarzają materiały zawierające nanocząstki srebra, które mogą być stosowane w technice drukowania strumieniowego. Przy zastosowaniu tej technologii możliwe jest drukowanie przewodzących elektrycznie dowolnych w kształcie dwu- bądź trójwymiarowych struktur o rozmiarach mikrometrowych. Przemysłowe wykonanie takich struktur w elektronice elastycznej jest możliwe po opanowaniu wydajnej i powtarzalnej metody wytworzenia cząstek srebra o rozmiarach nanometrowych oraz formuł atramentu na bazie tych cząstek, w których procesy prowadzące do dobrej przewodności elektrycznej wymagają temperatur akceptowalnych przez podłoża polimerowe (do 150 °C).

Autorzy wielu publikacji pokazują możliwości wykonania cieczy do przewodzących mikrostruktur wykonywanych techniką ink-jet printing ze srebrem o wymiarach nanometrowych. Niemniej jednak autorce niniejszej rozprawy nie są znane kompleksowe prace, które rozwiązują zagadnienia wytwarzania stabilnych, niskotemperaturowych materiałów stosowanych w elektronice elastycznej. Z drugiej strony Przedsiębiorstwo Amepox opracowało własną technologię i produkuje na skalę przemysłową atrament o nazwie handlowej AX JP-6n. Niestety stosunkowo wysoka temperatura i czas procesu termicznego (powyżej 200 °C/1 h) limituje możliwość użycia tego atramentu w elektronice elastycznej. Dlatego łącząc oba nurty prac badawczych oraz bazując na własnych doświadczeniach w zakresie wytwarzania materiałów do drukowania, techniki druku strumieniowego oraz wysokotemperaturowych procesów termicznych, autorka szczegółowo zajęła się badaniami nad wytwarzaniem materiałów z nanocząstkami srebra do drukowania struktur elektrycznie przewodzących na potrzeby elektroniki elastycznej.

W trakcie realizacji rozprawy opracowała technologię produkcji materiału do drukowania zawierającego srebro o rozdrobnieniu cząstek wielkości 50 - 60 nm. Wytworzony

atrament o lepkości 2 - 10 mPa·s i napięciu powierzchniowym 35 mN/m jest stabilny w czasie przechowywania i podczas procesu drukowania, co przy stosunkowo niskiej temperaturze procesu termicznego (100 - 150 °C) daje możliwość drukowania na tanich foliach. Autorka oceniła również jakość i przydatność materiału stosując druk strumieniowy przy tworzeniu zróżnicowanych struktur przewodzących elektrycznie o małej rezystancji, w tym struktur przestrzennych na podłożach elastycznych.

Podsumowując, w ramach pracy badawczej:

1. Opracowano proces technologiczny wytwarzania cząstek srebra o kontrolowanych rozmiarach (w zakresie do 100 nm) chronionych przed procesami aglomeracji odpowiednimi warstwami ochronnymi typu polimerowego, aminowego i karboksylowego.
2. Dokonano jednoznacznej oceny efektu technologicznego przy użyciu zróżnicowanych metod badawczych (SEM, DLS) pozwalających na określenie parametrów fizycznych (rozmiar, kształt, rozkład wielkości) otrzymanych nanocząstek srebra.
3. Przeprowadzono analizę ilości i cech otoczek ochronnych pod względem ich degradowalności w temperaturach nieprzekraczających 150 °C.
4. Dokonano wyboru w zakresie odpowiedniej stabilizacji cząstek w roztworze tworzącym atrament pomiędzy stabilizacją elektrostatyczną i steryczną dla osiągnięcia pożądanych parametrów atramentów do drukowania, a szczególnie w zakresie lepkości atramentu i przeciwdziałaniu sedymentacji cząstek metalu,
5. Na bazie cząstek srebra o rozmiarach 50 - 60 nm z otoczką polimerową wytworzono materiał do drukowania strumieniowego.
6. Wykazano, że otrzymany atrament jest stabilny w badanym czasie – 6 miesięcy bez zmiany lepkości i widocznych oznak sedymentacji.
7. Przeanalizowano mechanizm stabilizacji sterycznej nanocząstek srebra przez polimer PVP przed aglomeracją
8. Opierając się na teorii planowania eksperymentu DoE, a także analizie wariacyjnej ANOVA uzyskiwanych wyników, usprawniano i polepszano opracowaną technologię wytwarzania materiału do drukowania w celu otrzymywania drukowanych na podłożach elastycznych struktur o coraz mniejszej rezystancji i dokładniejszych rozmiarach.

9. Ostatecznie sprawdzono jakość wyrobu poprzez zastosowanie techniki ink-jet printing przez drukowanie zróżnicowanych struktur dwu- i trójwymiarowych na podłożach elastycznych.

Autorka ma świadomość, że przeprowadzone przez nią prace nie wyczerpują wszystkich możliwości badań i analizy właściwości wytworzonych w trakcie realizacji rozprawy materiałów do drukowania struktur elektrycznie przewodzących. Udoskonalanie wyrobu jest przecież procesem ciągłym i powinno trwać także na etapie produkcji przemysłowej. Jednak w świetle przytoczonych analiz, opracowanych procedur i kroków technologicznych a także uzyskiwanych wyników, autorka uważa że został osiągnięty zasadniczy cel pracy, jakim było opracowanie procesów technologicznych wytwarzania nanocząstek srebra oraz niskotemperaturowego atramentu na bazie tych cząstek do drukowania struktur elektrycznie przewodzących w elektronice elastycznej – docelowo do zastosowań przemysłowych.

Dodatek

Przykład obliczeń analizy wariancji ANOVA stosowany w niniejszej pracy:

- dla wyników obliczeń rezystancji struktur drukowanych na folii PET w temperaturze 60 °C, według danych zamieszczonych w tabeli 6.2 (rozdz. 6.2.1.1). Procedura ta została wykonana zgodnie z następującymi punktami:

1. T (suma wszystkich obserwacji) = 1239,24
2. N (całkowita liczba obserwacji) = 24
3. SS_T (całkowita suma kwadratów dla czynników kontrolnych)

$$SS_T = \left[\sum_{i=1}^N y_i^2 \right] - \frac{T^2}{N} = 217781$$

4. SS_X (suma kwadratów dla czynników)

$$SS_X = \left[\sum_{i=1}^{k_x} \left(\frac{X_i^2}{n_{Ai}} \right) \right] - \frac{T^2}{N}$$

- $SS_A = 20414$
 - $SS_B = 36844$
 - $SS_C = 36873$
 - $SS_D = 36697$
5. SS_{AxB} (suma kwadratów dla istotnych współzależności)

$$SS_X = \left[\sum_{i=1}^C \left(\frac{(AxB)_i^2}{n_{(AxB)i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} - SS_A - SS_B$$

- $SS_{AxB} = 18728$
- $SS_{AxC} = 14195$
- $SS_{AxD} = 15971$

6. SS_e (suma kwadratów błędów eksperymentu)

$$SS_e = SS_T - SS_A - SS_B - SS_C - SS_D - SS_{AxB} - SS_{AxC} - SS_{AxD} = 38056$$

W rzeczywistości, w powyższym równaniu wszystkie możliwe oddziaływania muszą być brane pod uwagę, tj.: SS_{BxC} , SS_{BxD} , SS_{CxD} , SS_{AxBxC} , SS_{AxBxD} , SS_{BxCxD} , $SS_{AxBxCxD}$, ale te współzależności nie są uznawane za ważne i są włączone do błędu eksperymentu.

7. v_T (suma stopni swobody) = 23

8. v_A (stopień swobody czynników i współzależności) = 1 (dla wszystkich)

9. v_e (stopień swobody błędu wariancji) = 16

10. V_x (wariancja)

$$V_x = \frac{SS_x}{v_x}$$

Dla wszystkich czynników i współzależności błędy zostały przedstawione w tabeli 6.2 (rozd. 6.2.1.1).

