

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

Wydział Mechatroniki

Rozprawa doktorska

mgr inż. Jakub Krzemiński

Opracowanie technologii wysokoprzewodzących nanosrebrowych tuszów do wytwarzania elementów elektronicznych metodą druku aerozolowego

Promotor:

Prof. dr hab. inż. Małgorzata Jakubowska

Promotor pomocniczy:

Dr inż. Grzegorz Wróblewski

Warszawa 2019

Najdroższej Rodzinie

Serdecznie dziękuję Pani Profesor Małgorzacie Jakubowskiej za opiekę nad przebiegiem mojej kariery naukowej oraz cierpliwość w trakcie realizacji niniejszej pracy.

Dziękuję Panu Doktorowi Grzegorzowi Wróblewskiemu za motywowanie mnie do działania, szczere opinie, a także cenne wskazówki dotyczące mojej kariery naukowej.

Dziękuję Panu Doktorowi Habilitowanemu Marcinowi Słomie za pomoc w przygotowaniu publikacji naukowych, pokazanie innego punktu widzenia oraz wsparcie w realizacji badań.

Dziękuję również Koleżankom i Kolegom oraz wszystkim osobom z którymi współpracowałem i które przyczyniły się do pomyślnego ukończenia niniejsze pracy. Dziękuję Łucji Dybowskiej-Sarapuk za wspólne rozwiązywanie napotkanych problemów oraz niezłomną wiarę w ludzi.

Dziękuję Rodzicom i Dziadkom za wzór, jaki dają mi na co dzień wskazując najwyższe wartości życiowe.

Dziękuję mojej żonie Oli za motywowanie mnie i wspieranie w życiu codziennym, czyniąc je znacznie prostszym.

Streszczenie

W ostatnich latach, druk aerozolowy staje się coraz bardziej popularny spośród innych metod mikrodruku stosowanych w elektronice. Zastosowanie tuszu w postaci aerozolu umożliwia wytwarzanie ścieżek o szerokości nawet 10 μm i grubości poniżej 2 μm podczas ciągłego procesu druku. Druk aerozolowy pozwala znacząco zminiaturyzować wykonywane wydruki i rozszerzyć zastosowanie elektroniki drukowanej o elastyczne mikroukłady elektroniczne. Jednocześnie w związku z rozwojem internetu rzeczy (ang. Internet of Things) oraz elektroniki osobistej powstało pojęcie elektroniki niedostrzegalnej (ang. Imperceptible electronics), pierwszy raz użyte w 2013 roku w czasopiśmie „Nature”. Elektronika niedostrzegalna to przede wszystkim lekkie, elastyczne mikrosystemy elektroniczne, które ze względu na mikrometrowe ścieżki przewodzące i niewielką masę są niemal niedostrzegalne przez użytkownika. Ze względu na komfort i prostotę użycia rozmiar całego elementu elektronicznego, pomimo niedostrzegalnych dla oka ścieżek, powinien być przynajmniej centymetrowy. Z tego względu, wydruki stosowane w elektronice niedostrzegalnej muszą charakteryzować się wysoką przewodnością elektryczną, która pomimo ścieżek o mikrometrowej szerokości i grubości oraz długości powyżej centymetra umożliwi wytworzenie funkcjonalnego mikroukładu elektronicznego. Po analizie światowej literatury oraz oferty rynku tuszów do druku aerozolowego zauważono, że dostępne kompozycje nie spełniają wymagań stawianych przez drukowaną elektronikę niedostrzegalną.

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej opracowano technologię wytwarzania oraz skład wysokoprzewodzącego tuszu do druku aerozolowego. Opracowana kompozycja zawiera materiał fazy funkcjonalnej w postaci nanoproszku srebra, co pozwala osiągnąć wysoką przewodność elektryczną wydruków. W wyniku badań opracowano eksperymentalny model umożliwiający efektywne projektowanie wzorów i struktur. Zastosowana nowatorska metoda spiekania fotonicznego pozwala otrzymywać wydruki na podłożach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury. Wyniki badań pozwoliły opracować demonstratory, przedstawiające zastosowanie druku aerozolowego w wytwarzaniu elektroniki niedostrzegalnej, w postaci elastycznego mikroukładu elektronicznego (czujnika pojemności) oraz optrody stosowanej w optogenetyce.

Słowa kluczowe: druk aerozolowy, elektronika drukowana, mikrodruk, mikroelektronika, elektronika niedostrzegalna, nanoproszek srebra.

Abstract

In recent years, aerosol printing has become increasingly popular among other microprint methods used in electronics. The use of an ink in form of aerosol makes it possible to produce lines up to 10 μm wide and less than 2 μm thick during a continuous printing process. Aerosol printing allows to significantly miniaturize printing patterns and extend the use of printed electronics with microelectronic flexible circuits. On the other hand the development of the Internet of Things and personal electronics arise the concept of imperceptible electronics. The term was first used in 2013 in the “Nature” journal. Imperceptible electronics are primarily lightweight, flexible electronic microsystems, which due to micrometric conductive paths and low weight are almost imperceptible by the user. Due to the comfort and simplicity of use, the size of the entire electronic component, should be at least centimeters long. Because, the printouts used in the imperceptible electronics must be characterized by high electrical conductivity, which, despite the micrometer width and thickness paths and the length of more than a centimeter, will enable the form a functional electronic circuit. After the analysis of the world literature and the aerosol printing ink market, it was noticed that the available inks do not meet the requirements imposed by the invisible printed electronics.

In this doctoral dissertation the technology of manufacturing and the composition of a highly-conducting aerosol printing ink were developed. The developed composition contains the functional phase in the form of silver nanopowder, which allows to achieve the highest possible electrical conductivity. As a result of the research, an experimental model was presented to effectively design patterns and structures. The innovative method of photonic sintering allows obtaining prints on substrates sensitive to high temperature. At the end the demonstrators shows the use of aerosol printing in the production of imperceptible electronics, in the form of a flexible electronic circuit (capacitance sensor) and an optrode used in optogenetics.

Keywords: aerosol printing, printed electronics, microprint, microelectronics, invisible electronics, nanosilver.

Wykaz ważniejszych skrótów i oznaczeń

AJP – druk aerozolowy (ang. Aerosol jet printing)

ABS – polimer akrylonitryl-butadieno-styrenowy

CVD – chemiczne osadzanie z fazy gazowej (ang. chemical vapour deposition)

ECoG – elektrokortikografia (ang. electrocorticography)

EEG – elektroencefalografia

FGDW – druk bezpośredni prowadzony przepływem (ang. flow-guided direct writing)

LED – dioda elektroluminescencyjna (ang. light-emitting diode)

LFP – badanie lokalnego potencjału pola (ang. local field potential)

LGDW – druk bezpośredni prowadzony laserem (ang. laser-guided direct writing)

PEDOT – polimer przewodzący Poli(3,4-etyleno-1,4-dioksytyofen)

PEDOT:PSS – mieszanina polietyleno-dioksytyofenu i sulfonianu polistyrenu

PET – tworzywo sztuczne politereftalan etylenu

PVD – fizyczne osadzanie z fazy gazowej (ang. physical vapour deposition)

SEM – skaningowy mikroskop elektronowy (ang. scanning electron microscope)

TFT – tranzystor cienkowarstwowy (ang. thin-film transistor)

3D – przestrzeń trójwymiarowa

% wt. - procentowa zawartość wagowa

Spis Treści

Streszczenie.....	7
1 Wprowadzenie.....	13
2 Stan wiedzy.....	16
3 Cel i zakres pracy.....	44
4 Metodyka badań.....	47
4.1 Wytwarzania tuszów do druku aerozolowego.....	47
4.2 Badania wytworzonych tuszów.....	50
4.2.1 Nanoszenie tuszów drukiem aerozolowym.....	50
4.2.2 Spiekanie wydruków.....	54
4.2.3 Badanie właściwości wydruków.....	55
5 Opracowanie stanowiska do badań atomizacji ultradźwiękowej oraz drukowalności tuszów w druku aerozolowym.....	58
5.1 Projekt oraz realizacja stanowiska do atomizacji ultradźwiękowej tuszów.....	58
5.2 Stanowisko umożliwiające testowanie drukowalności tuszów.....	59
6 Badanie wpływu parametrów procesu druku aerozolowego na właściwości wydrukowanych warstw.....	64
6.1 Wpływ średnicy dyszy drukującej na szerokość i przewodność elektryczną ścieżki...68	
6.2 Wpływ przepływu gazu nośnego na geometrię i przewodność elektryczną ścieżki.....69	
6.3 Wpływ przepływu gazu osłonowego na geometrię i przewodność elektryczną ścieżki	73
6.4 Wpływ szybkości druku na geometrię i przewodność właściwą ścieżki.....	76
7 Badania oryginalnych kompozycji tuszów.....	81
7.1 Wpływ rozpuszczalników i ich mieszanek na lepkość i stopień atomizacji tuszu.....	81

7.2	Wpływ dodatków środków powierzchniowo czynnych – surfaktantów na właściwości tuszów oraz przewodność elektryczną wydruków.....	87
7.3	Wpływ fazy funkcjonalnej na właściwości tuszu oraz przewodność warstwy.....	90
7.4	Wpływ procesu spiekania fotonicznego na morfologię warstwy.....	95
7.5	Badania zmęczeniowe wydrukowanych wzorów.....	97
8	Zastosowanie druku aerozolowego do wytwarzania elementów elektronicznych.....	99
8.1	Drukowany elastyczny mikroukład elektroniczny.....	99
8.2	Drukowane ścieżki na optrodach stosowanych w optogenetyce.....	126
9	Podsumowanie i wnioski.....	133
10	Bibliografia.....	137

1 Wprowadzenie

Rozwój elektroniki drukowanej w kierunku wytwarzania tanich, a jednocześnie w pełni funkcjonalnych układów elektronicznych udowodnił wysoki potencjał zastosowania metod poligraficznych w elektronice. Spowodowało to gwałtowny rozwój technik drukarskich widoczny w stałym wzroście wielkości rynku elektroniki drukowanej. Skutkiem tego było opracowanie nowych metod mikrodruku, którymi można wytwarzać nawet kilkudziesięciomikrometrowe ścieżki bezpośrednio na podłożu [1]. Opracowane techniki umożliwiając drukowanie w skali mikro, a jednocześnie są zgodne z wymaganiami stawianymi elektronice drukowanej takimi jak addytywność i wysoka efektywność procesu. Z tego względu znajdują zastosowanie w wytwarzaniu m.in. elektroniki „niedostrzegalnej” (ang. imperceptible electronics) – nowego rodzaju elektroniki zaprezentowanego po raz pierwszy w 2013 roku w czasopiśmie „Nature” [2].

Elektronika „niedostrzegalna”, będąca częścią elektroniki osobistej (ang. Wearable electronics) to przede wszystkim lekkie, elastyczne mikrosystemy elektroniczne, które ze względu na mikrometrowe ścieżki przewodzące i niewielką masę są niemal niedostrzegalne przez użytkownika [2]. Jest to nowy kierunek rozwoju elektroniki osobistej, zapoczątkowany przez połączony zespół naukowców z Dallas (USA), Linz (Austria) oraz Tokio (Japonia), przedstawiony podczas IEEE International Electron Devices Meeting w 2013 roku [2], [3]. Brak odczucia dyskomfortu podczas użytkowania pozwala stosować te mikrosystemy nawet wymagającym konsumentom w życiu codziennym, jako elektroniczne sensory przyklejane bezpośrednio na skórę czy części protez. Kluczowym kryterium stawianym elektronice niedostrzegalnej jest mikrometrowa grubość elastycznego systemu elektronicznego, która połączona ze ścieżkami o szerokościach poniżej 30 μm , często nawet 10 μm , pozwala otrzymać układ o pomijalnej, z punktu widzenia użytkownika, masie [4]. Jednocześnie stosowanie elektronicznej struktury przez niewykwalifikowanego konsumenta wymaga znacznie większych, nawet centymetrowych, rozmiarów całego systemu, aby możliwe było komfortowe i proste użycie. Z tego względu ścieżki wykorzystywane w elektronice „niedostrzegalnej” mogą mieć długości powyżej 1 centymetra. Zachowanie pełnej funkcjonalności takiego systemu elektronicznego możliwe jest w przypadku, gdy zastosowany układ charakteryzuje się przewodnością na poziomie 10^7 S/m. Wszystko to sprawia, że do wytwarzania elektroniki „niedostrzegalnej” dobrze kwalifikuje się druk aerozolowy, umożliwiający drukowanie ścieżek o szerokościach nawet rzędu 10 μm

w trakcie ciągłego procesu. Ponadto drukiem aerozolowym można wytwarzać wzory bezpośrednio na cienkich i wrażliwych na działanie wysokiej temperatury, podłożach stosowanych w elektronice „niedostrzegalnej”. Niestety ze względu na brak odpowiednich wysokoprzewodzących tuszów dotychczas nie można było zastosować druku aerozolowego w wytwarzaniu elastycznych mikroukładów elektronicznych o wysokim przewodnictwie elektrycznym.

Rynek wszystkich przewodzących tuszów (ang Conductive Ink Market) w 2018 roku, zgodnie z badaniami przedstawionymi przez IDTechEx, osiągnął 82 miliony amerykańskich dolarów. Prognozy wskazują, że w 2019 roku będzie to 124 mln \$, zaś w 2028 roku rynek tuszów przewodzących osiągnie 580 mln \$. Szybki wzrost tego sektora wynikać będzie z wykorzystania nowych metod elektroniki drukowanej, w tym metod mikrodruku, do wytwarzania nowoczesnych elementów elektronicznych, takich jak elektroniczne tatuaże, elektronika osobista czy elektronika niedostrzegalna. Nowe techniki, aby być zastosowanymi, wymagają opracowania nowych materiałów o projektowanych właściwościach. Brak odpowiednich tuszów służących wytwarzaniu drukowanych mikroukładów uniemożliwia obniżenie kosztów produkcji oraz rozszerzenie dziedzin zastosowania elektroniki drukowanej. Taka sytuacja tworzy barierę hamującą rozwój i zastosowanie nowych, innowacyjnych technologii (w tym druku aerozolowego) w interdyscyplinarnych zastosowania. Z tego względu naukowcy na całym świecie pracują nad opracowaniem nowych składów tuszów dedykowanych do konkretnych zastosowań. Skomponowanie odpowiedniego materiału kompatybilnego z techniką nanoszenia umożliwi zastosowanie jej w wytwarzaniu nowoczesnych elementów elektronicznych, zwiększając potencjał metod drukarskich.

Biorąc pod uwagę możliwości, jakie może stworzyć opracowanie wysokoprzewodzącego tuszu do druku aerozolowego w zastosowaniu do elektroniki osobistej, tematem niniejszej pracy jest „Opracowanie technologii wysokoprzewodzących nanosrebrowych tuszów do wytwarzania elementów elektronicznych metodą druku aerozolowego”. Przedstawione w dalszych rozdziałach wyniki badań umożliwiły opracowanie oryginalnego tuszu pozwalającego zastosować druk aerozolowy do wytwarzania układów elektroniki niedostrzegalnej charakteryzującego się ścieżkami o szerokościach poniżej 30 μm . Sprostanie wszystkim stawianym wymaganiom umożliwiło wykonanie elastycznego mikroukładu elektronicznego spiekane fotonicznie, co dowodzi, że opracowany tusz stwarza nową jakość w technikach drukarskich. Opracowanie wysokoprzewodzącego tuszu

otworzyło przed mikroelektroniką drukowaną, a konkretniej drukiem aerozolowym, zastosowania w dziedzinie elektroniki strukturalnej i papierowej, czyli mikroelektroniki wytwarzanej na podłożach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury. Pozwoli to w przyszłości wytwarzać efektywne ekonomicznie systemy mikroelektroniczne, czyniąc je ogólnodostępnymi i rozszerzając możliwości Internetu Rzeczy (ang. Internet of Things).

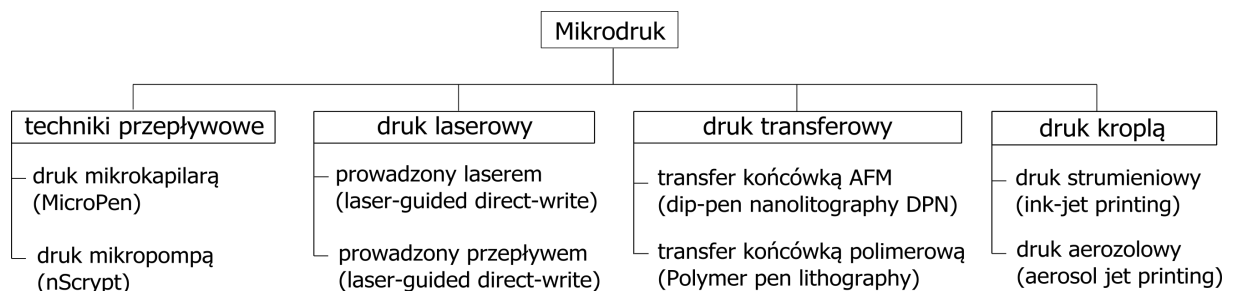
2 Stan wiedzy

Elektronika drukowana (ang. printed electronics) polega na wykorzystaniu metod poligraficznych do wytwarzania czynnych i biernych elementów elektronicznych, a także pól kontaktowych oraz całych układów elektronicznych. Po raz pierwszy zastosowana została przez A. Hansona na początku XX w. [5]. Od tego czasu obserwować można intensywny wzrost zainteresowania elektroniką drukowaną widoczny w postaci licznych zastosowań zarówno w elektronice, m.in. w identyfikatorach RFID [6], jak również w tekstronice (inteligentna odzież) czy bioinżynierii (np. drukowane czujniki ureazy [5]). Wbrew popularno – naukowej opinii elektronika drukowana od początku swojego rozwoju nie miała zastąpić elektroniki bazującej na krzemie, lecz umożliwić drukowanie ekonomicznych elementów elektronicznych na elastycznych podłożach, których niska cena pozwoli zastosować elektronikę w przedmiotach codziennego często jednorazowego użytku. Z tego względu elektronika drukowana stanowi oddzielną gałąź elektroniki i często może być zastosowana razem z konwencjonalną elektroniką krzemową w układach hybrydowych [7]. Podstawowymi wymaganiami stawianymi elektronice drukowanej są niski koszt jednostkowy, elastyczny system wytwarzania, jak również skrócenie czasu i zmniejszenie kosztów badań oraz prototypowania.

Metody stosowane w technologii elektroniki drukowanej można podzielić biorąc pod uwagę różne kryteria, jak na przykład wielkość drukowanego formatu, szybkość procesu czy rozdzielczość wydruku. Najstarszy z podziałów wyróżnia techniki druku arkuszowego (sitodruk, druk strumieniowy) oraz metody drukowania z rolki (ang. roll-to-roll), jak fleksografia, offset oraz grawiura. W pierwszym przypadku pastę lub tusz (ang. ink [8]) nanosi się na podłoże w postaci arkusza, w drugim natomiast druk odbywa się przy pomocy wałka toczącego się po podłożu w kształcie wstęgi. Oprócz wymienionych wyżej metod stosowany jest również tampodruk, którego znaczenie w elektronice drukowanej jest marginalne. Inny podział dostępnych technik wyróżnia druk kontaktowy, w którym struktura wzoru jest w fizycznym kontakcie z podłożem, oraz druk bezkontaktowy, w którym tusz wypychany jest z głowicy lub dyszy, a odpowiedni kształt drukowanego wzoru osiągnięty jest najczęściej poprzez ruch wcześniej zaprogramowanego stolika. W ostatnich latach metody bezkontaktowe zyskują na znaczeniu ze względu na wysoki stopień adaptacyjności w procesach produkcyjnych, łatwość kontrolowania procesu za pomocą nastaw, wysoką rozdzielczość oraz niskie zużycie materiału [9].

Mikrodruk w elektronice

Rosnące zainteresowanie elektroniką drukowaną spowodowało rozwój nowych technik druku. Mikrodruk rozumiany jako grupa metod elektroniki drukowanej pozwalająca wytwarzać wzory i ścieżki z rozdzielczością poniżej 50 μm , umożliwia zastosowanie zalet elektroniki drukowanej w wydrukach w skali mikro. Dzięki temu możliwa jest miniaturyzacja układów elektronicznych wytwarzanych metodami drukarskimi. Przeniesienie zalet elektroniki drukowanej do wytwarzania mikroukładów elektronicznych pozwala wytwarzać elastyczną i ekonomiczną elektronikę w skali mikro. Pozwala to obniżyć koszty pojedynczego produktu i zastosować mikroukłady elektroniczne w urządzeniach codziennego, często jednorazowego użytku. Techniki wchodzące w skład metod mikrodruku charakteryzują się różną rozdzielczością, prędkością druku, stosowanymi materiałami oraz zdolnością do tworzenia wydruków na powierzchniach trójwymiarowych. Analiza każdej z metod pozwoli określić jej przydatność w wytwarzaniu mikroukładów elektronicznych, dostrzec wady i zalety konkretnych rozwiązań oraz określić ograniczenia i możliwości jej zastosowania w elektronice „niedostrzegalnej”.



Rys. 1. Kategorie i metody mikrodruku

Metody mikrodruku dzielimy na cztery kategorie: techniki przepływowe, druk laserowy, druk transferowy oraz druk kroplą [1]. Techniki przepływowe bazują na sterowaniu przepływem materiału przez dysze o odpowiedniej średnicy. Ruch dyszy bądź podłoża we wcześniej zaprogramowany sposób pozwala wytwarzać zaprojektowane wzory oraz kształty. Pomimo, że zasada działania jest zbliżona do systemów dozujących, zastosowanie dedykowanych układów pracujących z wysokimi ciśnieniami (14 MPa) oraz małymi średnicami dysz pozwala osiągać rozdzielczość na poziomie 50 μm z szybkością druku osiagającą 0,5 mm^3/s . Ponieważ w metodach mikrodruku istotna jest ilość naniesionego na podłoże materiału do opisu wydajności tych technik stosuje się szybkość druku rozumianą jako objętość osadzonego materiału w jednostce czasu [1]. Ze względu na rozdzielczość

metod przepływowych porównywalną z sitodrukiem oraz znacznie niższą szybkość druku techniki te wykorzystuje się przede wszystkim w seriach prototypowych czy próbnych. Ponadto metody przepływowe, jako metody druku bezpośredniego, stosowane są do wytwarzania wzorów na powierzchniach trójwymiarowych, gdzie techniki wymagające maski bądź szablonu nie mogą być wykorzystane. Niestety zbyt niska rozdzielczość wydruku oraz większa wydajność innych metod drukarskich sprawiają, że zastosowanie technik przepływowych w procesach wytwarzania mikroukładów elektronicznych do elektroniki „niedostrzegalnej” jest nieadekwatne ze względu na zbyt dużą rozdzielczości wydruku (powyżej 50 μm).

Mikrodruk laserowy bazuje na zastosowaniu wiązki laserowej do wytworzenia hydrodynamicznej oraz optycznej siły nośnej w celu skupienia cząstek zawartych w nanoszonym materiale [10]. W pierwszym etapie tusz, bądź atrament, jest atomizowany do postaci mgły aerozolowej. Następnie źródło światła laserowego oświetlające aerozol generuje ruch drobin tuszu zgodny z kierunkiem świecenia lasera, określany jako napór promieniowania lub wiatr słoneczny (ang. radiation pressure). Jednocześnie część z padających fotonów penetruje drobiny aerozolu i ulega rozproszeniu pod niewielkim kątem. Rozproszenie penetrującej wiązki lasera skutkuje powstaniem siły wywołującej ruch drobin w kierunku środka wiązki świetlnej. W ten sposób mgła aerozolowa jest jednocześnie skupiana i transportowana na podłoże za pomocą wiązki światła laserowego. Po naniesieniu wzoru na podłoże wymagana jest właściwa obróbka termiczna, chemiczna bądź laserowa w celu otrzymania gotowego wydruku. Druk laserowy w zależności od konkretnej metody umożliwia wytwarzanie wzorów z rozdzielczością od 2 μm (dla druku prowadzonego laserem z ang. laser-guided direct-write LGDW) do 25 μm (dla druku prowadzonego przepływem z ang. flow-guided direct-write FGDW). Ze względu na zastosowanie atomizacji w druku laserowym mogą być wykorzystywane tusze o lepkości z zakresu 0,001 – 2,5 Pa·s. W zależności od stosowanej metody laserowej można osiągnąć szybkość druku na poziomie 0,25 mm^3/s (FGDW) lub $10^{-4} \text{mm}^3/\text{s}$ (LGDW). Ponadto metoda druku prowadzonego laserem zabrania stosowania fazy funkcjonalnej czy kompozycji tuszu absorbującej promienie świetlne ze względu na sposób skupiania strugi aerozolu. Ograniczenie to uniemożliwia wykorzystanie czystego materiału fazy funkcjonalnej w postaci nanoproszków metalicznych (jak srebro, platyna czy miedź) i dopuszcza jedynie stosowanie soli metali jako prekursora, którego aktywowanie następuje po procesie druku. Z tego względu metoda ta jest częściej

wykorzystywana do nanoszenia precyzyjnych wzorów biologicznych niż do wytwarzania mikroukładów elektronicznych [11]–[13]. Metody laserowe z jednej strony LGDW charakteryzują się wysoką rozdzielczością, niską prędkością druku i ograniczeniami w stosowanych materiałach, z drugiej zaś FGDW niższą rozdzielczością, ale za to wyższą prędkością druku i większą gamą stosowanych materiałów. Metoda FGDW jest zbliżona do druku aerozolowego, ale dodatkowo wymaga stosowania lasera, a jej rozdzielczość jest dwukrotnie gorsza niż rozdzielczość metody AJP (około 10 μm), z tego względu metoda ta jest rzadko wykorzystywana. W związku z powyższymi ograniczeniami oraz wymaganiami metody laserowe nie są wykorzystywane do wytwarzania mikroukładów elektronicznych do elektroniki „niedostrzegalnej”.

Druk transferowy, zgodnie z nazwą, polega na przeniesieniu nanoszonego materiału na podłoże z wykorzystaniem odpowiedniej końcówki. Najpierw końcówka, najczęściej w postaci zaostrej igły, zostaje zamoczona w transferowanym tuszu, który w związku z napięciem powierzchniowym oraz swobodną energią powierzchniową pozostaje na igle. Następnie poprzez zbliżenie końcówki do podłoża, tusz spływa na podłoże i formuje kroplę. Najczęściej stosuje się igłę wykorzystywaną w mikroskopie sił atomowych (ang. atomic force microscope AFM). Odmianą tej metody jest metoda tDPN (ang. thermal dip pen nanolithography), w której odpowiednia konstrukcja igły AFM umożliwia podgrzanie jej podczas druku. W ten sposób najpierw nanosi się materiał na końcówkę AFM w postaci stałej, a następnie poprzez podgrzanie igły materiał spływa w zdefiniowanym wcześniej miejscu. Topienie nanoszonego materiału umożliwia dokładniejsze sterowanie procesem w zależności od ciepła dostarczonego przez igłę drukującą. Dzięki temu możliwe jest również wykonywanie struktur trójwymiarowych w skali mikro. Ze względu na niewielką objętość transferowanego tuszu szybkość druku w metodach transferowych określa się w zakresie 0,2 – 5 $\mu\text{m/s}$ przy rozdzielczości około 12 nm [1]. W celu zwiększenia wydajności procesu prowadzone są prace nad zastosowaniem matryc polimerowych igieł, które umożliwią n - krotne zwiększenie szybkości druku oraz zwiększą efektywność ekonomiczną procesu, poprzez zrezygnowanie z precyzyjnych i drogich końcówek AFM. Zastosowanie matryc umożliwi transferowanie wielu punktów jednocześnie z zastrzeżeniem, że poszczególne punkty będą od siebie odseparowane. Wyklucza to zastosowanie matryc polimerowych igieł w wytwarzaniu jednolitych struktur elektronicznych. Ze względu na wysoką rozdzielczość oraz niską szybkość druku metody transferowe stosuje się do wytwarzania wzorów w

submikronowej lub nanometrowej skali, gdzie dominują zjawiska kwantowe. Z tego względu metody transferowe nie pozwalają w skuteczny i szybki sposób wytwarzać mikroukładów elektronicznych, które mogą znaleźć zastosowanie w elektronice „niedostrzegalnej”.

Na pograniczu druku laserowego i transferowego znajduje się laserowy bezpośredni druk transferowy (ang. Laser induced forward transfer LIFT). W metodzie tej nanoszony materiał jest najpierw osadzany na transparentnym dla światła laserowego elemencie wspomagającym. Następnie element wspomagający jest umieszczany w niewielkiej odległości od podłoża stroną naniesionej warstwy w kierunku podłoża. Ostatnią wymaganą operacją jest przeniesienie warstwy materiału z wykorzystaniem wiązki lasera. Impuls światła lasera przechodzi przez transparentny element wspomagający i nagrzewa naniesioną wcześniej warstwę, powodując ablację małych objętości materiału. W wyniku gwałtownego odparowania nanoszony materiał odrywa się od elementu wspomagającego, a jego energia kinetyczna powoduje osadzenie go na właściwym podłożu znajdującym się w bliskiej odległości. W ten sposób drukuje się krople o średnicy 75 – 150 μm , które tworzą wymagany kształt. Ze względu na zjawiska występujące w trakcie procesu druku oraz zastosowanie elementu wspomagającego nie jest możliwe wykonywanie wzorów, w których krople będą na siebie nachodzić. W efekcie metodą LIFT nie można wykonywać jednorodnych wydruków a jedynie wzory zawierające skupiska odseparowanych pikseli. Z tego względu laserowy bezpośredni druk transferowy nie jest wykorzystywany do wytwarzania elementów elektronicznych, a jedynie do drukowania materiału biologicznego w sensorach i czujnikach [14].

Techniki druku kroplą

Techniki druku kroplą to przede wszystkim druk strumieniowy oraz druk aerozolowy. W obu tych metodach odzwierciedlenie wzoru odbywa się za pomocą naniesienia kropli lub skupiska kropli (mgły aerozolowej) na podłożę zgodnie z zaprojektowanym wzorem. Krople łączą się ze sobą i tworzą jednolitą ścieżkę. Ostatnim etapem jest spieczenie lub wysuszenie wydruku w celu odparowania rozpuszczalników oraz nadania warstwie określonych cech. W druku strumieniowym, do tworzenia kształtów i wzorów na podłożu, wykorzystuje się pojedyncze krople, które nachodząc na siebie nawzajem tworzą spójną i jednorodną linię. W druku aerozolowym materiał tuszu jest najpierw zatomizowany do postaci mgły aerozolowej, która następnie poprzez system pneumatyczny jest transportowana do głowicy

drukującej. W głowicy dodatkowy strumień gazu osłonowego powoduje skupienie mgły aerozolowej do postaci strugi aerozolu w otaczającym ją gazie osłonowym. Następnie struga wydostaje się poprzez dyszę drukującą i kierowana jest na podłoże. Na podłożu osadzają się pojedyncze krople składające się na mgłę aerozolową, które łączą się ze sobą i tworzą spójną, jednorodną linię lub wzór. Metody druku kroplą umożliwiają druk z szybkością około $0,3 \text{ mm}^3/\text{s}$ przy rozdzielczości około 50 mikrometrów. Ponadto opracowana została metoda ciągłego druku strumieniowego, która pozwala znacząco przyspieszyć szybkość druku do granicy około $60 \text{ mm}^3/\text{s}$. Niestety technika strumieniowego druku ciągłego wymaga specjalistycznych urządzeń o skomplikowanej budowie, w której padające z dyszy krople muszą być naładowane ładunkiem elektrostatycznym dzięki czemu możliwe jest ich odchylenie za pomocą pola elektromagnetycznego. Ponadto metody druku kroplą umożliwiają wytwarzanie wzorów na powierzchniach trójwymiarowych przy czym należy zaznaczyć, że druk strumieniowy jest bardziej wrażliwy na zmiany odległości podłoża od dyszy drukującej, a zastosowanie kropel o większej pojemności niż w druku aerozolowym skutkuje problemami w trakcie druku na powierzchniach pionowych. Z tego względu metoda druku aerozolowego jest częściej stosowana do wytwarzania elektroniki drukowanej na powierzchniach niepłaskich wymagających pionowych wydruków. Ze względu na kilkunastomikrometrową rozdzielczość, wysoką szybkość druku w porównaniu z innymi opisanymi wyżej metodami, a także możliwość drukowania na powierzchniach trójwymiarowych metody druku kroplą są najczęściej stosowanymi technikami wykorzystywanymi do wytwarzania wzorów w skali mikro [15]. Ponadto możliwość zastosowania tuszów zawierających przewodzącą fazę funkcjonalną sprawia, że metody druku kroplą pozwalają w skuteczny i szybki sposób wytwarzać mikroukłady elektroniczne takie jak sensory, czujniki czy funkcjonalne elektrody. W związku z powyższymi argumentami metody druku kroplą zostały dokładniej przeanalizowane pod kątem możliwości formowania wysokoprzewodzących wzorów i ścieżek możliwych do zastosowania w mikroukładach elektronicznych.

Druk strumieniowy

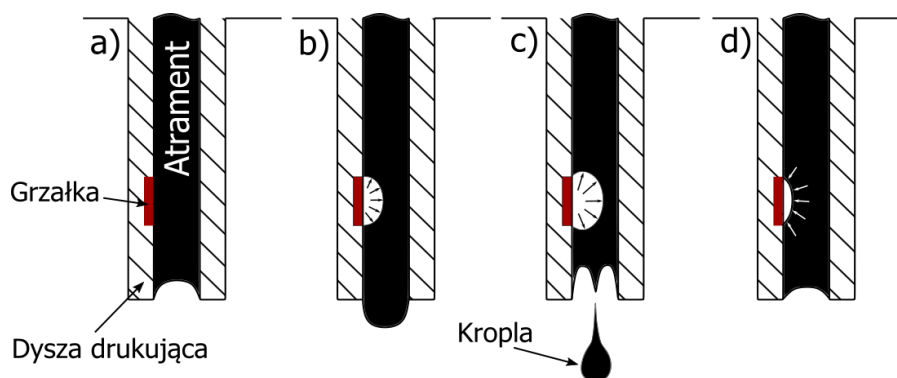
Druk strumieniowy (ang. ink-jet printing) wykorzystuje technikę cyfrową (ang. digital printing) od wielu lat stosowaną w przemyśle poligraficznym. Zastosowanie druku strumieniowego w metodach elektroniki drukowanej możliwe było dzięki opracowaniu nowych materiałów o odpowiednich właściwościach elektrycznych charakteryzujących się

niską lepkością pozwalającą zastosować je w wodnych kompozycjach tuszów drukarskich [16]. Ponieważ za początek druku strumieniowego uważa się rok 1960, istnieje wiele odmian i wariantów tej metody. Przede wszystkim wyróżnia się dwa rodzaje – druk ciągły i przerywany (ang. Drop-on-demand). W druku ciągłym z dyszy wystrzeliwany jest nieprzerwany strumień atramentu, który następnie za pomocą specjalnych mechanizmów elektrostatycznych bądź piezoelektrycznych rozrywany jest na pojedyncze krople. Ponieważ miejsca rozerwania strumienia są losowe powstałe krople różnią się wielkością, a ich kształt i rozmiar nie jest kontrolowany. Następnie za pomocą elektrod odchylających krople kierowane są na podłoże, bądź do zbiornika połączonego w system ponownie dostarczający tusz do głowicy drukującej. Wyróżnia się wiele metod ciągłego druku strumieniowego: odchylenie binarne, odchylenie wielopoziomowe, metoda Hertza, głowicę skanującą czy druk superdokładny. Techniki te różnią się jedynie ilością elektrod odchylających bądź zastosowaniem dodatkowego mechanizmu rozrywającego strumień tuszu, przez co powstałe krople charakteryzują się mniejszymi rozmiarami (metoda Hertza). Ponieważ w druku ciągłym rozmiar kropli nie jest kontrolowany, a stosowany tusz musi charakteryzować się niską lepkością, do wytwarzania mikroukładów elektronicznych możliwe jest jedynie zastosowanie organicznych polimerów przewodzących prąd elektrycznych takich jak mieszanina polietyleno-dioksytiofenu i sulfonianu polistyrenu zwana PEDOT:PSS. Tusze zawierające nanocząstki metali charakteryzują się znacząco wyższą lepkością niż stosowane w strumieniowym druku ciągłym wodne kompozycje i poprzez problemy z zatykaniem dyszy drukującej nie są stosowane w urządzeniach druku ciągłego. Układy drukowane z polimerów przewodzących (PEDOT:PSS) charakteryzują się niską przewodnością elektryczną (około 0,11 S/m) w związku z czym nie mogą być zastosowane do wytwarzania mikroukładów elektronicznych, a jedynie poszczególnych elementów elektronicznych jak drukowane tranzystory czy polimerowe diody świecące (ang. polymer light-emitting diode) [17], [18].

Inną grupą metod druku strumieniowego jest druk przerywany (ang. Drop-on-Demand DoD), w którym kropla atramentu generowana jest tylko i wyłącznie w momencie żądania czyli pojawienia się odpowiedniego impulsu sterującego. Ponadto kształt i rozmiar kropli jest analizowany przy pomocy systemu wizyjnego oraz korygowany za pomocą odpowiednich nastaw do momentu gdy generowane krople są identyczne, pozbawione defektów i powstają w niezaburzony, ciągły sposób. Kontrolowanie wielkości kropli wpływa zarówno na stabilność i powtarzalność procesu druku, jak również na stałą szerokość drukowanej ścieżki.

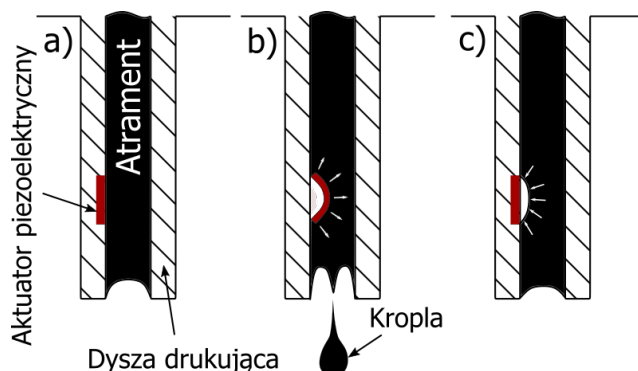
Możliwe jest również zatrzymanie procesu w przypadku zatkania dyszy drukującej i późniejsze wznowienie go po wymianie bądź wyczyszczeniu dyszy. Dzięki temu ryzyko zniszczenia urządzenia drukującego znacznie spada, co pozwala zastosować atramenty charakteryzujące się wysoką przewodnością elektryczną i zawierające metaliczną fazę funkcjonalną [19], które często powodują zatykanie dyszy. Niestety w wyniku zastosowania impulsu generującego oraz kontroli kształtu kropeł, druk przerywany osiąga znacznie niższe szybkości (maksymalnie $0,3 \text{ mm}^3/\text{s}$) niż druk ciągły (nawet $60 \text{ mm}^3/\text{s}$). Z tego względu strumieniowy druk przerywany stosowany jest do drukowania elementów tranzystorów cienkowarstwowych (ang. Thin-Film Transistors TFT) [20] czy filtrów elektromagnetycznych [21].

Wyróżniamy dwie odmiany druku przerywanego – metodę termiczną i piezoelektryczną [22]. W starszej metodzie, termicznej, kropla atramentu generowana jest przy użyciu grzałki, która lokalnie podgrzewa niewielką ilość tuszu w kapilarze dyszy drukującej [23]. Grzałka osiągając temperaturę $350 - 400 \text{ }^\circ\text{C}$, powoduje gwałtowne wyparowanie niewielkiej ilości wodnego atramentu [24]. Lokalne zwiększenie objętości powstałe w wyniku zmiany stanu skupienia tuszu skutkuje wytworzeniem kropli opuszczającej dyszę drukującą. Wyłączenie grzania powoduje powrót do stanu przed wytworzeniem kropli i zassanie nowej porcji atramentu ze zbiornika głównego.



Rys. 2. Schemat termalnego generowania kropli, stan początkowy (a), rozpoczęcie grzania niewielkiej objętości atramentu (b), krytyczne zwiększenie objętości atramentu i wygenerowanie kropli (c), powrót do stanu początkowego i zassanie nowej porcji atramentu ze zbiornika (d)

Metoda piezoelektryczna, obecnie częściej stosowana niż metoda termiczna, wykorzystuje przetwornik piezoelektryczny, którego odkształcenie powoduje wygenerowanie kropli.



Rys. 3. Schemat piezoelektrycznego generowania kropli, stan początkowy (a), odkształcenie aktuatora powoduje wygenerowanie kropli (b), powrót do pozycji początkowej aktuatora powoduje zassanie nowej porcji atramentu ze zbiornika (c)

Termiczne generowanie kropli jest częściej spotykane w komercyjnie dostępnych drukarkach atramentowych ze względu na prostotę konstrukcji i łatwości wykonania głowicy [25], [26]. W drukarkach typu ink-jet stosowanych do wytwarzania elektroniki drukowanej wykorzystuje się mechanizm piezoelektryczny, ze względu na możliwość precyzyjnego ustawienia impulsu wzbudzającego, co pozwala na sterowanie objętością kropli, rozdzielczością druku oraz grubością nadrukowanych warstw. Ponadto stosowane w elektronice drukowanej atramenty, zawierające nanoproszki metali, podczas grzania zwiększają swoją lepkość, na skutek tworzenia się aglomeratów cząstek fazy funkcjonalnej, przez co znacząco zwiększa się ryzyko zatkania dyszy drukującej, co uniemożliwia zastosowanie tych atramentów w dyszach termicznych. Z tego względu jedynie strumieniowy druk przerywany wykorzystujący metodę piezoelektryczną stosowany jest do wytwarzania elektroniki drukowanej.