11. F -test

$$F = \frac{V_x}{V_{xe}}$$

Dla wszystkich czynników i współzależności błędy zostały przedstawione w tabeli 6.2 (rozd. 6.2.1.1).

12. ** (Istotność statystyczna czynników wariancji)

Dla wszystkich czynników i współzależności błędy zostały przedstawione w tabeli 6.2 (rozd. 6.2.1.1).

13.

$$SS'_X = SS_X - V_e \cdot v_A$$

Dla wszystkich czynników i współzależności błędy zostały przedstawione w tabeli 6.2 (rozd. 6.2.1.1).

14. P (udział procentowy)

$$P = \frac{SS'_X - V_e \cdot v_X}{SS_T} \cdot 100 \%$$

Dla wszystkich czynników i współzależności błędy zostały przedstawione w tabeli 6.2 (rozd. 6.2.1.1).

Spis rysunków

Rys. 2.1. Drukarka firmy Dimatix, model DMP-2831.....	18
Rys. 2.2. Generator kropli z zaworem (a) i elementem piezoelektrycznym (b).....	19
Rys. 2.3. Kolejne etapy formowania się kropli	19
Rys. 2.4. Technika ciągłego strumienia	20
Rys. 2.5. Technika kropli na żądanie DoD	21
Rys. 2.6. Pojedyncza kropla na podłożu (o średnicy 0,23 mm) (a) i linia (o szerokości 0,35 mm) (b) nadrukowana techniką ink-jet (atrament AX JP-6n).....	22
Rys. 2.7. Fragment wydrukowanych metodą ink-jet linii i kropek.....	22
Rys. 2.8. Tranzystor (a), cewka planarna (b) i kondensator grzebieniowy (c), zbudowane z linii wydrukowanej metodą druku strumieniowego.....	23
Rys. 2.9. Układ SiP w różnych fazach procesu drukowania; po modelowaniu (a), nadrukowaniu pierwszej (b), drugiej (c) i trzeciej (d) warstwy	24
Rys. 2.10. Wybrane aplikacje druku strumieniowego: struktura 3D (a), mikropołączenie międzywarstwowe wykonane atramentem AX JP-6n (b), antena drukowana na podłożu skórzanym (c), słupki złote o średnicy 6 μm (d).....	25
Rys. 2.11. Czujnik pary jodowej z elektrodami nadrukowanymi techniką IJP	25
Rys. 2.12. Elastyczne ogniwa fotowoltaiczne.....	26
Rys. 2.13. Prototyp 12 x 12 cm OLED firmy Agfa, IMEC, Holst i Philips [50] (a), OLED na folii PEN (b), OLED firmy Panasonic (c).....	27
Rys. 2.14. HP elastyczny wyświetlacz (a), LG OLED TV (b)	27
Rys. 2.15. Drukowany „z rolki” system RFID firmy Holst Centre	28
Rys. 2.16. Drukowane systemy pamięci firmy Thin Film	28
Rys. 2.17. Sensor organiczny do diagnostyki medycznej (a), struktura sensora organicznego firmy NANOIDENT (b).....	29
Rys. 2.18. Elastyczna bateria firmy MIESC (a) i firmy LG (b).....	29
Rys. 2.19. Inteligentne przedmioty; wyświetlacz OLEDowy wmontowany w szkło okularowe firmy HYPOLED (a), wyświetlacz OLED wbudowany w identyfikator firmy Samsung (b)	30
Rys. 2.20. Inteligentne tkaniny; tapeta emitująca światło (a), odzież inteligentna (b)	30
Rys. 2.21. Przykład elektronicznego papieru	31
Rys. 2.22. Prognozy rozwoju elektroniki elastycznej na świecie	32
Rys. 3.1. Komora reakcyjna do wytwarzania nanocząstek srebra w podwyższonej temperaturze w atmosferze beztlenowej (konstrukcja opracowana i wykonana w Zakładzie Technologii Aparatury Elektronicznej Politechniki Wrocławskiej)	39
Rys. 3.2. Nanocząstki srebra w otoczce karboksylowej	40
Rys. 3.3. Histogram rozkładu wymiarów nanocząstek srebra	40
Rys. 3.4. Obrazy SEM (a) i rozkład rozmiarów (b) nanocząstek srebra.....	41
Rys. 3.5. Analiza ilościowa nanocząstek srebra z karboksylową otoczką ochronną.....	41
Rys. 3.6. Atrament AX JP-6n.....	44
Rys. 3.7. Zmiana lepkości atramentu AX JP-6n w funkcji czasu	45
Rys. 3.8. Zjawisko sedymentacji atramentu AX JP-6n w funkcji czasu.....	46
Rys. 3.9. Przebieg sygnału pobudzającego: prawidłowy (a) i nieprawidłowy (b) przy drukowaniu atramentem AX JP-6n drukarką Dimatix.....	48
Rys. 3.10. Efekt rozplływania się krawędzi uzyskany po ogrzaniu kartridża z atramentem AX JP-6n do 60 °C.....	50
Rys. 3.11. Zwilżalność kropli atramentu na powierzchni podłoża; C – ciecz, G – gaz, P – podłoże, γ – napięcie powierzchniowym na granicy faz.....	51

Rys. 3.12. Wpływ procentowego stężenia środka modyfikującego powierzchnię na średnicę nadrukowanych kropek	53
Rys. 3.13. Wpływ procentowego stężenia roztworu zmniejszającego zwilżalność na średnice nadrukowanych kropek o różnej objętości generowanej kropli: 1 pl i 10 pl	54
Rys. 3.14. Zdjęcia i przekrój poprzeczny nadrukowanych kropek na powierzchni hydrofilowej (a), oraz na powierzchni o dużej hydrofilowości (b) po odparowaniu fazy ciekłej	55
Rys. 3.15. Mechanizm przepływu kapilarnego podczas parowania	55
Rys. 3.16. Wpływ wstępnej obróbki termicznej podłoża na jakość i rozdzielczość nadrukowanej linii; ścieżka na podłożu wygrzany w 250 °C (a) i ścieżka na podłożu nie poddanym wygrzewaniu (b)	57
Rys. 3.17. Wpływ wstępnego wygrzewania podłoża na rezystancję nadrukowanych warstw	57
Rys. 3.18. Drukowanie jednoczesne bez (a) oraz drukowanie sekwencyjne z (b) algorytmem drukującym	58
Rys. 3.19. Struktura wydrukowana bez (a) oraz z zastosowaniem odpowiedniego algorytmu drukującego (b)	58
Rys. 3.20. Struktury testowe	59
Rys. 3.21. Wyniki pomiarów rezystancji nadrukowanych pasków w czasie wygrzewania w różnych temperaturach	60
Rys. 3.22. Zależność czasu drugiego etapu procesu wygrzewania od temperatury	61
Rys. 3.23. Fragment widm EDX ukazujący ubytek zawartości węgla w drukowanej strukturze przed (a) i po (b) drugim etapie procesu termicznego	61
Rys. 3.24. Wykres TGA przedstawiający ubytek masy z nanocząstek srebra podczas wygrzewania	62
Rys. 3.25. Impedancja nadrukowanych warstw w funkcji częstotliwości wygrzewanych w temperaturze 250 °C w różnym czasie	63
Rys. 3.26. Wykresy Nyquista nadrukowanych struktur	63
Rys. 3.27. Struktura warstwy nanocząstek srebra po wygrzewaniu w temperaturze 175 °C (a) i 200 °C (b) przez 9h	64
Rys. 3.28. Geometria struktury testowej	65
Rys. 3.29. Rezystywność drukowanej warstwy atramentem AX JP-6n na podłożu szklanym	65
Rys. 3.30. Charakterystyka rezystancji nadrukowanych struktur w funkcji temperatury pracy	66
Rys. 3.31. Przykład struktury drukowanej atramentem AX JP-6n na podłożu poliimidowym	66
Rys. 4.1. Procesy prowadzące do uzyskania małej rezystywności nadrukowanych struktur ..	68
Rys. 4.2. Możliwe procesy technologiczne po drukowaniu	69
Rys. 4.3. Zdjęcia SEM nanostruktur srebra w po wygrzewaniu przez 30 min w temperaturze: 70 (a), 100 (b), 150 (c), 200 (d), 250 (e) i 300 °C (f)	70
Rys. 4.4. Stanowisko do nagrzewania nadrukowanych struktur przy użyciu wysokoenergetycznych błysków światła	72
Rys. 4.5. Zmiany rezystancji struktury drukowanej na podłożu PET w funkcji liczby błysków światła	72
Rys. 4.6. Wpływ odległości czoła lampy L: 50 mm (a), 35 mm (b) i 20 mm (c) na powierzchnię struktury nadrukowanej na folię PET po jednym błysku przy energii równej 1200 J	73
Rys. 4.7. System zasilająco-pomiarowy: 1 – generator częstotliwości, 2 – wzmacniacz mocy, 3 – konwertytor impedancji, 4 – elektrody, 5 – nadrukowana ścieżka, 6 – omometr	74
Rys. 4.8. Obrazy SEM powierzchni nadrukowanej struktury (a), po procesie zanurzenia w metanolu w czasie 180 s (b), 600 s (c) i 3600 s (d)	75

Rys. 4.9. Zmiany przewodności elektrycznej drukowanych struktur w funkcji temperatury i czasu zanurzania w metanolu	76
Rys. 5.1. Etapy powstawania nanocząstek na drodze redukcji chemicznej	80
Rys. 5.2. Wykres ilustrujący zmiany energii swobodnej Gibbsa w momencie utworzenia zarodka o promieniu r w cieczy	86
Rys. 5.3. Zarodkowanie heterogeniczne kulistej czaszy na podłożu	88
Rys. 5.4. Gładka (a) i chropowata (b) powierzchnia międzyfazowa ciecz – zarodek; liczba miejsc, w których możliwe jest przyłączenie atomów z cieczy (czarne kulki) jest ograniczona w (a), natomiast w (b) bardzo duża	89
Rys. 5.5. Przykładowy schemat działania różnych stabilizacji: elektrostatycznej (a), sterycznej (b) i mieszanej (c).....	92
Rys. 5.6. Mechanizm stabilizacji elektrostatycznej: cząstki nie oddziałują ze sobą (a), cząstki odpychają się (b)	93
Rys. 5.7. Graficzny schemat stabilizacji sterycznej poprzez przyłączenie polimeru (a) i stabilizacji zubożonej (b)	94
Rys. 5.8. Schemat łączenia dwóch cząstek poprzez tworzenie mostka za pomocą jednego polimeru (a) oraz za pomocą dwóch polimerów, każdy zaadsorbowany na innej cząstce (b)	95
Rys. 5.9. Mechanizm mieszanej stabilizacji: cząstki z warstwą ładunkową i z polimerami (a) oraz cząstki z dołączonymi polimerami jonowymi (b)	96
Rys. 5.10. Obrazy SEM dla nanocząstek srebra z otoczką karboksylową (a), aminową (b) i polimerową (c)	99
Rys. 5.11. Rozkład wielkości cząstek w próbce: nanocząstki srebra z otoczką karboksylową (a), z otoczką aminową (b) oraz z otoczką polimerową (c)	101
Rys. 5.12. Pozostałość warstwy ochronnej: karboksylowej (a), aminowej (b) i polimerowej (c); punktem wyjścia są wyniki z tabeli 5.2, czyli ilość otoczki ochronnej (wg%) dla czasu t równego 0 min.....	104
Rys. 5.13. Obrazy SEM powierzchni nadrukowanej struktury po wygrzewaniu przez 1 godzinę w temperaturze 150 °C (a) i 230 °C (b).....	105
Rys. 5.14. Ubytek cieczy dyspersyjnej w temperaturze 150 °C w funkcji czasu	108
Rys. 5.15. Budowa cząsteczki poliwinylpirolidonu	110
Rys. 5.16. Mechanizm ochrony nanocząstek srebra przez PVP	111
Rys. 5.17. Wycinek widma absorpcji promieniowania ultrafioletowego	112
Rys. 5.18. Widma absorpcji promieniowania ultrafioletowego próbek poddanych promieniowaniu słonecznemu	113
Rys. 5.19. Zmiana lepkości w funkcji czasu atramentu zawierającego nanocząstki srebra... 116	
Rys. 5.20. Zjawisko sedymentacji atramentu zawierającego nanocząstki w funkcji czasu... 117	
Rys. 6.1. Struktury testowe do pomiaru rezystancji.....	126
Rys. 6.2. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PET	129
Rys. 6.3. Wykresy współzależności czynników (kolejno A_xB , A_xC i A_xD) eksperymentu przy drukowaniu na folii PET	130
Rys. 6.4. Wykresy efektów głównych istotnych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PI.....	132
Rys. 6.5. Zależność rezystancji drukowanych struktur na folii PI od temperatury. Wartość rezystancji dla poszczególnych czynników obliczono jak przy ocenie efektów głównych	134
Rys. 6.6. Struktury testowe do pomiaru geometrii (szerokości drukowanych linii).....	134

Rys. 6.7. Przykład struktury do oceny geometrii	135
Rys. 6.8. Przykład nieakceptowalnych struktur	136
Rys. 6.9. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PI	139
Rys. 6.10. Zależność szerokości drukowanych linii na folii PI od temperatury podłoża	140
Rys. 6.11. Efekty główne czynników dla eksperymentu według kryterium I i kryterium II.	141
Rys. 6.12. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu przy drukowaniu na folii PET	146
Rys. 6.13. Wykresy współzależności czynników (kolejno Ax _C , Ax _D i Cx _D) eksperymentu przy drukowaniu na folii PET	147
Rys. 6.14. Wykresy efektów głównych czynników eksperymentu opisanego w rozdziale 6.4.1 (seria „pierwsza”) oraz eksperymentu uzupełniającego (seria „minimalna”).....	149
Rys. 6.15. Proces sedymentacji nanocząstek srebra w atramentach różniących się liczbą cykli mycia w procesie produkcyjnym.....	151
Rys. 6. 16. Możliwa stabilizacja mieszana nonocząstek w atramencie C1	152
Rys. 6.17. Struktury testowe wykonane najlepszym atramentem, otrzymanym po procesie optymalizacji	154
Rys. 6.18. Obrazy SEM otworów o średnicy 30 μm wypełnionych atramentem za pomocą techniki ink-jet (po procesie suszenia – 60 °C/15 min)	155
Rys. 6.19. Obrazy SEM otworów o średnicy 30 μm wypełnionych atramentem za pomocą techniki ink-jet (po procesie wygrzewania w piecu – 150 °C/1 h)	155
Rys. 6.20. „Panel świecący” wykonany we współpracy z microTec w ramach projektu FP7 PRIAM	156

Spis tabel

Tab. 2.1. Parametry wybranych materiałów podłożowych	13
Tab. 3.1. Przykłady specyfikacji atramentów do drukowania	42
Tab. 3.2. Podstawowe parametry atramentu AX JP-6n	45
Tab. 4.1. Rezystywność elektryczna nadrukowanych struktur traktowanych różnymi rozpuszczalnikami w czasie 60 s w temperaturze pokojowej	76
Tab. 5.1. Charakterystyka otrzymanych przykładowych nanocząstek srebra.....	97
Tab. 5.2. Wyniki testów ubytku masy w temperaturze 538 °C.....	103
Tab. 5.3. Właściwości rozpuszczalników stanowiących ośrodek dyspersyjny.....	107
Tab. 5.4. Parametry otrzymanego atramentu przewodzącego	115
Tab. 5.5. Parametry atramentów przeznaczonych do badań	116
Tab. 6.1. Zestaw poziomów czynników i współzależności (tabela ortogonalna L8).....	122
Tab. 6.2. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PET	127
Tab. 6.3. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PET	128
Tab. 6.4. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PI ...	131
Tab. 6.5. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PI	131
Tab. 6.6. Wyniki pomiaru szerokości linii drukowanych na folii PET.....	137
Tab. 6.7. Wyniki pomiaru szerokości linii drukowanych na folii PI	137
Tab. 6.8. Analiza wariancji wyników (ANOVA) geometrii warstw nadrukowanych na folii PI	138
Tab. 6.9. Wartości rezystancji struktur w teście weryfikującym	142
Tab. 6.10. Wartość szerokości linii w procedurze weryfikacyjnej	143
Tab. 6.11. Wyniki pomiaru rezystancji dla poszczególnych testów drukowania na folii PET	145
Tab. 6.12. Analiza wariancji wyników (ANOVA) rezystancji warstw nadrukowanych na folii PET	146
Tab. 6.13. Wartości rezystancji mierzone w poszczególnych testach (kryterium I, folia PET)	150