Zastosowanie przetwornika piezoelektrycznego w kapilarze dyszy drukującej pozwala nanosić na podłoże kroplę o pikolitrowych objętościach i średnicach od 20 do 75 μm [27]. Analizując proces druku wyróżnić można następujące etapy: wygenerowanie kropli z dyszy drukującej, lot kropli w kierunku podłoża, uderzenie kropli o podłoże, formowanie się ścieżki oraz odparowanie rozpuszczalników i wstępne suszenie ścieżki [28], [29]. Na każdy z wymienionych powyżej etapów wpływa reologia zastosowanego tuszu. Niewłaściwa

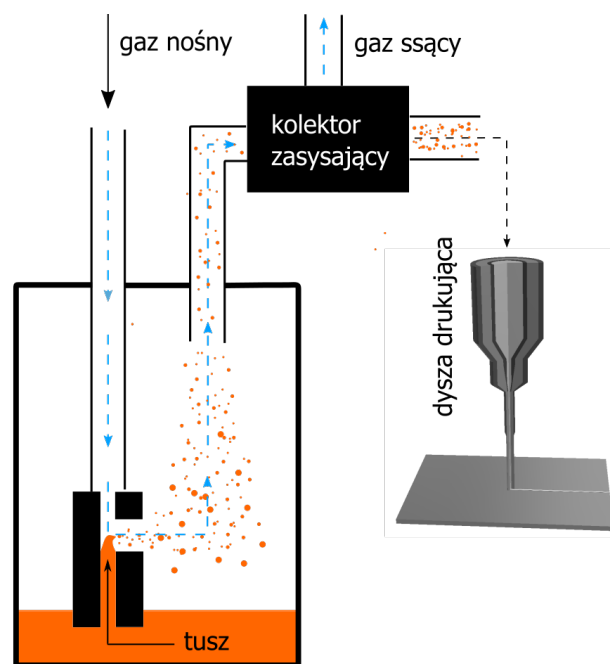
lepkość tuszu może spowodować generowanie kropeł z satelitą (dodatkową znacznie mniejszą kroplą następującą bezpośrednio po kropli właściwej), nieodpowiednie zwilżanie podłoża przez tusz, nadmierny rozprysk kropli w trakcie uderzenia o podłoże czy nieprawidłowe formowanie się ścieżki [29]. W skrajnym przypadku tusz o zbyt dużej lepkości zatka dyszę drukującą i uniemożliwi dalszy proces druku. Graniczna lepkość tuszu pozwalająca na prawidłowy wydruk zależy przede wszystkim od średnicy dyszy drukującej, napięcia powierzchniowego oraz materiałów tuszu i określana jest na poziomie 0,04 Pa·s [1], [30]. Istotnym parametrem w trakcie procesu druku jest również odległość dyszy od podłoża, która wpływa na energię kinetyczną kropli w momencie uderzenia. Niewłaściwie dobrany dystans spowoduje nieprawidłowy kształt wydruku widoczny w postaci menisku wklęsłego na powierzchni kropli (ang. coffee ring). Z tego względu podczas procesu druku odległość dyszy od podłoża powinna być stała. Zachowanie właściwego kształtu naniesionej na podłoże kropli możliwe jest dzięki zastosowaniu stolika grzejnego, który skraca czas odparowania rozpuszczalników. Temperatura stolika powinna być dobrana do zastosowanego tuszu. Po procesie druku często stosuje się dodatkową obróbkę cieplną umożliwiającą utrwalenie wzoru na podłożu, zwiększenie adhezji warstwy oraz zmianę jej właściwości elektrycznych [31].

Podczas druku strumieniowego w wyniku aglomerowania materiału fazy funkcjonalnej tuszu dochodzi często do zatykania dyszy drukującej i przerwania druku. Jest to zjawisko niepożądane, którego efektem może być nawet całkowite zniszczenie dyszy drukującej. Częstość występowania tego zjawiska zależy w dużym stopniu od właściwości stosowanego tuszu, jego składu, jednorodności, a także czasu składowania. Ponieważ do druku przewodzących struktur stosuje się heterofazowe kompozycje tuszów zawierające materiał fazy funkcjonalnej w postaci nanoproszku, zatykanie dyszy drukującej podczas procesu druku jest zjawiskiem znacząco zmniejszającym efektywność procesu.

Druk aerozolowy

Druk aerozolowy, jako metoda druku kroplą polega na nanoszeniu na podłoże kropeł o pojemnościach femtolitrowych w postaci mgły aerozolowej [5]. W tym celu najpierw tusz musi zostać zatimizowany do postaci drobnych kropeł zawieszonych w powietrzu lub azocie. Istotna jest wielkość kropeł, która w późniejszym etapie wpływa na szerokość drukowanej ścieżki. Następnie tusz w postaci mgły jest transportowany za pomocą gazu nośnego poprzez system pneumatyczny do głowicy drukującej. Odpowiednia konstrukcja głowicy pozwala

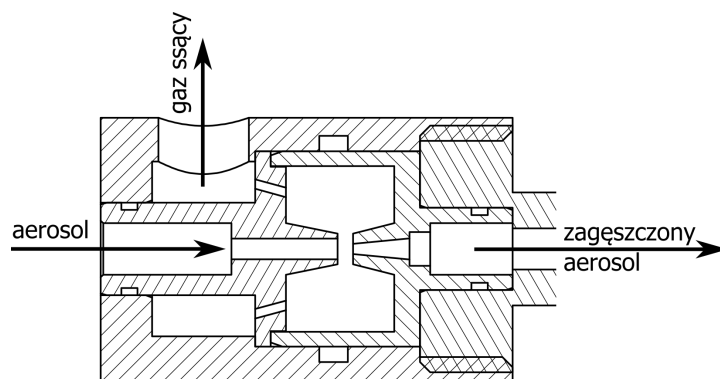
połączyć gaz nośny zawierający kropelki tuszu z gazem osłonowym w sposób laminarny tak, że łączone przepływy nie mieszają się. Zastosowany gaz osłonowy otacza gaz nośny i powoduje skupienie strugi mgły aerozolowej jednocześnie tworząc barierę pomiędzy kropelkami aerozolu, a otoczeniem. Tak uformowana struga w wyniku ciągłego przepływu gazów: nośnego i osłonowego wydostaje się przez dyszę drukującą i kierowana jest w kierunku podłoża. Transportowane krople osadzają się na powierzchni podłoża, a następnie łączą się za sobą tworząc jednolitą ścieżkę. Utrwalenie wzoru następuje poprzez odparowanie rozpuszczalników, podobnie jak ma to miejsce w druku strumieniowym. Zastosowanie spiekania, czyli dodatkowej obróbki następującej po procesie druku, ma na celu nadanie naniesionej warstwie pożądanych właściwości fizycznych, mechanicznych czy elektrycznych.



Rys. 4. Schemat pneumatycznej atomizacji tuszu w druku aerozolowym

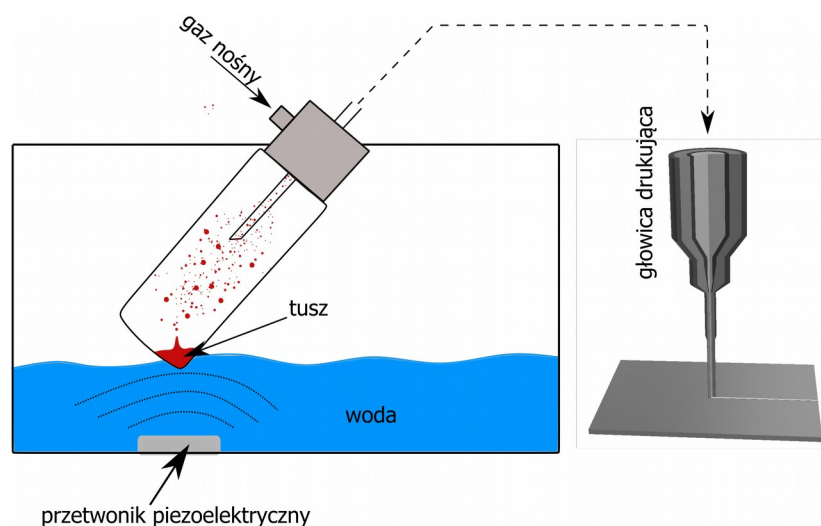
W druku aerozolowym (ang. aerosol jet printing) stosowane są dwie metody atomizacji tuszów – pneumatyczna i ultradźwiękowa. Metoda pneumatyczna polega na rozpyleniu tuszu przy zastosowaniu gazu nośnego pod dużym ciśnieniem. Cząsteczki gazu, najczęściej powietrza bądź azotu, o dużej energii kinetycznej porywają niewielkie porcje tuszu i transportują je w kierunku dyszy rozpylającej. Wypchnięcie porcji tuszu przez otwór dyszy o wielkości około 0,5 mm, któremu na skutek działania kawitacji towarzyszą gwałtowne, lokalne zmiany ciśnienia, skutkuje rozpyleniem atramentu w zbiorniku atomizera [32]. W wyniku procesu atomizacji pneumatycznej, tusz wraz z gazem nośnym

tworzą aerozol zawierający kropelki atramentu o wielkościach powyżej $10\ \mu\text{m}$ [33], [34]. Na wielkość powstałych kropeł w duży stopniu wpływają zarówno parametry procesu, takie jak średnica dyszy rozpylającej czy ciśnienie gazu, jak również właściwości stosowanego tuszu, jego lepkość, napięcie powierzchniowe czy jednorodność [34]. Aby możliwy był proces atomizacji pneumatycznej, wartość przepływu gazu nośnego rozpylającego tusz powinna mieścić się w zakresie $600 - 1500\ \text{ml/min}$ [35]–[37]. Wysoka wartość przepływu skutkuje wytworzeniem aerozolu o gęstości zbyt małej, aby przeprowadzić właściwy proces druku aerzolowego, dlatego za atomizerem pneumatycznym stosuje się kolektor zasysający umożliwiający zagęszczenie mgły aerzolowej [38]. Gaz ssący (ang. exhaust flow) poprzez wytworzenie podciśnienia redukuje ilość gazu w transportowanym aerzolu, zagęszczając mgłę aerzolową, dzięki czemu możliwy jest wydajny proces druku. Konstrukcja kolektora zasysającego zrealizowana jest poprzez system dysz o różnych średnicach dobranych w taki sposób, aby zminimalizować straty tuszu i zwiększyć efektywność procesu druku aerzolowego [39].



Rys. 5. Schemat kolektora zasysającego

Metoda atomizacji ultradźwiękowej wykorzystuje odwrotne zjawisko piezoelektryczne do wytworzenia aerozolu z tuszu znajdującego się w fiolce. Drgania pastylki piezoelektrycznej o częstotliwości $1,6 - 2,4\ \text{MHz}$ umieszczonej na dnie zbiornika z cieczą powodują generowanie fali ultradźwiękowej, która poprzez ośrodek ciekły zostaje przekazana do probówki z tuszem [40].



Rys. 6. Schemat atomizacji ultradźwiękowej

Mechanizm powstawania aerozolu z wykorzystaniem drgań ultradźwiękowych wyjaśnić można za pomocą zjawiska kawitacji bądź zjawiska tworzenia się fal kapilarnych [41]. Pierwsza z hipotez zakłada, że drgania ultradźwiękowe w cieczy powodują powstanie pęcherzyków kawitacyjnych, których pęknięcie generuje szoki hydrauliczne, czyli lokalne gwałtowne zmiany ciśnienia hydraulicznego tuszu. Jeśli pęcherzyk znajduje się blisko powierzchni cieczy, jego pęknięcie powoduje rozerwanie ciągłości tuszu i powstanie kropelki aerozolu [41]. Hipoteza fal kapilarnych zakłada powstawanie na powierzchni cieczy fal kapilarnych zwanych inaczej falami napięcia powierzchniowego. Drgania ultradźwiękowe powodują rozrywanie grzbietów fal i powstanie aerozolu [42]. W metodzie ultradźwiękowej, w przeciwieństwie do atomizacji pneumatycznej, wielkość kropli i gęstość mgły aerozolowej nie są ze sobą powiązane i mogą być sterowane niezależnymi parametrami procesu. Średnica wytworzonych kropelek zależy od częstotliwości drgań ultradźwiękowych, natomiast gęstość mgły zależy od przepływu gazu nośnego [43]. Dzięki temu możliwe jest otrzymanie gęstego aerozolu przy niskich wartościach przepływu gazu nośnego. Dodatkowo zawarta w tuszu faza funkcjonalna nie jest narażona na działanie sił i momentów ścinających i rozciągających jak ma to miejsce w przypadku atomizacji pneumatycznej. Pozwala to stosować nieodporne mechanicznie materiały biologiczne w kompozycjach atramentów, tworząc biologiczne wydruki, sensory i aplikacje [44], [45]. Główną zaletą stosowania metody pneumatycznej jest możliwość atomizacji tuszów o wysokiej lepkości, nawet osiągającej 1000 mPa·s.

Tab. 1. Porównanie pneumatycznej i ultradźwiękowej atomizacji tuszu w druku aerozolowym

Parametr	Metoda atomizacji	
	ultradźwiękowa	pneumatyczna
Wielkość kropli aerozolu	0,1 – 1 μm	Powyżej 10 μm
Minimalna szerokość drukowanej linii	10 μm	25 μm
Ograniczenie rozmiarów fazy funkcjonalnej	< 50 nm	< 500 nm
Lepkość tuszu	0,5 – 20 mPa·s	< 1000 mPa·s
Korelacja pomiędzy przepływem gazu osłonowego a wielkością kropeł aerozolu	niezależne	zależne
Dodatkowe wymagania	brak	Kolektor zasysający
Ograniczenia w stosowanych materiałach	brak	Materiały wytrzymałe mechanicznie

Największą zaletą druku aerozolowego w porównaniu do druku strumieniowego jest zastosowanie gazu osłonowego, który nie tylko skupia strugę aerozolu umożliwiając druk węższych linii, ale również tworzy fizyczną barierę pomiędzy kropelkami tuszu a dyszą drukującą. Dzięki temu kilkudziesięciomikrometrowa dysza nie zatyka się i możliwy jest wielogodzinny proces druku. Zatykanie dyszy jest jednym z częstszych problemów występujących podczas druku strumieniowego, szczególnie gdy zastosowany tusz jest heterofazową zawiesiną nanocząstek ulegających aglomeracji. Odetkanie zatkanej dyszy ze względu na wykorzystane w konstrukcji materiały szklane oraz wysoką cenę dyszy (około 30 000 zł) jest procesem niebezpiecznym (łatwo uszkodzić dyszę), trwającym średnio kilka godzin, który może doprowadzić do zniszczenia dyszy drukującej. Zastosowanie gazu osłonowego w druku aerozolowym pozwala wytwarzać węższe ścieżki (nawet do 10 μm szerokości) charakteryzujące się równoległymi, ostrymi krawędziami, dzięki czemu drukować można dokładniejsze wzory i struktury. Ponadto krople tuszu zawarte we mgłę aerozolowej, charakteryzujące się dużym stosunkiem powierzchni do objętości, w trakcie druku ulegają częściowemu parowaniu, co pozwala wykonywać wydruki na powierzchniach pionowych podłożu o kształcie 3D. Istotną zaletą druku strumieniowego jest natomiast prosta konstrukcja

maszyny bardzo dobrze znana z przemysłu poligraficznego dzięki temu tańsza od systemu druku aerozolowego.

W wyniku przedstawionej powyżej analizy metod mikrodruku, ze względu na możliwości zastosowania do wytwarzania drukowanych, elastycznych mikroukładów elektronicznych, wybrano druk aerozolowy charakteryzujący się wysoką rozdzielczością drukowanych wzorów, relatywnie szybkim procesem oraz możliwością stosowania tuszów zawierających wysokoprzewodzące nanocząstki metaliczne. Ponadto druk aerozolowy, w przeciwieństwie do druku strumieniowego, pozbawiony jest ryzyka zatkania dyszy. Możliwość stosowania tuszów o lepkościach do 1 Pa·s umożliwia wykorzystanie w druku aerozolowym zawiesin o zawartości fazy funkcjonalnej wynoszące nawet 40 procent wagowych tuszu, dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie wzorów charakteryzujących się przewodnictwem elektrycznym na poziomie 10^7 S/m. Połączenie wysokiej rozdzielczości (do 10 μ m szerokości linii) oraz przewodności elektrycznej wydruków ze zdolnością do drukowania pionowych ścieżek na niepłaskich podłożach sprawia, że na potrzeby niniejszej pracy do wytwarzania elastycznych mikroukładów do elektroniki „niedostrzegalnej” wybrany został druk aerozolowy z ultradźwiękową atomizacją.

Przewodzące tusze do druku aerozolowego

W celu wykonywania drukowanych elastycznych mikroukładów elektronicznych niezbędny jest tusz podatny na ultradźwiękową atomizację umożliwiającą wytwarzanie ścieżek i wzorów o wysokiej przewodności elektrycznej (powyżej 10^7 S/m) i rozdzielczości poniżej 30 μm . Konduktywność wzorów porównywalna z konduktywnością materiałów wysokoprzewodzących, takich jak srebro ($6,14 \cdot 10^7$ S/m), miedź ($5,86 \cdot 10^7$ S/m), złoto ($4,40 \cdot 10^7$ S/m) czy aluminium ($3,66 \cdot 10^7$ S/m) jest warunkiem koniecznym, aby osiągnąć planowaną funkcjonalność drukowanych mikroukładów. Zbyt duża rezystywność wydruku skutkować będzie znaczącą rezystancją ścieżek, co doprowadzić może do nieprawidłowej pracy mikroukładu elektronicznego. Warto zaznaczyć, że ścieżka o przewodności czystego srebra, długości 1 cm, szerokości 10 μm i wysokości 1 μm , charakteryzuje się rezystancją o wartości 16 Ω . Najlepsze z obecnie dostępnych tuszów osiągają przewodność dziesięciokrotnie gorszą od czystego srebra, co pozwala otrzymywać ścieżki o rezystancji 160 Ω (przy długości zaledwie 1 cm). Wysoka rezystancja drukowanego wzoru może zostać uwzględniona podczas projektowania układu elektronicznego, co pozwoli osiągnąć planowaną funkcjonalność struktury, lecz układy o wysokiej rezystancji wymagają mocniejszych, przez co większych źródeł zasilania, przecząc ideom elektroniki drukowanej, a napewno „niedostrzegalnej”.

W trakcie doboru odpowiedniego tuszu do wytwarzania elastycznych mikroukładów drukowanych należy również wziąć pod uwagę temperaturę procesu spiekania, bez którego niemożliwe jest osiągnięcie wysokiej przewodności elektrycznej wydruków. Spiekanie jest procesem polegającym na dostarczeniu takiej ilości energii do wydrukowanej warstwy, która pozwoli na całkowite odparowanie rozpuszczalników oraz związanie i rozrost ziaren fazy funkcjonalnej do postaci jednolitego materiału [46]. Najczęściej stosowanym procesem spiekania drukowanych warstw jest obróbka termiczna w komorze grzewczej. Istnieje relacja pomiędzy temperaturą spiekania warstw a ich przewodnością elektryczną w zależności od rodzaju i wielkości materiału fazy funkcjonalnej zastosowanej w kompozycji tuszu [47]. Wraz ze zmniejszeniem ziaren materiału fazy funkcjonalnej przewodność elektryczna warstwy rośnie przy zastosowaniu tej samej temperatury procesu. Z tego względu materiały fazy funkcjonalnej tuszów stosowanych w druku aerozolowym mają postać ziaren o nanometrowych średnicach, dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie srebrowych warstw przewodzących spiekanych w temperaturach poniżej 250 $^{\circ}\text{C}$ [48]–[50]. Dobór parametrów

procesu spiekania należy dostosować również do wykorzystanego podłoża. Zbyt wysoka temperatura może spowodować zniszczenie podłoża i wydruku na nim naniesionego. Stanowi to szczególny problem przy zastosowaniu giętkich podłoży wrażliwych na działanie wysokiej temperatury takich jak folie czy papier. Z tego względu opracowane zostały alternatywne procesy spiekania, w których podłoże nie jest narażone na działanie wysokich temperatur [51]. Specyfika tych metod spiekania wymaga specjalnej kompozycji tuszu, który będzie dopasowany do konkretnej metody spiekania. Ze względu na wymaganą elastyczność drukowanych mikroukładów elektronicznych poprzez zastosowanie giętkich podłoży często nieodpornych na wysokie temperatury proces spiekania wysokoprzewodzącego tuszu musi być przeprowadzony w temperaturze poniżej 100 °C. Ponadto zastosowanie nieskotemperaturowych procesów obróbki termicznej znacznie rozszerzy możliwości zastosowania elektroniki „niedostrzegalnej”.

Analiza literatury światowej oraz przegląd ofert dostępnych na rynku dowodzą, że oferta tuszów możliwych do zastosowania z atomizacją ultradźwiękową i drukiem aerozolowym jest bardzo ograniczona. Dostępne komercyjnie tusze są kosztowne, a ich właściwości elektryczne nie spełniają wymagań stawianych wysokoprzewodzącym kompozycjom do elastycznej, drukowanej mikroelektroniki „niedostrzegalnej”. Jednym z częściej wykorzystywanych tuszów w zastosowaniach elektronicznych jest UTDAgX nanosrebrowy tusz dostępny w ofercie firmy UT Dots. Zawiera on 30 – 50% wagiowo nanoproszku srebra o średnicy 7 – 10 nm i sprzedawany jest przez firmę UT Dots Inc. ze Stanów Zjednoczonych. Pełen skład tuszu jest niedostępny, a firma jedynie informuje użytkowników, że tusz ten można rozcieńczyć przy pomocy ksyłenu. Kompozycję tą zastosował E. Secor w wykonanym na zamówienie stanowisku do druku aerozolowego Nanojet Printer od firmy Integrated [38], [52]. Prowadził on proces druku z zastosowaniem dysz o średnicach 160, 233 oraz 335 μm , a następnie badał grubość otrzymanych wydruków po procesie spiekania w 200 °C. Pomimo że autor ten nie badał przewodności otrzymanych wydruków, zastosowana przez niego temperatura spiekania nie spełnia wyżej określonych wymagań stawianych drukowanej mikroelektronice elastycznej.

Podobne badania z zastosowaniem tego samego tuszu przeprowadził A. Mahajan [53], któremu udało się otrzymać ścieżkę o szerokości 40 μm z zastosowaniem spiekania w temperaturze 200 °C przez 1 godzinę. Otrzymał on wydruk o grubości około 3 μm i rezystancji z zakresu 0,5 – 1,3 Ω/mm , co po przeliczeniu daje przewodność z zakresu

0,64 – $1,6 \cdot 10^7$ S/m. O połowę krótszy czas (30 min) i taką samą temperaturę maksymalną procesu spiekania (200 °C) zastosował F. Cai podczas wytwarzania drukowanego falowodu działającego do 50 GHz [54]. W artykule podana jest jedynie informacja na temat otrzymanej rezystancji powierzchniowej warstwy 0,3 Ω /kw, a ze względu na brak pomiaru grubości warstwy niemożliwe jest obliczenie przewodności otrzymanego wydruku.

Nanosrebrowy tusz od UTDots Inc. zastosował również E. Cantu podczas wytwarzania w pełni drukowanego sensora do pomiarów voltoamperometrycznych [55]. Z zastosowaniem dyszy o średnicy 200 μ m otrzymał on ścieżkę o szerokości 60 μ m i grubości 6,8 μ m, która charakteryzowała się rezystywnością o wartości $12,2 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ (przewodność $8 \cdot 10^6$ S/m) co zgodnie z informacją przedstawioną przez autora jest wartością porównywalną z rezystywnością deklarowaną przez producenta tuszu ($3 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$). Pomimo przewodności zbliżonej do 10^7 S/m parametry procesu oraz tusz wykorzystany przez autora publikacji nie może być zastosowany do wytwarzania elastycznych mikroukładów elektronicznych ze względu na zbyt wysoką temperaturę procesu spiekania wynoszącą 220 °C, co uniemożliwia zastosowanie całej gamy podłoży stosowanych w elektronice drukowanej wrażliwych na wysoką temperaturę takich jak folia PET czy papier.

Nawet w najnowszych publikacjach z 2019 roku, w których stosowano tusz UTDAg, autorom nie udało się osiągnąć wymagań stawianych wydrukowi aerozolowym do mikroelektroniki (przewodności powyżej 10^7 S/m przy zastosowaniu maksymalnej temperatury procesów poniżej 100 °C) [56]. Autorzy otrzymali warstwę o przewodności $0,5 \cdot 10^6$ S/m przy zastosowaniu temperatury spiekania równej 180 °C przez 1 godzinę. Wytworzona w ten sposób ścieżka charakteryzowała się szerokością 50 μ m i wykonana została na podłożu SiO₂ jako kontakt w drukowanym tranzystorze TFT (ang. Thin-Film Transistor). Wyżej zanalizowane zastosowania komercyjnego tuszu UTDAg dowodzą, że nie spełnia on wymagań stawianych tuszom do druku elastycznej mikroelektroniki drukowanej ze względu na zbyt wysoką wymaganą temperaturę procesu spiekania. Opublikowane badania wskazują, że przewodność srebrowej warstwy wykonanej przy pomocy tuszu UTDAg jest silnie zależna od temperatury procesu spiekania i aby charakteryzować się przewodnością powyżej 10^7 S/m wymaga zastosowania procesu o temperaturze wynoszącej przynajmniej 200 °C.

Aby zweryfikować wyniki otrzymane przez inne grupy badawcze oraz sprawdzić przewodność tuszu UDTAg przy zastosowaniu temperatury spiekania poniżej 100 °C, jako badania wstępne w niniejszej pracy przeprowadzono test wydruków aerozolowych, w których zastosowano dyszę o średnicy 100 μm. Wydrukowany meander testowy charakteryzował się linią o szerokości około 30 μm i spieczony został w temperaturze 100 °C przez 1 godzinę. Tak wykonana warstwa nie przewodziła prądu, co potwierdza badania innych naukowców i dowodzi, że tusz UTDAg nie może zostać zastosowany do wytwarzania elastycznych mikroukładów elektronicznych na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę, takich jak folie PET, papier czy ABS.

Drugim równie często wykorzystywanym w aplikacjach elektronicznych komercyjnym tuszem jest kompozycja firmy Clariant o nazwie Prelect TPS50G2, nazywanym w skrócie TPS50. Zgodnie z informacją producentów jest to tusz wodny zawierający nanosrebro podatny na ultradźwiękową atomizację stosowaną w druku aerozolowym. Według specyfikacji firmy Clariant, tusz charakteryzuje się lepkością około 50 mPa·s, dlatego w zastosowaniach z atomizacją ultradźwiękową tusz ten musi zostać rozcieńczony wodą dejonizowaną. TPS50 został zastosowany przez Ch. Oakley'a podczas wytwarzania optycznych komponentów do zastosowań teraherzowych – filtrów środkowozaporowych [57], [58]. W trakcie badań autor drukował filtry różnej wielkości charakteryzujące się liniami o szerokości z zakresu 10 – 100 μm. Z zastosowaniem procesu spiekania w temperaturze 180 °C oraz czasie 3 godzin uzyskał on przewodność warstwy o wartości $1,2 \cdot 10^7$ S/m. Tusz firmy Clariant został również zastosowany przez zespół badawczy z Uniwersytetu w Cambridge, Wielka Brytania [59]. Autorzy zaprezentowali zastosowanie srebrowych wydruków aerozolowych w konstrukcji tryboelektrycznego czujnika przemieszczenia o wysokiej rozdzielczości. Ze względu na zasadę działania sensora naukowcy nie prowadzili badań przewodności elektrycznej wydruków, a jedynie pomiary geometrii ścieżek. Stosując dyszę o średnicy 150 μm, otrzymali oni ścieżki o szerokości 25 μm, których proces spiekania różnił się w zależności od zastosowanego podłoża. Dla podłoża w postaci foli poliimidowej zastosowano spiekanie w 200 °C przez 3 godziny, natomiast nylonowych włókien syntetycznych proces spiekania warstw trwał 12 godzin i przebiegał w temperaturze 150 °C.

Zależność pomiędzy temperaturą spiekania a rezystancją powierzchniową warstw wykonanych z tuszu TPS50 zbadał M. Morales-Rodriquez [47]. Z zastosowaniem dyszy o średnicy 100 μm otrzymał on linię o szerokości 10 μm, za pomocą których wydrukował

sensor temperatury w postaci przetwornika międzypalczystego detekującego powierzchniową falę akustyczną na powierzchni kryształu piezoelektrycznego. W badaniach zależności pomiędzy temperaturą spiekania a właściwościami elektrycznymi warstw wykorzystał on pola kontaktowe o powierzchni 1 mm^2 , które składały się z nachodzących na siebie ścieżek przewodzących. Z przeprowadzonych i opisanych w artykule badań wynika, że rezystancja powierzchniowa warstwy maleje logarytmicznie ze wzrostem temperatury procesu spiekania wydruków, dla badanych temperatur z zakresu $125 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Dla procesu trwającego 30 minut prowadzonego w $125 \text{ }^\circ\text{C}$ autorzy osiągnęli wartość rezystancji powierzchniowej około $10 \text{ } \Omega/\text{kw}$, zaś dla procesu prowadzonego w $300 \text{ }^\circ\text{C}$ obliczona rezystancja powierzchniowa wynosiła jedynie $0,01 \text{ } \Omega/\text{kw}$. Ponieważ pole pomiarowe wykonane zostało jako zbiór nakładających się na siebie pojedynczo drukowanych ścieżek charakteryzowało się wysoką chropowatością o wartości $250 - 600 \text{ nm}$. Zakładając, że wszystkie badane pola kontaktowe charakteryzowały się zbliżoną topologią i grubością, z wyników przedstawionych przez autorów można wywnioskować, że ścieżki spiekane w temperaturze $125 \text{ }^\circ\text{C}$ cechowały się przewodnością 1000-krotnie niższą niż ścieżki spiekane w temperaturze $300 \text{ }^\circ\text{C}$, co pozwala zakładać, że przewodność elektryczna warstw wydrukowanych tuszem TPS50 spiekanych w temperaturach około $100 \text{ }^\circ\text{C}$ jest poniżej $6 \cdot 10^4 \text{ S/m}$.

Badania przedstawione przez M. Morales - Rodriguez'a potwierdzają wcześniej opublikowane badania M. Smith, w których autor badał przewodność elektryczną i wymiary ścieżek w zależności od parametrów procesu druku aerozolowego [60]. W wyniku odpowiedniego doboru parametrów druku autorzy otrzymali ścieżki o szerokościach $12 - 28 \text{ } \mu\text{m}$ i przewodności elektrycznej z zakresu $3,8 - 5,5 \cdot 10^{-8} \text{ } \Omega\text{m}$. Niestety tak wysoka przewodność wydruków możliwa była jedynie przy zastosowaniu temperatury spiekania równej $200 \text{ }^\circ\text{C}$ utrzymanej przez 1 godzinę.

Interesujące badania dotyczące przewodności srebrowych wydruków przeprowadził zespół z Uniwersytetu w El Paso (Texas, USA) [61], który badał przewodność warstw w zależności od temperatury otoczenia ($24 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$) oraz różnych częstotliwości płynącego przez nie prądu ($0,02 - 300 \text{ kHz}$). Z opublikowanych badań wynika, że poza temperaturą duży wpływ na przewodność elektryczną warstw ma również czas spiekania. Próbkę spiekane 13-krotnie dłużej (30 minut a 6,5 godzin) charakteryzowały się niższymi rezystancjami, a temperatura otoczenia miała znacząco mniejszy wpływ na ich właściwości elektryczne. Podczas analizy publikacji zespołu z Uniwersytetu El Paso należy zwrócić uwagę, na fakt, że

bezpośrednio po wydrukowaniu ścieżki zostały spieczone w 200 °C przez 30 minut lub 6,5 godziny i dopiero wtedy zostały przeprowadzone badania opisane przez autorów. Opisane i przedstawione wyżej badania wykorzystujące tusz Prelect TPS50G2 dowodzą, że nanosrebrowy tusz sprzedawany przez firmę Cariant swoje wysokie przewodnictwo elektryczne osiąga jedynie, gdy proces spiekania przeprowadzony zostanie w temperaturze powyżej 200 °C przez przynajmniej 30 minut. Obniżenie zastosowanej temperatury skutkuje znaczącym spadkiem przewodności elektrycznej wydruków nawet o trzy rzędy wielkości dla temperatury równej 125 °C. Z tego względu komercyjny tusz TPS50 nie spełnia wymagań stawianych atramentom do druku elastycznych mikroukładów elektronicznych.

Analiza publikacji naukowych dowodzi, że oprócz atramentów firm Clariant i UTDots na rynku dostępne są również inne tusze zastosowane zaledwie w kilku publikacjach. Niska popularność alternatywnych atramentów dostępnych komercyjnie wynika z niższych przewodności elektrycznych wydrukowanych wzorów [35], [62] (rzędu 10⁶ S/m) lub ze znacząco wyższych wymaganych temperatur spiekania [63], [64] (około 250 – 300 °C). Z tego względu kompozycje te nie zyskały zainteresowania naukowców zajmujących się drukiem aerozolowym stosowanym w mikroelektronice. Również z tego względu (niespełnienia stawianych wymagań) nie mogą być one zastosowane w elastycznych drukowanych mikroukładach elektronicznych.

Z braku odpowiednich tuszów dostępnych na rynku do drukowania elastycznych mikroukładów do elektroniki „niedostrzegalnej” zaistniała potrzeba opracowania tuszu spełniającego wszystkie stawiane wymagania. Tusz powinien charakteryzować się przewodnością elektryczną powyżej 10⁷ S/m, rozdzielczością wydruku powyżej 30 μm oraz maksymalną temperaturą procesu spiekania poniżej 100 °C, aby możliwe było zastosowanie podłoży wrażliwych na wysokie temperatury. Taką próbę podjął zespół naukowców z Południowej Dakoty w Stanach Zjednoczonych [65]. Autorzy jako materiał fazy funkcjonalnej zastosowali srebro ze względu na jego wysoką przewodność elektryczną oraz wyższą chemiczną obojętność niż aluminium czy miedzi. Procedurę tworzenia tuszu rozpoczęli od syntezy nanomateriału srebrowego z octanu srebrowego. Otrzymany materiał charakteryzował się sferycznymi nanaocząstkami srebra o wielkościach z zakresu 5 – 20 nm ograniczonych poprzez dodanie dodycylamine. Tak otrzymany materiał fazy funkcjonalnej został zdyspergowany w dekanie w ilości 20% wagowych z zastosowaniem drgań ultradźwiękowych. Odpowiednią lepkość tuszu o wartości około 2 mPa·s osiągnięto dodając

do zawiesiny 2-butoksyetanol. Opracowany tusz wykorzystano do wykonania przewodzących ścieżek na Kaptonie spiekanych w temperaturach powyżej 100 °C (180 °C, 245 °C oraz 300 °C) w piecu tunelowym w trakcie godzinowego procesu, aby w pełni usunąć ligandy dodocylaminy z materiału tuszu. Otrzymane wydruki charakteryzowały się przewodnością elektryczną odpowiednio $0,24 \cdot 10^7$ S/m (180 °C), $0,32 \cdot 10^7$ S/m (245 °C) oraz $0,62 \cdot 10^7$ S/m (300 °C) oraz szerokością wydrukowanej ścieżki srebrowej wynoszącą 300 μm. Pomimo, że autorom udało się opracować nową kompozycję tuszu umożliwiającą drukowanie przewodzących ścieżek i wzorów zaproponowany skład tuszu nie spełniał określonych wymagań stawianych kompozycjom służącym do wytwarzania drukowanych mikroukładów elektronicznych ze względu na zbyt wysoką temperaturę procesu spiekania (wynoszącą znacząco powyżej 100 °C). W związku z tym zespół z Dakoty Południowej postanowił dopracować autorską kompozycję tuszu i dwa lata później opublikował zmodernizowany skład i nową procedurę tworzenia atramentu [66]. Udoskonalona metoda syntezy nanosrebra dzięki zastosowaniu borowodorku sodu jako reduktora (zamiast octanu cyny) pozwoliła otrzymać nanocząstki o średnicach 4 – 5 nm. Podobnie jak we wcześniejszej kompozycji autorzy zastosowali 2-butoxyetanol (10% wagowo) w celu osiągnięcia właściwej reologii tuszu i polepszenia jakości wydruku. Finalna kompozycja zawierająca 35% wagowo fazy funkcjonalnej, charakteryzowała się lepkością około 2,5 mPa·s i napięciem powierzchniowym równym 25 mN/m. Tusz został nadrukowany na podłoże poliimidowe przy pomocy dyszy o średnicy 250 μm. Proces spiekania przeprowadzony został z zastosowaniem trzech różnych temperatur (180 °C, 245 °C i 300 °C) oraz dwóch różnych szybkości dojścia do temperatury maksymalnej (20 °C/min oraz 5 °C/min). W wyniku przeprowadzonych badań autorzy uzyskali srebrowe ścieżki o szerokości 340 μm i przewodności elektrycznej około $2,1 \cdot 10^7$ S/m dla temperatury spiekania 245 °C i około 10^7 S/m dla temperatury 180 °C. Pomimo uzyskania przez autorów ścieżek o przewodności dwukrotnie wyższej niż przy pierwszej opublikowanej próbie nadal opracowany przez zespół z Południowej Dakoty tusz wymaga spiekania w temperaturach przynajmniej w 180 °C, aby osiągnąć wymaganą przewodność elektryczną. Ponadto otrzymana w trakcie badań szerokość wydrukowanej linii jest zdecydowanie zbyt duża, aby można było wykonać mikroukład elektroniczny.

Badania dotyczące własnej kompozycji wysokoprzewodzącego tuszu przeprowadził również K. Ankireddy wraz ze współautorami [67]. Wykonali oni syntezę nanosrebra wykorzystując kwasy karboksylowe o różnej długości łańcucha węglowego. Tak otrzymany

nanomateriał zmieszali z toluenem w stosunku 1:1, wspomagając proces mieszaniem magnetycznym (3000 obr/min przez 60 minut) oraz sonifikacją przez 60 minut. Ponieważ nie cały materiał srebrowy uległ zawieszeniu w toluenie otrzymany roztwór rozwirowano (6000 obr/min przez 90 min) w celu oddzielenia gotowego, w pełni zdyspergowanego tuszu od niezawieszonych nanocząstek srebra. Ze względu na zmianę ilości fazy funkcjonalnej w tuszu przeprowadzono test zawartości masowej nanosrebra co pozwoliło uzyskać informację na temat rzeczywistego składu tuszu (zawartość nanosrebra z zakresu 24 – 66,3%wt.). Aby określić czas przydatności nanosrebrowego tuszu do druku aerozolowego autorzy przeprowadzili testy stabilności wytworzonych zawiesin na przestrzeni jednego miesiąca. W wyniku badań, w zależności od konkretnej próbki, sedymentacja fazy funkcjonalnej wynosiła 7 – 20% wt. Tak przygotowana mieszanka została naniesiona drukiem aerozolowym na podłoże Kaptonowe, szklane oraz specjalny papier fotograficzny. Wykorzystana dysza drukująca charakteryzowała się średnicą 250 μm . Proces spiekania warstwy trwał 30 minut w temperaturze 130 $^{\circ}\text{C}$, 160 $^{\circ}\text{C}$, 190 $^{\circ}\text{C}$ oraz 220 $^{\circ}\text{C}$. Najwyższą przewodnością elektryczną równą $5,4 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ charakteryzowała się próbka C10i (długość łańcucha węglowego zastosowanego kwasu karboksylowego wynosiła 10), która zawierała najwyższą zawartość nanosrebra w tuszu równą 66,3%wt. i spiekana była w dedykowanym procesie o długości 1,5 godziny i temperaturze 250 $^{\circ}\text{C}$. Niestety ta sama próbka spiekana w temperaturze 140 $^{\circ}\text{C}$ przez 3,5 godziny nie przewodziła prądu, co dowodzi, że ta kompozycja tuszu nie może być zastosowana do rozwiązań niskotemperaturowych. Najlepszy wynik przewodności elektrycznej równej $5,6 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ dla próbek spiekanych w najniższej z badanych temperatur (130 $^{\circ}\text{C}$ przez 3,5 godziny) osiągnięto dla tuszu C8i/C6i. Warto zaznaczyć, że badane przez autorów wydrukowane wzory charakteryzowały się dużymi rozmiarami – prostokąt (10 mm długości i 1 mm szerokości), linia (15 mm długości) oraz kwadrat o boku 2,5 cm. Pomimo, że skład tuszu opracowany przez zespół prowadzony przez Profesora W. Cross'a charakteryzuje się przewodnością elektryczną zbliżoną do przewodności czystego srebra, wymaga on spiekania w wysokiej temperaturze (250 $^{\circ}\text{C}$), co uniemożliwia zastosowanie tej kompozycji w elastycznych drukowanych mikroukładach elektronicznych. Ponadto w przedstawionej publikacji autorzy nie zaprezentowali zastosowania tuszu w drukowaniu mikrościeżek a jedynie relatywnie dużych milimetrycznych wzorów.

W literaturze światowej poza szczegółowo omówionymi wyżej metodami komponowania przewodzących tuszów nanosrebrowych do zastosowań w elektronice,

występują również publikacje, w których autorzy samodzielnie opracowali atramenty zawierające nanoproszek srebra do zastosowań w systemach optycznych [68] czy mikromechanicznych aplikacjach RF MEMS [69]. W przypadku tych badań autorzy nie sprawdzali przewodności elektrycznej warstw, a proces spiekania ze względu na brak ograniczeń maksymalnej temperatury prowadzili powyżej 200 °C. Z tego względu tusze te opracowane zostały do dedykowanego zastosowania o wymaganiach znacząco różnych od wymagań stawianych tuszom do elektroniki „niedostrzegalnej”.

Podsumowując w niniejszym rozdziale przedstawiono zarówno dostępne na rynku, przewodzące tusze do druku aerozolowego, jak również samodzielnie skomponowane zawiesiny opracowane przez międzynarodowe zespoły badawcze, których prace opublikowane zostały w renomowanych czasopismach literatury światowej. Przeprowadzono analizę rezultatów druku aerozolowego pod kątem wymagań stawianych przez elastyczną mikroelektronikę drukowaną. Przegląd dostępnej literatury światowej oraz badania rynku dowodzą, że zarówno komercyjnie dostępne tusze, jak i składy opracowane przez naukowców, nie spełniają wymagań elastycznej mikroelektroniki drukowanej wykonywanej na podłożach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury do elektroniki „niedostrzegalnej”. Dotychczas nie udało się opracować tuszu do druku aerozolowego, który spiekany w temperaturze poniżej 100 °C, umożliwi wytwarzanie wzorów i ścieżek o przewodności elektrycznej na poziomie 10^7 S/m i rozdzielczości powyżej 30 μ m, które mogłyby mieć zastosowanie w elektronice „niedostrzegalnej”. Z tego względu zastosowanie technik drukarskich do wytwarzania elastycznej mikroelektroniki drukowane jest ograniczone przez podłoża i materiały odporne na działanie wysokiej temperatury.

Spiekanie ścieżek i wzorów

Spiekanie jest zjawiskiem nieodwracalnym polegającym na wytworzeniu wiązania pomiędzy ziarnami na skutek działania temperatury niższej niż temperatura wymagana do stopnienia ziaren[46]. W trakcie tego procesu następuje skurcz całego układu, spadek jego energii swobodnej oraz przejście niezwiązanego proszku w litych polikryształ wytrzymały mechanicznie. W toku spiekania wyróżnia się trzy podstawowe etapy: przegrupowanie ziaren, zbliżanie się środków ziaren oraz wytworzenie nieporowatego, litego polikryształu. Mechanizm tworzenia się polikryształu opiera się na procesach przenoszenia masy takich jak odkształcenie plastyczne całych ziaren czy dyfuzja objętościowa. W wyniku zjawisk

towarzyszących spiekaniu objętościowy udział porów maleje, dzięki czemu powstający polikryształ jest lity i charakteryzuje się właściwościami materiału, z którego został wykonany. Temperatura wymagana do procesu spiekania w znacznym stopniu zależy od wielkości ziaren spiekane materiału oraz ich kształtu. Do spieczenia większych ziaren wymagana jest wyższa temperatura. Z tego względu w zawiesinach tuszów stosuje się materiał w postaci nanoproszku, aby umożliwić spiekanie w możliwie najniższych temperaturach. Dzięki temu możliwe jest wytwarzanie jednolitych, wysokoprzewodzących wzorów srebrowych z wykorzystaniem temperatury poniżej 300 °C.

Najczęściej stosowaną metodą spiekania jest wykorzystanie komory grzewczej w suszarkach i piecach laboratoryjnych. W trakcie tego procesu próbka z nadrukowaną warstwą umieszczana jest w komorze o odpowiedniej, podwyższonej temperaturze. Na skutek transferu ciepła zarówno podłoże, jak i warstwa uzyskują temperaturę umożliwiającą właściwy proces spiekania [70]. Warunkiem koniecznym i jednocześnie wystarczającym wymaganym do zaistnienia procesu spiekania jest dostarczenie do nadrukowanej warstwy energii równej różnicy energii cieplnej warstwy w temperaturze pokojowej i temperaturze spiekania. Z tego względu opracowane zostały nowoczesne metody spiekania, których selektywny charakter dostarczenia energii do układu pozwala przeprowadzić właściwy proces spiekania bez zwiększenia temperatury otoczenia, w tym podłoża. Pozwala to stosować podłoża wrażliwe na działanie wysokiej temperatury takie jak folie PET czy papier. Dodatkowo proces spiekania jest efektywniejszy i krótszy. Metody spiekania selektywnego to przede wszystkim spiekanie mikrofalowe, elektryczne oraz foniczne.

Podczas spiekania mikrofalowego (ang. microwave sintering) zastosowane promieniowanie powoduje powstanie prądów wirowych wewnątrz materiału fazy funkcjonalnej. Skutkuje to akumulacją ładunku na styku faz materiału i polaryzacją ziaren nanoproszku, zwaną polaryzacją Maxwell'a – Wagner'a. W wyniku polaryzacji materiału powstaje dodatkowe sprzężenie indukcyjne [71], które wraz ze wszystkim wcześniej opisanymi zjawiskami umożliwia właściwy proces spiekania. Warto zaznaczyć, że głębokość penetracji promieniowania mikrofalowego przy częstotliwości 2,54 GHz osiąga 1,3 – 1,6 μm, co ogranicza maksymalną grubość spiekanych warstw [72]. Ze względu na różną absorpcję promieniowania mikrofalowego materiałów możliwy jest selektywny proces spiekania, w którym energia fali pochłonięta zostanie jedynie przez tusz, umożliwiając krótki i efektywny proces spiekania. Dzięki temu zastosowane podłoże nie jest narażone na działanie

wysokiej temperatury, co pozwala wykorzystać podłoża takie jak PET, papier czy tworzywa termoplastyczne. Dużą zaletą spiekania mikrofalowego jest szybkość procesu, który trwa poniżej 200 sekund [72], [73], co stanowi zaledwie 5,5% długości trwania najczęściej stosowanego godzinnego procesu klasycznego spiekania w komorze grzewczej. Pomimo licznych zalet proces spiekania mikrofalowego w badaniach opisany został zaledwie w kilku publikacjach naukowych i wymaga jeszcze wielu testów i prób, które pozwolą w pełni zrozumieć jego istotę oraz wpływ na tuszu i materiał podłoża.

Spiekanie elektryczne (ang. electrical sintering) wykorzystuje przepływ prądu elektrycznego przez nadrukowany wzór, który zgodnie z prawem Joule'a, w wyniku rozpraszania energii, grzeje się, powodując lokalne spieczenie ścieżki [74]. Ponieważ ilość wydzielonego ciepła jest wprost proporcjonalna do rezystancji wzoru (zgodnie z prawem Joule'a), temperatura wydruku będzie maleć wraz z postępowaniem procesu spiekania. Dzięki temu można powiedzieć, że proces spiekania elektrycznego jest procesem samoregulującym, którego temperatura zależna jest od przewodności wzoru. Jednocześnie przy zastosowaniu stałego napięcia w trakcie całego procesu spiekania zgodnie z prawem Ohma wraz ze spadkiem rezystancji ścieżki wartość natężenia przepływającego prądu będzie wzrastać. Zbyt duża wartość prądu może spowodować przepalenie się ścieżki i drastyczny spadek jej przewodności. Z tego względu dobór parametrów elektrycznych procesu spiekania oraz właściwe ustawienie ograniczeń prądowych układu jest czynnikiem kluczowym, który zależy przede wszystkim od końcowej przewodności elektrycznej spieczonej ścieżki. W praktyce przeprowadza się stopniowe spiekanie wydruków, stosując coraz wyższe napięcie w układzie [75]. Proces stopniowego spiekania ze względu na kierunkowość obecnych zjawisk i mechanizmów charakteryzuje się niższą wydajnością oraz gorszymi parametrami końcowymi warstwy niż w wyniku procesu jednoetapowego [46]. Wynika to przede wszystkim z częściowego przeniesienia masy podczas dyfuzji objętościowej i dyfuzji na granicach ziaren. Proces spiekania elektrycznego, pomimo że umożliwia skuteczne spieczenie warstwy bez narażenia podłoża na działanie wysokiej temperatury wymaga zastosowania kontaktów, które umożliwią podłączenie zasilania do wydrukowanej warstwy [76]. Ponadto każdy odseparowany elektrycznie fragment wzoru musi być spiekany w trakcie oddzielnego procesu, co znacząco wydłuża czas wytwarzania funkcjonalnego drukowanego mikroukładu elektronicznego.

Spiekanie fotoniczne (ang. photonic sintering) wykorzystuje energie fotonów pochodzących ze źródła światła w celu zwiększenia temperatury wydruku, co umożliwi samoistny proces spiekania. W zależności od zakresu długości fali emitowanej przez źródło światła wyróżnić można spiekanie z wykorzystaniem źródeł monochromatycznych oraz źródeł o szerokim zakresie długości emitowanej fali.

Źródła światła monochromatycznego to przede wszystkim lasery (ang. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation LASER). Proces spiekania laserowego ze względu na zastosowanie wiązki lasera o średnicy poniżej 200 μm wymaga spiekania punkt po punkcie całego wzoru. Skanowanie wiązką monochromatyczną powierzchni podłoża z nadrukowaną warstwą wymaga odpowiedniego stanowiska, które umożliwi ruch próbki względem promienia lasera bądź odchylenie promienia pod odpowiednim, precyzyjnie dobranym kątem [77]. Ponadto długość światła emitowanego przez laser powinna być dobrana do materiału tuszu w taki sposób, aby proces był możliwie najszybszy i najbardziej wydajny. Podczas pojedynczego impulsu światła materiał tuszu zostaje lokalnie podgrzany i spieczony [78]. Warto zwrócić uwagę na fakt, że obszar zmiany temperatury w materiale przyjmuje kształt gruszki, a wartość temperatury maleje liniowo wraz ze wzrostem odległości od centralnego punktu wiązki laserowej. Z tego względu procesy przenoszenia masy towarzyszące spiekaniu mają charakter lokalny nasilony w centrum padania wiązki. Efektem tego jest pogorszenie właściwości elektrycznych ostatecznego wydruku wynikające z niejednorodności spieczonego materiału ścieżki. W wyniku badań zauważono, że wraz ze wzrostem mocy lasera wzrasta przewodność warstwy [79]. Jest to efekt większej energii dostarczonej do niewielkiego obszaru wydruku, powodującej osiągnięcie wyższej temperatury podczas procesu spiekania. Z zastosowaniem laserów kilkuwatowych o dobranej długości światła można osiągnąć przewodność spieczonej warstwy srebrowej na poziomie 30% przewodności czystego srebra na podłożu polimidowym.

Źródła światła o szerokim zakresie emitowanej długości fali to m.in. źródła promieniowania podczerwonego czy ksenonowa lampa wyładowcza emitująca światło w pełnym zakresie długości fali. Znaczącą zaletą wykorzystania tego typu źródeł jest możliwość przeprowadzenia procesu spiekania jednocześnie dla całej próbki, dzięki temu zjawiska i mechanizmy zachodzące podczas spiekania występują równolegle w całym obszarze wydruku, co pozwala otrzymać lity polikryształ. Szerokie spektrum długości emitowanej fali pozwala spiekać tusze o różnej absorpcji promieniowania świetlnego bez potrzeby zmiany źródła

światła. Ponadto czas pojedynczego błysku trwa poniżej 10 ms [80], co pozwala przeprowadzić pełen proces spiekania w czasie poniżej 1 sekundy. Z badań przedstawionych przez J. Niittynen'a wynika, że spiekana fonicznie warstwa osiąga lepszą przewodność w wyniku procesu o krótszym impulsie świetlnym (przy tej samej gęstości energii) [81]. Jest to potwierdzenie zjawisk i mechanizmów występujących podczas procesu spiekania opisanych przez J. Derenia [46]. Wnikliwe badania procesu spiekania z zastosowaniem lampy ksenonowej przeprowadził zespół z Dakoty Południowej, USA [82], który w wyniku badania absorpcji promieniowania świetlnego przez wydrukowaną warstwę srebrną określił, że powyżej 5 μm grubości warstwy następuje totalna absorpcja światła, a dalszy materiał tuszu ulega spiekaniu jedynie na zasadzie przekazania ciepła z warstw wierzchnich. Ponadto zespół ze Stanów Zjednoczonych porównał lampy o różnej mocy, wskazując, że lampa o mocy 1,6 kW na skutek zbyt dużej gęstości energii dostarczonej do warstwy powoduje występowanie pęknięć i delaminację wydruku.

Podczas analizy literatury światowej odnaleźć można liczne publikacje mające na celu porównanie różnych metod spiekania warstw w elektronice drukowanej [21], [51], [83]–[85]. Autorzy porównują metody spiekania, biorąc pod uwagę długość trwania procesu, morfologię powierzchni wydruku, adhezję warstwy do podłoża jak również przewodność wzoru. Istotnym parametrem podczas wyboru metody spiekania jest jej selektywność, która pozwala wykorzystać podłoża wrażliwe na wysoką temperaturę szeroko stosowane w elektronice drukowanej. Ze względu na krótki czas procesu, wysoką przewodność otrzymanych spieczonych wzorów, a także selektywność procesu na potrzeby niniejszej pracy jako metodę spiekania wydrukowanych warstw wybrano spiekanie foniczne.

3 Cel i zakres pracy

Zaawansowane rozwiązania mikroelektroniczne wymagają stosowania materiałów o różnych właściwościach fizycznych (przewodność elektryczna, właściwości półprzewodnikowe, biogodność materiału) i mechanicznych (wytrzymałość na naprężenia ściskające i rozciągające, odpowiednia topologia powierzchni). W takiej sytuacji znajduje się również druk aerozolowy. Ogromne możliwości tej metody do wytwarzania wzorów o dowolnych kształtach, bezpośrednio na podłożach zarówno giętkich, nieodpornych na działanie wysokiej temperatury jak i podłożach o skomplikowanych kształtach trójwymiarowych nie mogą być w pełni wykorzystane ze względu na brak odpowiednich materiałów dostosowanych do druku aerozolowego. Dostępne komercyjnie tusze charakteryzują się niewystarczającymi parametrami elektrycznymi (przewodność dziesięciokrotnie gorsza od przewodności właściwej wykorzystanego materiału fazy funkcjonalnej) i mechanicznymi (brak odporności na zginanie podłoża) do zastosowania ich w nowoczesnych, hybrydowych układach mikroelektronicznych. Powyższe wymagania spełniają jedynie kompozycje stosowane z pneumatyczną atomizacją, ale ich zastosowanie wiąże się ze zmniejszeniem rozdzielczości druku i minimalną szerokością drukowanej ścieżki porównywalną ze ścieżką wykonaną obecnymi dokładnymi systemami sitodrukowymi – około 50 μm . Ponadto komercyjnie dostępne tusze wymagają temperatury spiekania powyżej 100 $^{\circ}\text{C}$, co uniemożliwia stosowanie podłoży wrażliwych na działanie wysokiej temperatury takich jak folia PET, papier czy tworzywa termoplastyczne. Opisana powyżej sytuacja wyraźnie wskazuje zapotrzebowanie na tusze do druku aerozolowego z ultradźwiękową atomizacją, które umożliwią wytworzenie ścieżek charakteryzujących się wysoką przewodnością elektryczną (na poziomie 10^7 S/m) i szerokością poniżej 30 μm spiekane w temperaturach poniżej 100 $^{\circ}\text{C}$. Nowe kompozycje tuszów pozwolą zastosować metodę druku aerozolowego w wytwarzaniu drukowanych mikroukładów elektronicznych o zwiększonym stopniu miniaturyzacji, zwłaszcza do zastosowania w elektronice niedostrzegalnej.

Celem niniejszej rozprawy jest opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania tuszu, dedykowanego do druku aerozolowego do zastosowania w elektronice „niedostrzegalnej”. Opracowany tusz musi być podatny na atomizację ultradźwiękową i umożliwiać drukowanie linii o szerokościach poniżej 30 μm i przewodności elektrycznej powyżej 10^7 S/m na podłożach elastycznych. Ponadto kompozycja tuszu powinna być

przystosowana do spiekania za pomocą źródeł światła, aby możliwe było zastosowanie jej na podłożach wrażliwych na działanie wysokich temperatur, takich jak papier, ABS czy folia PET. Wydrukowane ścieżki powinny charakteryzować się jednorodnością, spójnością oraz dobrą przyczepnością do podłoża umożliwiającą zastosowanie tuszu do wytwarzania elastycznych mikroukładów elektronicznych.

Po przeprowadzeniu badań wstępnych, jako materiał fazy funkcjonalnej tuszu wybrano srebro ze względu na jego wysoką właściwą przewodność elektryczną. Przedstawiony cel wymagał również opracowania specjalistycznego stanowiska laboratoryjnego do badań podatności tuszów na atomizację ultradźwiękową. Zaprojektowane stanowisko, w przeciwieństwie do komercyjnie dostępnych urządzeń, umożliwia stabilne i precyzyjne ustawienie tuszu względem źródła drgań ultradźwiękowych. Pozycja próbki z tuszem ma znaczący wpływ na przebieg atomizacji oraz jej efekty.

Realizacja tak postawionego celu wymagała:

1. Zaprojektowania oraz skonstruowania specjalistycznego stanowiska umożliwiającego przeprowadzenie badań ultradźwiękowej atomizacji opracowywanych materiałów
2. Przeprowadzenia badań mających na celu wytypowanie rozpuszczalnika lub mieszanki rozpuszczalników podatnych na atomizację ultradźwiękową oraz charakteryzujących się odpowiednią temperaturą wrzenia tak, aby możliwe było samoistne uformowanie się ścieżki z kropeł tuszu padających na podłoże.
3. Opracowania i zbudowania modułu drukującego pozwalającego przeprowadzić próby drukowalności badanych materiałów.
4. Zbadania wpływu ilości oraz rodzaju dodatków powierzchniowo – czynnych na jednorodność oraz atomizację składów, a także końcową przewodność spieczonych wydruków.
5. Zbadania wpływu zawartości fazy funkcjonalnej w kompozycji na podatność tuszu na atomizację ultradźwiękową oraz przewodność gotowych wydruków.
6. Zbadania wpływu rodzaju zastosowanej fazy funkcjonalnej na parametry elektryczne wydruków oraz możliwość atomizacji ultradźwiękowej.

7. Zbadania przyczepności gotowych wydruków do elastycznego podłoża oraz sprawdzenia możliwości zastosowania źródeł światła do spiekania wydruków.
8. Zbadania mechanizmu spiekania nadrukowanych warstw za pomocą źródeł światła oraz sprawdzenie wpływu metody spiekania na podłoża wrażliwe na wysokie temperatury.
9. Wyznaczenia okna technologicznego procesu druku aerozolowego za pomocą badania wpływu poszczególnych parametrów procesu na wydruk, jego przewodność oraz szerokość ścieżek.

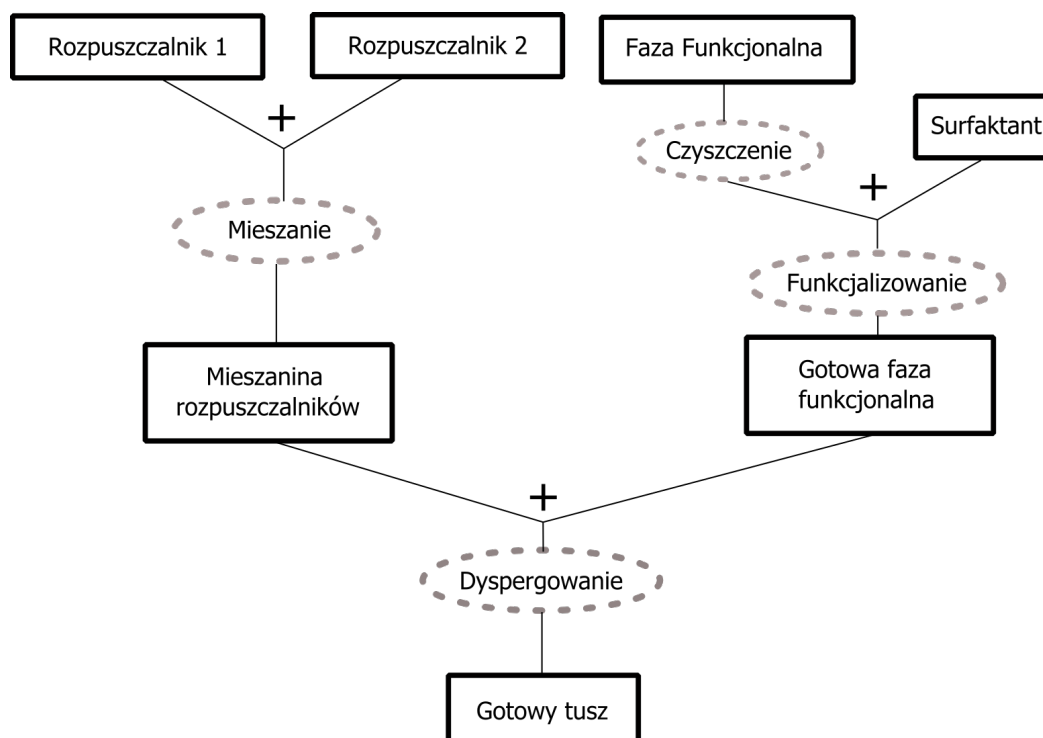
Wyżej wymienione badania pozwoliły osiągnąć opisany cel pracy i opracować skład tuszu dedykowany do druku aerozolowego z zastosowaniem ultradźwiękowej atomizacji. Odpowiednia adhezja oraz wysoka przewodność elektryczna wydruków badana w niniejszej pracy pozwoli z sukcesem zastosować skomponowany tusz do drukowania funkcjonalnych wzorów w skali mikro. Funkcjonalność opracowanych materiałów została potwierdzona na przykładzie wykonanych demonstratorów, którymi były elastyczne mikroukłady elektroniczne w postaci czujnika pojemności oraz optrody stosowanej w bioinżynierii. Opracowana kompozycja pozwoli wytwarzać mikroukłady elektroniczne o zwiększonym stopniu miniaturyzacji na niepłaskich podłożach, docelowo tak zminiaturyzowane, że posiadają wymiary, które czynią je niewidoczne dla oka ludzkiego stąd zastosowanie w elektronice „niedostrzegalnej”.

4 Metodyka badań

W tym niniejszym rozdziale opisane zostaną metody wykorzystywane w trakcie prowadzenia badań na potrzeby niniejszej pracy doktorskiej. Opisane badania prowadzone były w warunkach laboratoryjnych w temperaturze z zakresu 19 – 21 stopni Celsjusza i wilgotności powietrza około 60%. Stabilne warunki otoczenia, ze względu na parowanie tuszu w trakcie druku aerozolowego, pozwalają otrzymać rzetelne wyniki badań.

4.1 Wytwarzania tuszów do druku aerozolowego

Opracowanie technologii wytwarzania wysokoprzewodzących tuszów do techniki druku aerozolowego jest głównym celem niniejszej pracy i polegało na dobraniu metod, materiałów i procedur umożliwiających otrzymanie tuszu o wysokim przewodnictwie elektrycznym (w przedziale 10^6 - 10^7 S/m) do druku aerozolowego. Skomponowanie składu spełniającego wszystkie opisane szczegółowo w rozdziale 2 warunki wymagało przeprowadzenia badań zarówno w trakcie przygotowywania tuszów, jak również podczas ich druku, spiekania i badania właściwości otrzymanych ścieżek. Oczekiwanym efektem wszystkich przeprowadzonych eksperymentów było uzyskanie jednorodnego i stabilnego tuszu. Jednorodną kompozycję tuszu można zdefiniować jako zawiesinę, w której zastosowana faza funkcjonalna jest zdyspergowana równomiernie w całej objętości tuszu, co oznacza, że przy obserwacji makroskopowej nie są widoczne aglomeraty czy skupiska fazy funkcjonalnej. Stabilność tuszu można zdefiniować jako zdolność do zachowania jednorodności oraz nie sedymentowania w czasie. W przypadku tuszów do druku aerozolowego wymagany czas stabilności tuszu określony jest jako długość pojedynczego procesu druku i wynosi około godziny.



Rys. 7. Schemat przedstawiający proces technologiczny wytwarzania tuszu do druku aerozolowego

Rysunek 7 przedstawia schemat procesu technologicznego przygotowania tuszu do metody druku aerozolowego opracowany w trakcie badań na potrzebę niniejszej pracy. Efektem przeprowadzonych badań i testów jest proces podzielony na 4 etapy. Pierwszym było przygotowanie mieszanki rozpuszczalników o odpowiednich właściwościach. Rozpuszczalniki zastosowane w tuszu do druku aerozolowego powinny zostać dobrane pod kątem lepkości oraz temperatury wrzenia. Ich odpowiednia proporcja wpływa zarówno na jednorodność oraz stabilność tuszu jak również na drukowalność oraz formowanie się ścieżki. W celu właściwego wymieszania rozpuszczalników proces najlepiej jest przeprowadzić z wykorzystaniem mieszalników mechanicznych bądź magnetycznych. W wyniku wstępnych badań jako metodę mieszania wybrano proces mieszania magnetycznego, który przeprowadzono przy użyciu mieszadła magnetycznego firmy Heidolph MR Standard w temperaturze pokojowej przez 5 min przy 500 obr./min.

Przed przeprowadzeniem procesu funkcjonalizacji materiał fazy funkcjonalnej w postaci nanoproszku srebra poddano oczyszczaniu z resztek organicznych pozostałych po procesie syntezy [86]. Proces przeprowadzono z wykorzystaniem młynka móżdziejowego

RM 200 firmy Retsch w toluenie, który rozpuszcza pozostałości otoczek organicznych i oczyszcza materiał srebrowy. Trzecią fazą przygotowania tuszu była funkcjonalizacja metalicznych nanocząstek przewodzących. Funkcjonalizacja wydłuża czas stabilności tuszu oraz jego jednorodność. Pozwala to uniknąć problemów zatykania i brudzenia dyszy występujących podczas druku kroplą. Proces funkcjonalizacji [87] redukuje liczbę aglomeratów i skupisk cząstek wykorzystując do tego surfaktant tzn. materiał, który tworzy wokół cząstek warstwę ochronną, która zapobiega ponownej ich aglomeracji. Zgodnie z literaturą, aby proces funkcjonalizacji był bardziej efektywny, materiał fazy funkcjonalnej należy zdyspergować w rozpuszczalniku z dodatkiem surfaktantu. W niniejszej pracy proces ten został przeprowadzony w płuczce ultradźwiękowej firmy InterSonic IS-1K przy pracy z częstotliwością 35 kHz przez 2 godziny. W wyniku drgań ultradźwiękowych woda dejonizowana, wypełniająca płuczkę, grzeje się. Poprzez styk materiałów ciepło to przekazane jest rozpuszczalnikowi zawierającemu materiał fazy funkcjonalnej tuszu, w wyniku czego następuje parowanie rozpuszczalnika z mieszanki. W efekcie roztwór gęstnieje, co powoduje zmniejszenie efektywności procesu funkcjonalizowania. W celu uniknięcia negatywnych skutków grzania się wody w płuczce wymieniało wodę dejonizowaną co 30 minut, czas ten został określony doświadczalnie. Po funkcjonalizacji materiał wysuszono zostawiając w komorze dygestorium do momentu odparowania całego rozpuszczalnika.

Ostatnim etapem przygotowania tuszu było połączenie mieszanki rozpuszczalników z przygotowaną fazą funkcjonalną. Po zmieszaniu odpowiedniej ilości obu materiałów przeprowadzono proces homogenizacji z wykorzystaniem sonikatora ultradźwiękowego firmy Sonix, model VCX 750. Zastosowanie procesu sonikacji ultradźwiękowej do homogenizacji roztworu pozwala skutecznie ujednorodnić tusz w trakcie efektywnego i krótkiego procesu. Zastosowanie sonikatora, pozwala na dostarczenie do roztworu znacznie wyższych energii niż w przypadku sonikacji z wykorzystaniem myjki ultradźwiękowej, co bezpośrednio przekłada się na skuteczniejszy proces ujednorodniania. Parametry procesu sonifikacji dobrano doświadczalnie. Wykorzystano sonotrodę o średnicy 10 mm generującą drgania ultradźwiękowe o około 250 W (35% maksymalnej mocy urządzenia). Homogenizacja trwała 30 sekund. Czas ten dobrano doświadczalnie.

W trakcie badań, opisanych w niniejszej pracy, część z testowanych próbek pozbawiona była surfaktantów. W przypadku tych próbek proces funkcjonalizacji był

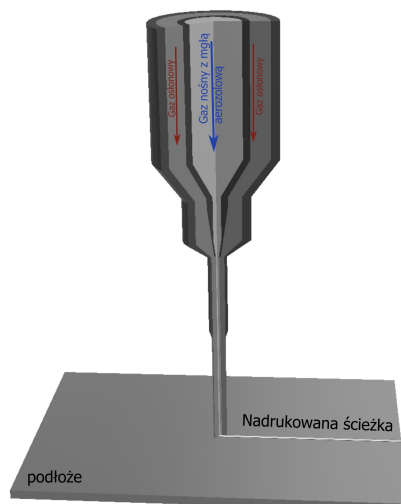
pominięty, zaś ostatni proces technologiczny był wykonany z wykorzystaniem materiału fazy funkcjonalnej jedynie poddanej oczyszczeniu.

4.2 Badania wytworzonych tuszów

Celem niniejszej pracy jest opracowanie tuszu podatnego na ultradźwiękową atomizacją stosowaną w druku aerozolowym. W związku z tym zbadano wpływ dodatku kolejnych składników tuszu na efekt atomizacji ultradźwiękowej mieszanki. W tym celu skonstruowano stanowisko badawcze, opisane w rozdziale 5, które umożliwiło przeprowadzenie obserwacji i analizy wielkości kropeł generowanych w trakcie atomizacji. Jest to jeden z podstawowych parametrów mgły aerozolowej mający bezpośredni wpływ zarówno na właściwe formowanie się linii jak również na szerokość otrzymanej ścieżki. Badanie polegało na zatomizowaniu mieszanki za pomocą przetwornika piezoelektrycznego i określeniu jakości tak wykonanej mgły aerozolowej. Jakość atomizacji w trakcie procesu badana była za pomocą badań makroskopowych i określana była w 6 stopniowej skali. Sprawdzenie efektu atomizacji ultradźwiękowej przeprowadzono po każdym etapie składającym się na proces technologiczny wytwarzania tuszu (Rys. 7). Dopełnieniem badań opracowanych składów było sprawdzenie ich lepkości na urządzeniu firmy Brookfield. Reologia tuszów wpływa zarówno na efekty atomizacji ultradźwiękowej, jak również na formowanie się ścieżki z kropeł zawartych w mgle aerozolowej. Odpowiednia lepkość pojedynczych, odseparowanych kropeł umożliwia ich połączenie i wytworzenie jednorodnej ścieżki, co jest warunkiem koniecznym do wytworzenia przewodzącego wzoru. Zgodnie z rekomendacją firmy Optomec [88], dystrybutora maszyn do druku aerozolowego, lepkość tuszów do ultradźwiękowej atomizacji powinna zawierać się w przedziale $0,5 - 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$

4.2.1 Nanoszenie tuszów drukiem aerozolowym

Technologia wytwarzania i badania tuszów, przedstawiona w poprzednim podrozdziale, umożliwia komponowanie nowych składów kompatybilnych z drukiem aerozolowym. Metoda druku aerozolowego (ang. aerosol jet printing) pozwala nanosić precyzyjne wzory i ścieżki o szerokościach powyżej $9 \mu\text{m}$ i grubościach powyżej $0,5 \mu\text{m}$. Proces druku aerozolowego, przedstawiony schematycznie na rysunku 8, polega na skupieniu wcześniej wytworzonej mgły aerozolowej do postaci strugi umożliwiającej wydrukowanie jednolitej ścieżki bezpośrednio na podłożu. Poszczególne krople mgły aerozolowej opadając na podłoże łączą się i tworzą ścieżkę. Metoda ta jest bezkontaktowa, a jednocześnie precyzyjna, ponadto umożliwia drukowanie na podłożach niepłaskich tworząc skosy i stopnie.



Rys. 8. Schemat przedstawiający proces druku aerosolowego.

Drukowalność w niniejszej pracy określona jest jako właściwość tuszu polegająca na jego zdolności do formowania ścieżki podczas procesu druku aerosolowego. W zależności od parametrów tuszu formować on będzie ścieżkę o nierównych, poszarpanych krawędziach lub krawędziach tworzących regularną równą linię. Ponadto w zależności o składu tuszu nadrukowana ścieżka wykazywać będzie różną szerokość, wytrzymałość mechaniczną, a także przewodność elektryczną. Przeanalizowanie poszczególnych etapów, na które składa się proces druku, pozwoli we właściwy sposób badać drukowalność nowo skomponowanych tuszów do druku aerosolowego.

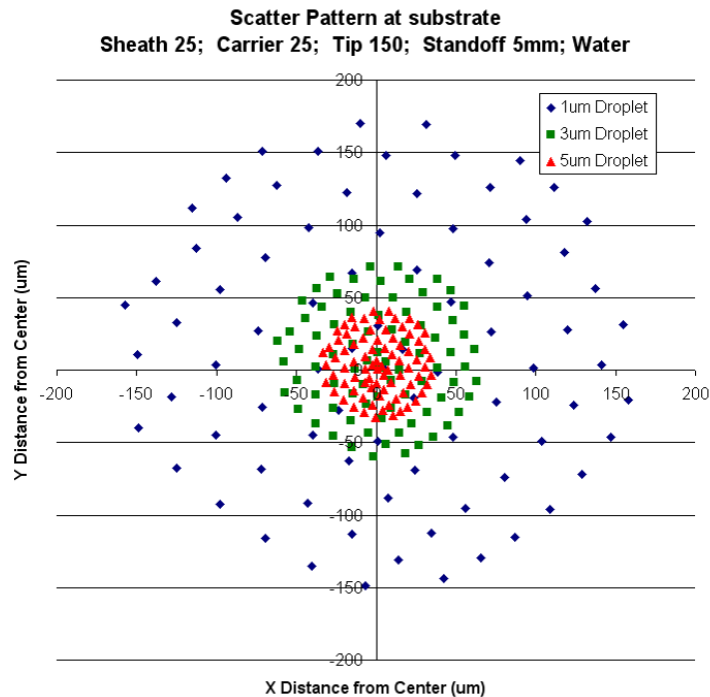
Na proces druku aerosolowego składa się transport strugi aerosolowej, naniesienie kropeł na podłoże, zwilżenie podłoża przez tusz, a także formowanie ścieżki z kropeł aerozolu. Skupiona struga aerozolu wraz z gazem osłonowym po opuszczeniu głowicy drukującej kierowana jest na podłoże. W zależności od wielkości przepływu gazu osłonowego, nośnego oraz parametrów mgły aerosolowej, struga aerosolowa charakteryzuje się różną szerokością, a także gęstością. Średnica strugi aerosolowej wpływa na szerokość nadrukowanej linii, zaś od gęstości zależy wydajność procesu, grubość ścieżki oraz jej późniejsze właściwości fizyczne. Aby proces przebiegał we właściwy sposób przepływ gazu nośnego i osłonowego dobrane muszą być w taki sposób, aby gaz osłonowy otaczał strugę

aerozolu i tworzył barierę dla kropeł aerozolu, jednocześnie powodując zagęszczenie i skupienie strugi. Przekrój przez strugę aerozolu przedstawia rysunek 9.



Rys. 9. Rysunek przekroju przez strugę aerozolową.

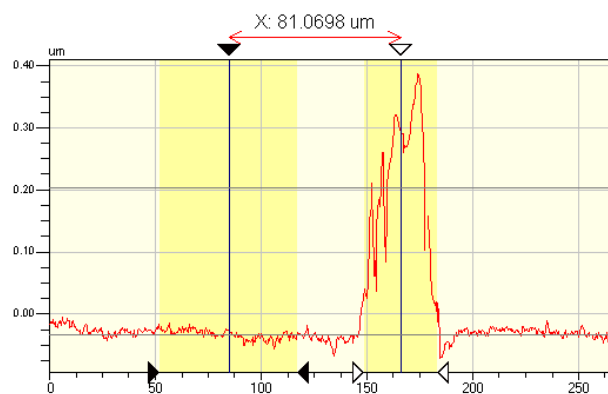
Zgodnie z wytycznymi technologicznymi odległość pomiędzy końcem dyszy drukującej a podłożem powinna zawierać się w przedziale 2 – 5 mm. W tym zakresie struga osiąga uregulowany przepływ laminarny. Zbyt mała odległość pomiędzy dyszą a podłożem powodować będzie rozlewanie się tuszu po podłożu, czyli niewłaściwe formowanie się ścieżki, w wyniku zbyt dużej energii kinetycznej kropeł oraz gazu nośnego i osłonowego. Zwiększenie odległości końca dyszy drukującej od podłoża spowoduje zwiększenie średnicy strugi aerozolowej na skutek osłabienia bariery dla kropeł mgły aerozolowej stworzonej za pomocą gazu osłonowego.



Rys. 10. Symulacja miejsca padania kropeł w trakcie druku aerozolowego [81].

Po uformowaniu się strugi aerozolu, krople zawarte w mgłę aerozolowej zostają naniesione na podłoże. Miejsca padania kropeł określone zostały za pomocą symulacji przeprowadzonej przez firmę Optomec i przedstawione są na rysunku 10.

Z symulacji wynika, że dystrybucja kropeł zgodna jest z funkcją Gaussa przyjmującą maksimum w centrum drukowanej ścieżki. W konsekwencji podobny do funkcji Gaussa jest również przekrój nadrukowanej ścieżki, co przedstawia rysunek 11.



Rys. 11. Przekrój ścieżki, wykonanej metodą druku aerozolowego, otrzymany za pomocą profilometru optycznego.

Kształt ścieżki, zależny jest również od stopnia w jakim krople aerozolu rozplywają się po powierzchni podłoża. Proces ten zależny jest od zwilżalności podłoża przez tusz i może zostać zbadany w trakcie wyznaczenia kąta zwilżalności. W tym celu można zastosować jedną z trzech metod: metoda siedzącej kropli, metoda pęcherzyka powietrza lub metoda Wilhelmy'ego. Zbyt mały kąt zwilżania spowoduje nadmierne rozplynięcie się materiału tuszu po podłożu i niewłaściwy kształt ścieżki, natomiast zbyt słabe zwilżanie (duży kąt zwilżania) spowoduje niską adhezję warstwy do podłoża.

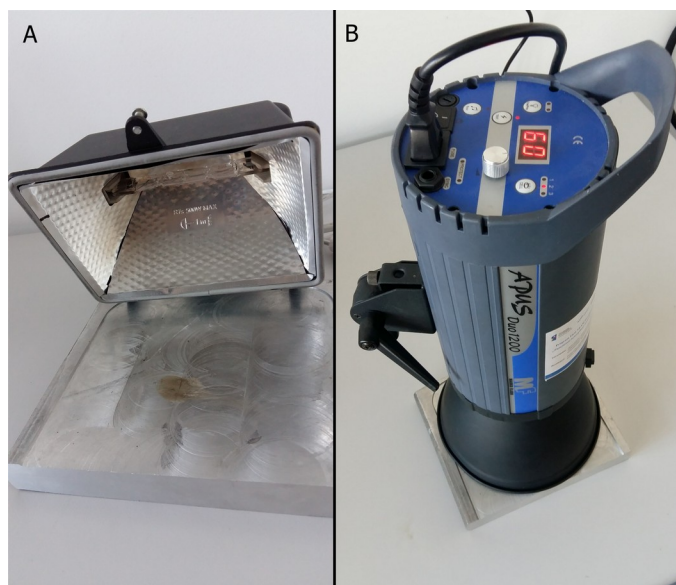
Ostatnim procesem druku aerozolowego jest formowanie się ścieżki. Ścieżka powinna być jednorodna a jej krawędź powinna być zbliżona do linii prostej. W tym celu reologia tuszu powinna być dobrana w taki sposób, aby po naniesieniu kropeł aerozolu na podłoże możliwe było ich połączenie w jedną, spójną całość tworzącą jednorodną, nieprzerwaną linię o przekroju poprzecznym zbliżonym do prostokąta. Parametry fizyczne linii – kształt krawędzi oraz przekrój poprzeczny były mierzone z zastosowaniem mikroskopu optycznego oraz profilometru optycznego firmy VEEco.

4.2.2 Spiekanie wydruków

W celu opracowania wysokoprzewodzących tuszów do druku aerozolowego jako materiał fazy funkcjonalnej wykorzystano srebro w formie nanoproszku. Zastosowanie fazy funkcjonalnej o przewodności $6,14 \cdot 10^7 \text{ S/m}$ (rezystywność $1,59 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$) określiło górną granicę przewodności ścieżek możliwą do osiągnięcia jedynie dla jednolitego materiału. W celu osiągnięcia najwyższej przewodności zastosowano materiał w formie nanoproszku, a następnie nadrukowane wzory spieczono w celu ujednoczenia materiału i zwiększenia przewodności wzoru.