Literatura

- [1] Jakubowska M., *Co to jest elektronika drukowana?*, Monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego, Drukowana elektronika w Polsce, praca zbiorowa pod redakcją Jakubowskiej M. i Sitka J., Warszawa, 2010, str. 10-21
- [2] Chin-Chin T., *Recent Development in Flexible Electronics*, 16th Opto-Electronics and Communications Conference OECC, Kaohsiung, Taiwan, 4-8 July 2011, pp. 370-371
- [3] Mantysalo M., Mansikkamaki P., Miettinen J., Kaija K., Pienimaa S., Ronkka R., Hashizume K., Kamigori A., Matsuba Y., Oyama K., Nobuto Terada, Saito H., Kuchiki M., Tsubouchi M., *Evaluation of Inkjet Technology for Electronic Packaging and System Integration*, 57th Electronic Components and Technology Conference ECTC '07, 29 May-1 June 2007, pp. 89-94
- [4] Ronkka R., Mansikkamaki P., Mantysalo M., *Flexibility in Inkjet and Nanomaterial Based Electronics Manufacturing Business*, 16th European Microelectronics and Packaging Conference & Exhibition EMPC, Oulu, Finland, 17-20 June 2007
- [5] Peng W., Hurskainen K., Hashizume K., Dunford S., Quander S., Vatanparast R., *Flexible Circuit Creation with Nano Metal Particles*, 55th Electronic and Components Technology Conference, Lake Buena Vista, Florida, USA, Vol. 1, 31 May-3 June 2005, pp. 77-82
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/
- [7] Shirakawa H., Louis E.J., Macdiarmid A.G., Chiang Ch.K., Heeger A.J., *Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977, pp. 578-580
- [8] Perelaer J., Hendriks C.E., de Laat A.W.M., Schubert U.S., *One-step inkjet printing of conductive silver tracks on polymer substrates*, Nanotechnology 20, Vol. 20, No. 16, 2009, pp. 165303-165305
- [9] Kosowski Rafał, *Ocena adhezyjności struktur przewodzących drukowanych metodą ink-jet na podłożach elastycznych*, Praca Dyplomowa Inżynierska, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław, 2011
- [10] Bonea A., Brodeala A., Vlădescu M., Svasta P., *Electrical Conductivity of Inkjet Printed Silver Tracks*, 35th International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE, Bad Aussee, 9-13 May 2012, pp. 1-4
- [11] Komoda N., Nogi M., Suganuma K., Koga H., Otsuka K., *Silver nanowire antenna printed on polymer and paper substrates*, 12th International Conference on Nanotechnology, IEEE-NANO, Birmingham, United Kingdom, 20-23 August, 2012, pp. 1-5
- [12] Xin Z., Li L., Deng P., Yi F., Tang X., Zhao W., Du P., *The research of manufacture of flexible conductive tracks at room temperature*, J Nanosci Nanotechnol., Vol. 11, December 2011, pp. 10572-10574
- [13] Nota katalogowa firmy Goodfellow, *Polyethylene Terephthalate Polyester (PET, PET) - Properties and Applications*, 11 July 2011
- [14] Szczech J.B., Megaridis C.M., Gamota D.R., Zhang J., *Fine-Line Conductor Manufacturing Using Drop-On-Demand PZT Printing Technology*, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 25, No. 1, January 2002, pp. 26-33
- [15] Kim D., Moon J., *Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics*, Electrochemical and Solid-State Letters, Vol. 8, 2005, pp. 30-33

- [16] Kawazome, M., Kim K-S., Sugauma K., *Ink-jet printing of Ag nanoparticle and Ag carboxylate inks on papers*, 59th Electronic Components and Technology Conference ECTC, San Diego, CA, 26-29 May 2009, pp. 1325-1329
- [17] Allen M.L, Aronniemi M., Mattila T., Alastalo A., Ojanperä K., Suhonen M., Seppä H., *Electrical sintering of nanoparticle structures*, Nanotechnology, , Finland, Vol. 19, 25 March 2008, pp. 175201-175205
- [18] Steiger J., *Materials for Printed Electronics*, EVOINK Industries, Proc. Of LOPE-C, 2009, pp. 239-263
- [19] Stadle A.W., Słomka M., Kolek A., Jakubowska M., Mleczko K., Zawisłak Z., Ptak P., *Właściwości elektryczne grubowarstwowych rezystorów na bazie kompozycji polimerowych z nanorurkami węglowymi*, Elektronika – Konstrukcje, Technologie, Zastosowania, Nr 10/2010, 2010
- [20] Mire C., in het Panhuis M., Calvert P.D., Wallace G.G., *Printing Nanomaterials Using Non-Contact Printing*, 3rd IEEE International Conference on Nanoscience and Nanotechnology, USA, 2010, pp. 404-406
- [21] www.amepox-mc.com
- [22] Jakubowska M., Słoma M., Młodziak A., *Grubowarstwowe kompozyty polimerowe zawierające nanorurki węglowe w zastosowaniach elektroniki drukowanej*, Elektronika, Nr 1/2010, 2010, str. 66-6
- [23] Futera K., Sitek J., Słoma M., Jakubowska M., *Organiczna Elektronika - ekonomiczna alternatywa dla elektroniki*, Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowanie, ISSN 0033-2089, Vol. 50, Nr 12, 2009, str. 95-99
- [24] Halonen E., Halme A., Karinsalo T., Iso-Ketola P., Mäntysalo M., Mäkinen R., *Dynamic Bending Test Analysis of Inkjet-Printed Conductors on Flexible Substrates*, 62nd IEEE Electronic Components and Technology Conference ECTC, 29 May-1 June 2012, pp. 80-85
- [25] Bock K., *Polytronics - electronics and systems on flexible substrates*, VLSI-TSA Technology VLSI-TSA-Tech., IEEE International Symposium, 25-27 April 2005, pp. 53-56
- [26] Ko S.H., Pan H., Grigoropoulos C.P., Luscombe C. K., Fréchet J.M.J., Poulidakos D., *All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles* Nanotechnology, Vol. 18, 2007, pp. 345202-345210
- [27] <http://www.fujifilmusa.com>
- [28] www.microdrop.de
- [29] Meyer W., *Micro Dispensing of Adhesives and Other Polymers*, 1st IEEE International Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Potsdam, Germany, 21-24 October 2001, pp. 35-39
- [30] Murata K., Matsumoto J., Tezuka A., Matsuba Y., Yokoyama H., *Super-Fine Ink-Jet Printing: Toward the Minimal Manufacturing System*, Microsystem Technologies, Vol. 12, 2005, pp. 2-7
- [31] Le H.P., *Process and Trends in Inkjet Printing Technology*, Journal of Imaging Science and Technology, No.1, 1998, pp. 49-62 Vol.42
- [32] Mei J., Lovell M.R., Mickle M.H., *Formulation and processing of novel conductive solution inks in continuous ink-jet printing of 3-D electric circuits*, IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing, Vol. 28, No. 3, 2005, pp. 265-273
- [33] Felba J., Schaefer H., *Materials and technology for conductive microstructures*, In Nanopacaging: nanotechnologies and electronics packaging/ed. James E. Morris, New York, NY: Springer, 2008, pp. 239-263