Proces spiekania ma na celu dostarczenie energii do materiału fazy funkcjonalnej w formie nanoproszku (proszku o nanometrowej średnicy), zwiększenia jego temperatury i na skutek rozrostu ziaren ujednoczenia i spojenia materiału. Proces ten zwiększa przewodność wzorów i ścieżek poprzez mechanizmy przenoszenia masy pomiędzy ziarnami materiału srebrowego oraz dyfuzję objętościową. Zastosowanie fazy funkcjonalnej tuszu w postaci nanoproszku umożliwia spieczenie warstwy w znacznie niższej temperaturze niż temperatura topnienia litego srebra ($961 \text{ }^\circ\text{C}$) temperatura wystarczająca do spieczenia warstwy zawierającej nanoproszek srebra jest równa $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperatura ta wystarczy do spieczenia warstwy, nie wystarcza ona natomiast do stopienia ziaren w pełni przez co niemożliwe jest

uzyskanie litego materiału srebrowego. W konsekwencji przewodność spiekanych ścieżek nigdy nie osiągnie wartości równej przewodności czystego, litego srebra. Metody stosowane do spiekania warstw i wzorów opisane zostały w rozdziale 1 pt. „stan wiedzy”. W wyniku badań wstępnych w niniejszej pracy zdecydowano się na wykorzystanie źródła światła podczerwonego do procesu spiekania warstw. Reflektor halogenowy wyposażony był w żarówkę o mocy 500 W, która w trakcie 2 minutowego procesu spiekania znajdowała się 15 mm od spiekanej próbki.

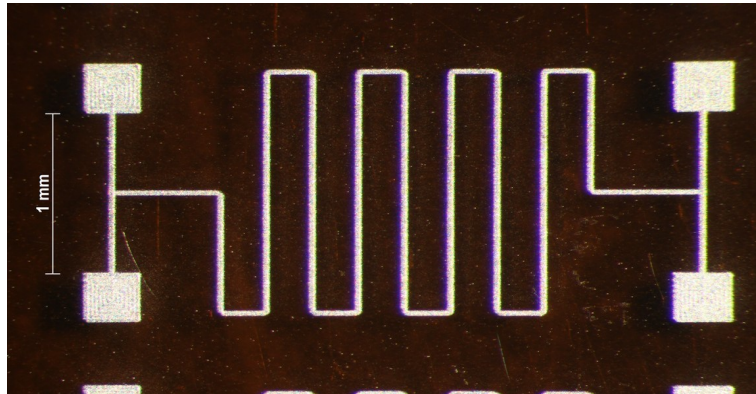


Rys. 12. Stanawisko do spiekania za pomocą źródła światła podczerwonego (A) oraz źródła światła ksenonowego (B)

4.2.3 Badanie właściwości wydruków

W celu określenia efektów procesu druku aerozolowego przeprowadzone były badania właściwości gotowych, spieczonych wydruków. Ponieważ celem niniejszej pracy jest opracowanie wysokoprzewodzących tuszów do metody druku aerozolowego, najistotniejszym parametrem wykonywanych wydruków jest przewodność elektryczna. W związku z tym, że przewodność warstwy ograniczona jest wykorzystanym materiałem fazy funkcjonalnej (limitem przewodności warstwy jest przewodność litego materiału fazy funkcjonalnej) w badanych składach wykorzystano nanoproszek srebra. Pomiar przewodności warstwy wymaga zbadania rezystancji wydruku oraz szerokości, długości i grubości wzoru. Badania rezystancji warstwy przeprowadzono z wykorzystaniem multimetru cyfrowego 34461A firmy Keysight. W trakcie badania zastosowano metodę pomiaru czteropunktowego, która

umożliwia precyzyjne zmierzenie rezystancji ścieżki pomijając jednocześnie rezystancję styku elektrod z polami kontaktowymi oraz rezystancję przewodów doprowadzających. W ten sposób wyeliminowane zostały błędy systematyczne pomiaru. Badanie przewodności drukowanej warstwy przeprowadzono na przygotowanym wzorze zawierającym cztery pola kontaktowe oraz meander pomiarowy, wzór pomiarowy przedstawia rysunek 13.



Rys. 13. Zaprojektowany wzór testowy przewodności elektrycznej

Badania wymiarów oraz równoległości i kształtu krawędzi ścieżki przeprowadzone zostały na mikroskopie optycznym Keyence VHX-900F, zaś pomiar grubości oraz przekrój poprzeczny przez ścieżkę przeprowadzone zostały na profilometrze optycznym firmy VEEco.

Wyznaczone parametry geometryczne meandra pomiarowego oraz jego rezystancja wykorzystane zostały do obliczenia rezystywności oraz przewodności ścieżki. Do obliczenia rezystywności warstwy wykorzystano poniższy wzór:

$$\rho = R \cdot (h \cdot w) / l$$

gdzie w oznacza szerokość ścieżki w [m], l oznacza długość ścieżki w [μm], h oznacza grubość ścieżki w [μm], zaś R oznacza zmierzona za pomocą multimetru rezystancję ścieżki pomiarowej w [Ω]. Przewodność warstwy obliczono jako odwrotność rezystywności ($1/\rho$).

Oprócz parametrów fizycznych spieczonych nadruków zbadano również ich właściwości mechaniczne. Przeprowadzono badania przyczepności warstwy do podłoża wykorzystując metodę „scotch tape test” (ang.). Badania adhezji w elektronice drukowanej stanowią ważną część testów mechanicznych. Pozwalają one określić czy warstwa będzie ulegać delaminacji, odrywać się od podłoża, czy pozostanie na miejscu wydruku nie zmieniając swoich właściwości. Badania te są szczególnie istotne w przypadku stosowania

podłoży elastycznych, które w trakcie pracy ulegają naprężeniom rozciągającym i zginającym. Często badania adhezji rozszerzone są o cykliczne badania zmęczeniowe, które sprawdzają po jakiej ilości cykli zginania i prostowania próbka ulegnie zniszczeniu (jej parametry ulegną pogorszeniu o więcej niż 20% [89]). Do badania adhezji stosuje się metodę „scotch tape test” lub „scratch test”. Pierwsza z nich polega na naklejeniu na próbkę taśmy samoprzylepnej, o określonych przez normę właściwościach, a następnie zerwaniu jej zachowując kąt 90 stopni pomiędzy podłożem a siłą zrywającą. Po całkowitym zerwaniu taśmy przeprowadza się inspekcję optyczną zarówno zerwanej taśmy jak i próbki, w zależności, gdzie znajduje się badany wydruk wynik jest pozytywny bądź negatywny. Jeśli pełen wydruk pozostał na próbce, wynik jest pozytywny, w innym przypadku wynik jest negatywny. Pomimo, że test taśmą klejącą jest badaniem jakościowym o charakterze „zero jedynkowym” umożliwia on sprawdzenie adhezji warstwy do dowolnego podłoża w tym podłoża elastycznego o nieregularnym kształcie, dlatego ten rodzaj testu został zastosowany w niniejszej pracy.

Metoda zarysowania (ang. scratch test) polega na zastosowaniu wgłębnika do zarysowania badanej warstwy. Istnieje wiele różnych konfiguracji tej metody, ale w najczęstszym przypadku siła nacisku wgłębnika na próbkę w trakcie badania zwiększa się do momentu całkowitego oderwania warstwy od podłoża. Następnie przeprowadza się analizę otrzymanej rysy określając adhezję warstwy jako maksymalną siłę z jaką naciskał wgłębnik niepowodującą oderwania warstwy. Metoda zarysowania jest testem ilościowym, pozwala określić wartość adhezji warstwy do podłoża i stosowana jest najczęściej do badania przylegania warstw lakierniczych czy ochronnych. Scratch test może być stosowany jedynie do podłoży twardych, w przypadku, gdy siła z jaką naciska wgłębnik nie powoduje deformacji podłoża, dlatego test zarysowania nie został zastosowany w niniejszej pracy.

Badania zmęczeniowe warstw w postaci cyklicznych odkształceń przeprowadzono na urządzeniu opracowanym przez D. Janczaka [90]. Próbka w trakcie testów mocowana była na maszynie zmęczeniowej. Następnie przeprowadzane były cykle zginania próbki o promieniu krzywizny równym 5 mm. Na jeden cykl maszyny składało się wygenerowanie naprężeń w warstwie oraz powrót do stanu początkowego.

5 Opracowanie stanowiska do badań atomizacji ultradźwiękowej oraz drukowalności tuszów w druku aerozolowym

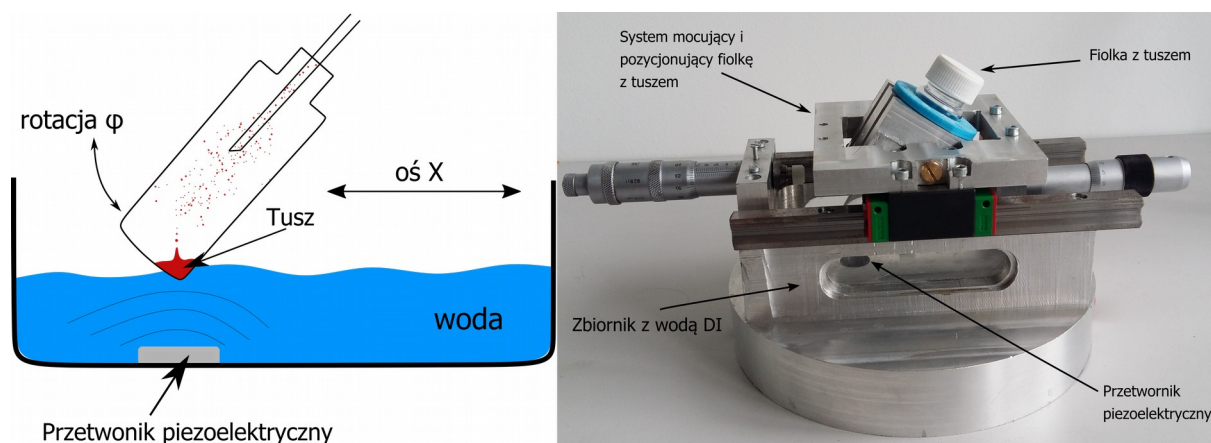
Metoda druku aerozolowego ze względu na fakt, że została opracowana w XX wieku do dziś dnia chroniona jest zgłoszeniem patentowy firmy Optomec, która jest jedynym dystrybutorem urządzeń do druku aerozolowego. W ofercie tej firmy znajdują się urządzenia zarówno do prowadzenia badań laboratoryjnych – system AJ200, AJ300 jak również do drukowania wzorów na elementach trójwymiarowych – system AJ 5X. Firma Optomec nie dysponuje natomiast systemami dedykowanymi do prowadzenia badań nad opracowywaniem nowych składów tuszów, udostępnia jedynie krótkie wytyczne zależne od wykorzystywanej metody atomizacji [88]. W związku z powyższym na potrzebę niniejszej pracy zaprojektowano oraz zbudowano laboratoryjne stanowisko do badania nowych kompozycji tuszów do atomizacji ultradźwiękowej, umożliwiające określenie możliwości atomizacji tuszu, a także jego drukowalności technologią druku aerozolowego.

5.1 Projekt oraz realizacja stanowiska do atomizacji ultradźwiękowej tuszów

W trakcie atomizacji ultradźwiękowej drgania przetwornika piezoelektrycznego powodują generowanie fali ultradźwiękowej, która poprzez ośrodek ciekły dociera do tuszu i powoduje kawitację. Skutkiem tego procesu jest formowanie się kropeł o wielkościach z zakresu 0,1 – 1 μm . W ten sposób powstaje zatomizowany atrament, który może być wykorzystany w trakcie procesu druku aerozolowego.

Wielkość kropeł, a także ich liczba, w jednostce objętości ma bezpośredni wpływ na proces druku oraz przebieg formowania się ścieżki na podłożu. Zbyt duże krople powodują rozplýwanie się ścieżki, co zmniejsza rozdzielczość druku. Dlatego preferowane są krople o możliwie najmniejszych rozmiarach z zastrzeżeniem ich stałej objętości. Mgła generowana w wyniku ultradźwiękowej atomizacji musi charakteryzować się gęstością umożliwiającą płynny proces druku, a ponadto atomizacja tuszu musi być procesem ciągłym.

Konstrukcja składa się ze przetwornika piezoelektrycznego generującego drgania ultradźwiękowe, zbiornika w wodą dejonizowaną, systemu pozycjonującego i mocującego fiolkę z tuszem nad przetwornikiem oraz systemu odbierającego mgłę aerozolową. Schemat oraz zdjęcie stanowiska przedstawione zostało na rysunku 13.



Rys. 14. Rysunek schematyczny procesu atomizacji ultradźwiękowej oraz zdjęcie stanowiska do ultradźwiękowej atomizacji tuszów (prawe).

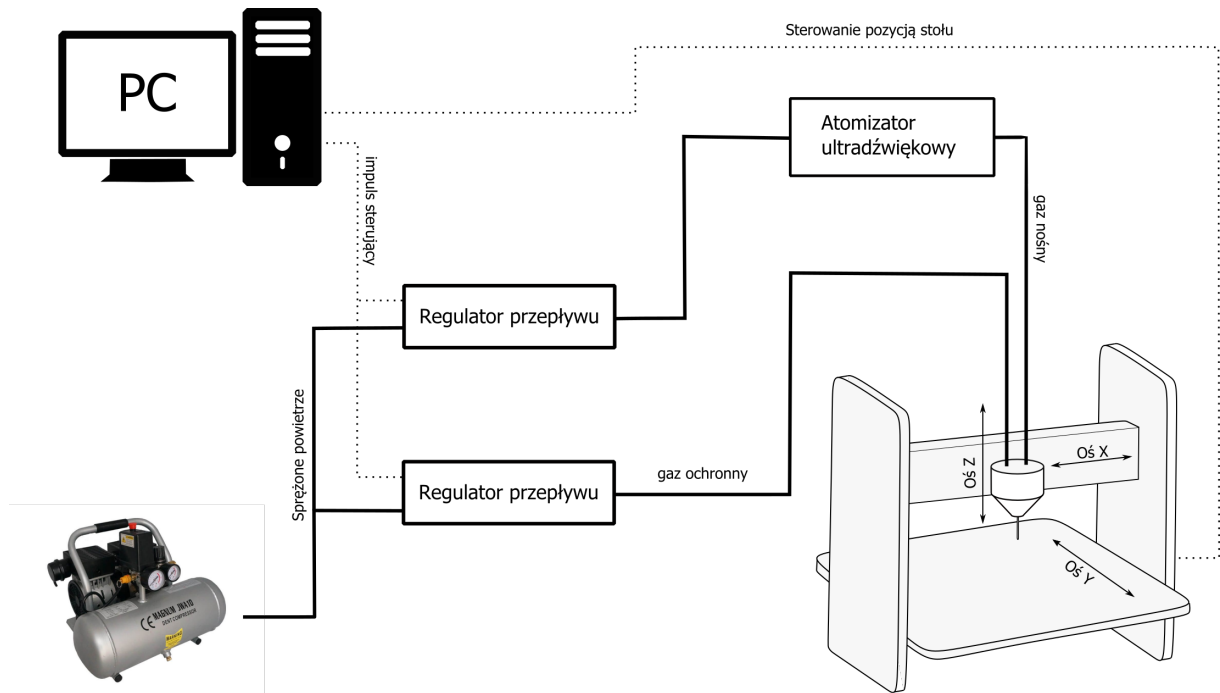
Zauważono, że ustawienie fiolki z tuszem względem przetwornika piezoelektrycznego odgrywa kluczowe znaczenie w procesie atomizacji. Nieodpowiednie ustawienie skutkuje niewłaściwym procesem atomizacji, zwiększeniem się kropeł aerozolu i brakiem ciągłości procesu. Dlatego w skonstruowanym stanowisku zastosowano układ dwóch śrub mikrometrycznych umożliwiających precyzyjne ustawienie fiolki z tuszem, kątowne φ , a także liniowe w osi X. Takie rozwiązanie umożliwia znalezienie odpowiedniej pozycji tuszu dającej mgłę aerozolową o najdrobniejszych kroplach i pozwala zmieniać układ przetwornik-fiolka w zależności od zastosowanego tuszu. W zaprojektowanym stanowisku zaplanowano pionowy układ zbiornika z tuszem dzięki czemu w trakcie atomizacji następuje grawitacyjna selekcja na krople odpowiednio małe, które mogą być przetransportowane za pomocą gazu nośnego do głowicy drukującej, i na krople zbyt duże aby utrzymać się w postaci mgły opadające do zbiornika z tuszem. Wstępne testy wykazały, że przetwornik piezoelektryczny o częstotliwości drgań 1,52 MHz umożliwi prawidłową atomizację tuszu dlatego tego rodzaju generator drgań ultradźwiękowych został zastosowany w stanowisku.

5.2 Stanowisko umożliwiające testowanie drukowalności tuszów

W celu umożliwienia testów drukowalności opracowanych kompozycji tuszów zaprojektowano oraz wykonano system drukujący, który po podłączeniu ze stanowiskiem do ultradźwiękowej atomizacji tuszów, pozwala nadrukować proste testowe wzory metodą druku aerozolowego. System drukujący składa się z trzech modułów:

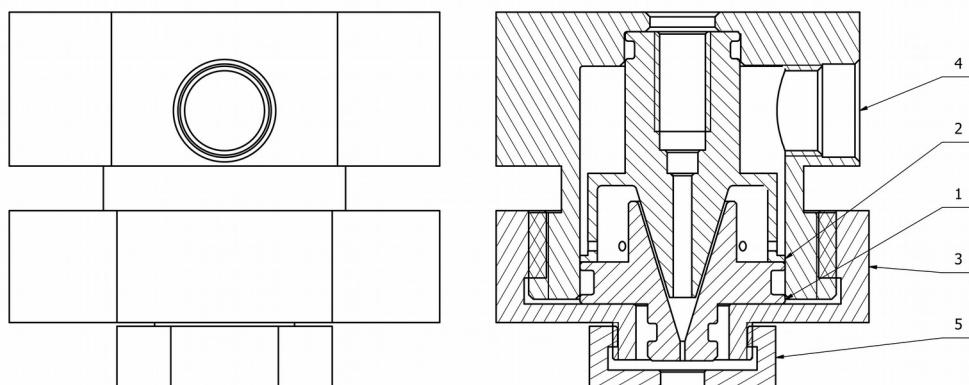
1. Komunikacji i zasilania
2. Regulacji i atomizacji

3. Ruchu i Druku



Rys. 15. Schemat systemu do testowania drukowalności tuszów do druku aerosolowego.

W module komunikacji i zasilania znajdują się niezbędne do działania systemu elementy zasilające (źródło sprężonego powietrza oraz zasilanie elektryczne) i sterujące (komputer stacjonarny). Moduł regulacji i atomizacji zawiera opisane w poprzednim rozdziale stanowisko do badania atomizacji tuszów a także precyzyjne regulatory przepływu (F-201CV-100-AGD-33-V od firmy Bronkhorst), które sterują wielkością przepływów gazu osłonowego i nośnego z dokładnością $\pm 0,5\%$. Ostatni, trzeci moduł realizuje zaprogramowany ruch głowicy drukującej oraz proces druku aerosolowego. Najistotniejszym, bo odpowiedzialnym za właściwy proces druku, elementem systemu jest głowica drukująca, której konstrukcja zapewnia właściwe mieszanie się gazu nośnego i osłonowego, które nie powoduje turbulencji w przepływie. Schemat głowicy drukującej został przedstawiony na rysunku 16.



Rys. 16. Schemat zaprojektowanej głowicy drukującej

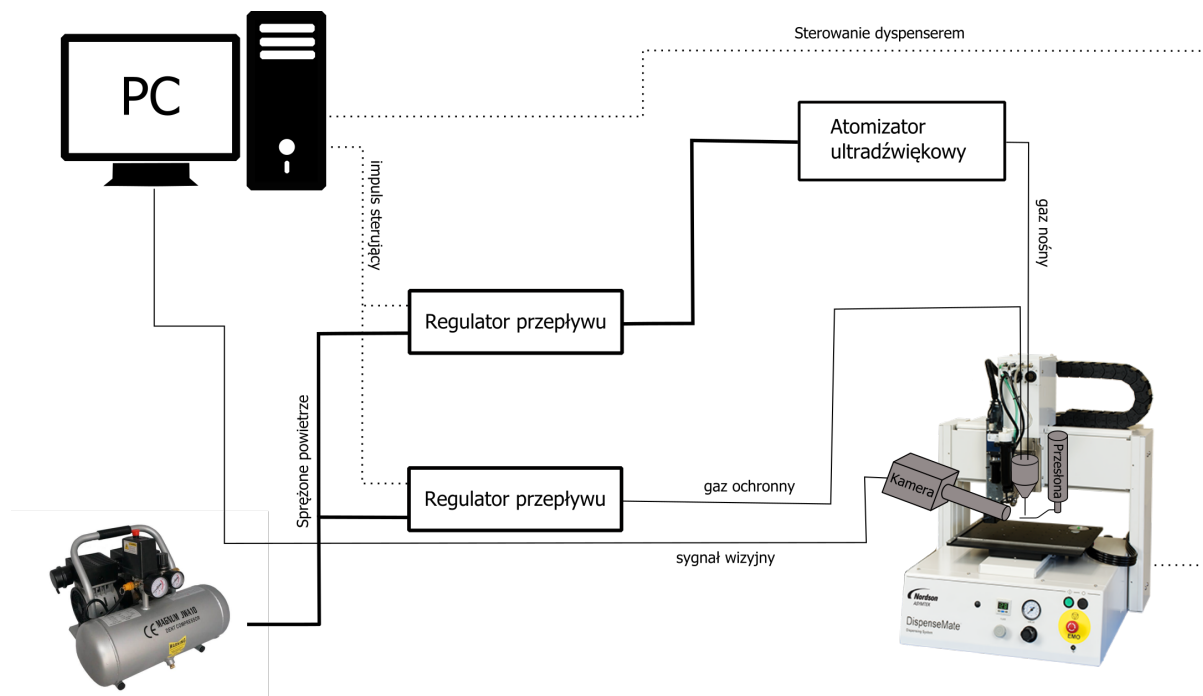
Głowica składa się z pięciu elementów:

- obudowy zewnętrznej (4)
- stożka wewnętrznego (2)
- stożka skupiającego (1)
- nakrętki obudowy (3)
- nakrętki dyszy (5)

Wszystkie elementy głowicy drukującej zostały wykonane z aluminium, a szczelność pomiędzy poszczególnymi elementami zapewniono przy pomocy uszczeltek typu O-ring. Odpowiednia konstrukcja stożków wewnętrznego i skupiającego oraz prawidłowe dopasowanie tych elementów umożliwia przeprowadzenie właściwego procesu druku aerozolowego, w którym gaz osłonowy nie miesza się z gazem nośnym, zawierający mgłą aerozolową, a jedynie tworzy wokół niego gazową osłonę i skupia go tworząc strugę o średnicy kilkunastu mikrometrów. Na końcu głowicy drukującej zamontowana jest dysza drukująca – komercyjnie dostępny element o określonej średnicy (dostępne są średnice 75, 100, 150, 200 oraz 250 μm), która stabilizuje strugę aerozolu i ma wpływ na końcową szerokość wydrukowanej ścieżki.

Ze względu na zastosowanie w konstrukcji plotera (moduł ruchu i druku) napędu śrubowego jego dokładność i powtarzalność uniemożliwiła wykonywanie

wielowarstwowych nadruków wykorzystywanych w elektronice drukowanej. W związku z tym zamieniono konstrukcję plotera na komercyjne rozwiązanie znajdujące się w urządzeniu DispenceMate D-593 firmy Nordson Asymtek, o dokładności pozycjonowania $\pm 0,075$ mm i powtarzalność ruchu $\pm 0,025$ mm. Oprócz elementów mocujących głowicę drukującą, zaprojektowano i wykonano ruchomą przesłonę, która umożliwia zamknięcie i otwarcie przepływu aerozolu, co pozwala drukować wzory zawierające przerwania ścieżek. W trakcie drukowania przewodzących wzorów niezbędną jest ciągła obserwacja formowania się ścieżki, która pozwala możliwie szybko reagować na błędy w procesie druku. Obserwacja procesu zrealizowano za pomocą modułu kamery, który umożliwia ustawienie obiektywu w odpowiedniej pozycji oraz rejestrację efektów procesu druku w czasie rzeczywistym. Zastosowano kamerę zakupioną od firmy The Imagine Soure, model DMK 27AUP006 z matrycą 1/ 2.5", pikselem o wielkości $2,2 \mu\text{m}$ oraz przekątną 7,2 mm. Do kamery zastosowano obiektyw VS-MC2-60 o dwukrotnym powiększeniu optycznym. Zaprojektowano mocowanie kamery, które umożliwia ruch kątowy w dwóch prostopadłych osiach, dzięki czemu możliwe będzie prawidłowe ustawienie kamery w taki sposób aby drukowana ścieżka znajdowała się na środku matrycy kamery. Schemat systemu po modyfikacji przedstawia rysunek 17.



Rys. 17. Schemat systemu do drukowania aerozolowego na powierzchniach płaskich.

Opracowane stanowisko opisane w niniejszym rozdziale umożliwia testowanie atomizacji ultradźwiękowej tuszów, badanie ich drukowalności, a także drukowanie aerozolowe wzorów i ścieżek z wizyjną obserwacją w trakcie procesu. Konstrukcja stanowiska pozwala precyzyjnie ustawić fiolkę z tuszem w pozycji dającej najlepszą atomizacją tuszu, ciągłą obserwacją procesu atomizacji, a także wykonywać gotowe wydruki z badanych składów tuszów.

6 Badanie wpływu parametrów procesu druku aerozolowego na właściwości wydrukowanych warstw

Uzyskanie laminarnego przepływu mieszanki gazów osłonowego i nośnego na wyjściu z głowicy drukującej jest warunkiem koniecznym, aby możliwy był proces druku aerozolowego. Zgodnie z mechaniką płynów do określenia stateczności przepływu służy liczba Reynoldsa zdefiniowana wzorem:

$$R_e = \frac{\rho * v * d}{\mu}$$

gdzie R_e jest liczbą Reynoldsa, ρ jest gęstością materiału [kg/m^3], v jest prędkością charakterystyczną [m/s], d jest średnicą dyszy [m] zaś μ jest lepkością dynamiczną materiał [$\text{Pa}\cdot\text{s}$].

Ze względu na wielkość liczby Reynoldsa dla przepływów przez elementy walcowe wyróżnić można :

$R_e < 2100$, przepływ laminarny, stabilny, uporządkowany,

$2100 < R_e < 3000$, przepływ przejściowy, częściowo turbulentny,

$R_e > 3000$, przepływ turbulentny.

Warto zaznaczyć, że w trakcie mieszania się gazów, osłonowego i nośnego, w głowicy drukującej, gaz nośny zawiera kropelki zatamizowanego tuszu niosące materiał fazy funkcjonalnej. Ponieważ to właśnie aerozol formuje ścieżkę na podłożu, zarówno ruch kropeł tuszu jak i zjawiska działające na aerozol stanowią kluczową informację dla opisu wpływu parametrów druku aerozolowego na właściwości wydruku. Jest to dodatkowy czynnik komplikujący teoretyczne rozważania mające na celu matematyczny opis zjawisk występujących podczas druku aerozolowego.

Gruntowną analizę zjawisk zachodzących w głowicy drukującej przeprowadził zespół pracujący na Uniwersytecie w Binghamton w stanie Nowy York, USA [91]. R. Salary za pomocą tomografii rentgenowskiej przeprowadził dokładny pomiaru wewnętrznych wymiarów geometrycznych głowicy drukującej po pełnym zmontowaniu i przygotowaniu jej do procesu druku. Pozyskane wymiary posłużyły do przeprowadzenia numerycznej symulacji metodą elementów skończonych w programie ANSYS potwierdzonej przeprowadzonymi eksperymentami. Zespół naukowy z Binghamton przedstawił wpływ parametrów procesu

druku na szerokość i jakość ścieżki, a rozważania teoretyczne oparł na równaniu ciągłości, pędu oraz energii dla przepływu Newtonowskiego:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u) = 0 \quad , \text{równanie ciągłości}$$

$$\frac{\partial(\rho n)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u n) = \frac{\partial \rho}{\partial x} + \nabla \cdot (\mu \nabla n) + S_{MX} \quad , \text{równanie pędu - x}$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho u v) = \frac{\partial \rho}{\partial y} + \nabla \cdot (\mu \nabla v) + S_{My} \quad , \text{równanie pędu - y}$$

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e u) = -p \nabla \cdot u + \nabla \cdot (k \nabla T) + \Phi + S_E \quad , \text{równanie energii}$$

$$p = \rho RT \quad , \quad e = C_v T \quad , \text{równania stanu dla gazu idealnego}$$

gdzie ρ jest gęstością materiału, u jest wektorem prędkości, n jest składową w osi x wektora prędkości, v jest składową w osi y wektora prędkości, p jest ciśnieniem gazu, μ jest lepkością dynamiczną gazu, e jest całkowitą energią układu, k jest przewodnością termiczną gazu, T jest temperaturą gazu, R jest stałą gazową, C_v jest pojemnością cieplną gazu dla danej objętości, Φ jest funkcją rozproszenia [Versteeg], zaś S_M oraz S_E są funkcjami źródłowymi dla pędu i energii.

W celu uproszczenia wzorów i zależności matematycznych zespół ze Stanów Zjednoczonych zdefiniował współczynnik skupienia F_R , który jest ilorazem wielkości przepływu gazu osłonowego do przepływu gazu nośnego. Jako efekt badań oraz symulacji zaprezentowane zostały wizualizacje zmian ciśnienia oraz trajektorie ruchu kropeł aerozolu wewnątrz głowicy drukującej dla różnego współczynnika F_R . We wnioskach wskazane zostały parametry umożliwiające otrzymanie wydruku o najwyższej jakości (równe krawędzie oraz brak efektu "overspray") – współczynnik skupienia $F_R = 2,7$ oraz prędkość wydruku $V = 1$ mm/s. Badania przedstawione przez R. Salary skoncentrowane były na jakości krawędzi wydrukowanej ścieżki nie zaś na jej grubości czy przewodności elektrycznej, czynników kluczowych przy zastosowaniu druku aerozolowego w wytwarzaniu drukowanych mikroukładów. Niemniej przedstawione symulacje i modele przez amerykańskich naukowców posłużyć mogą w celu osiągnięcia możliwie najwyższej jakości wydruków aerozolowych.

Wpływ współczynnika skupienia na szerokość drukowanej aerozolowo ścieżki był istotą badań zespołu z Niemiec [92]. Wpierw S. Binder wykorzystując parametry procesu druku aerozolowego oraz równanie na liczbę Reynoldsa potwierdził, że przepływ ukształtowany w głowicy drukującej jest przepływem laminarnym ($Re < 800$). Następnie wykorzystując prawo Hagena-Poiseuille'a obliczył profil przepływu opuszczający dyszę drukującą:

$$U(r) = \frac{2(V_N + V_O)}{\pi R^2} * \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right), \text{ prawo Hagena-Poiseuille'a,}$$

gdzie V_N jest wielkością przepływu gazu nośnego, V_O jest wielkością przepływu gazu osłonowego, R jest promieniem otworu dyszy drukującej, r jest promieniem strugi aerozolu zaś U jest profilem przepływu

oraz wyznaczył średnicę strugi aerozolowej w zależności od współczynnika skupienia F_R . Zakładając, że szerokość ścieżki równa jest średnicy strugi aerozolowej opuszczającej dyszę drukującą zależność szerokości ścieżki od współczynnika skupienia wygląda następująco:

$$w = d_{aer} = 2R * \sqrt{1 - \sqrt{\frac{F_R}{1 + F_R}}}$$

gdzie w jest szerokością nadrukowanej ścieżki [μm], d_{aer} jest średnicą strugi aerozolu [μm], R jest promieniem dyszy drukującej [μm] a F_R jest współczynnikiem skupienia.

Ponadto autorzy posługują się liczbą Stokesa (Stk) w celu obliczenia prawdopodobieństwa opuszczenia strugi aerozolu przez kroplę tuszu w zależności od jej średnicy i współczynnika skupienia F_R . Dzięki temu przewidzieć można jakości krawędzi wydrukowanej ścieżki oraz wielkość zjawiska „overspray”, w niniejszej pracy rozumianego jako efekt negatywny polegający na rozproszeniu kropeł aerozolu poza wydrukowany wzór.

$$Stk = \frac{\rho_d C_c d_d^2 U}{9 \eta^2 R}$$

gdzie ρ_d jest gęstością kropeł w aerozolu [kg/m^3], C_c jest współczynnikiem korekcji Cunningham'a, d_d jest średnicą kropli aerozolu [m], U jest prędkością ruchu strugi aerozolu [m/s], η jest lepkością dynamiczną otaczającego gazu [$\text{Pa}\cdot\text{s}$] zaś R jest promieniem otworu dyszy drukującej [m].

Zgodnie z mechaniką płynów jeśli liczba Stokesa:

$Stk \geq 1$ to krople aerozolu oddziela się od głównej strugi aerozolu powodując „overspray”

$Stk \leq 1$ to krople aerozolu będą podążać za przepływem strugi aerozolu

Zgodnie z badaniami przedstawionymi przez S. Bindera jedynie krople o średnicy co najwyżej 0,1 μm przy zastosowaniu parametrów procesu $F_R \leq 3$ umożliwią otrzymanie liczby Stokesa poniżej 1. Warto zaznaczyć, że najczęściej stosowanymi parametrami procesu (rekomendowanymi przez producenta urządzeń do druku aerozolowego) są przepływy gazu osłonowego i nośnego dające współczynnik skupienia F_R w zakresie 3,5 – 6,5, co jednoznacznie warunkuje zaistnienie zjawiska „overspray”. Model i badania zespołu z Niemiec umożliwiają matematyczne obliczenie średnicy strugi aerozolu w zależności od parametrów procesu, co pozwala oszacować szerokość wydrukowanej linii. Wyznaczenie wielkości liczby Stokesa w zależności od parametrów procesu pozwala przewidzieć jakość wydruku oraz ilość defektów powstałych w wyniku zaistnienia zjawiska „overspray”. Badania przedstawione przez S. Bindera pozwalają oszacować rezultaty procesu druku aerozolowego jedynie ze względu na geometrię wydruku (szerokość ścieżki) oraz intensywność defektów. Zaprezentowany model nie pozwala opisać zjawiska pod kątem grubości otrzymywanych warstw czy przewodności wydruku, istotnych cech w zastosowaniach druku aerozolowego w elektronice drukowanej.

Aby w pełni zrozumieć proces druku aerozolowego, ze względu na brak modeli opisujących zależność przewodności elektrycznej wydruków od parametrów procesu druku aerozolowego w niniejszej pracy przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu średnicy dyszy drukującej, wielkości przepływu gazu osłonowego i nośnego, a także szybkości druku na właściwości otrzymywanych warstw. Szczególną uwagę zwrócono na przewodność elektryczną oraz grubość wydruków przedstawiając otrzymane wyniki za pomocą modeli matematycznych. Wykorzystując zrealizowane badania i eksperymenty opracowano również okno technologiczne procesu druku aerozolowego.

Do przeprowadzenia badań wykorzystano stanowisko do atomizacji ultradźwiękowej, opisane w rozdziale 5. Komercyjne tusze nadrukowano na foli polimidowej na maszynie firmy Optomec M³D. Następnie, w celu wytworzenia połączenia elektrycznego, wzory spiekano zgodnie z zaleceniem producenta z wykorzystaniem suszarki laboratoryjnej w 200 °C przez 1 godzinę. Metody pomiaru geometrii oraz przewodności elektrycznej

wydruków przeprowadzono zgodnie z opisem znajdującym się w rozdziale pt. "Metodyka badań".

6.1 Wpływ średnicy dyszy drukującej na szerokość i przewodność elektryczną ścieżki

W celu zbadania wpływu średnicy dyszy drukującej na przewodność, szerokość oraz grubość nadrukowanych linii wykonano testowe wydruki tuszów z wykorzystaniem dwóch dysz o różnych średnicach: 100 μm i 150 μm .

Dla dyszy o średnicy 100 μm prędkość druku ustawiona była na 1,5 mm/min, przepływ gazu nośnego na 9 ml/min, zaś przepływ gazu osłonowego na 32 ml/min. Dla dyszy o średnicy 150 μm ustawiono prędkość druku na 1,5 mm/s, przepływ gazu nośnego na 12 ml/min, zaś przepływ gazu osłonowego na 58 ml/min. Wszystkie ustawione parametry zawierają się w przedziałach rekomendowanych przez producenta [88]. Znaczące odstępstwo od rekomendowanych przedziałów wartości parametrów podczas druku aerozolowego może spowodować uszkodzenie dyszy drukującej poprzez nieodwracalne jej zatkanie. Z tego względu w niniejszym badaniu parametry procesu ustawiony były zgodnie z rekomendacją producenta. Wyniki otrzymane w przeprowadzonym badaniu przedstawia tabela 2.

Tab. 2. Wpływ średnicy dyszy drukującej na przewodność i szerokość ścieżki

Tusz	Średnica dyszy [μm]	Przewodność [$\cdot 10^7$ S/m]	Szerokość ścieżki [μm]
UTD40	100	$6,02 \pm 0,39$	$33,30 \pm 2,63$
	150	$6,01 \pm 0,42$	$44,95 \pm 7,28$
Clariant TPS 50	100	$7,03 \pm 0,92$	$23,71 \pm 2,84$
	150	$10,25 \pm 1,05$	$55,15 \pm 12,16$
UTD25Te	100	$11,83 \pm 1,12$	$25,95 \pm 1,19$
	150	$28,01 \pm 3,60$	$15,12 \pm 2,08$

Zgodnie z modelem przedstawionym przez S. Binder'a linia wykonana dyszą 100 μm powinna charakteryzować się szerokością 34,14 μm , zaś z wykorzystaniem dyszy 150 μm otrzymana ścieżka powinna mieć szerokość 44,94 μm . Wyniki eksperymentu jedynie w przypadku tuszu UTD40 w pełni zgadzają się z modelem teoretycznym. Mimo to dla każdego

z badanych tuszów wraz ze zmniejszeniem otworu dyszy drukującej maleje szerokość wydrukowanej linii. Analizując otrzymane wartości przewodności warstw najwyższą przewodność otrzymano dla dyszy 150 μm i tuszu UTD25Te. Wpływ szerokości zastosowanej dyszy na przewodność otrzymanej warstwy jest różny dla każdego z badanych tuszów. Jest to spowodowane ich różną reologią, która bezpośrednio wpływa na wielkość kropeł wytworzonej mgły aerozolowej. W zależności od średnicy kropeł aerozolu wydrukowany wzór charakteryzował się różną przewodnością elektryczną. Ponieważ zarówno najwyższą przewodność jak i najmniejszą szerokość ścieżek otrzymano dla tego samego tuszu (UTD25TE) wydaje się, że aerozol wytworzony z tego tuszu charakteryzował się najmniejszą wielkością kropeł. Z tego względu, zgodnie z modelem S. Bindera, zjawisko „overspray” było najmniejsze co pozwoliło osiągnąć bardziej jednorodną linię o wyżej przewodności niż w przypadku pozostałych badanych tuszów.

Ponieważ podczas drukowania elastycznej mikroelektroniki, zgodnie z opisem znajdującym się w rozdziale pt. „Stan Wiedzy”, kluczowym parametrem jest przewodność wydruków do dalszych badań wybrano dyszę o średnicy 150 μm zapewniającą najwyższą przewodność elektryczną nadrukowanych linii, przy rozdzielczości na granicy 30 μm .