- [34] Ceglar U., *Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials*, Tampere University of Technology, Publication 863, 2003
- [35] Łebek A., *Optymalizacja techniki drukowania Ink-jet*, Praca Dyplomowa Inżynierska, Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław, 2011
- [36] Thijs H. J. van Osch, Jolke Perelaer, Antonius W. M. de Laat, and Ulrich S. Schubert, *Ink-jet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates*, *Advanced Materials*, Vol. 20, December 2007, pp. 343-345
- [37] Mościcki A., Felba J., Sobierajski T., Kudzia J., Arp A., Meyer W., *Electrically Conductive Formulations Filled Nano Size Silver Filler for Ink-Jet Technology*, 5th International IEEE Conference on Polymers and Adhesive in Microelectronics and Photonics, Wrocław, 23-26 October 2005, pp. 40-44
- [38] Mościcki A., Felba J., Dudziński Wł., *Conductive Microstructures and Connections for Microelectronics Made by Ink-Jet Technology*, Proc. of 1st Electronics System integration Technology Conference, Dresden, Germany, 2006, pp.511-517
- [39] Murata K., *Super-fine ink-jet printing for nanotechnology*, Proceedings of the International Conference on MEMS, NANO and Smart Systems (ICMENS'03), 20-23 July 2003, pp. 346-349
- [40] Miettinen J., Pekkanena V., Kaijaa K., Mansikkamakia P., Mantysaloo J., Mantysaloo M., Niittynena J., Pekkanena J., Saviauka T., Ronkka R., *Ink-jet printed System-in-Package design and manufacturing*, *Microelectronics Journal*, Vol. 39, December 2008, pp. 1740-1750
- [41] Sitek J., Futera K., Kościelski M., Bukat K., Kozioł G., *Technologia wytwarzania elementów elektronicznych techniką druku strumieniowego (InkJet) – możliwości i ograniczenia*, Monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego, Drukowana elektronika w Polsce, Warszawa, 2010, str. 84-96
- [42] Tarapata G., Iwaszko R., Weremczuk J., Jachowicz R., Paczesny D., *Technologia Ink-jet printing w zastosowaniach do mikroczujników i mikrosystemów*, Monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego, Drukowana elektronika w Polsce, Warszawa, 2010, str. 168-178
- [43] Noguera R., Lejeune M., *3D fine scale ceramic components formed by ink-jet prototyping process*, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, 2005, pp. 2055-2059
- [44] Farooqui, M.F., Shamim A., *Dual band inkjet printed bow-tie slot antenna on leather*, 7th European Conference, Antennas and Propagation (EuCAP), 8-12 April 2013, pp. 3287-3290
- [45] Murata K., Shimizu K., *Micro Bump Formulation by Using a Super Fine Inkjet System*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego, 2006, pp. 66-70
- [46] Mościcki A., Fałat T., Smolarek A., Kinart A., Felba J., Borecki J., *Interconnection process by ink jet printing method*, 12th IEEE Conference, Nanotechnology (IEEE-NANO), Birmingham, 20-23 August 2012, pp. 1-5
- [47] Cibis D., Krüger K., *DoD-Printing of Conductive Silver Tracks*, 1st, IMAPS/ACerS International conference and exhibition on ceramic interconnect and ceramic microsystems technologies, Washington, 2005, pp. 361-368
- [48] Cho H., Parameswaran M. (Ash), Yu H-Z., *Fabrication of microsensors using unmodified office inkjet printers*, *Sensors and Actuators B*, Vo. 123, 2007, pp. 749-756
- [49] <http://www.heliatek.com/>
- [50] *Encyklopedia of Printed Electronica Oe-a*. 2nd Ed.

- [51] <http://www.komunalny.pl/index.php?name=archive&op=show&id=7685>
- [52] Venugopal S.M., Allee D.R., Quevedo-Lopez M., Gnade B., Forsythe E., Morton D., *Flexible Electronics: What can it do? What should it do?*, Reliability Physics Symposium (IRPS), IEEE International, Anaheim, 2-6 May 2010, pp. 644-649
- [53] www.panasonic.com/
- [54] <http://lifegoodblog.pl/>
- [55] www.holstcentre.com/
- [56] <http://www.thinfilm.no/company/>
- [57] www.nanotech-now.com
- [58] <http://www.miesc.or.jp>
- [59] www.lg.com/
- [60] <http://www.hypoled.org/>
- [61] www.samsung.com/
- [62] Felba J., Mościcki A., *Wykorzystanie druku strumieniowego do tworzenia mikrostruktur przewodzących elektrycznie*, Monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego, Drukowana elektronika w Polsce, praca zbiorowa pod redakcją M. Jakubowskiej i J. Sitka, Warszawa, 2010, str. 10-21
- [63] Chen X., Schluesener H. J., *Nanosilver: a nanoparticle in medical application*, Toxicology Letters, Vol. 176, 2008, pp. 1-12
- [64] Tolaymat T.M., El Badawy A.M., Genaidy A., Scheckel K.,G., Luxton T.P., Suidan M., *An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers*, Science of the Total Environment, Vol. 408, 27 November 2010, pp. 999-1006
- [65] Muraviev D.N., *Inter-matrix synthesis of polymer stabilised metal nanoparticles for sensor applications*, Contrib. Sci., Vol. 3, 2005, pp. 19-32
- [66] Pal S., Tak Y.K., Song J.M., *Does the antibacterial activity of silver nanoparticles depend on the shape of the nanoparticle?*, A study of the gram-negative bacterium Escherichia coli. Appl Environ Microbiol., Vol. 73, 2007, pp. 1712-20
- [67] Gu X., Nie Ch., Lai Y., Lin Ch., *Synthesis of silver nanorods and nanowires by tartrate-reduced route in aqueous solutions*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 96, 2006, pp. 217-222
- [68] Balan L., Malval J-P., Schneider R., Burget D., *Silver nanoparticles: New synthesis, characterization and photophysical properties*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 104, 2007, pp. 417-421
- [69] Kamyshny A., Ben-Moshe M., Aviezer S., Magdassi S., *Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions*, Micromolecular Rapid Communications, Vol. 26, 21 February 2005, pp. 281-288
- [70] Magdassi S., *Nanoparticles in ink jet printing*, Institute of Applied Chemistry The Hebrew University of Jerusalem, Eindhoven, June 2004
- [71] Pulit J., Banach M., Kowalski Z., *Właściwości nanocząstek miedzi, platyny, srebra, złota i palladu*, Czasopismo techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, 2-Ch/2011, 2011
- [72] Kelsall R. W., Hamley I. W., Geoghegan M., *Nanotechnologie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012
- [73] Luo W., Hu W., Xiao S., *Size effect on the thermodynamic properties of silver nanoparticles*, J Phys Chem. C., Vol. 112, 2008, pp. 2359-69
- [74] Matuyama M., Matsubayashi R., Iwakuro H., Komatsy T., *Silver nanosintering: a lead – free alternative to soldering*, Applied Physics A – Materials Science & Processing, Vol. 93, 2008, pp. 467-470