6.2 Wpływ przepływu gazu nośnego na geometrię i przewodność elektryczną ścieżki

Gaz nośny, w trakcie procesu druku aerozolowego, transportuje zatowarowany tusz do głowicy drukującej. W zależności od wielkości jego przepływu zmienia się ilość dostarczonego w trakcie druku materiału do głowicy, co bezpośrednio wpływa na ilość nadrukowanego na podłożu materiału. Wraz ze wzrostem przepływu gazu nośnego zwiększa się szerokość nadrukowanej ścieżki. Potwierdza to model S. Bindera przedstawiony graficznie na rysunku 18. Zgodnie z modelem wraz ze wzrostem wartości współczynnika F_R maleje średnica wydrukowanej ścieżki, a ponieważ:

$$F_R = V_O / V_N$$

gdzie V_O jest wielkością przepływu gazu osłonowego, a V_N jest wielkością przepływu gazu nośnego

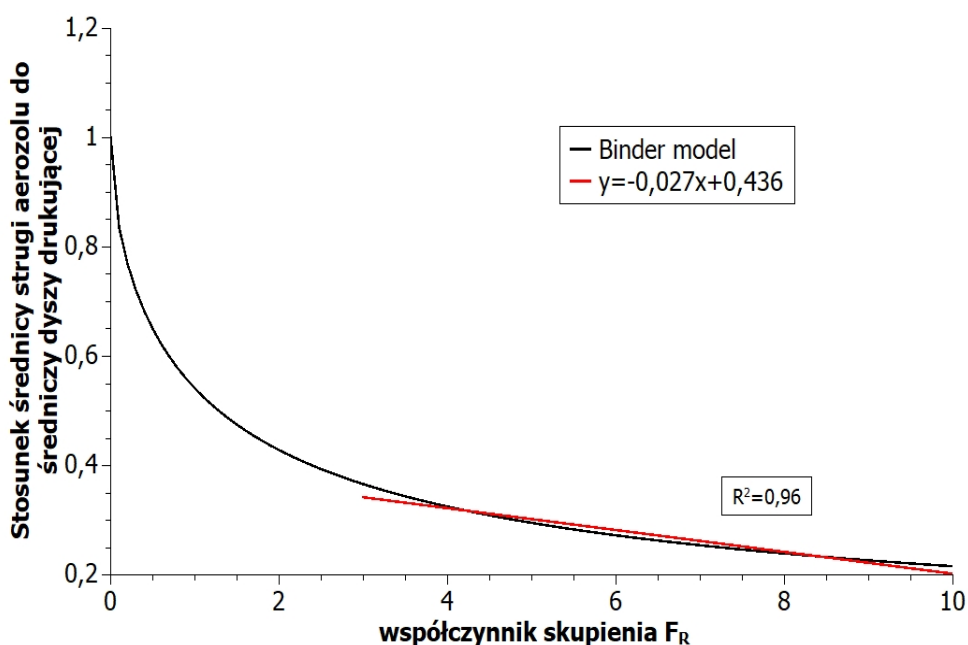
to zwiększenie wielkości przepływu gazu nośnego (V_N) przy stałym przepływie gazu osłonowego (V_O) spowoduje spadek F_R i wzrost szerokości ścieżki. Ponadto model S. Bindera dla współczynnika skupienia większego od 3 (czyli dla wartości parametrów druku

rekomendowanych przez producenta urządzeń do druku aerozolowego) można przybliżyć za pomocą funkcji liniowej.

$$w = -0,027F_R + 0,436$$

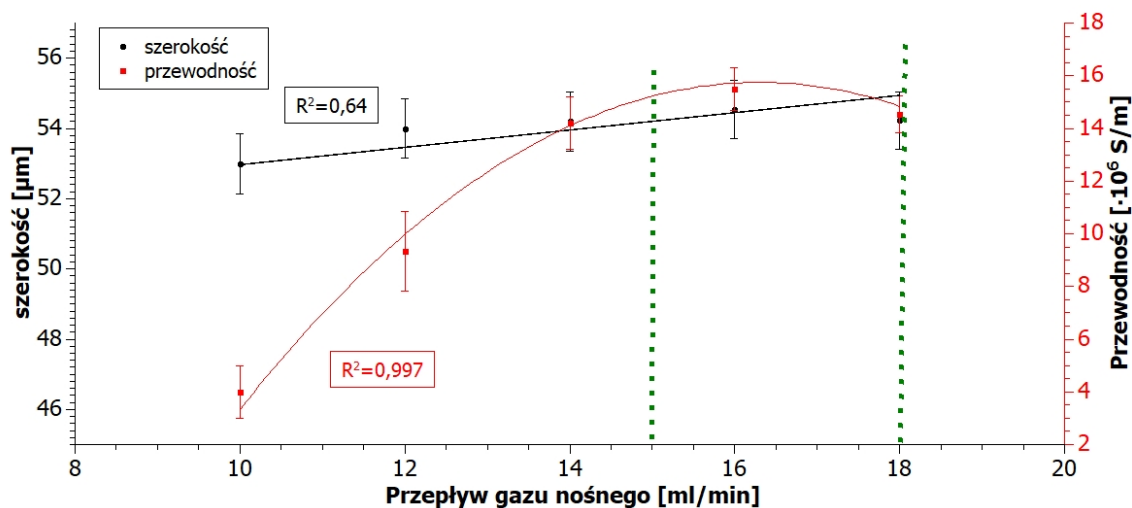
gdzie w jest szerokością wydrukowanej ścieżki [μm]

Takie przybliżenie charakteryzuje się błędem średniokwadratowym wynoszącym 0,0087 oraz współczynnikiem determinacji 96%, dlatego może zostać wykorzystane do opracowania uproszczonego modelu wpływu parametrów druku aerozolowego na geometrię i przewodność ścieżki.



Rys. 18. Model Binder'a wraz z aproksymacją liniową dla $F_R > 3$

W celu określenia okna technologicznego procesu druku aerozolowego przeprowadzono badania wpływu wielkości przepływu gazu nośnego na przewodność i szerokość nadrukowanej linii. W trakcie badania wykorzystano dyszę o średnicy 150 μm , przepływ gazu osłonowego ustawiony był na 58 ml/min, zaś prędkość druku wynosiła 1,5 mm/s.



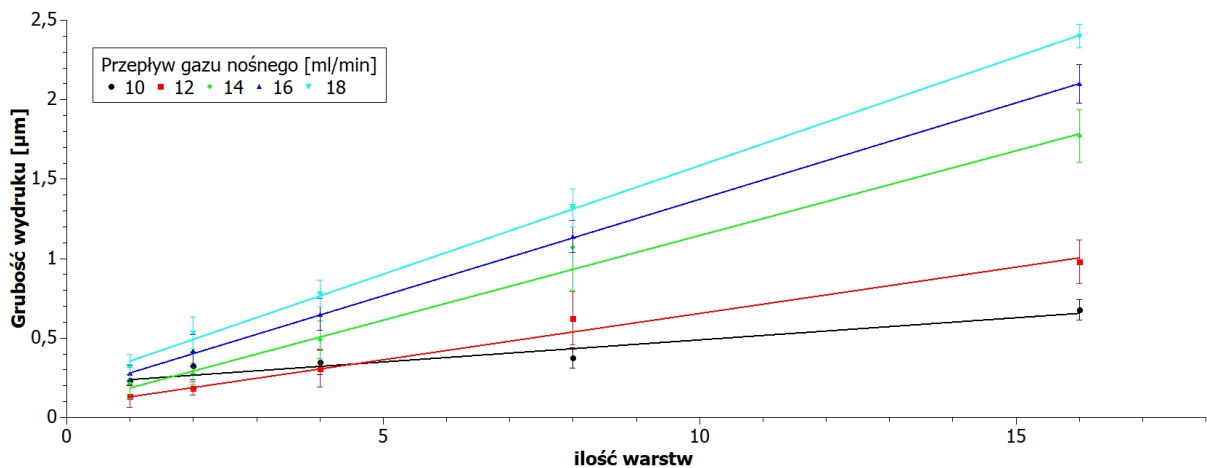
Rys. 19. Wpływ wielkości przepływu gazu nośnego na szerokość i rezystywność ścieżki dla dyszy 150 μm . Szerokość ścieżki aproksymowana jest przy pomocy funkcji liniowej, zaś wykres przewodność warstwy przybliżony jest funkcją kwadratową. Okno technologiczne zostało zaznaczone liniami przerywanymi.

Korzystając z założeń modelu Bindera, wykres szerokości ścieżki w zależności od wielkości przepływu gazu nośnego został przybliżony przy pomocy funkcji liniowej $w = 0,247V_N + 50,50$, gdzie w jest szerokością ścieżki zaś V_N jest wartością przepływu gazu nośnego. Przewodność elektryczna wzoru zależy od ilości porów i defektów wewnątrz warstwy. Na jednorodność oraz porowatość warstwy wpływa przede wszystkim proces druk a konkretnie przekrój wydrukowanej ścieżki. Ścieżka charakteryzująca się dużym stosunkiem wysokości do szerokości będzie posiadała większą ilość drobnych pęcherzyków powietrza wewnątrz warstwy powstałych na skutek intensywnego naniesienia aerozolu na niewielką powierzchnię podłoża, które powodują spadek przewodności wydruku. Z tego względu zależności przewodności elektrycznej warstwy od przepływu gazu nośnego przybliżono funkcją kwadratową

$$\gamma = -0,313V_N^2 + 10,19V_N + 67,32$$

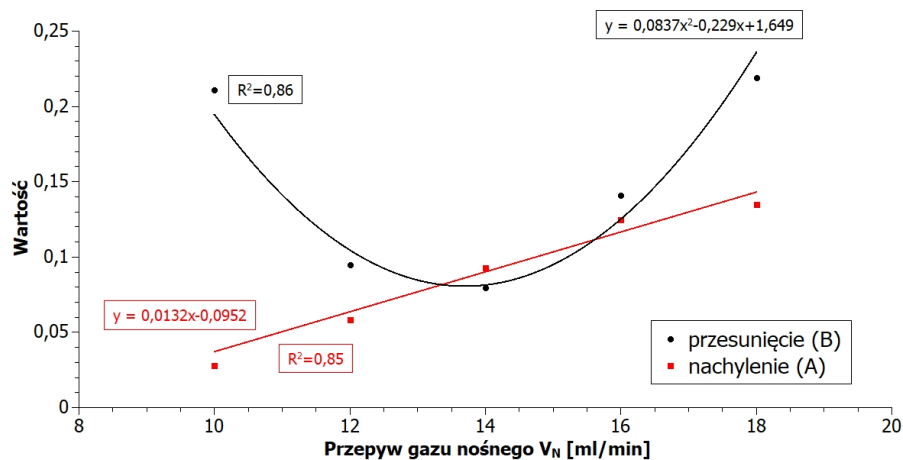
gdzie γ jest przewodnością właściwą [$\cdot 10^6$ S/m] zaś V_N jest przepływem gazu nośnego [ml/min].

Ponieważ grubość ścieżki ma znaczący wpływ na właściwości otrzymanej warstwy przeprowadzono również badania zależności grubości warstwy od ilości nadruków oraz przepływu gazu nośnego.



Rys. 20. Wpływ ilości nadrukowanych warstw na grubość wydruku

W związku z liniowym charakterem zależności ilości nadrukowanych warstw (n) od grubości wydruku (g) przeprowadzono aproksymację liniową obrazującą zależność tych dwóch parametrów dla konkretnego przepływu gazu nośnego (V_N). Następnie parametry otrzymanych funkcji liniowych zebrano w celu zbadania zależności ich wielkości od przepływu gazu nośnego.



Rys. 21. Zależność nachylenia i przesunięcia funkcji liniowych do przepływu gazu nośnego

Przy założeniu, że objętość kropeł naniesionych na podłoże w jednostce czasu jest stała ($V = \text{const.}$), liniowa zmiana szerokości ścieżki będzie skutkować zmianą grubości warstwy zgodną z funkcją kwadratową. Wynika to bezpośrednio ze wzoru na objętość walca $V = \pi r^2 g$, gdzie r jest promieniem podstawy, czyli połową średnicy strugi aerozolu ($r = d/2 = w/2$), a g jest grubością warstwy, czyli wysokością walca. Ponieważ szerokość ścieżki w liniowy sposób zależy od wartości przepływu gazu nośnego, grubość warstwy zgodnie z funkcją kwadratową

zależec będzie od wartości przepływu gazu nośnego V_N . Łącząc powyższe zależność otrzymujemy model matematyczny zależności grubości warstwy od ilości nadrukowanych warstw oraz przepływu gazu nośnego.

$$g = (0,0132 * V_N - 0,0952) * n + 0,0837 V_N^2 - 0,229 V_N + 1,649$$

gdym g jest grubością warstwy [μm], V_N wartością przepływu gazu nośnego [ml/min], zaś n ilością nadrukowanych warstw

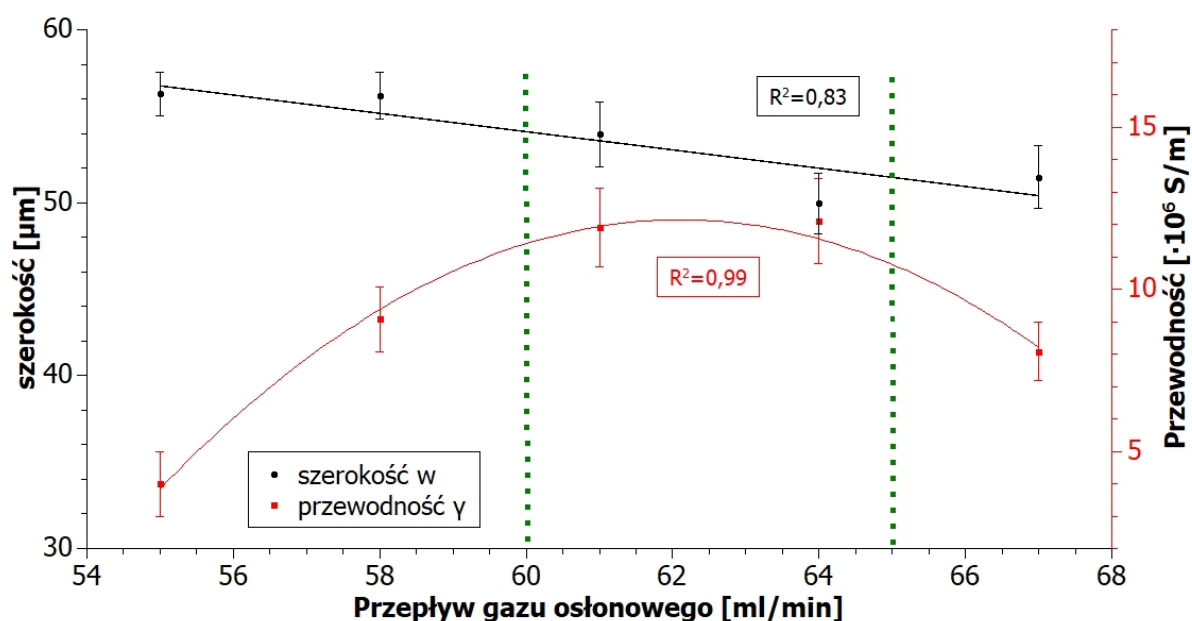
Tak opracowany model pozwala obliczyć grubość nadrukowanej warstwy w zależności od ilości naniesionych warstw oraz wielkości przepływu gazu nośnego.

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano wyznaczone eksperymentalnie modele zależności geometrii i przewodności ścieżki od przepływu gazu nośnego oraz ilości nadrukowanych warstw. Okno technologiczne procesu druku aerozolowego zostało wyznaczone w zakresie 15 – 18 ml/min przepływu gazu nośnego, ze względu na przewodność, szerokość oraz grubość nadrukowanej warstwy.

6.3 Wpływ przepływu gazu osłonowego na geometrię i przewodność elektryczną ścieżki

Gaz osłonowy dostarczany jest bezpośrednio do głowicy drukującej, jego podstawowym zadaniem jest skupienie strugi aerozolu do możliwie najmniejszej średnicy umożliwiając wydruk ścieżek o szerokościach kilkunastu mikrometrowych. W trakcie badania wykorzystano dyszę o średnicy 150 μm , przepływ gazu nośnego ustawiony był na 15 ml/min , zaś prędkość druku wynosiła 1,5 mm/s .

Zgodnie z modelem S. Bindera szerokość ścieżki zależy od współczynnika skupienia F_R . Ponieważ $F_R = V_O/V_N$ dlatego kolejne zależności przedstawione w poprzednim podrozdziale będą miały analogiczny charakter, taki sam jak w przypadku zależności od przepływu gazu nośnego. Należy jednak pamiętać, że wraz ze wzrostem przepływu gazu osłonowego wzrasta współczynnik skupienia F_R , co modyfikuje tą zależność z wprost proporcjonalnej na odwrotnie proporcjonalną (lecz liniowy charakter zależności pozostaje).



Rys. 22. Wpływ wielkości przepływu gazu osłonowego na szerokość i przewodność elektryczną ścieżki dla dyszy 150 µm. Szerokość ścieżki przybliżona jest przy pomocy funkcji liniowej, zaś przewodność elektryczna odwzorowuje funkcję kwadratową. Okno technologiczne zostało zaznaczone liniami przerywanymi

Zgodnie z wcześniejszymi rozważaniami zależność szerokość ścieżki od wielkości przepływu gazu osłonowego ma charakter liniowy odwrotnie proporcjonalny zgodny ze wzorem:

$$w = -0,529V_0 + 85,82$$

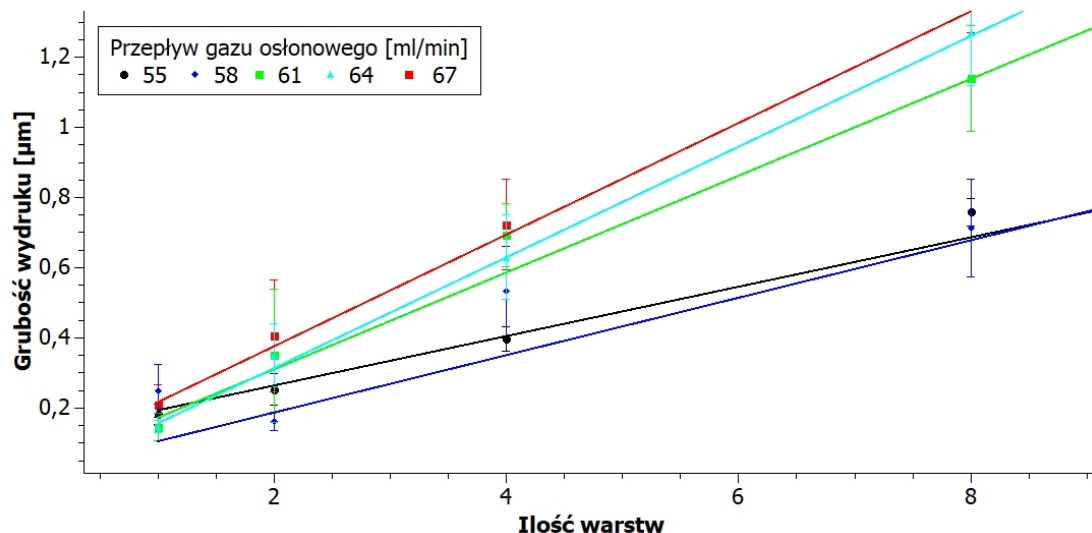
gdzie w jest szerokością ścieżki [µm], zaś V_0 jest wartością przepływu gazu osłonowego [ml/min].

Wraz ze wzrostem przepływu gazu osłonowego maleje średnica strugi aerozolu wychodząca z dyszy drukującej czego efektem jest również zmniejszenie szerokości drukowanej linii. Zależność przewodności elektrycznej jest analogiczna jak w przypadku przepływu gazu osłonowego i ma charakter funkcji kwadratowej:

$$\gamma = -0,00164 V_0^2 + 0,02039 V_0 - 6,2105$$

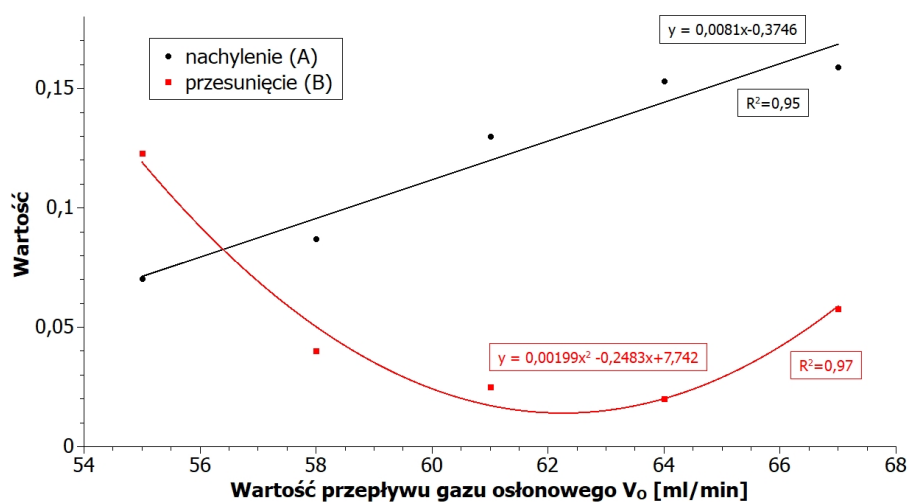
gdzie γ jest właściwą przewodnością elektryczną [-10⁶ S/m], zaś V_0 jest wielkością przepływu gazu osłonowego [ml/min].

W celu opracowania modelu wpływu parametrów procesu druku aerozolowego na właściwości wydruku zbadano zależność ilości nadrukowanych warstw na grubość ścieżki dla pięciu wybranych wartości przepływu gazu osłonowego.



Rys. 23. Wpływ ilości wydruków na grubość nadrukowanego wzoru $g(n)$ dla pięciu różnych wielkości przepływu gazu osłonowego.

Ponieważ, zgodnie z teorią zjawiska, grubość warstwy wprost proporcjonalnie zależy od ilości wydruków opracowane krzywe opisano równaniem funkcji liniowej. Tak pozyskane współczynniki nachylenia i przesunięcia dla każdego z badanych przepływów zebrano i za pomocą przedstawienia graficznego opisano zależność wielkości tych współczynników od przepływu gazu osłonowego V_0 .



Rys. 24. Wartość nachylenia i przesunięcia krzywych przedstawionych na rysunku 22 w zależności od przepływu gazu osłonowego

Nachylenie krzywych zależności grubości ścieżki od ilości wydruków jest funkcją liniową ze względu na fakt, że szerokość nadrukowanej ścieżki jest liniowo zależna od współczynnika skupienia F_R opisanego przez S. Bindera. Ponieważ, charakter zmian przesunięcia B funkcji $g(n)$ jest analogiczny jak w przypadku badania wpływu gazu nośnego na wynik druku, został przybliżony przy pomocy funkcji kwadratowej. Połączenie zależności pomiędzy grubością warstwy a przepływem gazu nośnego i ilością nadrukowanych warstw pozwoliło opracować właściwy model matematyczny:

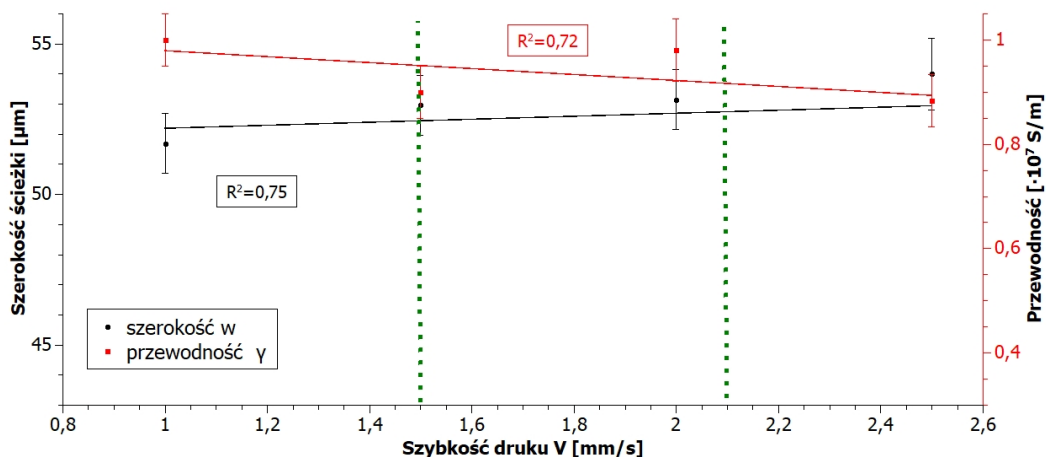
$$g = (0,0081 V_o - 0,3746)n + 0,00199 V_o^2 - 0,02483 V_o + 7,742$$

gdzie g jest grubością warstwy [μm], n ilością nadruków zaś V_o jest wielkością przepływu gazu osłonowego [ml/min].

W wyniku przeprowadzonych badań opracowano wyznaczone eksperymentalnie modele zależności geometrii i przewodności ścieżki od przepływu gazu osłonowego V_o oraz ilości nadrukowanych warstw n . Okno technologiczne procesu druku aerozolowego zostało wyznaczone w zakresie 60 – 65 ml/min przepływu gazu osłonowego, ze względu na przewodność, szerokość oraz grubość nadrukowanej warstwy.

6.4 Wpływ szybkości druku na geometrię i przewodność właściwą ścieżki

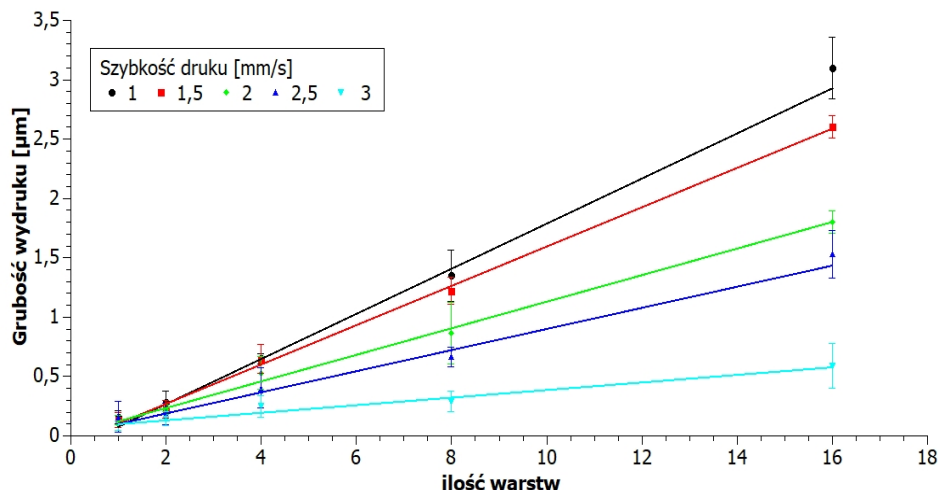
Szybkość druku V ma bezpośredni wpływ na ilość drukowanego materiału na mm^2 podłoża. W zależności od szybkości procesu otrzymuje się ścieżkę o różnej wysokości i gęstości. Zbyt duża szybkość może spowodować zaburzenia przepływu aerozolu, więc i zaburzenia w formowaniu się ścieżki, zbyt mała poprzez nadmiar materiału rozpląwanie się tuszu po podłożu. Ponieważ szybkość druku nie bierze udziału w formowaniu aerozolu w głowicy drukującej, a jedynie ma wpływ na ilości naniesionego materiału na jednostkę powierzchni podłoża, przedstawiona na rysunku 25 zależność ma charakter liniowy. Jeżeli podczas druku ścieżka uformowana została we właściwy sposób to biorąc pod uwagę, że przewodność właściwa warstwy jest niezależna od jej grubości, przewodność wydruku powinna być stała dla badanych szybkości druku.



Rys. 25. Wpływ szybkości druku na szerokość i przewodność elektryczną ścieżki dla dyszy 150 µm. Zarówno zależność szerokości ścieżki jak i przewodności elektrycznej warstwy przybliżono funkcją liniową. Okno technologiczne zostało zaznaczone liniami przerywanymi

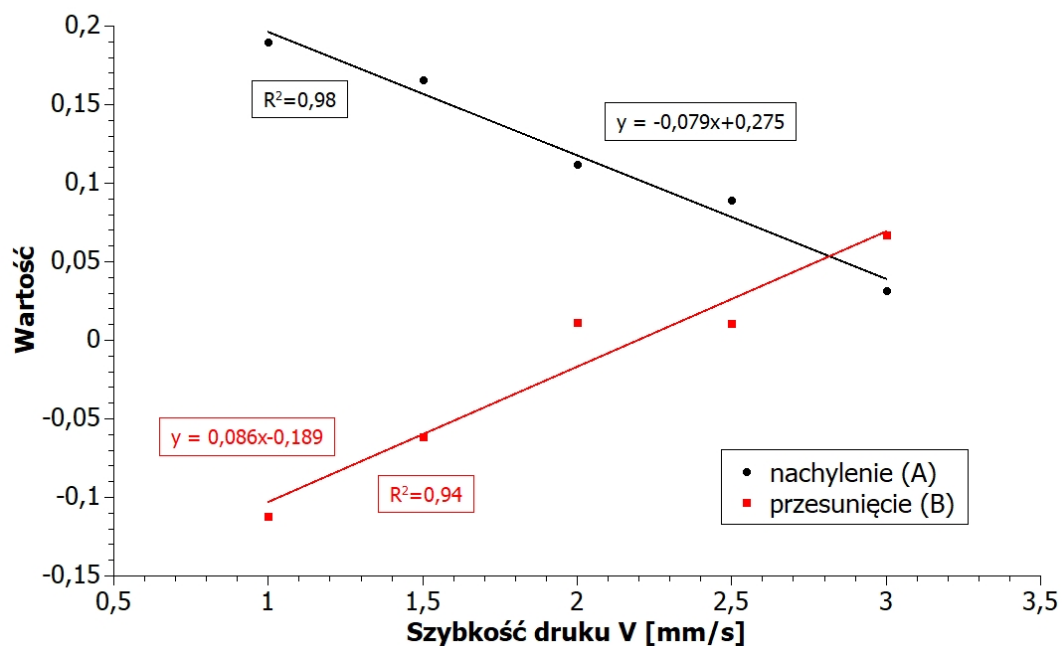
W trakcie badania wpływu prędkości druku na parametry ścieżki wykorzystano dyszę o średnicy 150 µm, ustawiono przepływ gazu nośnego na wartości 15 ml/min oraz przepływ gazu osłonowego na wartości 62 ml/min.

Zgodnie z rozważaniami teoretycznymi przewodność ścieżki nie zależy od szybkości procesu druku. Niewielkie różnice zauważalne na wykresie wynikają ze zmiany gęstości materiału ścieżki na skutek zmian szerokości i grubości nadrukowanej linii. Zbyt niska szybkość druku powoduje naniesienie nadmiernej ilości tuszu na jednostkę powierzchni podłoża, zbyt wolne odparowywanie rozpuszczalników oraz rozlewanie się tuszu poza granice ścieżki co przy precyzyjnych nadrukach powodować będzie zwarcia pomiędzy ścieżkami. Zbyt duża szybkość druku natomiast w skrajnym przypadku spowoduje brak ciągłości ścieżki przez co brak przewodzenia prądu elektrycznego.



Rys. 26. Wpływ ilości nadrukowanych warstw oraz szybkości procesu druku na grubość ścieżki

Szybkość druku V ma znaczący wpływ na grubość otrzymanej warstw. Podobnie jak w przypadku ilości nadrukowanych warstw wpływ szybkości druku na grubość ścieżki opisuje funkcja liniowa o dodatnim współczynniku nachylenia.



Rys. 27. Wpływ szybkości druku V na nachylenie i przesunięcie zależności $g(n)$ przedstawionej na rysunku 25

Zgodnie z rozważaniami teoretycznymi zależność szybkości druku od grubości ścieżki oraz ilości nadrukowanych warstw jest liniowa opisana funkcją przedstawioną na rysunku 27.

Łącząc przedstawione zależności otrzymujemy matematyczny model opisujący wpływ szybkości druku (V [mm/s]) i ilości nadrukowanych warstw (n) na grubość ścieżki (g [μm]):

$$g = (-0,079 V + 0,275) n + 0,086 V - 0,189$$

Opracowany model matematyczny pozwala obliczyć teoretyczną wartość grubości ścieżki w zależności od ilości nadrukowanych warstw i prędkości druku. Ponieważ wpływ szybkości druku na przewodność elektryczną warstwy oraz szerokość ścieżki zgodnie z rysunkiem 25 jest porównywalny z błędem pomiaru w rozważaniach teoretycznych może być pominięty.

Biorąc pod uwagę grubość nadrukowanych warstw okno technologiczne procesu wyznaczone zostało pomiędzy 1,5 a 2 mm/s.

Przeprowadzenie opisanych w niniejszym rozdziale badań dotyczących wpływu parametrów technologicznych na wynik procesu druku aerozolowego pozwoliło określić okno technologiczne procesu, które umożliwia przeprowadzenie spójnych badań nowych kompozycji tuszów do druku aerozolowego. Określone w ramach okna technologicznego wartości parametrów procesu pozwalają stworzyć wydruk o możliwie najwyższej przewodności przy optymalnej szerokości ścieżki.

Tab. 3. Okno technologiczne procesu druku aerozolowego

Parametr	Wartość
Średnica dyszy drukującej, μm	150
Wielkość przepływu gazu nośnego, ml/min	15 – 18
Wielkość przepływu gazu osłonowego, ml/min	60 – 65
Szybkość druku, mm/s	1,5 – 2

Wyznaczone parametry przyjęto na potrzeby drukowania wzorów podczas badań dotyczących opracowania wysokoprzewodzącej kompozycji tuszu dedykowanej do technologii druku aerozolowego.

Przedstawione modele umożliwiają symulację wyniku druku aerozolowego przy pomocy parametrów procesu takich jak przepływ osłonowy, przepływ nośny, szybkość druku, a także ilość wydrukowanych warstw wiążąc je z osiągniętą przewodnością ścieżki. Pozwala

to w wydajniejszy sposób projektować wzory wykonywane na potrzeby elektronicznych mikroukładów drukowanych. Przeprowadzenie symulacji matematycznej wydrukowanych ścieżek pozwoli oszacować przewodność elektryczną wydruku oraz jego szerokość i grubość przez to otwierając nowe zastosowania dla mikroelektroniki drukowanej.

7 Badania oryginalnych kompozycji tuszów

Opracowane w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej tusze do druku aerozolowego składają się z fazy funkcjonalnej, mieszanki rozpuszczalników oraz surfaktantów, czyli dodatków powierzchniowo – czynnych. W związku z wymaganą rozdzielczością wydruków poniżej 30 μm opracowane tusze muszą być podatne na ultradźwiękową atomizację. Z tego względu powinny charakteryzować się lepkością z zakresu 0,5 – 20 $\text{mPa}\cdot\text{s}$. Nieodpowiednia reologia materiału spowoduje niewłaściwy proces atomizacji i uniemożliwi druk aerozolowy. Ponieważ wytworzona metodami ultradźwiękowymi mgła aerozolowa charakteryzuje się kroplami o wielkości z zakresu 1-5 μm , zastosowany w tuszu materiał fazy funkcjonalnej, powinien posiadać wymiar charakterystyczny nie większy niż 50 nm [88]. Zastosowanie materiału o większych wymiarach może spowodować zatykanie dyszy drukującej, osiadanie materiału fazy funkcjonalnej w zawieszynie tuszu lub niewłaściwe formowanie mgły aerozolowej. Wykorzystywane tusze muszą również być kompatybilne z zastosowanym podłożem pod kątem zwilżalności i odporności chemicznej, co będzie miało znaczący wpływ na adhezję warstwy. W trakcie doboru materiałów wchodzących w skład tuszu należy uwzględnić ich wpływ na właściwości elektryczne i mechaniczne końcowych wydruków.

W tym rozdziale opisany zostanie wpływ poszczególnych składników tuszu na jego właściwości, takie jak: atomizacja, sedymentacja czy jednorodność zawiesiny, czyli parametry świadczące o możliwość zastosowania tuszu w druku aerozolowym. Ponadto zbadana zostanie przewodność elektryczna, adhezja oraz rozdzielczość gotowych wydruków wykonanych przy pomocy oryginalnego tuszu opracowanego w ramach niniejszej rozprawy, co pozwoli określić przydatność badanych tuszów do wytwarzania drukowanych elastycznych mikroukładów elektronicznych.

7.1 Wpływ rozpuszczalników i ich mieszanek na lepkość i stopień atomizacji tuszu

Rozpuszczalniki lub mieszanki rozpuszczalników w kompozycji tuszu do druku aerozolowego stosuje się w celu zawieszenia fazy funkcjonalnej, nadania kompozycji odpowiednich parametrów reologicznych oraz jako nośnika umożliwiającego transport fazy funkcjonalnej do głowicy drukującej. Dobór zarówno rodzaju zastosowanych rozpuszczalników jak i zawartości rozpuszczalnika w zawieszynie tuszu odgrywa kluczową rolę w procedurze komponowania nowych tuszów. Ponieważ rozpuszczalniki biorą udział w każdym etapie procesu druku aerozolowego, począwszy od atomizacji poprzez zawieszenie w

aerozolu do naniesienia na podłoże i uformowania wzoru, ich wybór oraz badanie właściwości powinno stanowić jeden z ważniejszych etapów w trakcie opracowywania nowych składów tuszów. Ze względu na operacje, jakim zostaje poddany tusz, w trakcie procesu – atomizacja na skutek działania ultradźwięków, zagęszczenie mgły aerozolowej, wydruk przez dyszę oraz formowanie ścieżki na podłożu – rozpuszczalnik lub mieszanka rozpuszczalników musi spełniać następujące wymagania:

- dobrą zwilżalność materiału fazy funkcjonalnej (kąt zwilżania $0^{\circ} < \Theta < 45^{\circ}$)
- lepkość kompatybilna z ultradźwiękową atomizacją ($< 20 \text{ mPa}\cdot\text{s}$)
- szybkość odparowania rozpuszczalników z tuszu umożliwiającą właściwe formowanie się ścieżki na podłożu
- zdolność do formowania linii na podłożu
- odpowiednia zwilżalność podłoża (kąt zwilżania $30^{\circ} < \Theta < 80^{\circ}$)

Wszystkie z wymienionych wyżej wymagań wynikają bezpośrednio z procesów i zjawisk zachodzących w trakcie druku aerozolowego takich jak kawitacja tuszu, naniesienie kropeł tuszu na podłoże czy połączenie się kropeł tuszu w trakcie tworzenia ścieżki, opisanych szczegółowo w rozdziale pt. „Stan wiedzy”. Proces doboru odpowiednich materiałów rozpoczęto badając 9 różnych rozpuszczalników wybranych po etapie badań wstępnych zestawionych w tabeli 4. Rozpuszczalniki wytypowano biorąc pod uwagę ich lepkość, temperaturę wrzenia oraz gęstość, tzn. właściwości odgrywające kluczową rolę w trakcie procesu druku aerozolowego. Lepkość wpływa na stopień atomizacji ultradźwiękowej, gęstość wpływa na zdolność rozpuszczalnika do zawieszenia w nim materiału fazy funkcjonalnej, zaś temperatura wrzenia wpływa na szybkość parowania rozpuszczalników z mieszanki tuszu ingerując w proces formowania się ścieżki.

Tab. 4. Temperatura wrzenia, lepkość oraz gęstość rozpuszczalników wykorzystanych w badaniach

Nr.	Rozpuszczalnik	Temperatura wrzenia [°C]	Lepkość [mPa·s]	Gęstość [g/cm ³]
1.	Dichlorometan	40	0,413	1,33
2.	Chloroform	61,5	0,563	1,49
3.	Metanol	64	0,599	0,79
4.	Tetrahydrofuran	66	0,482	0,89
5.	2-Butanon	80	0,434	0,81
6.	Izopropanol	83	2,038	0,79
7.	Nitrometan	101	0,613	1,14
8.	Toluen	110,5	0,552	0,88
9.	Dimetylosulfotlenek	189	1,996	1,1

Zgodnie z opisaną w rozdziale pt. „Metodyka badań” procedurą przeprowadzono badania atomizacji 9 wytypowanych rozpuszczalników określając ich stopień atomizacji ultradźwiękowej. Wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Tab. 5. Stopień atomizacji ultradźwiękowej badanych rozpuszczalników

Nr.	Rozpuszczalnik	Stopień atomizacji	Rozpuszczalnik	Stopień atomizacji
1.	Dichlorometan	+	Izopropanol	--
2.	Chloroform	+++	Nitrometan	++
3.	Tetrahydrofuran	+++	Toluen	+++
4.	2-Butanon	+++	Dimetylosulfotlenek	-
5.	Metanol	+++		

Temperatura wrzenia rozpuszczalników w tuszu powinna być dobrana w taki sposób, aby tusz podczas atomizacji tworzył stabilną mgłą aerozolową o możliwie najdrobniejszych kroplach, następnie umożliwiał niezaburzony transport mgły aerozolowej poprzez system

pneumatyczny oraz wydruk aerozolu poprzez dyszę drukującą. W momencie opuszczenia dyszy przez skupioną strugę aerozolową, rozpuszczalniki zawarte w tuszu w postaci kropel mgły ulegają częściowemu odparowaniu zwiększając gęstość fazy funkcjonalnej w objętości tuszu. Zastosowane rozpuszczalniki muszą odparować w stopniu, który z jednej strony umożliwi zwiększenie gęstości fazy funkcjonalnej zawartej w tuszu, zaś z drugiej pozwoli na właściwe uformowanie się ścieżki na podłożu. Po uformowaniu ścieżki rozpuszczalniki w niej zawarte powinny odparować w sposób, który spowoduje zespojenie materiału fazy funkcjonalnej do utworzenia połączenia elektrycznego bez zniszczenia kształtu ścieżki. Określone powyżej, trudne do spełnienia wymagania stawiane rozpuszczalnikom zawartym w tuszu, z jednej strony odparowanie na tyle szybkie, aby było ono możliwe w trakcie druku. Z drugiej zaś lepkość kropel aerozolu padających na podłoże umożliwiającą efektywne i stabilne formowanie się ścieżki, są niemożliwe do spełnienia stosując jedynie jeden rozpuszczalnik. Dlatego prowadzone badania dotyczące rozpuszczalników zostały rozszerzone o dwuskładnikowe mieszanki połączone w pary w taki sposób, aby umożliwić spełnienie wszystkich stawianych wymagań jednocześnie – łącząc w pary rozpuszczalniki o wysokiej i niskiej temperaturze wrzenia i o różnej lepkości. W tabeli 6 przedstawione zostały składniki badanych mieszanek wraz ze stopniem atomizacji określonym doświadczalnie.

Tab. 6. Badania właściwości mieszanek rozpuszczalników

Rozpuszczalniki	Zawartość	Stopień atomizacji	Rozpuszczalniki	Zawartość	Stopień atomizacji
2-Butanon	90%	++	Chloroform	90%	++
Dimetylosulfotlenek	10%		Dimetylosulfotlenek	10%	
2-Butanon	80%	++	Chloroform	80%	++
Dimetylosulfotlenek	20%		Dimetylosulfotlenek	20%	
2-Butanon	70%	++	Chloroform	70%	+
Dimetylosulfotlenek	30%		Dimetylosulfotlenek	30%	
2-Butanon	90%	+++	Nitrometan	90%	+++
Metanol	10%		Dichlorometan	10%	
2-Butanon	80%	+++	Nitrometan	80%	++

Metanol	20%		Dichlorometan	20%	
2-Butanon	70%	+++	Nitrometan	70%	++
Metanol	30%		Dichlorometan	30%	
Chloroform	90%	++	Toluen	90%	++
Nitrometan	10%		Dichlorometan	10%	
Chloroform	80%	++	Toluen	80%	+++
Nitrometan	20%		Dichlorometan	20%	
Chloroform	70%	++	Toluen	70%	++
Nitrometan	30%		Dichlorometan	30%	
Chloroform	90%	+	Chloroform	70%	++
Toluen	10%		Toluen	30%	
Chloroform	80%	+			
Toluen	20%				

W wyniku przeprowadzonych testów wytypowano składy mieszanin rozpuszczalników charakteryzujące się najwyższym stopniem atomizacji. W celu zbadania właściwości tuszów zawierających wytypowane mieszaniny rozpuszczalników przygotowano tusze zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale pt. "Metodyka badań" zawierające 25% wagowo nanoproszku srebra (nAg), a następnie przeprowadzono badania ich lepkości oraz stopnia atomizacji ultradźwiękowej. Otrzymane wyniki przedstawia tabela nr 7.

Tab. 7. Lepkość oraz stopień atomizacji tuszów zawierających wytypowane mieszaniny rozpuszczalników

Nr.	Rozpuszczalniki	Zawartość nAg w tuszu	Zawartość fazy funkcjonalnej	Stopień atomizacji	Lepkość [mPa·s]
1	2-Butanon	67,5% wt.	25% wt. nAg	++	1,61
	Metanol	7,5% wt.			
2	2-Butanon	60% wt.	25% wt. nAg	+	1,65
	Metanol	15% wt.			
3	2-Butanon	52,5% wt.	25% wt. nAg	+	1,73
	Metanol	22,5% wt.			
4	Toluen	67,5% wt.	25% wt. nAg	+++	6,39
	Dichlorometan	7,5% wt.			
5	Toluen	60% wt.	25% wt. nAg	++	6,41
	Dichlorometan	15% wt.			
6	Toluen	52,5% wt.	25% wt. nAg	+	6,52
	Dichlorometan	22,5% wt.			

Ze względu na stopień atomizacji oraz lepkością tuszu z przedstawionych w tabeli 7 badanych składów wytypowano dwa – nr 1 oraz nr 4. Wybrane tusze zastosowano do nadrukowania wzoru testowego, kształt wzoru oraz nastawy parametrów druku przedstawiono w rozdziale pt. „Badania parametrów procesu druku aerozolowego”. Następnie wydruki spieczono, zmierzono ich rezystancję oraz adhezję do polimidowego podłoża. Zarówno procedurę pomiarową jak i spiekania próbek opisano w rozdziale pt. „Metodyka badań”.

Wyniki badań adhezji oraz przewodności przedstawiono w tabeli 8.

Tab. 8. Przewodność oraz adhezja wytypowanych składów tuszów

Tusz	Zawartość %	Przewodność [$\cdot 10^7$ S/m]	Adhezja
2-Butanon	67,5	0,79	Wynik pozytywny
Metanol	7,5		
nAg	25		
Toluen	67,5	0,84	Wynik pozytywny
Dichlorometan	7,5		
nAg	25		

Wytypowane, przedstawione w tabeli 8, autorskie mieszanki rozpuszczalników umożliwiają wytworzenie tuszów charakteryzujących się lepkością poniżej 10 mPa.s. Kompozycje te są podatne na ultradźwiękową atomizację, w wyniku której tworzą mgłę aerozolową umożliwiającą przeprowadzenie procesu druku aerozolowego. Zastosowanie 25% wt. fazy funkcjonalnej wraz z wybranymi mieszankami rozpuszczalników pozwalają wytworzyć warstwę charakteryzującą się przewodnością elektryczną około $0,8 \cdot 10^7$ S/m. Wytypowane w niniejszym podrozdziale składy mieszanek rozpuszczalników posłużyły jako nośnik w dalszych badaniach i testach.

7.2 Wpływ dodatków środków powierzchniowo czynnych – surfaktantów na właściwości tuszów oraz przewodność elektryczną wydruków

Środki powierzchniowo czynne – surfaktanty stosuje się w tuszach w celu poprawienia ich stabilności oraz jednorodności. Zwiększa to czas użyteczności tuszu a jednocześnie poprawia efekt druku, redukując zjawisko „overspray” i zwiększając liniowość krawędzi ścieżki. Umożliwia to. otrzymywanie wydruków o wysokiej rozdzielczości kluczowej w trakcie opracowywania tuszów do elastycznej mikroelektroniki drukowanej. Zasada działania surfaktantów opiera się na zmniejszeniu napięcia powierzchniowego na granicy faz substancji niemieszalnych poprzez absorbcję na powierzchni. W ten sposób surfaktanty tworzą otoczkę wokół cząsteczek fazy funkcjonalnej redukując liczbę aglomeratów zawartych w tuszu. Dzięki temu materiał fazy funkcjonalnej nie ulega aglomeracji zwiększając stabilność i jednorodność tuszu. Ze względu na ładunek grup polarnych surfaktanty dzielimy na kationowe, anionowe, amfoteryczne oraz substancje niejonowe.

W niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu środków powierzchniowo czynnych na lepkość oraz stopień atomizacji tuszów oraz adhezję i przewodność elektryczną wykonanych warstw. W tym celu po badaniach wstępnych wytypowano 4 komercyjnie dostępne surfaktanty i zbadano wpływ zawartości oraz rodzaju surfaktantu na stopień atomizacji tuszu, jego lepkość oraz parametry elektryczne wydruków.

Wpływ ilości surfaktantu na stopień atomizacji tuszu oraz przewodność i adhezję warstwy

Na podstawie wcześniejszych testów do określenia wpływu ilości surfaktantu na parametry tuszu i wydruku wytypowano surfaktant AKM-0531 z serii Malialim firmy NOF, nazwanym roboczo surfaktantem D. Zarówno procedura przygotowania tuszów jak również procedura badawcza opisane zostały w rozdziale pt. "Metodyka badań". Zgodnie z rekomendacją producenta jak również w wyniku wcześniejszych testów z wykorzystaniem surfaktantów zbadano wpływ 0,5% wt., 1% wt, 1,5% wt. oraz 2% wt. ilości środka powierzchniowo czynnego w skład tuszu. Badaniu poddano stopień atomizacji tuszu, przewodność elektryczną oraz adhezję wydrukowanych i spieczonych warstw wykonanych z zastosowaniem badanej mieszanki. Tusze przygotowano z mieszanki rozpuszczalników 67,5% wt. toluenu oraz 7,5% wt. dichlorometanu wraz z wykorzystaniem 25% wt. nanoproszku srebrowego nAg. Wyniki przedstawione zostały w tabeli 9.

Tab. 9. Przewodność oraz stopień atomizacji tuszów zawierających różne ilości surfaktantu D

Nazwa	Zawartość surfaktantu D	Przewodność [$\cdot 10^7 S/m$]	Stopień atomizacji	Adhezja
D0	0% wt.	0,82	++	+
D0,5	0,5% wt.	0,94	++	+
D1	1% wt.	1,33	++	+
D1,5	1,5% wt.	1,34	+++	+
D2	2% wt.	4,21	+++	+

W wyniku przeprowadzonych badań do dalszych prac wytypowano 2% wt. dodatek surfaktantu, który powoduje lepsze zdyspergowanie materiału fazy funkcjonalnej, dzięki czemu tusz charakteryzuje się lepszą jednorodnością co umożliwia otrzymanie wydruków o wyższej przewodności elektrycznej. Ponadto dodatek 2% wt. nie powoduje zmiany stopnia atomizacji tuszu, a wytworzona warstwa przylega do polimidowego podłoża.

Wpływ rodzaju surfaktantu na właściwości tuszu i nadrukowanej warstwy

W badaniach wykorzystano (D), Capston FS-3100 (C), Triton X-110 (T) oraz Span 85 (S) (Trioleinian sorbitanu). Wytypowane surfaktanty należą do grupy związków niejonowych i stosowane są do poprawy jednorodności warstw w roztworach wodnych a także w przemyśle spożywczym (Span 85) [93], [94]. Materiały niejonowe, ze względu na brak jonowego ładunku w części powierzchniowo aktywnej, powodują, że srebrowy materiał fazy funkcjonalnej staje się hydrofobowy wobec polarnych rozpuszczalników zawartych w tuszu. W ten sposób surfaktanty polepszają jednorodność zawiesiny i nie dopuszczają do formowania się aglomeratów fazy funkcjonalnej. Wytypowane surfaktanty wykorzystano do opracowania tuszów do druku aerozolowego zawierających 67% wt. 2-butanonu, 7% metanolu oraz 24% nanoproszku srebra nAg oraz 2% wybranego surfaktantu. Tusze przygotowano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale pt. „Metodyka badań”, a następnie przeprowadzono badania stopnia atomizacji i wykonano nadruki testowe. Zbadano przewodność elektryczną warstwy po procedurze spiekania oraz jej adhezję do polimidowego podłoża. Wyniki przedstawiono w tabeli 10.

Tab. 10. Przewodność oraz stopień atomizacji tuszów zawierających wytypowane surfaktanty

Nazwa tuszu	Surfaktant	Stopień atomizacji	Przewodność [$\cdot 10^7$ S/m]	Adhezja
D	AKM-0531	+++	4,18	+
C	Capston FS-3100	+++	Nie przewodzi	+
T	Triton X-110	+++	0,60	+
S	Span 85	+++	1,58	+
0	brak	++	0,78	+

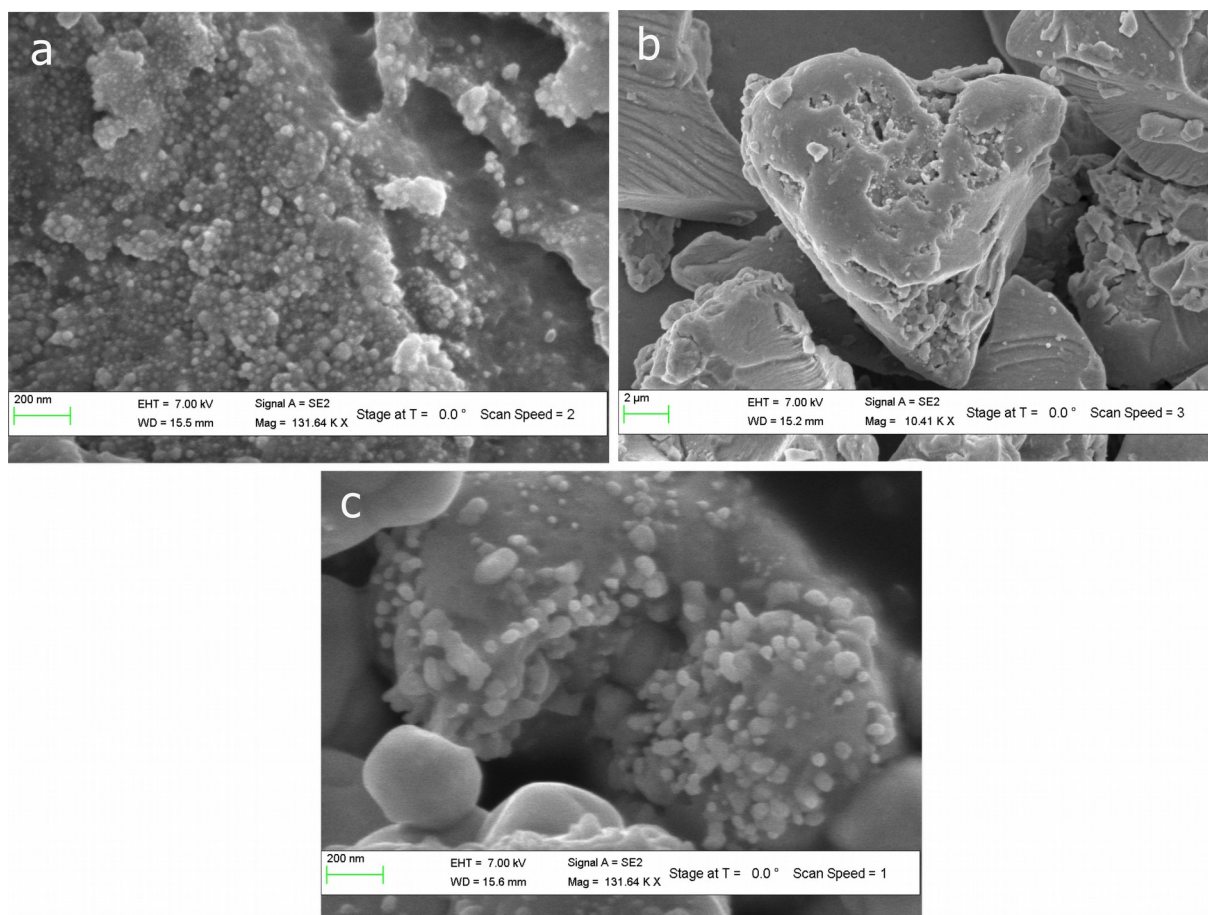
Przedstawione powyżej wyniki wpływu zastosowanego surfaktantu na atomizację tuszu, przewodność elektryczną oraz adhezję nadrukowanych warstw dowodzą, że 2% wt. dodatek środków powierzchniowo-czynnych nie wpływa na stopień atomizacji atramentu ani adhezję warstwy. Wynik ten spowodowany jest niewielką zawartością dodatku w składzie tuszu i świadczy o właściwym doborze testowanych surfaktantów. Z przeprowadzonych badań wynika, że materiał D pozwala osiągnąć najwyższą przewodność elektryczną warstw i z tego względu został on wybrany do dalszych prac jako środek powierzchniowo czynny.

7.3 Wpływ fazy funkcjonalnej na właściwości tuszu oraz przewodność warstwy

W wyniku analizy literatury światowej przedstawionej w rozdziale pt. „Stan wiedzy” oraz przeprowadzonych badań wstępnych jako materiał fazy funkcjonalnej w oryginalnym, opracowanym wysokoprzewodzącym tuszu do druku aerozolowego zastosowano srebro ze względu na jego wysoką przewodność elektryczną ($6,3 \cdot 10^7$ S/m) oraz wyższą chemiczną obojętność niż aluminium czy miedzi.

Wpływ rodzaju fazy funkcjonalnej

Do zbadania wpływu rodzaju i zawartości fazy funkcjonalnej na właściwości składów i wydruków wykorzystano materiał srebrowy w postaci nanoproszku srebra (nAg), mikroprosoku srebra (μ Ag) oraz sferycznego proszku srebra (sAg). Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowe wszystkich wykorzystanych materiałów srebrowych przedstawione są na rysunku 28.



Rys. 28. Zdjęcia z mikroskopu skaningowego wykorzystanych materiałów fazy funkcjonalnej. (a) nanoproszek srebra nAg o wielkości charakterystycznej z zakresu 10 – 30 nm, (b) mikroproszek srebra uAg o wielkości charakterystycznej z zakresu 0,16 – 0,25 μm , (c) sferycznego proszku sAg srebra o wymiarze charakterystycznym z zakresu 20 – 60 nm.

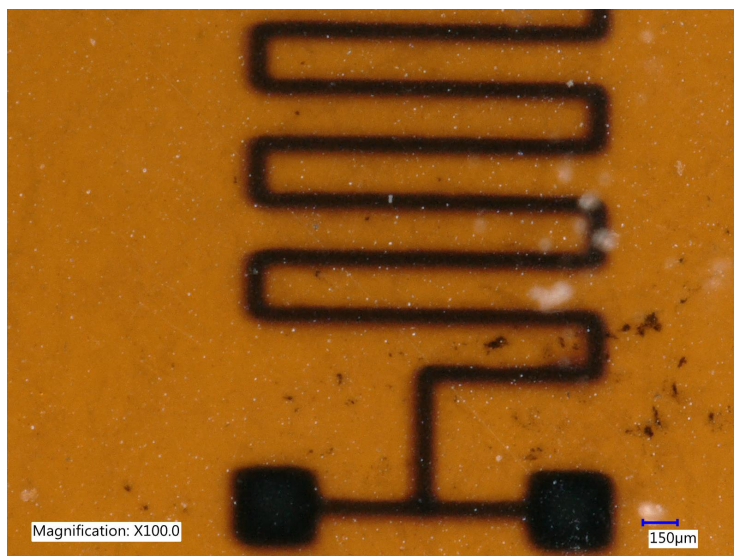
W trakcie badania zastosowano 25% wt. wybranego materiału fazy funkcjonalnej zdyspergowanej w toluenie wraz z dodatkiem surfaktantu D w ilości 2% wt., następnie toluen odparowano, dodano mieszaninę rozpuszczalników i wymieszano z zastosowaniem ucieraka móżdziejowego, dokładna procedura opisana została w rozdziale pt „Metodyka badań”. Zastosowano mieszaninę rozpuszczalników w postaci roztworu zawierającego 90% wagowo 2-Butanonu i 10% wagowo Metanolu, wymieszanego przy pomocy mieszadła magnetycznego.

Zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale pt. „Metodyka badań” przeprowadzono testy atomizacji trzech opracowanych składów w celu sprawdzenia jakości atomizacji ultradźwiękowej, następnie wykonano testowe nadruki oraz zbadano przewodność, adhezję oraz szerokość wydrukowanych ścieżek.

Tab. 11. Przewodność oraz stopień atomizacji tuszów zawierających różny materiał fazy funkcjonalnej

Materiał srebrowy	Nanoproszek srebra nAg	Mikroproszek srebra uAg	Sferyczny proszek sAg
Średnica proszku	10 – 30 nm	0,16 – 0,25 μm	40 – 200 nm
Atomizacja ultradźwiękowa	+++	++	+
Przewodność [10^7 S/m]	4,27	0,87	0,66
Szerokość ścieżki [μm]	23,2	25,6	81,6
Adhezja do podłoża	+	+	+

W trakcie badań wpływu rodzaju fazy funkcjonalnej na właściwości otrzymywanych wydruków zauważono, że warstwy zawierające sferyczny proszek sAg w wyniku procesu spiekania nie zmieniły koloru z ciemno brązowego na srebrzysty. Wnikliwa inspekcja pozwoliła stwierdzić, że warstwy te nie były w pełni spieczone co skutkowało niższą zbadaną przewodnością tych warstw. Zgodnie z celem pracy ze względu na wymaganie temperatury spiekania warstw poniżej 100 °C, materiał sAg nie spełniał stawianych założeń. Z przedstawionych rezultatów badań wynika, że najlepiej przewodzące elektrycznie warstwy ($4,27 \cdot 10^7$ S/m) o rozdzielczości poniżej 30 μm można osiągnąć stosując tusz zawierający nanoproszek srebra nAg. Z tego względu materiał ten został wybrany jako materiał fazy funkcjonalnej opracowywanego tuszu do druku aerozolowego.



Rys. 29. Zdjęcie próbki zawierającej wydruk wykonany tuszem zawierającym sferyczny proszek sAg po procesie spiekania. Widoczny jest ciemno brązowy kolor warstwy po spiekaniu.

Wpływ zawartości fazy funkcjonalnej w tuszu na stopień atomizacji i lepkość tuszu

W trakcie procesu spiekania ścieżek i wzorów rozpuszczalniki oraz surfaktanty zawarte w tuszu, na skutek drgań międzycząsteczkowych wynikających z dostarczenia energii w postaci ciepła, parują pozostawiając na podłożu czysty materiał fazy funkcjonalnej. W ten sposób spieczona lub wysuszona ścieżka charakteryzuje się właściwościami podobnymi do materiału zastosowanego w tuszu. Ze względu na specyfikę procesu kształt i gęstość spieczonej ścieżki zależy również od ilości fazy funkcjonalnej zawartej w tuszu. Zastosowanie większej ilości materiału fazy funkcjonalnej skutkuje wyższą przewodnością elektryczną ścieżki przy jednoczesnym zwiększeniu jej przekroju. Niestety wraz ze wzrostem ilości fazy funkcjonalnej zwiększa się lepkość tuszu. W trakcie opracowywania nowych składów tuszów należy znaleźć punkt równowagi pomiędzy możliwie najwyższą zawartością fazy funkcjonalnej w tuszu, a jego jednorodnością oraz lepkością umożliwiającą zastosowanie go w druku aerozolowym. W celu znalezienia właściwej zawartości fazy funkcjonalnej w komponowanym składzie tuszu w niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania wpływu ilości materiału fazy funkcjonalnej zawartej w tuszu na jego lepkość oraz stopień atomizacji.

Do badania wykorzystano dwie wcześniej wytypowane mieszanki rozpuszczalników: toluen i dichlorometan oraz 2-butanon i metanol obie mieszanki w stosunku 9:1. Testom poddano

materiał srebrowy w postaci nanoproszku nAg w ilości 10%, 25% oraz 40% wt. w badanym tuszu. Mieszanki tuszów przygotowano oraz przebadano zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale pt. „Metodyka badań”. W trakcie testów atramentów sprawdzono stopień atomizacji poszczególnych składów oraz lepkość tuszu.

Tab. 12. Lepkość oraz stopień atomizacji tuszów zawierających wytypowane surfaktanty

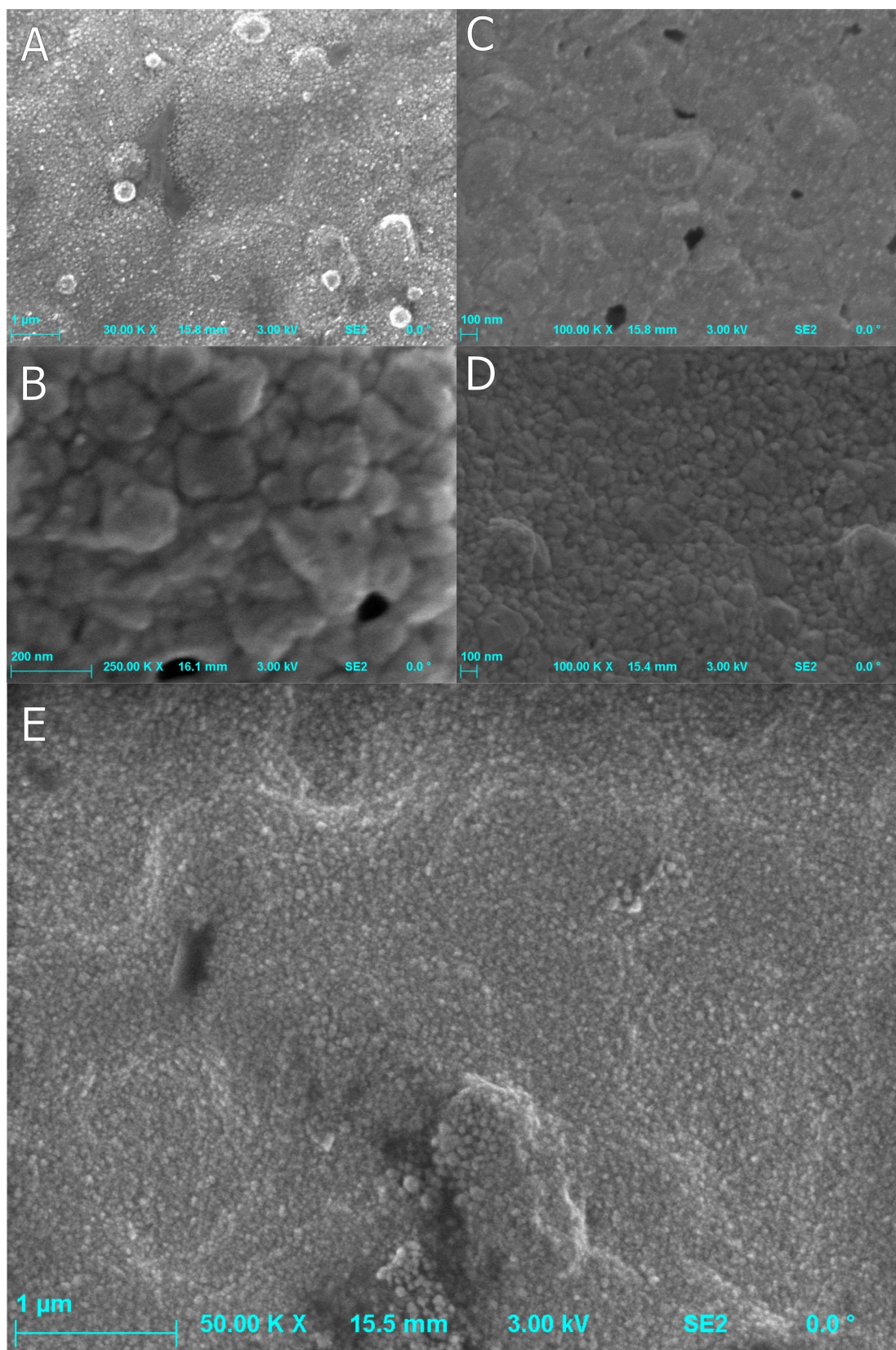
Nazwa	Mieszanka rozpuszczalników			Faza funkcjonalna	Stopień atomizacji	Lepkość [mPa·s]
	A	B	A:B			
TD10	Toluen	Dichlorometan	9:1	10% wt.	+++	3,03
TD25	Toluen	Dichlorometan	9:1	25% wt.	+++	6,39
TD40	Toluen	Dichlorometan	9:1	40% wt.	+	6,40
BM10	2-Butanon	Metanol	9:1	10% wt.	+++	0,72
BM25	2-Butanon	Metanol	9:1	25% wt.	++	1,61
BM40	2-Butanon	Metanol	9:1	40% wt.	+	4,18

Badania lepkości oraz stopnia atomizacji opracowanych tuszów pozwoliły wytypować składy charakteryzujące się właściwą do procesu atomizacji ultradźwiękowej lepkością oraz możliwie najwyższym stopniem atomizacji – TD25 i BM25. Podobna wartość lepkości zmierzona dla tuszów TD25 oraz TD40 spowodowana była zbyt dużą zawartością fazy funkcjonalnej w tuszu TD40, która opadała na dno próbki i ze względu na specyfikę pomiaru lepkości, w której wykorzystuje się 1 ml tuszu, nie brała udziału w pomiarze. W trakcie pomiaru zauważona była zależność pomiędzy ilością fazy funkcjonalnej w tuszu a stopniem atomizacji i lepkością. Zwiększenie ilości materiału fazy funkcjonalnej w tuszu skutkowało wzrostem lepkości tuszu i spadkiem obserwowanego stopnia atomizacji ultradźwiękowej tuszu.

7.4 Wpływ procesu spiekania fonicznego na morfologię warstwy

W celu spełnienia wymagań stawianych wydrukowanej aerozolowo warstwie, przewodność elektryczna na poziomie 10^7 S/m przy zastosowaniu niskotemperaturowych procesów spiekania (maksymalna temperatura poniżej $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), wykorzystano nowatorską metodę spiekania fonicznego, opisaną szczegółowo w rozdziale 1. W tym celu posłużono się stanowiskiem laboratoryjnym zaprezentowanym w rozdziale 4. Przeprowadzono proces spiekania fonicznego z różnym czasem naświetlania warstwy (30 sekund, 1 minuta, 2 minuty oraz 5 minut), a wyniki porównano z warstwą tuszu komercyjnego TPS50 spiekana zgodnie z rekomendacją producenta w $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez godzinę. Wygląd warstw zbadano z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego i przedstawiono na rysunku 30.

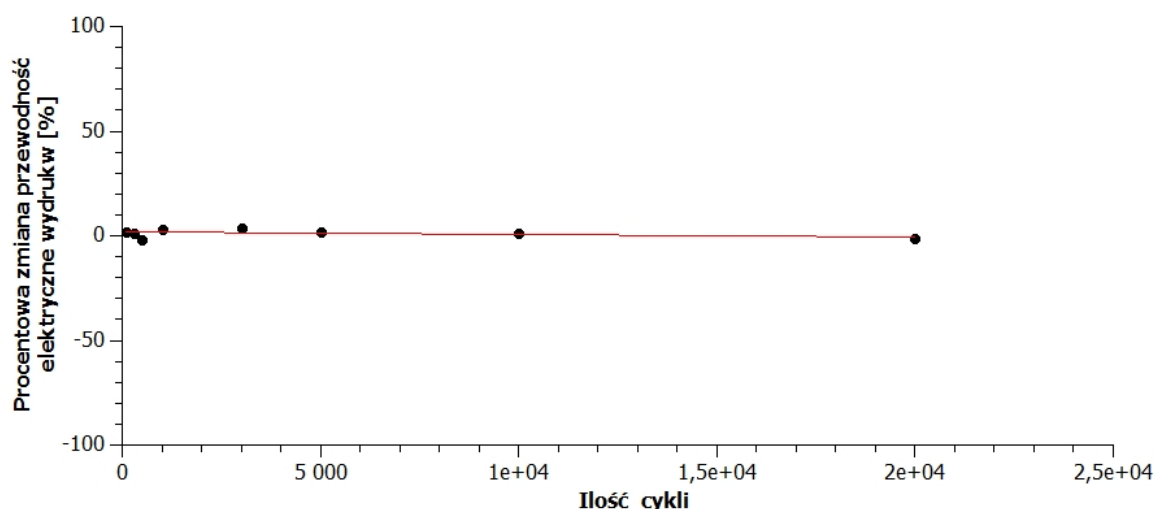
Analiza zdjęć z mikroskopu elektronowego pozwala stwierdzić, że warstwa po procesie spiekania fonicznego charakteryzuje się jednorodnością i ciągłością. Widoczne granice pomiędzy poszczególnymi ziarnami, świadczą o zaistnieniu właściwego procesu spiekania, w którym zgodnie z teorią i mechaniką zjawisk, następuje jedynie częściowe przeniesienie masy pomiędzy sąsiednimi ziarnami [46]. Zgodnie z przewidywaniami dłuższy czas naświetlania warstwy skutkuje postępującym zacieraniem się granic poszczególnych ziaren, na skutek większej ilości energii dostarczonej do warstwy. Morfologia warstwy po procesie termicznego spiekania (zdjęcie E) jest porównywalna z morfologią wydruku otrzymaną w trakcie 30 sekundowego spiekania fonicznego. Dla czasów dłuższych niż 30 sekund warstwa charakteryzuje się bardziej jednorodną budową widoczną w postaci zacierania się granicy ziaren, co szczególnie widać dla próbki spiekanej w czasie 2 minut (C) oraz 5 minut (D). Właściwe spiczenie warstwy jest szczególnie istotne w przypadku opracowywania wysokoprzewodzących materiałów do elektroniki drukowanej. Przedstawione w powyższym rozdziale badania dowodzą, że zastosowanie spiekania fonicznego umożliwia przeprowadzenie niskotemperaturowego procesu w wyniku, którego warstwa charakteryzuje się jednorodnością, ciągłością a także spójnością dzięki czemu możliwe jest wytwarzanie wysokoprzewodzących wydruków aerozolowych na podłożach wrażliwych na działanie wysokich temperatur.



Rys. 30. Zdjęcie SEM warstwy po procesie spiekania fonicznego trwającego 30 sek (A), 1 minutę (B), 2 minuty (C) oraz 5 minut (D). W celu porównania warstwa po procesie spiekania termicznego w 200°C przez 1 godzinę, tusz komercyjny Clariant TPS 50.

7.5 Badania zmęczeniowe wydrukowanych wzorów

W celu sprawdzenia elastyczności wytwarzanych drukiem aerozolowym mikroukładów elektronicznych przeprowadzono badania zmęczeniowe wydruków wykonanych z zastosowaniem autorskiego składu tuszu. Próbki narażono na cykliczne odkształcenia i badano zmianę przewodności elektrycznej wydruków w zależności o ilości cykli odkształceń próbki.



Rys. 31. Procentowa zmiana przewodności elektrycznej próbki w zależności od ilości odkształceń cyklicznych

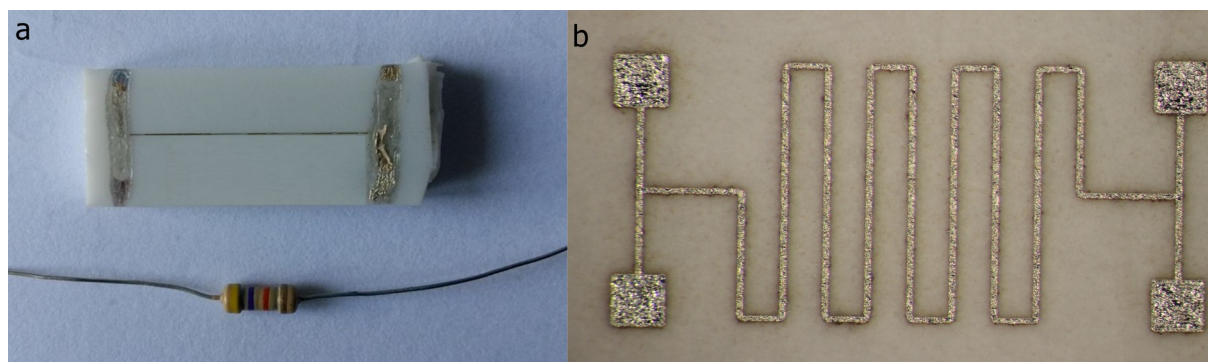
Wykres przedstawiony na rysunku 31 dowodzi, że zmiany przewodności elektrycznej warstw nawet dla 20 000 cykli odkształceń są poniżej 5% (dokładniej 4,1%). Pozwala to zastosować opracowany tusz w elastycznych układów elektronicznych, a także elektronicznie niedostrzegalnej. Wysoka wytrzymałość mechaniczna metod mikroelektroniki drukowane jest właściwością często wykorzystywaną pozwalającą zastosować m.in. druk aerozolowy do miniaturowych, elastycznych mikroukładów elektronicznych.

W wyniku przedstawionych w niniejszym rozdziale badań opracowano tusz dedykowany do druku aerozolowego zawierający, jako fazę funkcjonalną, nanoproszek srebra. Opracowany skład zawiera: 2% wt. surfaktantu AKM-0531 z serii Malialim firmy NOF, 67,5% wt. 2-Butanonu, 7,5% wt. Metanolu oraz 23% wt. fazy funkcjonalnej. Tak wytworzona zawiesina charakteryzuje się lepkością na poziomie 1,62 mPa·s oraz podatnością na ultradźwiękową atomizację stosowaną w druku aerozolowym. Ścieżki i wzory, wykonane za pomocą autorskiej kompozycji tuszu, spieczono z wykorzystaniem procesów fonicznych

trwających 2 minuty. Tak wytworzone ścieżki charakteryzują się szerokością około 20 μm , grubością poniżej 2 μm oraz przewodnością elektryczną na poziomie $4,27 \cdot 10^7 \text{ S/m}$. Ponadto przeprowadzone testy adhezji warstw do polimidowego podłoża wykazały wytrzymałość warstwy na test „scotch tape”. Opracowany oryginalny skład tuszu do druku aerozolowego, ze względu na możliwość wytwarzania mikrometrowych wzorów o wysokiej przewodności, może być zastosowany do drukowania miniaturowych mikroukładów elektronicznych wykorzystywanych w elektronice niedostrzegalnej.

8 Zastosowanie druku aerosolowego do wytwarzania elementów elektronicznych

W ramach prac opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej przeprowadzono badania mające na celu wykorzystanie techniki druku aerosolowego wraz z wysokoprzewodzącymi tuszami nanosrebrowymi do wytwarzania ścieżek przewodzących, kontaktów oraz elektrod. Wysokoprzewodzący druk aerosolowy w związku z możliwością wytwarzania ścieżek o szerokości nawet około 10 μm na niepłaskich i elastycznych podłożach pozwala zastosować tę technikę druku do wytwarzania elektronicznych układów o wysokim stopniu miniaturyzacji bezpośrednio na podłożu, które może być zarówno materiałem giętkim jak i elementem trójwymiarowym. Połączenie druku aerosolowego z nowatorskimi niskotemperaturowymi metodami spiekania ścieżek, jak spiekanie foniczne czy elektryczne, szczegółowo opisane w rozdziale 1, pozwala znacząco rozszerzyć zastosowania druku aerosolowego o elektronikę strukturalną i papierową. Umożliwia to wytwarzanie elektroniki niedostrzegalnej, charakteryzującej się wąskimi ścieżkami (poniżej 30 μm) oraz przewodnością elektroniczną na poziomie 10^7 S/m, nawet na podłożach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury.



Rys. 32. Wydruki wykonane drukiem aerosolowym na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę - podłoże termoplastyczne (a) i papier (b)

8.1 Drukowany elastyczny mikroukład elektroniczny

W niniejszej rozprawie doktorskiej opracowano zminiaturyzowany, drukowany, elastyczny układ elektroniczny w formie czujnika pojemności wydrukowanego na giętkim podłożu [95], [96]. Opracowany mikroukład, wykonany we współpracy z Uniwersytetem w Magdeburgu, jest elektronicznym układem dwuwarstwowym zawierającym połączenia pomiędzy warstwami – mikroprzelotki, a także pola kontaktowe pod montaż zewnętrznych elementów elektronicznych. Zaprezentowany demonstrator przedstawia zastosowanie

wysokoprzewodzących nanosrebrowych tuszów w druku aerozolowym do wytwarzania elektroniki niedostrzegalnej. Dzięki zastosowaniu metody aerozolowej opracowany układ charakteryzuje się ścieżkami o szerokości około 25 μm i grubości poniżej 2 μm , co czyni je niedostrzegalnymi dla oka ludzkiego. Zastosowanie metody druku bezpośredniego pozwala nanosić zaprojektowany układ wprost na podłoże, bez dodatkowych procesów i czynności przygotowawczych. Czyni to przedstawiony proces technologiczny wydajnym i efektywnym ekonomicznie. Wysoka rozdzielczość metody druku aerozolowego umożliwiła wytworzenie elastycznego mikroukładu a dodatkowe przeprowadzenie procesu fotonicznego spiekania ścieżek pozwoli zastosować opracowane rozwiązanie na podłożach wrażliwych na działanie wysokiej temperatury.

Montaż zewnętrznych elementów elektronicznych

W celu wykonania drukowanego czujnika pojemności należało opracować metodę umożliwiającą montaż elektroniczny zewnętrznych elementów, takich jak dioda świecąca czy tranzystor. Obecnie stosowane są różne metody wytworzenia połączenia elektrycznego, lecz w znaczącej przewadze stosuje się metodę lutowania [97][98], klejenie przewodzące [99] oraz spiekanie [100]. Podstawową techniką wchodzącą w skład montażu spiekane jest metoda LTJT (ang. low – temperature joint technology) opracowana przez H. Schwarzbauera w 1991 roku [100]. Zgodnie z założeniem tej metody pasta zawierająca mikroproszek srebra, w postaci sferycznej bądź płatków, stosowana jest do wykonywania horyzontalnych połączeń elektryczno – mechanicznych przy wykorzystaniu temperatury z zakresu 200 – 300 $^{\circ}\text{C}$ oraz ciśnienia mechanicznego działającego na złącze o wartości przynajmniej 10 MPa[101]–[103]. Po wytworzeniu takiego połączenia wykonane złącze może pracować w podwyższonych temperaturach (nawet w 200 – 250 $^{\circ}\text{C}$) nie zmieniając swoich parametrów elektrycznych i mechanicznych. Obecnie prowadzonych jest wiele prac dotyczących modernizacji metody LTJT w celu obniżenia temperatury i stosowanego ciśnienia za pomocą zastosowania w paście nanoproszku srebra [104] lub innych dodatków obniżających wymagane parametry procesu [105]. Metoda LTJT opracowana została w celu wykonywania połączeń do elementów zasilających wysokiej mocy pracujących w podwyższonych temperaturach – modułów wysokiej mocy w urządzeniach zasilających [106]. Ze względu na stosowane w trakcie spiekania ciśnienie oraz wysoką temperaturę, połączenia spiekane nie mogły zostać wykorzystane do wytworzenia złączy w opisywanym układzie mikroelektronicznym czujnika pojemności.

Przewodzące kleje (ang. conductive epoxy, conductive adhesives), po raz pierwszy opublikowane przez G. Elliott'a jako materiał łączący element półprzewodnikowy z podłożem [107], zostały opracowane jako metoda alternatywna do lutowania pozwalająca wytworzyć stabilne połączenie elektryczno – mechaniczne w procesie nie wymagającym wykorzystania temperatury powyżej 100 °C. Podstawą procesu montażu jest wytworzenie sieci przewodzenia za pomocą wypełniacza w postaci cząstek metalicznych znajdujących się w kleju, często miedzianych bądź srebrowych. Ilość wypełniacza w mieszaninie kleju musi być dobrana w taki sposób, aby przekroczyć próg perkolacji przewodzenia elektrycznego [108] i wytworzyć stabilne połączenie elektryczne. Utrwalenie połączenia następuje na skutek sieciowania mieszanki polimerowej zawartej w kleju. W ten sposób możliwe jest wytworzenie połączenia elektrycznego i mechanicznego stabilnego w czasie, nie wymagającego zastosowania wysokiej temperatury (powyżej 100 °C). Prowadzone obecnie prace laboratoryjne polegające na stosowaniu proszków wypełniaczy przewodzących o różnych kształtach w celu zwiększenia przewodności elektrycznej oraz cieplnej połączenia wykonanego klejem przewodzącym [109], [110]. W związku z zastosowaniem mieszanki polimerowej jako materiału łączącego, wykonane połączenie charakteryzuje się znacząco niższym przewodnictwem cieplnym (0,17 – 0,21 W/mK [111]) niż w przypadku połączeń lutowanych (około 50 W/mK [112]) czy spiekanych (100 W/mK [113]). Skutkuje to problemami z odprowadzaniem ciepła i w efekcie przegrzewaniem się zamontowanych elementów elektronicznych. Dlatego elektroniczny montaż klejony stosowany jest przede wszystkim wtedy, gdy klasyczna metoda lutowania jest niemożliwa do zastosowania w związku ze zbyt wysoką temperaturą procesu (272 °C).