- [75] Buffat Ph., Borel J-P., *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Physical Review A., Vol. 13, No. 6, 1976, pp. 2287-2298
- [76] Martinez-Cstanon G.A., Nino-Martinez N., Martinez-Gutierrez F., Martinez-Mendoza J.R., Ruiz F., *Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles with different sizes*, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 10, 2008, pp. 1343-1348.
- [77] Amanullah F.M., Saleh Al-Mobarak M., Al-Dhafiri A.M., Al-Shibani K.M., *Development of spray technique for the preparation of thin films and characterization of tin oxide transparent conductors*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 59, 1999, pp. 247-253.
- [78] www.harima.co.jp/products/electronics
- [79] Tilaki R.M. Iraj Zad A. Mahdavi S.M., *Stability, size and optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in different carrier media*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, Vol. 84, No. 1-2, July 2006, pp. 215-219
- [80] Nagasawa H., Maruyama M., Kmatsu T., Soda S., Kobayashi T., *Physical Characteristic of Stabilized Silver Nanoparticles Formed Using a New Thermal-Decomposition Method*, Phys. Stat. Sol., Vol. 191, No. 1, 2002, pp. 67-76
- [81] Cavicchioli M., Varanda L.C., Massabni A.C., Melnikov P., *Silver nanoparticles synthesized by thermal reduction of a silver (I) – aspartame complex in inter atmosphere*, Materials Letters, Vol. 59, December 2005, pp. 3585-3589
- [82] Kim Y.H., Lee D.K., Kang Y.S., *Synthesis and characterization of Ag and Ag-SiO₂ nanoparticles*, Colloids and Surfaces A, Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 257-258, 5 May 2005, pp. 273-276
- [83] Grocholl L., Wang J., Gillan E.G., *Synthesis of sub-micron silver and silver sulfide particles via solvothermal silver azide decomposition*, Materials Research Bulletin, Vol. 38, 25 January 2003, pp. 213-220
- [84] Starowicz M., Stypuła B., Banaś J., *Electrochemical synthesis of silver nanoparticles*, Electrochemistry Communications, Vol. 8, 2006, pp. 227-230.
- [85] Lim P.Y., Liu R.S., She P.L., Hung C.F., Shih H.C., *Synthesis of Ag nanospheres particles in ethylene glycol by electrochemical-assisted polyol process*, Chemical Physics Letters, Vol. 420, 21 March 2006, pp. 304-308
- [86] Krutyakov Y., Olenin A., Kudrinskii A., Dzhurik P., Lisichkin G., *Synthesis and applications of silver nanoparticles*, Nanotechnology, Russia, 2008, pp. 303-308
- [87] Sileikaite A., Prosycevas I., Puiso J., Juraitis A., Guobiene A., *Analysis of silver nanoparticles produced by chemical reduction of silver salt solution*, Materials Science, Vol. 12, 2006, pp. 287-291
- [88] Dong X., Ji X., Wu H., Zhao L., Li J., Yang W., *Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction*, J. Phys. Chem. C., Vol. 113, 2009, pp. 6573-6576
- [89] Khanna P.K., Singh N., Charan S., Subbarao V.V.V.S., Gokhale R., Mulik U.P., *Synthesis and characterization of Ag/PVP nanocomposite by chemical reduction method*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 93, 2005, p. 117
- [90] Chou K-S., Ren Ch-Y., *Synthesis of nanosized silver particles by chemical reduction method*, Materials Chemistry and Physics 64, 2000, pp. 241-245
- [91] Mościcki A., Felba J., Gwiaździński P., Puchalski M., *Conductivity improvement of microstructures made by nano-size-silver filled formulation*, 6th International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 2007, pp. 305-310
- [92] Saito H. Matsuba Y., *Liquid Writing Technology by Ink-jet Printing Using NanoPaste*, 35th International Symposium on Microelectronics IMAPS, San Diego,

- 2006, TP65
- [93] www.cabot-corp.com
- [94] <http://www.anapro.com>
- [95] <http://www.ulvac.com>
- [96] Lee H-H., Chou K-S., Huang K-Ch., *Inkjet printing of nanosized silver colloids*, Nanotechnology, Vol. 16, 2005, pp. 2436-2441
- [97] IPC-6013 standard, *Qualification and Performance Specification for Flexible Printed Boards for Etched Cu Traces*, 2000
- [98] Bonadiman R., Marques M., Freitas G., Reinikainen T., *Evaluation of Printing Parameters and Substrate Treatment Over the Quality of Printed Silver Traces*, 2nd Electronics System-Integration Technology Conference ESTC, Greenwich, September 2008, pp. 1-4
- [99] Paluch P., *Analiza zjawisk zachodzących w strukturach drukowanych technologią ink-jet*, Praca Dyplomowa Magisterska, Politechnika Wroclawska, Wydział Elektroniki Mikrosystemów i Fotoniki, Wrocław, 2009.
- [100] van Osch T.H.J., Perelaer J., de Laat A.W.M., Schubert U.S., *Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates*, Advanced Materials, Communication, Vol. 20, January 2008, pp. 343-345
- [101] Mäntysalo M, Mansikkamäki P., *Ink-jet-Deposited Interconnections for Electronic Packaging*, NIP23. 23rd International Conference on Digital Printing Technologies, , Anchorage, Alaska, 16-21 September, 2007, pp. 813-817
- [102] Smith P.J., Hendriks Ch.E., van Osch T.H.J, Schubert U.S., *Low Temperature Sintering of Low Temperature Sintering of Conductive Silver Tracks Conductive Silver Tracks*, DPI-THE Inkjet Workshop, Eindhoven, 2007
- [103] Magdassi S., Grouchko M., Toker D., Kamyshny A., Balberg I., Millo O., *Ring Stain Effect at Room Temperature in Silver Nanoparticles Yields High Electrical Conductivity*, Langmuir, Vol. 21, November 2005, pp. 10246-10267
- [104] Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F., Huber G., Nagel S.R., Witten T.A., *Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops*, Nature, Vol. 389, October 1997, pp. 827-829
- [105] Hu H., Larson R.G., *Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate*, Journal of Physical Chemistry B, Vol.106, February 2002, pp.1334-1344
- [106] Hu H., Larson R.G., *Analysis of the Microfluid Flow in an Evaporating Sessile Droplet*, Langmuir, Vol. 21, November 2005, pp. 3963-3971
- [107] Kim Ch-J., Nogi M., Suganuma K., *Effect of Ink Viscosity on Electrical Resistivity of Narrow Printed Silver Lines*, 11th IEEE International Conference on Nanotechnology, Portland Marriott, Portland, Oregon, USA, 15-18 August, 2011, pp. 197-200
- [108] J. Felba, K. Nitsch, T. Piasecki, A. Mościcki, A. Kinart, P. Paluch, *The influence of thermal process on electrical conductivity of microstructures made by ink-jet painting with the use of ink Containing nano sized silver particles*, 9th IEEE Conference on Nanotechnology, Genoa, 2009, pp. 494-497
- [109] Felba J., Nitsch K., Piasecki T., Tesarski S., Mościcki A., Kinart A., Bonfert D., Bock K., *Properties of Conductive Microstructures Containing Nano Sized Silver Particles*, 11th Electronics Packaging Technology Conference, Singapore, 2009, pp. 879-883
- [110] Borecki J., Felba J., Posadowski W., *Magnetron Sputtering Deposition of Copper on Polymers in High Density Interconnection PCBs*, 5th International IEEE Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronic and Photonics, Wrocław, Poland, 23-26 October 2005, pp. 192-196