Montaż lutowany jest metodą historycznie najstarszą i w początkowo wykorzystywany jako metoda wykonania połączenia mechanicznego. Elektroniczny montaż lutowany pierwszy raz został wykorzystany na początku XX w. w związku z opracowaniem nowych metod otrzymywania i oczyszczania metali [97]. Podstawą procesu lutowania miękkiego jest wytworzenie połączenia elektrycznego i mechanicznego dwóch elementów metalowych za pomocą spoiwa o temperaturze topnienia niższej niż łączone materiały. W wyniku dostarczenia do materiału spoiwa ciepła, materiał topi się i zwilża powierzchnię obu łączonych elementów. Ochłodzenie spoiny skutkuje krzepnięciem materiału i utwaleniem spoiny w kształcie wykonanego połączenia. Odpowiednie zwilżenie łączonych materiałów przez roztopiony stop lutowniczy gwarantuje odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i

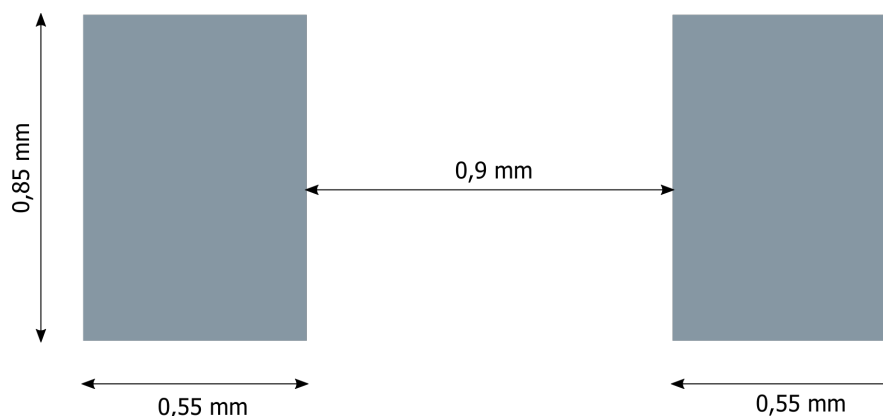
elektryczną połączenia, dlatego obecnie stosuje się dodatki w postaci topników, które zapewniają odpowiednie zwilżanie podłoża przez materiał spoiny. Początkowo jako materiał łączący wykorzystywane były stopy ołowiane ze względu na niską temperaturę topnienia (około 300 °C) a jednocześnie wysoką przewodność elektryczną ($4,81 \cdot 10^6$ S/m) i ciepłą (35,9 W/(mK)) oraz niską cenę materiału. W wyniku unijnej dyrektywy dotyczącej stosowania substancji niebezpiecznych RoHS (ang. Restriction of Use of Certain Hazardous Substances in Electrical and Electronic Equipment) wprowadzonej w 2006 r. w produkcji układów elektronicznych nie wolno stosować spoiwa lutowniczego zawierającego ołów [114]. Wprowadzona dyrektywa unijna wymusiła opracowanie lutowi bezołowiowych [115] i stosowanie ich w produkowanych układach elektronicznych [112]. Ponadto wysoka temperatura obecna w trakcie procesu lutowania powodowała naprężenia w obudowach elementów obserwowane w postaci pęknięć i mikropęknięć [116], co skutkowało obniżeniem niezawodności montowanych układów i całych urządzeń elektronicznych. W wyniku badań opracowano nowe lutowia zawierające w swoim składzie takie materiały jak bizmut, ind czy srebro [117], [118]. Pozwoliło to obniżyć temperaturę procesu lutowania i zmniejszyć naprężenia termiczne obudów elementów elektronicznych.

W wyniku analizy metod pozwalających na montaż zewnętrznych elementów elektronicznych do wykonania połączenia na drukowanych aerorozolowo polach kontaktowych wybrano proces lutowania. Połączenie lutowane charakteryzuje się zarówno wysokim przewodnictwem cieplnym (około 50 W/mK), jak również wysokim przewodnictwem elektrycznym (powyżej 10^6 S/m). Ponadto proces lutowania, ze względu na opracowanie tej metody na początku XX w., jest metodą wnikliwie przebadaną i powszechnie wykorzystywaną w konstrukcjach układów elektronicznych.

Opracowanie pól kontaktowych pod lutowany montaż powierzchniowy

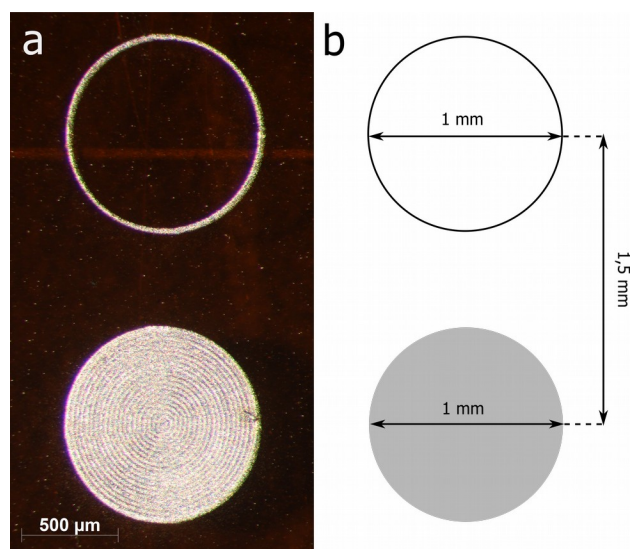
W niniejszej rozprawie do montażu zewnętrznych elementów elektronicznych zastosowano proces lutowania miękkiego, ze względu na wysoką przewodność elektryczną i ciepłą lutowanego złącza. Proces spiekania był niemożliwy do zastosowania, albowiem wymagał aplikowania wysokich ciśnień oraz temperatur, zaś wykorzystanie klejów przewodzących wiązało się z zastosowaniem dodatkowych systemów odprowadzających ciepło od elementów elektronicznych. Ponieważ projektowany był elastyczny mikroukład elektroniczny zastosowano elementy kompatybilne z montażem powierzchniowym SMD

(ang. surface mount technology) ze względu na małe rozmiary elementów oraz możliwość zastosowania w elektronice elastycznej [119]. Ponieważ do prób montażu wykorzystano elementy o rozmiarze 0603 (1,55 mm długość i 0,85 mm szerokość) w projektowanym układzie drukowanym zastosowano dedykowane przez producentów elementów SMD pola kontaktowe o rozmiarze i rozmieszczeniu przedstawionym na rysunku 33.



Rys. 33. Wymiary pól kontaktowych pod montaż SMD elementów 0603

W celu przeprowadzenia badania parametrów zarówno wydruku pól kontaktowych jak i procesu lutowania elementów SMD do nadrukowanych kontaktów opracowano wzór testowy umożliwiający sprawdzenie lutowalności wydruków aerozolowych wykonanych na elastycznym podłożu. W wyniku wstępnych badań i doświadczenia oraz ze względu na wysoką elastyczność, a jednocześnie odporność na wysokie temperatury, (zgodnie z ofertą producenta w czasie poniżej 1 godziny wytrzymałość na 450 °C) jako materiał podłożowy wybrano folię polimidową firmy DuPont o nazwie Kapton i grubości 80 µm. Opracowany wzór testowy przedstawiony jest na rysunku 33 i wydrukowany był przy pomocy dyszy o szerokości 150 µm i parametrami nastawionymi zawierającymi się w określonym w rozdziale pt. "Badanie wpływu parametrów procesu druku aerozolowego na właściwości wydrukowanych warstw" oknie technologicznym procesu druku aerozolowego.



Rys. 34. Wydrukowany wzór do testu lutowania (a) oraz schemat przedstawiający wymiary tego wzoru (b)

Opracowany test rozpoczynał się od nałożenia pasty lutowniczej na środek obu okręgów (wypełnionego oraz pustego), a następnie wykorzystując stolik grzejny przeprowadzenie profilu temperaturowego zgodnego z profilem lutowania. W ten sposób pasta podobnie jak w trakcie procesu lutowania ulega roztopieniu, zwilża zarówno podłoże Kaptonowe jak również srebrowy materiał ścieżki, a następnie ulega krzepnięciu do postaci stałej. Wynikiem pozytywnym w teście było otrzymanie równomiernie rozlanego spoiwa lutowniczego na wypełnionym okręgu oraz uformowanie kulki spoiwa na środku pustego wzoru. Oba wymienione wyżej warunki musiały być spełnione, aby wynik testu był pozytywny, w innym przypadku wynik określony był jako negatywny.

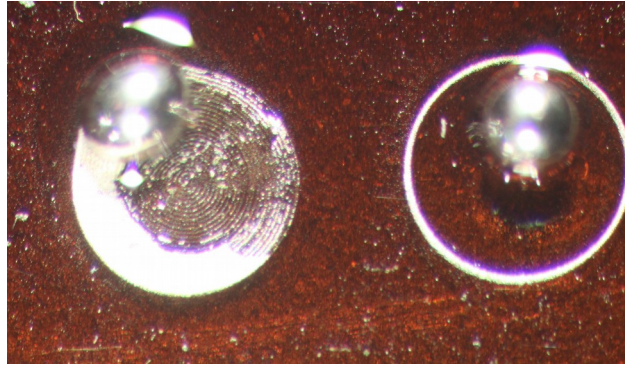
W związku z występującymi w trakcie procesu lutowania zjawiskami takimi jak ługowanie czy trawienie [120]–[122], grubość nadrukowanego pola kontaktowego wpływa na charakter wykonanego połączenia lutowanego, a w skrajnym przypadku może być przyczyną przerwań w układzie elektronicznym. W celu znalezienia właściwej grubości drukowanych kontaktów pod montaż SMD przeprowadzono testy wpływu ilości nadrukowanych warstw, czyli grubości kontaktu, na ich lutowalność. Ponieważ w przypadku zastosowania klasycznych stopów lutowniczych cynowo-ołowiowych na kontaktach srebrowych występuje negatywne zjawisko ługowania, w testach wykorzystano pastę lutowniczą zawierającą dodatek w postaci 2% wt. srebra, co redukuje niepożądane zjawisko i zwiększa niezawodność połączenia [123]. W badaniach lutowalności wykorzystano powszechnie dostępną, komercyjną pastę lutowniczą Sn62Pb36Ag2 oraz opracowany wzór testowy wydrukowany na

podłożu Kaptonowym. Wykonano wydruki próbne zawierające 4, 6, 8, 10, 12 oraz 14 warstw. Grubość pól kontaktowych obliczona została zgodnie z opracowanym modelem przedstawionym w rozdziale 6 i przedstawiona w tabeli 13.

Tab. 13. Wynik testu lutowności drukowanych kontaktów.

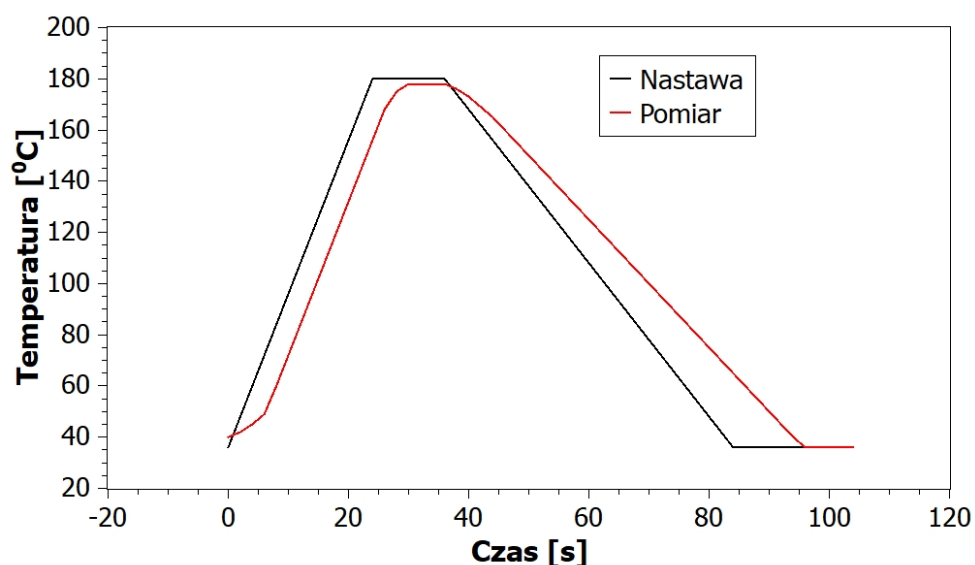
Nr.	Ilość warstw	Obliczona grubość [μm]	Lutowalność
1	4	0,3508	brak
2	6	0,5145	brak
3	8	0,6783	brak
4	10	0,3842	brak
5	12	1,0058	brak
6	14	1,1695	brak

W związku z zastosowaniem podłoża w postaci folii Kaptonowej odpornej na temperatury powyżej 300 °C, profil temperaturowy testu lutowania opracowany był w taki sposób aby możliwie najszybciej dostarczyć ciepło do stopu lutowniczego, roztopić go, pozwolić aby we właściwy sposób zwilżył pola kontaktowe, a następnie schłodzić w kontrolowany sposób, nie generując dodatkowych negatywnych naprężeń w stopie lutowniczym. Profil temperaturowy procesu lutowania w pierwszym etapie zawierał grzanie całego układu do temperatury maksymalnej czyli 225 °C (5 °C/sec), następnie 20 sekundowe utrzymanie w temperaturze maksymalnej, po czym chłodzenie do temperatury pokojowej (4 °C/sec). Zgodnie z przedstawioną procedurą przeprowadzono badania wszystkich 6 rodzajów próbek. Żaden z badanych wydruków nie osiągnął wyniku pozytywnego wyżej opracowanego testu. Pomimo tego, że adhezja badana metodą opisaną w rozdziale pt „Metodyka badań” (metoda „scotch tape”) dla każdej z próbek dawała wynik pozytywny.



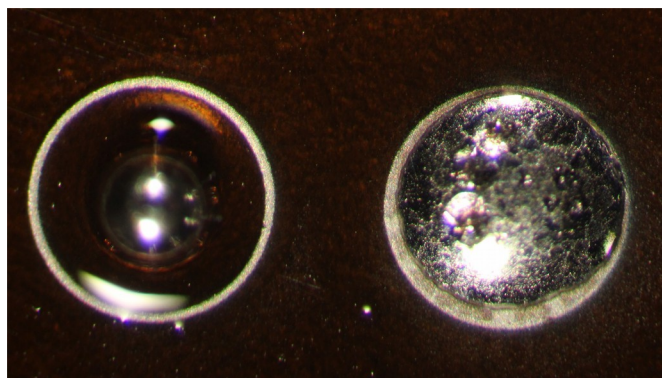
Rys. 35. Negatywny wynik testu lutowności dla próbki nr 4

W trakcie przeprowadzonego testu zauważono, że długość procesu odgrywa znaczącą rolę i ma duży wpływ na efekt badania. Zbyt długi czas działania podwyższonej temperatury skutkuje zbyt dużym nagraniem podłoża, zmniejszeniem adhezji nadrukowanej warstwy i zaabsorbowaniem srebra z pola kontaktowego do lutowia, co widać na rysunku 34. W celu osiągnięcia pozytywnego rezultatu testu należy zredukować ilość ciepła dostarczonego do podłoża, zarówno zmniejszając maksymalną temperaturę procesu, jak również skracając cały proces. W celu obniżenia maksymalnej temperatury działającej na podłoże w trakcie procesu w kolejnych badaniach zastosowano pastę lutowniczą Sn42Bi58, która ze względu na zawartość bizmutu pozwala przeprowadzić proces w temperaturze równej 180 °C. Ponadto skrócono proces lutowania zmniejszając czas przetrzymania próbki w maksymalnej temperaturze do 10 sekund. Z wykorzystaniem bizmutowej pasty lutowniczej oraz nowego profilu lutowania przeprowadzono próbę po raz kolejny.



Rys. 36. Opracowany profil temperaturowy do pasty lutowniczej Sn42Bi58

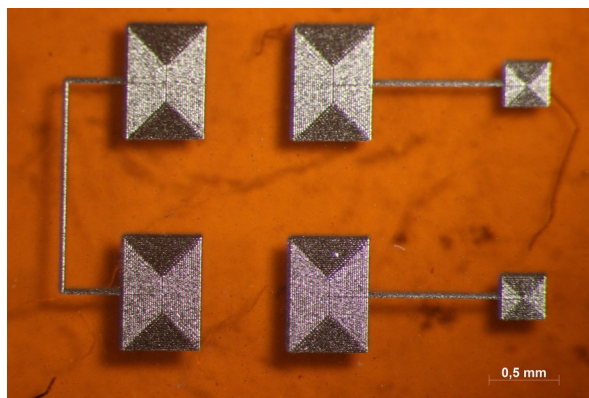
Zastosowaniu nowego profilu temperaturowego procesu lutowania podczas badania lutowności wydruków aerozolowych dało efekt w postaci równomiernie rozlanego spoiwa lutowniczego na wypełnionym okręgu testowym (rysunek 37 okrąg prawy) oraz uformowanie kulki spoiwa na środku pustego okręgu (rysunek 37 okrąg lewy). Przedstawiony wynik pozytywny osiągnięto dla wszystkich badanych wydruków, od 4 do 14 warstw.



Rys. 37. Pozytywny wynik opracowanego testu lutowania dla 4 warstwowego wydruku

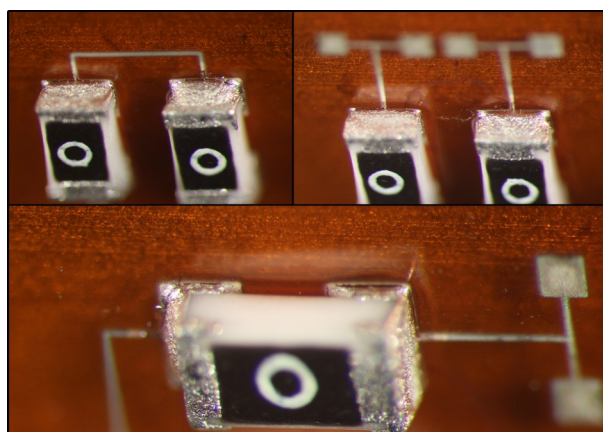
Po przeprowadzeniu testów lutowności, opisanych powyżej, i opracowaniu metody umożliwiającej przeprowadzenie procesu lutowania zewnętrznych elementów do pól kontaktowych wykonanych drukiem aerozolowym, zaprojektowano wzór prostego układu elektronicznego. Wykonany prototyp zawiera pola kontaktowe pod dwa elementy SMD 0603

oraz dwa kontakty dedykowane pod pomiar rezystancji, rozdział pt „Metodyka badań”. Nowy wzór opracowano w celu przeprowadzenia testów montażu zewnętrznych komponentów elektronicznych do nadrukowanych, metodą druku aerozolowego, pól kontaktowych. Każda z badanych próbek zawierała 2 rezystory testowe SMD 0603 o pomijalnej rezystancji wynoszącej $0,001 \Omega$, dzięki czemu możliwa była inspekcja zarówno rezystancji połączenia jak również jego kształtu. Testowy wzór przedstawia rysunek 38.



Rys. 38. Nadrukowany wzór przygotowany do testowania montażu lutowanego elementów SMD

Odległość pomiędzy polem kontaktowym a polem pomiarowym wynosiła 0,5 mm, zaś pomiędzy dwoma polami kontaktowymi łącznie 2,5 mm ($0,5 \text{ mm} + 1,5 \text{ mm} + 0,5 \text{ mm}$). Zgodnie z procedurą opracowaną w wyniku testu lutowności przeprowadzono testy montażu elementów SMD.



Rys. 39. Zamontowane elementy do wzoru testowego

Wykorzystując procedury opracowane w wyniku poprzednich testów przeprowadzono montaż elementów powierzchniowych do wydrukowanych, 4 warstwowych pól kontaktowych.

Wynik testu był pozytywny. Przeprowadzono badania rezystancji wzoru z wykorzystaniem dedykowanych kontaktów pomiarowych zgodnie z procedurą opisaną w rozdziale pt. „Metodyka badań”. Próbie poddano 8 połączeń testowych (po 4 na każdej z próbek). W celu obliczenia rezystancji pojedynczego połączenia opracowano wzór uwzględniający rezystancję ścieżek łączących pole kontaktowe z polem pomiarowym.

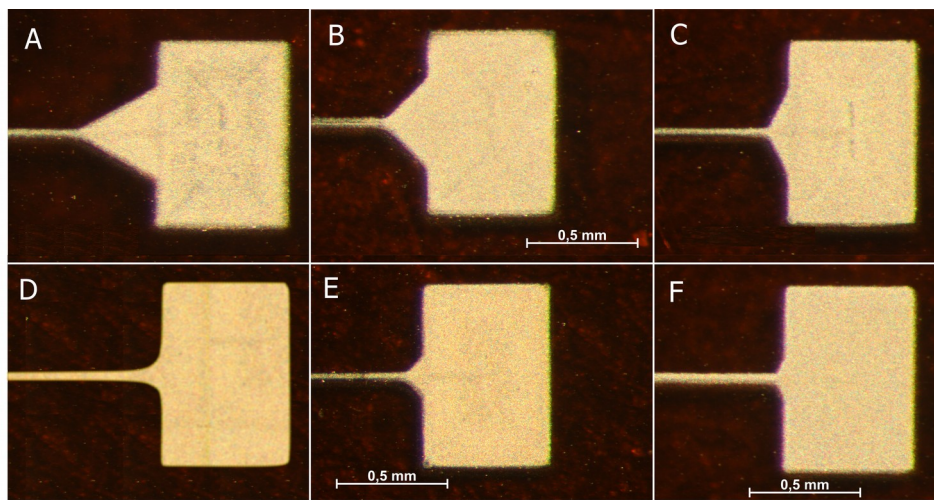
$$R_p = (R_z - \rho_s \cdot l/A)/4$$

gdzie R_z jest rezystancją zmierzoną z zastosowaniem czteroelektrodowego pomiaru przy pomocy kontaktów pomiarowych [Ω], ρ_s jest rezystywnością ścieżki obliczoną w trakcie wcześniejszych badań zawartych w rozdziale 6 [Ωm], l jest długością wzoru [m], A jest powierzchnią przekroju ścieżki [m^2], podział przez 4 wynika z opracowanego wzoru, w którym mierzone są 4 kontakty jednocześnie.

Powierzchnia przekroju ścieżki została zmierzona za pomocą profilometru optycznego, szczegółowa procedura pomiarowa została opisana w rozdziale „Metodyka badań”. Obliczona średnia wartość rezystancji złącza wynosiła 0,68 Ω dla pojedynczego kontaktu. Przynajmniej trzykrotnie wyższą rezystancję połączenia lutowanego osiągnął zespół badawczy ze Szwecji (dla próbki nr 1 – 2,2 Ω , dla nr 2 – 7,7 Ω , dla nr 3 – 5,2 Ω), który prowadził testy parametrów montażu lutowanego do srebrowych, przewodzących pól kontaktowych i ścieżek o szerokościach około 0,5 mm wykonanych metodą druku strumieniowego [124]. Ze względu na podobieństwo metod druku strumieniowego oraz aerozolowego, wyniki przedstawione i opracowane w niniejszej pracy mogą być porównywane z wynikami osiąganymi dla druku strumieniowego. Zastosowanie pól kontaktowych wykonanych metodą druku aerozolowego umożliwia otrzymanie połączeń lutowanych o rezystancji niemal o rząd wielkości niższej niż dla pól kontaktowych wykonanych techniką druku strumieniowego. Ponadto druk aerozolowy pozwala znacząco zminiaturyzować wykonywany układ elektroniczny poprzez zastosowanie ścieżek o szerokości około 20 μm .

Pomimo osiągnięcia niskiej rezystancji połączenia lutowanego, w trakcie badań zauważono niską wytrzymałość mechaniczną wytworzonego złącza – podczas transportu pomiędzy stanowiskami badawczymi część z próbek na skutek niewielkich naprężeń mechanicznych uległa zniszczeniu w postaci przerwania obwodu elektrycznego. W związku z zaistniałą sytuacją przeprowadzono inspekcję wizyjną próbek w celu określenia najslabszego mechanicznie punktu, który był przyczyną przerwania przewodności elektrycznej wzoru. Po

analizie stwierdzono, że próbki uległy zniszczeniu na styku pola kontaktowego ze ścieżką przewodzącą. Ponieważ w tym miejscu nadrukowany wzór charakteryzuje się znaczącą zmianą szerokości (z około 20 μm szerokości ścieżki do ponad 800 μm szerokości pola kontaktowego), podczas procesu lutowania miejsce to narażone jest na wyższe naprężenia niż reszta wzoru wynikające z dążenia roztopionego lutownia do minimalizacji energii w trakcie krzepnięcia i formowania złącza [123]. W związku z tym przeprowadzono badania mające na celu znalezienie najlepszego kształtu styku mikrometrowej drukowanej ścieżki z relatywnie dużym polem kontaktowym. W tym celu opracowano sześć różnych kształtów i przeprowadzono badania określające wpływ kształtu pola kontaktowego na właściwości mechaniczne i elektryczne lutowanego złącza.



Rys. 40. Badane kształty pola kontaktowego

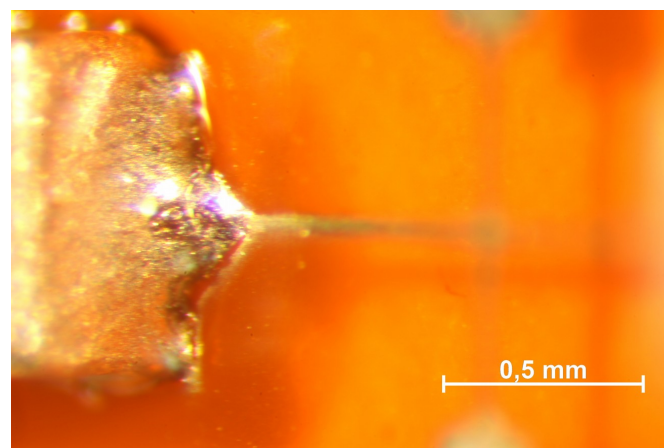
Badane kształty różnią się od siebie zarówno powierzchnią jak również geometrią. Różnice pomiędzy poszczególnymi kształtami wynikają z zastosowania różnej wielkości trójkąta wejściowego, którego podstawowym zadaniem jest zredukowanie naprężeń powstających na skutek procesu lutowania poprzez wykorzystanie stopnia pośredniego łączącego relatywnie duże pole kontaktowe z wąską ścieżką.

Tab. 14. Różnice pomiędzy badanymi kształtami pól kontaktowych.

Nazwa próbki	Powierzchnia pola kontaktowego [mm ²]	Powierzchnia trójkąta [mm ²]	Kąt trójkąta [°]	Długość podstawy trójkąta [mm]
A	1,09	0,128	60	0,4
B	1,04	0,080	90	0,4
C	1,01	0,046	120	0,4
D	1,00	0,028	90*	0,2
E	0,99	0,020	90	0,2
F	0,97	0,012	120	0,2

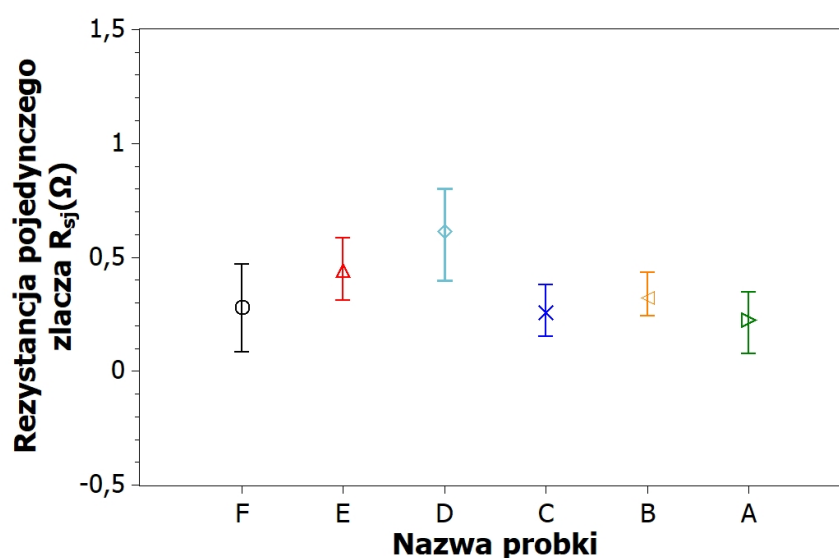
* krawędzie trójkąta zostały zaokrąglone, promień zaokrąglenia – 0,1 mm

W celu zbadania właściwości mechanicznych i elektrycznych połączeń lutowanych do testowanych kształtów pól kontaktowych opracowano matrycę połączeń zawierającą pola kontaktowe do montażu 9 elementów SMD 0603. Podobnie jak w poprzednim badaniu wykorzystano rezystory testowe o pomijalnej oporności równej $0,001 \Omega$. Przed procesem lutowania za pomocą dozownika strzykawkowego nałożono pastę lutowniczą Sn42Bi58, a następnie na maszynie FineTech Pico ustawiono elementy SMD na przygotowanych miejscach na każdej z próbek. Proces lutowania przeprowadzono podobnie jak w przypadku badań opisanych wyżej wykorzystując profil temperaturowy przedstawiony na rysunku 36.



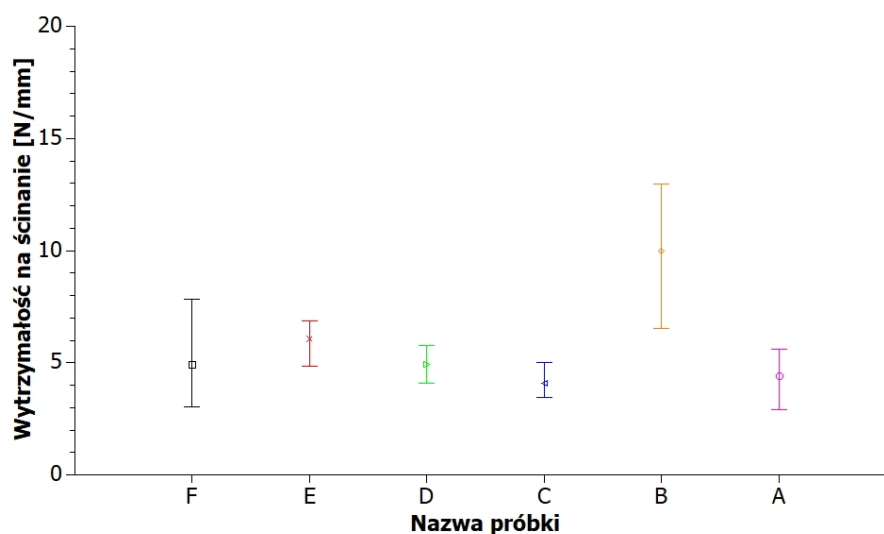
Rys. 41. Wykonane połączenie lutowane, próbka B.

Po procesie lutowania wykonano testy rezystancji połączeń stosując pomiar czteroelektrodowy. Następnie zbadano wytrzymałość mechaniczną połączeń stosując maszynę Dage Series 4000 Bondtester umożliwiającą przeprowadzenie testu na ścinanie (ang. shear test), szczegółowy opis metody pomiaru czteroelektrodowego, jak również testu na ścinanie przedstawiony jest w rozdziale pt. „Metodyka badań”.



Rys. 42. Rezystancja pojedynczego złącza lutowanego dla próbek A – F.

Otrzymane wyniki dla próbek A – F są porównywalne z wynikami wcześniejszych badań ($0,68 \Omega$) oraz wynikami innych zespołów badawczych zajmujących się tym zagadnieniem [124]. Najniższe wartości rezystancji połączenia (około $0,3 \Omega$) zostały otrzymane dla próbek o największej powierzchni pola kontaktowego. Analiza otrzymanych wyników wykazuje brak zależności pomiędzy kształtem trójkąta wejściowego a rezystancją połączenia (próbki posiadają parami ten sam kształt trójkąta wejściowego: B – E, C – F), natomiast odpowiedni kształt pola kontaktowego jest warunkiem koniecznym do otrzymania właściwego połączenia lutowanego. Dla wszystkich badanych kształtów pola kontaktowego rezystancja pojedynczego połączenia nie przekraczała 1Ω .

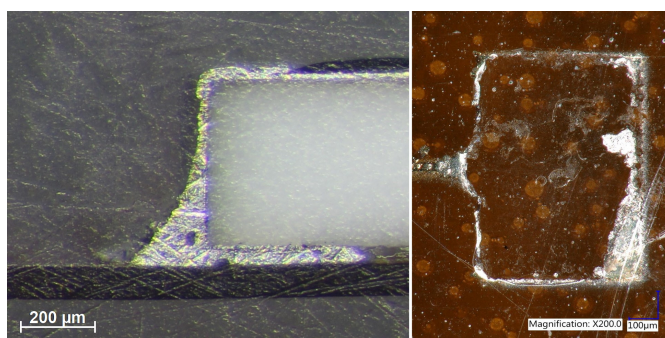


Rys. 43. Wytrzymałość na ścinanie badanych złączy A – F.

Przeprowadzone badania wytrzymałościowe połączeń w postaci testu na ścinanie dostarczają informacji na temat mechanicznych właściwości połączenia i pozwalają określić niezawodność opracowanego rozwiązania. Pomiar rezystancji połączenia wraz z jakościową informacją na temat wytrzymałości złącza na ścinanie pozwala wytypować kształt pola kontaktowego, dla którego połączenie charakteryzuje się najlepszymi parametrami, co pozwoli zastosować wybrany kształt w celu wykonania funkcjonalnego mikroukładu elektronicznego. Na rysunku 43 przedstawione są wyniki testu na ścinanie dla każdej z badanych próbek. Najwyższą wytrzymałością na ścinanie charakteryzowała się próbka B dla której średnia siła zrywająca połączenie wynosiła około 10 N na mm² złącza. Pozostałe próbki wykazywały wytrzymałość na poziomie 5 N/mm². Otrzymane wyniki wytrzymałości połączenia są porównywalne z wynikami badań prowadzonymi przez inne zespoły badawcze. Wytrzymałość połączenia o wartości około 9 N/mm² uzyskał połączony zespół naukowców z Politechniki Wrocławskiej i Rzeszowskiej dla pól kontaktowych wykonywanych metodą sitodruku na Kaptonowym podłożu [125]. Porównywalne wyniki otrzymał również M. Hirman, który testował wytrzymałość połączeń wykonanych przy pomocy lutowniczej pasty bizmutowo – cynowej na sztywnym i elastycznym podłożu PCB [40]. Pomimo, że wartość wytrzymałości połączenia jest zbliżona dla wszystkich z przedstawionych przypadków należy zaznaczyć, że M. Hirman do wykonania pól kontaktowych wykorzystał metodę druku szablonowego, zaś D. Nowak metodę sitodruku. Z tego względu pola kontaktowe, do który lutowane były elementy SMD charakteryzowały się grubością około 20 μm (w przypadku druku AJP było to około 2 μm), co pozwalało przeprowadzić proces

lutowania bez uwzględnienia problemu trawienia czy ługowania podłoża. Ponadto szerokość ścieżek wykonanych przy pomocy druku szablonowego lub sitowego jest znacznie szersza i wynosi powyżej 50 μm .

Analiza wyników obu przeprowadzonych testów potwierdza, że zastosowanie trójkąta wejściowego pozwala wykonać wytrzymałe połączenie o rezystancji poniżej 1 Ω . Najwyższą wytrzymałość z badanych próbek osiągnęła próbka B, o prostokątnym trójkącie wejściowym o powierzchni 0,08 mm^2 . Dla próbek A, B oraz C zmierzono najniższe rezystancje połączenia mieszczące się w zakresie 0,2 – 0,3 Ω . W celu dokładniejszej charakteryzacji wytworzonego połączenia wykonano przekrój przez połączenie i poddano analizie podłoże po teście ścinania, aby móc określić miejsce zerwania próbki.



Rys. 44. Przekrój przez połączenie (lewy) oraz wygląd podłoża po teście zrywania próbki E (prawy)

Zgodnie z opisem wykonanym przez R. Straussa [123] kształt połączenia widoczny na przekroju przedstawionym na rysunku 44 świadczy o prawidłowej zwilżalności lutowanych elementów przez pastę lutowniczą. Ponadto widoczny kształt menisku dowodzi poprawności połączenia oraz prawidłowości procesu lutowania. Widoczna jednorodność spoiny zapewnia wytrzymałość połączenia o wartości 5 N/mm^2 oraz jego niezawodność. Wygląd pól kontaktowych po teście ścinania umożliwia określenie miejsca zerwania próbki, czyli mechanicznie najsłabszego punktu w połączeniu. W przypadku badanych połączeń zerwanie nastąpiło na styku aerosolowego wydruku z podłożem. Oznacza to, że najsłabszym mechanicznie punktem układu jest połączenia pomiędzy wydrukiem a podłożem, czyli adhezja warstwy. Wniosek ten pozwala uważać, że zwiększenie przylegania warstwy do polimidowej foli skutkować będzie zwiększeniem wytrzymałości połączenia. W tym celu można wykorzystać metody rozwijające powierzchnię podłoża, co równoważne będzie ze zwiększeniem powierzchni styku wydruku z substratem. Przykładową metodą służącą

rozwinięciu powierzchni i zwiększeniu adhezji warstwy jest trawienie plazmowe. Proces trawienia plazmowego ze względu na procedurę oraz właściwości plazmy wiąże się z wysokimi temperaturami, które wymagane są do osiągnięcia czwartego stanu skupienia – plazmy [126]–[128], co uniemożliwia wykorzystanie tej metody do rozwinięcia powierzchni materiałów nieodpornych na wysoką temperaturę. Zastosowanie plazmy niskotemperaturowej wymaga natomiast specjalnego oprzyrządowania, często wykonywanego na zamówienie i będącego obecnie w fazie testów [129]. Ponadto głowice generujące plazmę niskotemperaturową ze względu na wąski strumień plazmy wymagają systemów umożliwiających skanowanie trawionego podłoża. Wszystkie powyższe ograniczenia, a także świadomość tego, że zastosowanie trawienia plazmowego zwiększy koszty oraz wydłuży procedurę wytwarzania drukowanych mikroukładów elektronicznych, co pozwoli co najwyżej zwiększyć wytrzymałość połączenia lutowanego do granicy wytrzymałości spoiny lutowniczej, sprawiło, że w niniejszej rozprawie doktorskiej nie przeprowadzono prób trawienia plazmowego podłoża przed drukiem aerozolowym.

Opisana w niniejszym podrozdziale procedura drukowania pól kontaktowych pod lutowany montaż SMD pozwala wykonywać połączenia o rezystancji w zakresie $0,2 - 0,3 \Omega$ i wytrzymałości około 10 N/mm^2 . W dalszej części tego rozdziału przedstawiony wyżej sposób wytwarzania połączeń SMD wykorzystany zostanie do stworzenia funkcjonalnego mikroukładu elektronicznego metodą druku aerozolowego.

Opracowanie mikro przelotek do wielowarstwowego mikroukładu elektronicznego

W celu zwiększenia funkcjonalności zaprojektowanego mikroukładu elektronicznego zaplanowano zastosowanie dwóch oddzielnych układów elektronicznych badających pojemność. Realizacja tego celu wymagała opracowania metody pozwalającej wykonać połączenie elektryczne pomiędzy dwoma warstwami ścieżek drukowanych. Jest to trudne do rozwiązania zagadnienie, ponieważ warstwy muszą być ze sobą połączone co wymaga ich wzajemnego dopasowania. Drukowanie mikroprzelotek – elementów łączących przynajmniej dwie oddzielne warstwy ze sobą – wymaga wcześniejszego przygotowania metody wykonywania mikrootworów w elastycznym podłożu. Aby przeprowadzić połączenie elektryczne metodą druku aerozolowego wykonane otwory charakteryzować się muszą odpowiednią wielkością, jakością, a także czystością. Średnica otworu musi być kompatybilna z drukiem aerozolowy i szerokością drukowanej ścieżki. Zastosowanie zbyt

dużej średnicy wymagać będzie wydrukowania przewodzącej ścieżki jedynie na fragmencie powierzchni bocznej otworu, co skutkować będzie wysoką rezystancją mikroprzelotki, zaś zbyt mały otwór może być niemożliwy do wykonania ze względu na napięcie powierzchniowe tuszu. W trakcie wykonywania otworów w podłożu należy także zapewnić możliwie najwyższą jakość zarówno powierzchni bocznej otworu jak również powierzchni planarnej substratu. Częstym zjawiskiem w trakcie wykonywania mikrootworów są wybrzuszenia materiału na krawędzi otworu, co w przypadku druku aerozolowego spowodować może zmniejszenie grubości wydruku skutkujące zwiększeniem jego rezystywności.