- [111] Felba J., *Nano sized silver, inks for Ink-jet printing and conductive microstructures*, 2nd European Networking Event Successful R&D in Europe, Düsseldorf 2010, <http://www.frp.nrw.de/frp2/en/fpa/evt/aga/?v=408&lce=EN>
- [112] Dung T.T.N., Buu N.Q., Quang D.V., Haz H.T., Bang L.A., Cham N.H., Ly N.T., Trung N.V., *Synthesis of nanosilver particles by reverse micelle method and study of their bacterial properties*, Journal of Physics: Conference Series, Vol. 187, 2009, pp. 1-8.
- [113] Malina D., Sobczak-Kupiec A., Kowalski Z., *Nanocząstki srebra – przegląd chemicznych metod syntezy*, Czasopismo techniczne, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, No. 1-Ch/2010, 2010
- [114] Mościcki A., Smolarek A., Felba J., Fałat T., *Influence of different type protective layer on silver metallic nanoparticles for Ink-Jet printing technique*, EMPC-2011 18th European Microelectronics & Packaging Conference, Brighton, UK, September 2011, pp. 12-15
- [115] Smolarek A., Mościcki A., Kinart A., Felba J., Fałat T., *Dependency of silver nanoparticles protective layers on sintering temperature of printed conductive structures*, 34th International Spring Seminar on Electronics Technology (ISSE), High Tatras, Slovakia, 11-15 May 2011, pp. 525-530
- [116] Mościcki A., Smolarek A., Felba J., Fałat T., *Properties of Different Types of Protective Layers on Silver Metallic Nanoparticles for Ink-Jet Printing Technique*, In Graphene, Carbon Nanotubes, and Nanostructures, Techniques and Applications / ed. by James E. Morris and K. Iniewski, CRC Press Taylor & Francis Group, 2013, pp. 303-320
- [117] Felba J., Smolarek A., Mościcki A., Fałat T., Zawierła M., Żaluk Z., *Improvement of low-temperature sintered Ink containing nano-Ag for ink-jet printing conductive structures on flexible substrates*, Microelectronics Packaging Conference EMPC, Grenoble, France, 9-12 September 2013, pp. 1-6
- [118] Ptak W.S., *Wykłady z Nauki o Materiałach dla Ceramików*, <http://oen.dydaktyka.agh.edu.pl>, 2010
- [119] Joo S., Baldwin D.F., *Performance of Silver Nano Particles as an Electronics Packaging Interconnects Material*, 57th Electronic Components and Technology Conference, 2007, pp 219-226
- [120] Kim M-K., Hwang I.J., Kann H., Kang K., Lee S-H., Moon S-J., *Laser sintering of the printed silver ink*, IEEE International Symposium on Assembly and Manufacturing, Suwon, 2009, pp. 155-158
- [121] Fałat T., Felba J., Płatek B., Mościcki A., Smolarek A., Stojek K., *Photonic sintering process of ink-jet printed conductive microstructures*, 4th Electronics System Integration Technologies Conference ESTC, Amsterdam, 17-20 September 2012, pp. 1-5
- [122] Fałat T., Felba J., Mościcki A., Smolarek A., Bock K., Bonfert D., *Influence of nano silver filler content on properties of ink-jet printed structures for microelectronics*, 3rd Electronics Systemintegration Technology Conference, Berlin, 13-16 September 2010, pp. 1-5
- [123] Urbański K.J., Fałat T., Felba J., Mościcki A., Smolarek A., Bonfert D., Bock K., *Experimental method for low-temperature sintering of nano-Ag inks using electrical excitation*, 12th IEEE Conference on Nanotechnology IEEE-NANO, Birmingham, 20-23 August 2012, pp. 1-4
- [124] M. Allen, A. Alastalo, M. Suhonen, T. Mattila, J. Leppäniemi, H. Seppä, *Contactless Electrical Sintering of Silver Nanoparticles on Flexible Substrates*, IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, Vol. 59, No. 5, May 2011, pp.

- 1419-1429
- [125] Wakuda D., Kim K-S., Suganuma K., *Room-Temperature Sintering Process of Ag Nanoparticle Paste*, IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, Vol. 32, No. 3, September 2009, pp. 627-632
- [126] Wakuda D., Hatamura M., Suganuma K., *Novel Room Temperature Wiring Process of Ag Nanoparticle Paste*, 6th International Conference on Polymers and Adhesives in Microelectronics and Photonics, Tokyo, 16 January 2007, pp. 110-113
- [127] Mo L., Liu D., Zhou X., Li L., *Preparation and Conductive Mechanism of the Ink-Jet Printed Nanosilver Films for Flexible Display*, 2nd International Congress Image and Signal Processing CISP, Tianjin, 17-19 October 2009, pp. 1-5
- [128] Fang Y., Li L., Xin Z., Zhao W., *Research on conductive performance of inkjet printing samples by conductive inkjet ink*, Microwave, Antenna, Propagation and EMC Technologies for Wireless Communications, 2009, 3rd International IEEE Symposium, Beijing, 27-29 October 2009, pp. 63-66
- [129] Bonadiman R., Salazar M.M.P., *Reliability of Ag Ink Jet Printed Traces on Polyimide Substrate*, 3rd Electronic System-Integration Technology Conference ESTC, Berlin, 13-16 September 2010, pp. 1-5
- [130] Magdalena Luty-Błoch, *Synteza nanocząstek złota oraz platyny w mikrosystemach*, Rozprawa doktorska, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Wydział Metali Nieżelaznych, Kraków, 2012
- [131] Zhang Z., Zhao B., Hu L., *PVP Protective Mechanism of Ultrafine Silver Powder Synthesized by Chemical Reduction Processes*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 121, No. 0015, 1996, pp. 105-110
- [132] Chen D., Qiao X., Chen J., *Synthesis of electric all properties of uniform silver nanoparticles for electronic applications*, Journal of Material Science, Vol. 44, 2009, pp. 1076-1081
- [133] Patakfalvi R. J., Dekany I., *Nucleation and growth silver nanoparticles monitored by titration microcalorimetry*, Journal of Thermal Analysis And Calorimetry, Vol. 79, 2005, pp. 587-594
- [134] Lee K.J., Lee Y., Shim I., Jun B. H., Cho H., J., Joung J., *Large-scale synthesis of polymer-stabilized silver nanoparticles*, Sol St Phen., Vol. 124-126, 2007, pp. 1189-1192
- [135] Tan Y., Li Y., Zhu D., *Preparation of silver nanocrystals in the presence of aniline*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 258, 2003, pp. 244-251
- [136] Douglas F., Yanez R., Ros J., Marin S., de la Escosura-Muniz A., Alegret S., Merkoci A., *Silver, gold and corresponding core shell nanoparticles: synthesis and characterization*, Journal of Nanoparticle Research, Vol. 10, 2008, pp. 97-106
- [137] Sabatini C.A., Peteira R.V., Gehlen M.H., *Fluorescence modulation of acridine and coumarin dyes by silver nanoparticles*, Journal of Fluorescence, Vol. 17, 2007, pp. 377-382
- [138] Song J.Y., Kim B.S., *Rapid biological synthesis of silver nanoparticles plant leaf extracts*, Bioprocess and Biosystems Engineering, Vol. 32, 2009, pp. 79-84
- [139] Hasell T., Yang J., Wang W., Brown P.D., Howdle S.M., *A facile synthetic route to aqueous dispersions of silver nanoparticles*, Materials Letters Vol. 61, 2007, pp. 4906-4910
- [140] Kholoud M.M. Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Abdulrhman Al-Warthan, Reda A.A. Ammar, *Synthesis and applications of silver nanoparticles*, Arabian Journal of Chemistry, Vol. 3, 2010, pp. 135-140
- [142] Chen M., Feng Y., Wang X., Li T., Zhang J., Qian D., *Silver nanoparticles capped by oleylamine: formation, growth, and self-organization*, Langmuir, Vol. 23, April

- 2007, pp. 5296-304
- [143] Bera T., Ramachandrarao P., *Morphological changes in biomimetically synthesis hydroxyapatite and silver nanoparticles for biological applications*, Journal of Material Science, Vol. 44, 2009, pp. 2264-2270
- [144] Chou K-S, Lai Y-S, *Effect of polyvinyl pyrrolidone molecular weights on the formation of nanosized silver colloids*, Materials Chemistry and Physics, Vol. 83, 15 January 2004, pp. 82–88
- [145] Hsu S. L-Ch, Wu R-T, *Synthesis of contamination-free silver nanoparticle suspensions for micro-interconnects*, Materials Letters, Vol. 61, 2007, pp. 3719-3722
- [146] Zhou Q., Bao J., Xu Z., *A novel-shape selective fabrication of nanostructured silver*, Science in China (Series B), Vol. 45, August 2002, pp. 416-420
- [147] Hah H-J., Koo S-M., Lee S-H., *Preparation of silver nanoparticles through alcohol reduction with organoalkoxysilanes*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 26, January 2003, pp. 467-471
- [148] Roh J., Park E-Y, Park K., Yi J., Kim Y., *Fast preparation of citrate-stabilized silver nanoplates and its nanotoxicity*, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 27, November 2010, pp. 1897-1900
- [149] Nath N., Chilkoti A., *Label free calorimetric biosensing using nanoparticles*, Journal of Fluorescence, Vol. 14, 2004, pp. 377-389
- [150] Nestor A.R.V., Mendieta V.S., Lopez M.A.C., Espinosa R.M.G., Lopez M.A.C, Alatorre J.A.A., *Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using Camellia sinensis*, Materials Letters, Vol. 62, No. 17-18, 2008, pp. 3103-3105
- [151] Kalishwaralal K., Deepak V., Ramkumarpandian S., Nellaiah H., Sangiliyandi G., *Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of Bacillus licheniformis*, Materials Letters, Vol. 62, 30 November 2008, pp. 4411-4413
- [152] Huang H., Yang Y., *Preparation of silver nanoparticles in inorganic clay suspensions*, Composites Science Technology, Vol. 68, November 2008, pp. 2948-2953
- [153] Ghosh S.K., Kundu S., Pal T., *Evolution, dissolution and reversible generation of gold and silver nanoclusters in micelle by UV-activation*, Bull. Mater. Sci. Vol. 25 No. 6, November 2002, pp. 581-582
- [154] Oliveira M.M, Ugarte D., Zanchet D., Zarbin A., *Influence of synthetic parameters on the size, structure, and stability of dodecanethio-stabilized silver nanoparticles*, Journal of Colloid Interface Science, Vol. 292, 15 December 2005, pp. 429-435
- [155] Bai J., Li Y., Du J., Wang S., Zheng J., Yang Q., Chen X., *One-pot synthesis of polyacrylamide-gold nanocomposite*, Mater. Chem. Phys., Vol. 106, 2007, pp. 412-415
- [156] Olenin A.Yu., Krutyakov Yu.A., Kudrinskii A.A., Lisichkin G.V., *Formation of surface layers on silver nanoparticles in aqueous and water-organic media*, Colloid Journal, Vol. 70, February 2008, pp. 71-6
- [157] Si S., Mandal T.K., *Tryptophan-based peptides to synthesize gold and silver nanoparticles: a mechanistic and kinetic study*, Chem. Eur. J., Vol. 13, 2007, pp. 3160-3168
- [158] Luo C., Zeng X., Zeng Y., Wang Y., Zhang Y., *The role of poly(ethylene glycol) in the formation of silver nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 288, August 2005, pp. 444-448
- [159] Spadaro D., Barletta E., Barreca F., Curro G., Neri F., *PMA capped silver*

- nanoparticles produced by UV-enhanced chemical process*, Applied Surface Science, Vol. 255, 2009, pp. 8403-8408
- [160] Zhang W., Qiao X., Chen J., *Synthesis of silver nanoparticles-Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion*, Materials Science and Engineering B. Vol. 142, 2007, pp. 1-15
- [161] Pastoriza-Santos I., Liz-Marzan L.M., *Formation and Characterization of Silver Nanoparticles with Shape Control*, Nano Letters, Vol. 2, 2002, pp. 903-909
- [162] Ming Chen, WenHua Ding, Yang Kong, and GuoWang Diao, *Conversion of the Surface Property of Oleic Acid Stabilized Silver Nanoparticles from Hydrophobic to Hydrophilic Based on Host-Guest Binding Interaction*, Langmuir, Vol. 24, 2008, pp. 3471-3478
- [163] Weber A., Volmer M., *Nuclei formation in supersaturated states*, Z. Phys. Chem., Vol. 119, 1926, pp. 227-301
- [164] Volmer M., *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopff, Leipzig, 1939
- [165] Becker R., Döring W., *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Ann.Phys., Vol. 416, No. 8, 1953, pp. 719-752
- [167] Peng Z., Yang H., *Designer platinum nanoparticles: Control of shape, composition in alloy, nanostructured and electrocatalytic property*, NanoToday, Vol. 4, April 2009, pp. 143-164
- [168] Finney E. E., Finke R. G., *Mechanistic studies of nanocluster nucleation, growth, and agglomeration*, J. Coll. Interface Sci., Vol. 317, 2008, pp. 351-360
- [169] Kashchiev D., *Nucleation: basic theory with applications*, Oxford : Butterworth-Heinemann, 2000
- [170] Krzysztoforski J., Orciuch W., *Modelowanie procesu starzenia Ostwalda z zastosowaniem bilansu populacji*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, Bibliogr. 5 poz., Nr 3, 2010, str. 63-64
- [171] J.W. Mullin, *Crystallisation*, London Butterworths, London, Vol. 8, 1973, K54
- [172] Lifshitz I.M., Slyozov V.V., *The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions*, J. Phys.Chem.Solids., Vol. 19, 1961, pp. 35-50
- [173] Wagner C., Z. Elektrochem., Vol. 65, 1961, pp. 581-591
- [174] Nielsen A. E., *Kinetics of Precipitation*, Pergamon Press, Oxford 1964
- [175] Koelmans H., Overbeek J.Th.G., *Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media*, Discuss. Faraday Soc., Vol. 18, 1954, pp. 52-63
- [176] Smoluchowski M.V.Z., *Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen*. Zeitschr. physik. Chemie, Bd.92, 1917, pp. 129-146
- [177] Nowicki W., Nowicka G., *„Koagulacja koloidów liofobowych”*, Ćwiczenie 8, Chemia fizyczna
- [178] Mersmann A., Braun B., Löffelmann M., *Prediction of crystallization coefficients of the population balance*, Chem. Eng. Sci. Vol. 57, 20 October 2002, pp. 4267-4275
- [179] Mitchnick M., Goldman L., Becker B. Lee R., Frank B., Gwozdz G., Goldman L., Cohen J., *Physical Stability of Disperse Systems Particles Science*, Technical Brief Vol. 1, 2009
- [180] Cao G., *Nanostructures and Nanomaterials*, Imperial College Press, London, 2004
- [181] Rosen M. J., *Surfactants and interfacial phenomena*, ed. John Wiley & Sons Inc. NewYork, 1978
- [182] Przedsiębiorstwo Produkcji Materiałów Elektronicznych Amepox, Norma Zakładowa, *Proszki i płatki srebrowe AX, ZN-90, PAX-15*, 1990
- [183] Magdassi S., Bassa A., Vinetsky Y., Kamyshny A., *„Silver Nanoparticles as Pigments for Water-Based Ink-Jet Inks”*, Chem. Mater., Vol. 15, 2003, pp. 2208-

2217

- [184] <http://open.agh.edu.pl/mod/resource/view.php?id=568>
- [185] <http://www.sigmaaldrich.com>
- [186] Carotenuto G., Valente M., Sciume G., Pepe G., Ruotolo A., Nicolais L., *Preparation and characterization of transparent/conductive nano-composites films*, Journal of Materials Science, , Vol. 41, September 2006, pp 5587-5592
- [187] Gnatowski A., *Wybrane właściwości mieszanin PP/PA z dodatkiem bieli tytanowej modyfikowanych poliwinylpirolidonem*, Kompozyty (Composites), ISSN 1641-8611, Nr 12, 2004, str. 455-458
- [188] Hirai H., Nakao Y., Toshima N., Macromol J., *Preparation of Colloidal Transition Metals in Polymers by Reduction with Alcohols or Ethers*, Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry , Vol. 13, 1979, pp. 727-750
- [189] Fievet F., Vincent F.F., Lagier J.P., Dumont B., Figlarz M., J. Mater. Chem., Vol. 3, 1993, pp. 627-632
- [190] Smolarek A., Mościcki A., Kinart A., Felba J., Fałat T., *Stability properties of electrically conductive ink with nanosize silver for ink-jet technology*,
- [191] Ross P.J., *Taguchi Techniques for Quality Engineering*, McGraw-Hill Company, 1988
- [192] <https://www.moresteam.com/toolbox/design-of-experiments.cfm>