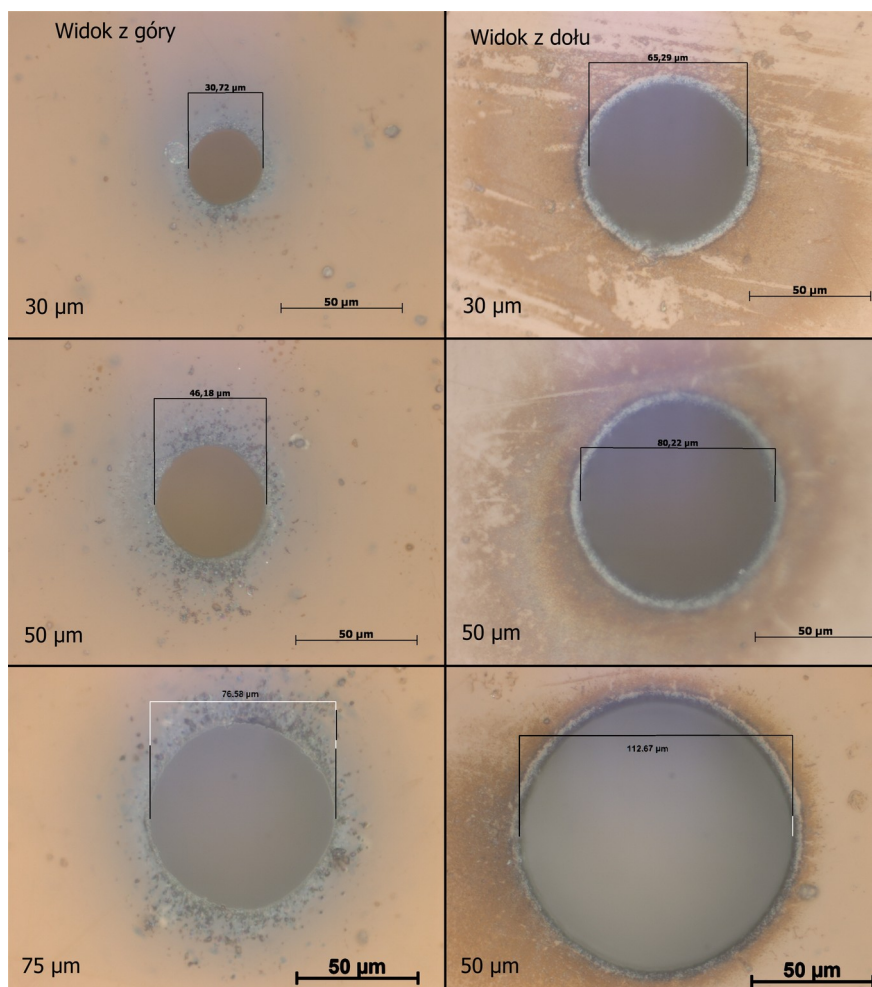
Mikrootwory w materiałach wykonywać można zarówno metodami mechanicznymi jak również z wykorzystaniem lasera czy chemicznie jako efekt procesu trawienia. Większość z metod stosowanych do wytwarzania otworów o średnicach poniżej 100 μm wymaga dedykowanych maszyn i specjalistycznych narzędzi, od których jakości wykonania zależeć będzie kształt późniejszego otworu. Ponadto wiercenie czy skrawanie w skali mikro ze względu na mechaniczny charakter obróbki wymaga pewnego, stabilnego i precyzyjnie zdefiniowanego ustawienia zarówno narzędzia jak i materiału podlegającego obróbce [130]. Obróbka erozyjna (μEDM) może być stosowana jedynie do materiałów przewodzących prąd elektryczny [131]. Natomiast trawienie chemiczne wymaga stosowania odpowiednich materiałów co znacząco komplikuje proces i ogranicza możliwe do zastosowania materiały [132]. Metody laserowe pozbawione są zużywającego się narzędzia, które ponadto determinuje minimalną średnicę wykonywanego otworu, a proces cięcia czy wiercenia laserowego najczęściej trwa nie dłużej niż kilkadziesiąt sekund. Długość fali świetlnej lasera musi być dobrana do materiału, który podlega obróbce [133], ale zakres obrabianych materiałów przez światłowodowe lasery nowej generacji obejmuje zarówno dużą część metali jak i tworzywa sztuczne [134]. Z powyżej określonych metod umożliwiających wykonanie otworu o średnicy poniżej 100 μm w poliamidowej folii Kaptonowej wytypowana została obróbka laserowa ze względu na łatwość oraz krótki czas procesu, co idealnie wpisuje się w wymagania stawiane elektronice drukowanej. Otwory wykonane wierceniem laserowym dodatkowo charakteryzują się dobrą jakością zarówno ściany bocznej jak i powierzchnią podłoża [135].

Wykonywanie otworów obróbką laserową może być przeprowadzone na cztery sposoby [136]:

- 1) wierceniem pojedynczym impulsem laserowym
- 2) udarowym wierceniem laserowym
- 3) wierceniem trepanacyjnym
- 4) wierceniem spiralnym

Powyższe metody uszeregowane zostały ze względu na czas oraz dokładność obróbki. Wiercenie pojedynczym impulsem laserowym jest procedurą trwającą najkrócej, ale niestety jakość otworu jest najgorsza spośród czterech wymienionych sposobów. Natomiast wiercenie spiralne pozwala uzyskać otwory o najwyższej jakości ale przy tym proces trwa najdłużej. Ponadto dwie pierwsze metody nie wymagają ruchu lasera, przez co wielkość otworu ograniczona jest poprzez średnicę impulsu świetlnego. Otwory o średnicach większych niż średnica plamki wykonać można wierceniem trepanacyjnym bądź spiralnym. Warto jest także zaznaczyć, że wykonany mikrootwór nie będzie posiadał równoległych ścian bocznych. Stożkowy kształt otworu jest skutkiem niekoherencji wiązki lasera, której adiustację przeprowadza się wobec górnej płaszczyzny podłoża w wyniku czego na płaszczyźnie dolnej wiązka charakteryzuje się niewłaściwym zogniskowaniem co skutkuje większą średnicą wykonanego otworu. Ponieważ szybkość procesów zachodzących podczas wiercenia laserowego w dużej mierze zależy od właściwości materiału podłoża, opracowanie mechanizmu kompensującego niewłaściwe skupienie wiązki w punkcie obrabianym wymaga bardzo dokładnego pomiaru czasu obróbki laserowej poszczególnych warstw atomowych materiału podłoża. Z tego względu układy kompensujące wykorzystywane są w przypadkach wymagających otworów charakteryzujących się małymi odchyłkami niedokładności kształtu. Zwiększenie precyzji procesu wiercenia i zastosowanie układów kompensujących wiąże się z wysokimi nakładami finansowymi oraz dodatkowymi procesami przygotowawczymi, co stoi w konflikcie z wymaganiami stawianymi wobec elektroniki drukowanej takimi jak krótki czas procesu oraz niski koszt jednostkowy. W związku z powyższymi argumentami w niniejszej rozprawie doktorskiej zastosowano wiercenie laserowe trepanacyjne bez układu kompensującego ogniskowanie wiązki uwzględniając, że wykonane otwory będą miały kształt stożkowy.

Do wykonania mikrootworów w celu nadrukowania mikroprzełotek do zaprojektowanego układu elektronicznego zastosowano laser światłowodowy femtosekundowy o mocy 200 mW, długości światła 1030 nm oraz częstotliwości pracy 30 kHz. Ponieważ szerokość drukowanej aerozolowo ścieżki jest z zakresu 20 – 40 μm w procesie wiercenia laserowego zdecydowano się wykonać otwory o szerokościach 30 μm , 50 μm oraz 75 μm . Zaplanowane badanie pozwoli wytypować średnicę mikrootworu umożliwiającą wydrukowanie przełotek charakteryzujących się najniższą rezystywnością.

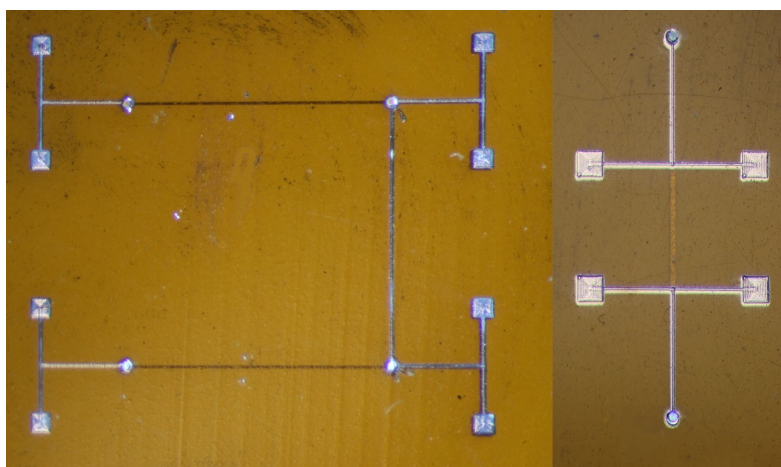


Rys. 45. Zdjęcie mikro otworów wykonanych wierceniem laserowym, widok od strony wiązki lasera – otwór wejściowy (lewy) oraz widok od spodu – otwór wyjściowy (prawy).

Zgodnie z przewidywaniami otwór ma kształt stożka, a średnice otworu na spodzie i na górze foli podłożowej są różne dla każdego z badanych przypadków. Zaplanowane średnice otworów nieznacznie różnią się od wykonanych, zmierzonych w miejscu zogniskowania wiązki laserowej. Współczynnik zmiany średnicy otworu, czyli tangens kąta

nachylenia płaszczyzny bocznej stożka do prostej prostopadłej do płaszczyzny podłoża, wynosi $0,218 \pm 0,08$, co odpowiada $12,3^\circ$. Kąt ten porównywalny jest do wyników osiąganych w trakcie procesów trawienia na podłożach krzemowych [137]. Zgodnie z modelem opracowanym przez autorów z Instytutu Zaawansowanych Technologii w Shenzhen, Chiny mikro przelotka zawierająca kąt 12° powinna się charakteryzować rezystancją około $20 - 40 \text{ m}\Omega$ [138]. Warto zaznaczyć, że model opracowany przez chińskich naukowców sprawdzony został dla procesu wytwarzania miedzianych mikro przelotek w materiale krzemowym. Ponieważ każda z badanych średnic, zgodnie z literaturą, powinna umożliwiać wykonanie przewodzących mikroprzelotek przeprowadzono dalsze badania mające na celu wytypowanie metody dającej najlepsze parametry elektryczne (rezystywność wzoru).

W tym celu opracowano wzór zawierający połączenia pomiędzy warstwami, a także kontakty pomiarowe umożliwiające pomiar rezystywności warstwy metodą czteroelektrodową. Zaprojektowany wzór posiada parzystą liczbę mikro przelotek dzięki czemu możliwy jest łatwy pomiar elektryczny.



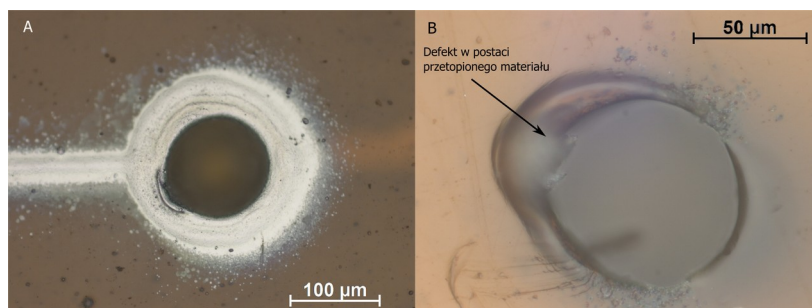
Rys. 46. Zdjęcie wydrukowanego wzoru do testowanie rezystywności mikro przelotek. Wzór zawierający 4 przelotki (po lewej), wzór zawierający 2 przelotki (po prawej)

Wykorzystując opracowany wzór przeprowadzono badania rezystywności wydruków zawierających mikroprzelotki o różnych średnicach – $30 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ oraz $75 \mu\text{m}$. Zgodnie z wcześniejszymi założeniami oraz potwierdzeniem w literaturze dla wszystkich badanych przypadków wydrukowano połączenie elektryczne pomiędzy warstwami. Wyniki pomiarów zamieszczone są w tabeli 15.

Tab. 15. Rezystywność i przewodność właściwa wzorów zawierających mikro przelotki.

Średnica mikro przelotki	Rezystywność [$\cdot 10^{-8} \Omega m$]	Przewodność elektryczna [$\cdot 10^{-6} Sm$]
30 μm	5,5 \pm 0,3	18,18
50 μm	3,8 \pm 0,2	26,32
75 μm	6,6 \pm 0,3	15,15

Obliczona rezystywność, zgodnie ze wzorami zawartymi w rozdziale pt., „Metodyka badań”, dla wszystkich badanych próbek jest porównywalna z rezystywnością czystego srebra ($1,57 \cdot 10^{-8} \Omega m$). Różnice rezystywności pomiędzy poszczególnymi wielkościami przelotek wynikają z niewłaściwej relacji pomiędzy szerokością ścieżki a średnicą mikrootworu. Otwory o średnicy 75 μm są niekompatybilne z kilkudziesięciu mikrometrową ścieżką ze względu na zbyt dużą różnicę wymiarów. Skutkuje ona wydrukiem połączenia jedynie na części powierzchni bocznej otworu wynikiem czego jest wyższa rezystywność zmierzonych wzorów. Ponadto w wyniku inspekcji otworów zauważono, że część przelotek o średnicy 75 μm posiada defekt na krawędzi otworu.

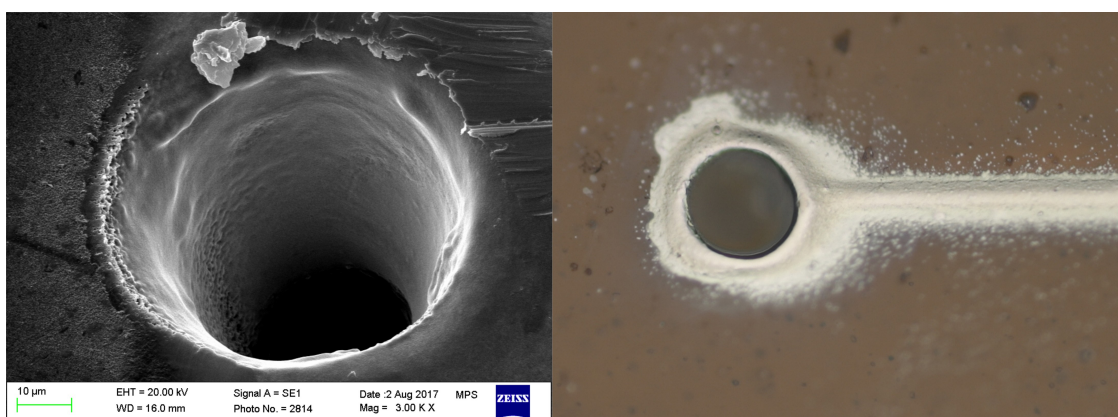


Rys. 47. Zdjęcie defektu na krawędzi otworu 75 μm (A) oraz wydrukowanej mikro przelotki widocznej od spodu (B)

Widoczny na zdjęciu defekt powstał w trakcie laserowego wykonywania otworu na skutek działania energii w postaci fali świetlnej lasera. Energia pochłonięta przez podłoże była niewystarczająca aby całkowicie odparować materiał znajdujący się obszarze otworu, dlatego część z materiału uległa stopieniu, a następnie krzepnięciu do postaci defektu widocznego na zdjęciu powyżej. Wada występująca na krawędzi otworu skutkuje nierównomierną ilością nadrukowanej aerozolowo warstwy w wyniku spływania materiału tuszu, co powoduje zmniejszenie grubości warstwy i zwiększenie rezystancji wzoru. Przeliczona rezystywność

przedstawiona w tabeli 15 nie uwzględnia opisanych wyżej zmian grubości stąd wyższa wartość rezystywności pomimo zastosowania tego samego materiału tuszu co w przypadku wszystkich badanych przelotek.

W celu przeprowadzenia dokładnej inspekcji wizyjnej mikroprzelotek wykonano obrazowanie SEM przedstawiające wygląd materiału srebrowego wewnątrz wydrukowanej przelotki.



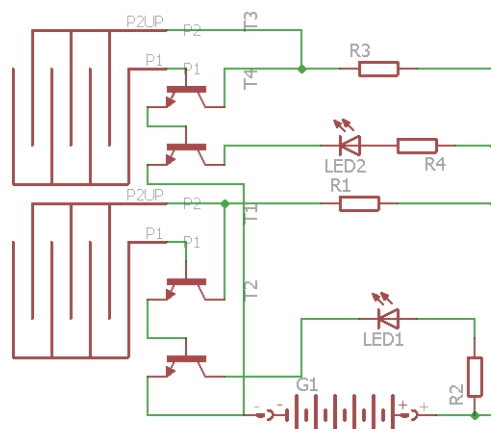
Rys. 48. Zdjęcie mikroskopowe (prawe) oraz SEM (lewe) mikroprzelotki o średnicy 30 µm

Zdjęcie ze skaningowego mikroskopu elektronowego przedstawia wygląd ściany bocznej mikroprzelotki. Ściana boczna przygotowanego otworu w wyniku procesu druku aerozolowego została całkowicie pokryta przez materiał srebrowy pochodzący z kompozycji tuszu. Warstwa jest jednorodna, lekko falista i nie posiada przerw ani innych zauważalnych defektów. Krawędź przelotki odzwierciedla kształt osiągnięty w trakcie procesu wiercenia laserowego, dlatego w górnej części otworu można zaobserwować niewielkie poszarpania i naderwane fragmenty podłoża powstałe na skutek ablacji laserowej. Pomimo niskiej jakości krawędzi otworu proces druku aerozolowego umożliwił wydrukowanie przewodzącej przelotki łączącej dwie warstwy wzoru testowego.

Porównując wyniki otrzymane dla różnych średnic mikroprzelotek do dalszych prac wytypowano przelotki 30 µm, ze względu na porównywalną z czystym srebrem rezystywność, a jednocześnie małe wymiary kompatybilne z szerokością drukowanej aerozolowo ścieżki. Efekty procesu oraz sam proces wytwarzania są zgodne z ideą elektroniki drukowanej i zastosowane mogą zostać do drukowania elektronicznych mikroukładów.

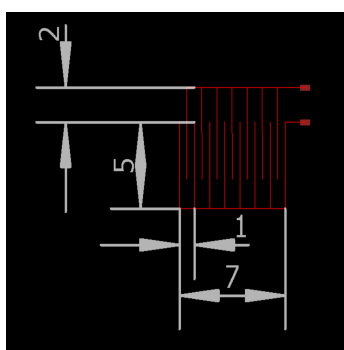
Drukowany elastyczny czujnik pojemności

Opisane w poprzednich rozdziałach rozwiązania stanowiły niezbędne części umożliwiające wykonanie elastycznego, dwuwarstwowego czujnika pojemności zrealizowanego w postaci hybrydowego mikroukładu elektronicznego drukowanego bezpośrednio na podłożu metodą druku aerozolowego. Wykorzystanie druku aerozolowego pozwoliło wykonać zminiaturyzowany sensor elektroniczny charakteryzujący się ścieżkami o szerokości poniżej 30 μm i grubości poniżej 2 μm , dzięki czemu możliwe było zastosowanie efektywnego procesu spiekania fotonicznego w celu spieczenia wzoru. Zaprojektowana struktura charakteryzuje się pracą w trybie dwustanowym z jednoczesnym pomiarem zmian pojemności dwóch niezależnych sensorów posiadających wspólne zasilanie. Ponad to czujnik ten jest układem hybrydowym zawierającym zewnętrzne elementy elektroniczne kompatybilne z montażem powierzchniowym. Montaż elektroniczny zrealizowany został za pomocą procesu lutowania z wykorzystaniem niskotemperaturowej pasty lutowniczej dostępnej komercyjnie – SN42Bi58. Kształt pól kontaktowych dopasowano zarówno do procesu lutowania, wielkości elementów SMD jak również metody druku aerozolowego biorąc pod uwagę rezystancję oraz wytrzymałość połączenia. Szczegółowy opis rezultatów badań a także analiza wyników przedstawione zostały w podrozdziale pt. „, Opracowanie pól kontaktowych pod lutowany montaż powierzchniowy”. Realizacja wielowarstwowego mikroukładu elektronicznego wymagała ponadto zastosowania przelotek o średnicach poniżej 100 μm . W wyniku przeprowadzonych testów wytypowano metodę umożliwiającą wydrukowanie ścieżek łączących odseparowane warstwy elektroniczne w postaci mikroprzelotek wykonanych w wywierconych laserowo otworach o średnicy 30 μm (podrozdział pt. „, Opracowanie mikro przelotek do wielowarstwowego mikroukładu elektronicznego). W zaprojektowanym czujniku ze względu na zastosowany układ wymagane było wykonanie dwóch drukowanych mikro przelotek. Na rysunku 49 przedstawiony jest schemat elektryczny zaprojektowanego układu.



Rys. 49. Schemat elektryczny zaprojektowanego układu czujnika pojemności

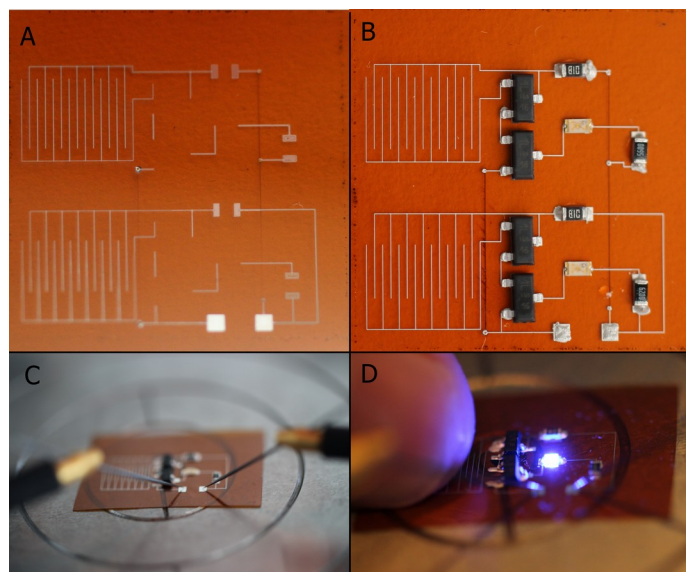
Układ składa się z czterech tranzystorów npn w obudowie SOT23, czterech rezystorów SMD 0603, dwóch diod LED oraz dwóch drukowanych układów czujnika grzebieniowego. Schemat połączeń elementów narysowano w oprogramowaniu Eagle i przedstawiono na rysunku 48. Układ czujnika grzebieniowego zawiera zestaw dwóch symetrycznych elektrod każda po siedem zębów. Odległości pomiędzy poszczególnymi elementami czujnika grzebieniowego zostały dobrane w taki sposób aby nie dochodziło do samoistnej aktywacji czujnika. Schemat czujnika grzebieniowego wraz z wymiarami przedstawiony został na poniższym zdjęciu.



Rys. 50. Schemat zaprojektowanego układu czujnika grzebieniowego wykonany w programie Eagle. Wymiary podane w mm.

Zaprojektowany czujnik pojemności wykonano stosując opracowane w trakcie badań sposoby i metody. Na wykonanie pojedynczej sztuki czujnika składały się następujące etapy:

- 1) Przygotowanie elastycznego podłoża
- 2) Wycięcie mikro otworów przy pomocy wiercenia laserowego w miejscu przelotek
- 3) Drukiem aerozolowym naniesienie górnej warstwy zawierającej pola kontaktowe, przelotki, ścieżki oraz układ czujnika grzebieniowego, spieczenie warstwy górnej
- 4) Metodą druku aerozolowego nadrukowanie dolnej warstwy czujnika wraz z przelotkami, spieczenie warstwy dolnej
- 5) Dozowanie pasty lutowniczej w miejscach pól kontaktowych pod montaż lutowany oraz ustawienie elementów SMD na odpowiednich miejscach
- 6) Przeprowadzenie procesu lutowania
- 7) Podłączenie zasilania



Rys. 51. Kolejne etapy procesu wytwarzania drukowanego czujnika pojemności. Wydrukowana i spieczona warstwa górna (A), zamontowane elementy (B), czujnik podłączony do zewnętrznego zasilania (C) i świetlna sygnalizacja zmiany pojemności czujnika grzebieniowego przedstawiająca działanie sensora (D).

W niniejszej rozprawie doktorskiej opracowano metody i procedury umożliwiające wydrukowanie hybrydowego, elastycznego mikroukładu elektronicznego w postaci czujnika

pojemności. Opracowany dwuwarstwowy sensor pracuje w trybie dwustanowym, posiada zewnętrzne elementy przylutowane do wydrukowanych pól kontaktowych, dwie mikroprzelotki umożliwiające połączenie odseparowanych warstw przewodzących oraz wydrukowany czujnik grzebieniowy badający pojemność. Przedstawiony czujnik charakteryzuje się ścieżkami o szerokości 25 μm i grubości około 1 μm . Ponadto posiada diodę LED sygnalizującą zmianę pojemności czujnika grzebieniowego. Opracowane rozwiązanie prezentuje możliwości druku aerozolowego w wytwarzaniu elastycznej mikroelektroniki. Ze względu na zastosowanie druku aerozolowego proces nie wymaga stosowania sit czy masek ponadto prowadzony może być zarówno w warunkach laboratoryjnych jak i produkcyjnych. Wszystkie z etapów wytwarzania są zgodne z ideą elektroniki drukowanej, w której stosowane metody powinny być elastyczne, końcowy produkt możliwie najtańszy a cały proces wykonywany bezpośrednio na podłożu. Wysoka rozdzielczość techniki AJP umożliwia zmniejszenie skali wydruku w porównaniu do konwencjonalnych metod elektroniki drukowanej jak np. sitodruk czy druk szablonowy, co umożliwia wykorzystywanie druku aerozolowego do wytwarzania miniaturowych układów elektronicznych takich jak sensory, elektrody czy mikroczujniki. Dodatkowo druk aerozolowy pozwala wytwarzać wzory na podłożach trójwymiarowych znajdują zastosowanie w wykonywaniu układów elektronicznych bezpośrednio na obudowach czy wewnątrz elementów o skomplikowanych geometrycznie kształtach jak np. wykonane przelotki. Dzięki temu zaprezentowany układ można zastosować jako czujnik pojemności na obudowie telefonu komórkowego czy portfela. Połączenie przedstawionych w niniejszym rozdziale rozwiązań z niskotemperaturową metodą spiekania warstw – spiekanie fotoniczne (opisane w rozdziale pt. „Stan Wiedzy”), pozwoliło wytworzyć warstwy dedykowane do wytwarzania elektroniki niedostrzegalnej, papierowej czy opakowaniowej znacząco zwiększając funkcjonalność dotychczas powszechnie stosowanych elementów życia codziennego takich jak gazeta czy torba foliowa. Przedstawione w niniejszym rozdziale rozwiązania umożliwią znaczny rozwój elektroniki drukowanej, poprzez miniaturyzację układów co pozwoli wytwarzać elementy elektroniki niedostrzegalnej oraz rozszerzy możliwość zastosowania druku aerozolowego zarówno w rzeczach codziennego użytku, jak również w złożonych systemach sensorów czy aktuatorów.

8.2 Drukowane ścieżki na optrodach stosowanych w optogenetyce

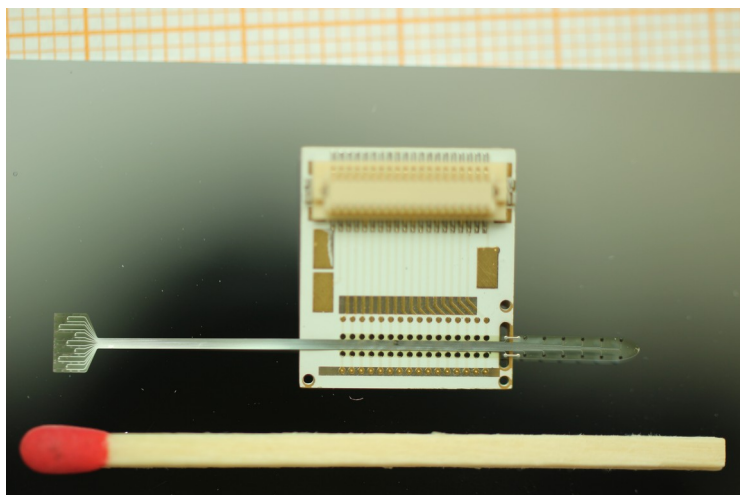
Druk aerozolowy ze względu na możliwość drukowania na niepłaskich podłożach z wysoką rozdzielczością (minimalna szerokość ścieżki około 10 μm) znajduje także zastosowania w systemach i sensorach wykorzystywanych w medycynie. Jedną z wykonanych w ramach pracy aplikacji drukowanych aerozolowo ścieżek charakteryzujących się wysoką przewodnością elektryczną są połączenia wykonane na optrodach stosowanych do optogenetyki [139].

Optrody, czy optody, są wyspecjalizowanymi systemami optycznymi wykorzystującymi impuls świetlny do pomiaru parametrów chemicznych takich jak stężenie substancji w roztworze, pH czy zawartość CO_2 [140]–[142]. Pierwsze optrody bazowały na światłowodach i w pomiarach wykorzystywały zjawisko odbicia, absorpcji czy zanikania fali świetlnej [143], [144]. W tych rozwiązaniach światłowody służyły zarówno jako elementy dostarczające wiązkę świetlną do miejsca pomiaru jak również elementy odprowadzające zmodyfikowaną wiązkę świetlną analizowaną w zewnętrznych systemach optycznych. Takie rozwiązania wymagały zastosowania źródła światła i urządzeń analizujących w bezpośrednim sąsiedztwie miejsca pomiaru co uniemożliwiało wykonanie badania poza laboratorium. Miniaturyzacja elektroniki oraz opracowanie półprzewodnikowych źródeł światła (LED) pozwoliło opracować nowe konstrukcje świetlnych elektrod o znacznie mniejszych rozmiarach dzięki czemu możliwe było zastosowanie ich w badaniach neurologicznych [145], [146]. Obecnie w optrodach umieszcza się zarówno źródło światła jak i elektrodę pomiarową, rejestrującą aktywność neuronów. Zastosowanie dodatkowo komunikacji bezprzewodowej pozwoli w łatwy sposób gromadzić dane pomiarowe na urządzeniach zewnętrznych nie podłączonych bezpośrednio do mózgu badanego zwierzęcia. Mnogość konstrukcji nowej generacji elektrod wynika z możliwości detekcji różnych sygnałów neuronowych [147]. Rejestracja odpowiedzi sieci neuronowej na zadany impuls aktywacyjny może być przeprowadzona z zastosowaniem elektroencefalografii (EEG), elektrokortikografii (ECoG) oraz badania lokalnego potencjału pola (LFP) [148]. Pomiar EEG jest najmniej inwazyjną z wymienionych metod i przeprowadzony może być z powierzchni czaszki. Metoda ECoG wymaga podłączenia elektrod do kory mózgowej, zaś LFP bada potencjał pola za pomocą elektrody wszczepionej bezpośrednio do mózgu. Bez względu na zastosowaną metodą rejestracji odpowiedzi neuronowej aby można było mówić o optrodach impulsem aktywującym sieć neuronową musi być impuls świetlny. Dziedziną zajmującą się modyfikacją

komórek mózgowych w taki sposób, aby możliwe było pobudzenie ich za pomocą wiązki fotonów jest optogenetyka.

Optogenetyka jest dziedziną łączącą narzędzia optyczne i genetyczne wykorzystywane do modulacji światła w badaniach aktywności neurologicznej [149]. Genetyczna modyfikacja wybranych typów komórek skutkuje zahamowaniem lub aktywowaniem dodatkowej funkcjonalności precyzyjnie wybranych regionów komórek w tkankach żywych. Dzięki czemu określone obszary mózgu, poprzez wydzielanie odpowiednich protein, stają się czułe na światło. W efekcie możliwe jest aktywowanie tych regionów za pomocą zewnętrznego impulsu świetlnego, a następnie przy pomocy dodatkowych sensorów badanie odpowiedzi neuronów mózgowych na zadany impuls świetlny. Badania te mają na celu lepsze zrozumienie pracy mózgu, sieci neuronowej oraz przyczyn występowania nieprawidłowości w psychiatrii i neurologii [150], [151]. Optogenetyka jest alternatywą do dotychczas stosowanych metod elektrochemicznych i elektrofizjologicznych. Ze względu na możliwość precyzyjnego, selektywnego wyboru regionu mózgu oraz mikrosekundową reakcję na impuls aktywujący pozwala badać działanie sieci neuronowej na tkankach żywych zwierząt [152]. Pozbawiona jest jednocześnie wad metod stymulacji prądowej, w których elektryczny impuls aktywujący powoduje zaburzenie impulsu badanego [153]. Ponadto zastosowanie prądu jako aktywatora komórek nerwowych pozwala jedynie na pobudzanie nerwów znajdujących się na najmniejszej linii oporu elektrycznego, co w przypadku tkanek o różnych właściwościach elektrycznych ogranicza badane regiony mózgu. Wyraźne zalety optogenetyki sprawiają, że w ostatnich latach zyskuje ona na znaczeniu i jest często stosowana do badania reakcji sieci neuronowej mózgu.

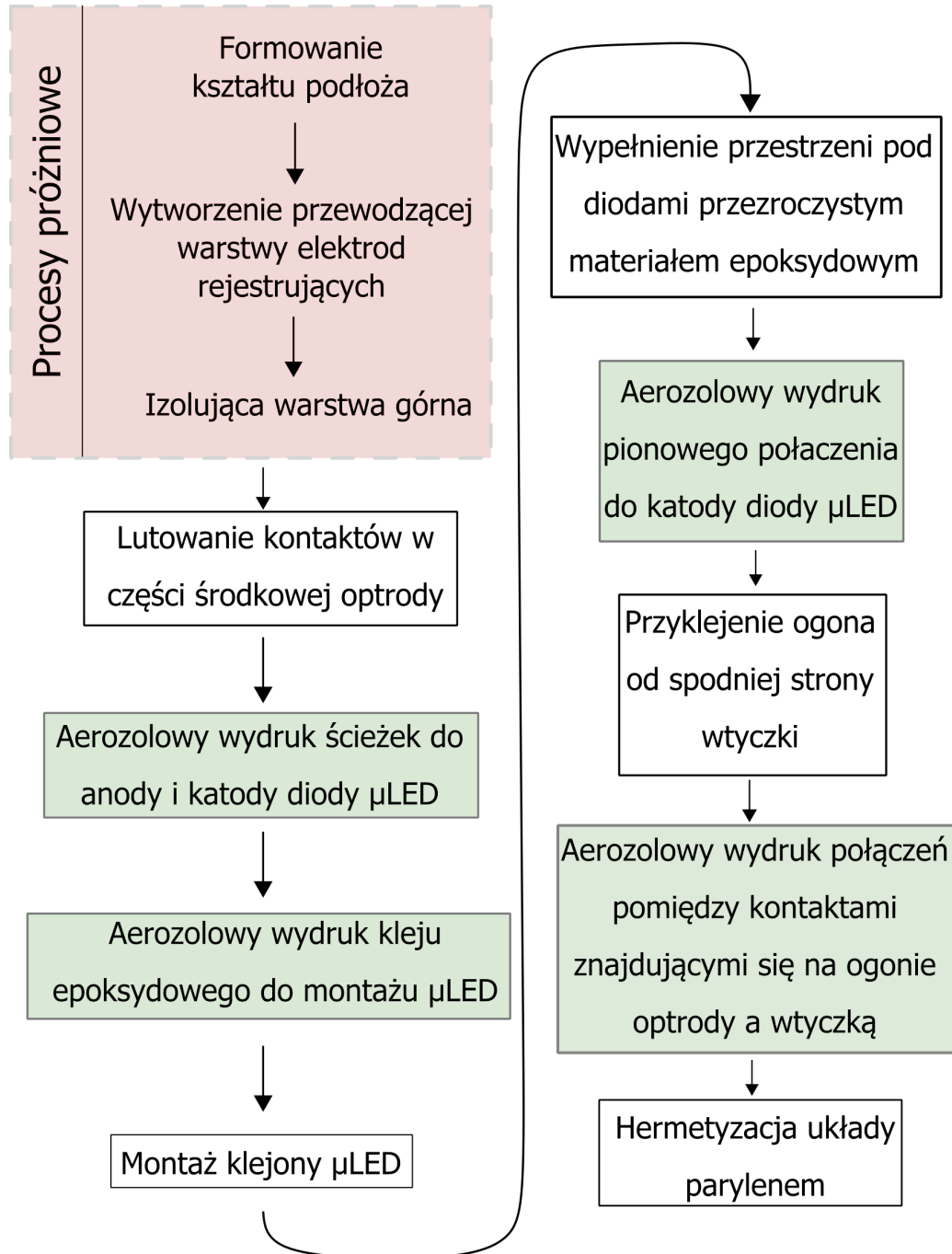
W niniejszej rozprawie doktorskiej wykorzystano metodę druku aerozolowego w konstrukcji optrod do optogenetyki. Struktura optrod przystosowana jest do pomiaru aktywności komórek metodą ECoG. Wybrana metoda pomiaru jest mniej inwazyjna niż metoda LFP a ze względu na wymagane dostarczenie impulsu świetlnego do komórek nerwowych mózgu i tak niezbędna jest trepanacja czaszki. Zastosowanie metody ECoG pozwala zatem osiągnąć możliwie największą czułość pomiaru nie zwiększając inwazyjności zabiegu chirurgicznego. Wybranie pomiaru ECoG ograniczało możliwe do zastosowania metody wytwarzania elektrod do technik pozwalających otrzymać giętkie i cienkie elektrody możliwe do implantacji na powierzchni kory mózgowej.



Rys. 52. Zdjęcie optrody z oznaczonymi poszczególnymi jej częściami

Budowa optrod opiera się na procesach próżniowych – chemicznym (CVD) oraz fizycznym osadzaniu z fazy gazowej (PVD). W ten sposób wytwarzana jest najpierw warstwa izolująca w postaci podłoża polimidowego, następnie osadzany jest wzór przewodzący zawierający elektrody badające aktywność neuronów oraz górna warstwa izolująca – poliamidowa. Procesy próżniowe umożliwiają wykonanie kompaktowej, przezroczystej elektrody zawierającej dedykowane miejsca dla pojedynczych źródeł światła typu μ LED [154], [155]. Ze względu na ograniczenie grubości i giętkości elektrod elementy świecące zostały wykonane na specjalne zamówienie przez firmę Cree (patrz załącznik nr 1.). Diody charakteryzują się małymi rozmiarami ($190\ \mu\text{m}$ szerokości oraz $190\ \mu\text{m}$ długości) oraz grubością kompatybilną z giętkimi systemami neuronowymi ($50\ \mu\text{m}$ grubości). Wytworzenie źródeł światła o mocy około $10\ \text{mW}$ i mikronowych wymiarach wymagało zastosowania kontaktów zasilających zarówno na górnej stronie (katoda) jak również na stronie spodniej diody (anoda). Taka konstrukcja diody uniemożliwiła zastosowanie procesów próżniowych do wykonania ścieżek zasilających ze względu na $50\ \mu\text{m}$ grubość elementu. Do wykonania podłączenia elementów μ LED wykorzystano metodą druku aerozolowego. Z jednej strony umożliwia ona wykonanie na górnej stronie elektrody wysokoprzewodzących ścieżek o szerokości około $15\ \mu\text{m}$, dzięki czemu można wykonać matryce $7\ \mu\text{LED}$ na optrodzie o szerokości $700\ \mu\text{m}$, z drugiej zaś możliwe jest wydrukowanie pionowego skosu do podłączenia katody diody. Ponadto zastosowana metoda jest elastyczna dzięki czemu w bezkosztowy i szybki sposób można będzie dostosować kształt wydruku do kolejnej wersji mikroelementów świecących o jeszcze mniejszych wymiarach. Druk aerozolowy został również

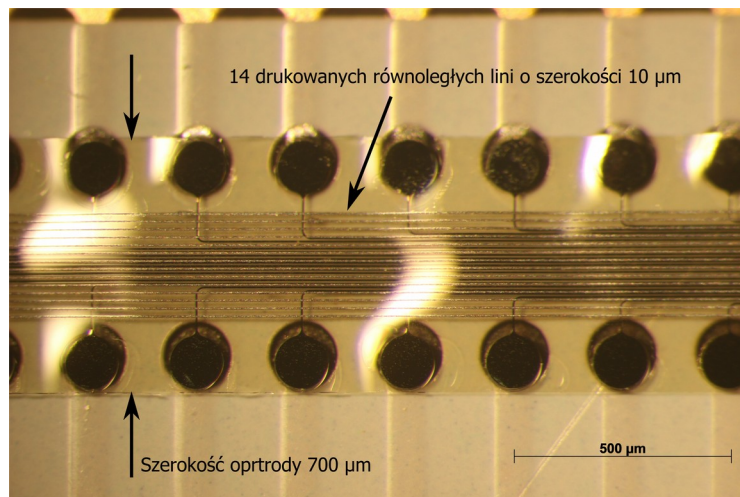
zastosowany do wykonania połączeń elektrycznych pomiędzy ogonem optrody a polami kontaktowymi znajdującymi się na wtyczce z wyprowadzeniami zewnętrznymi, od spodniej strony wtyczki.



Rys. 53. Poszczególne etapy wytwarzania optrod do optogenetyki

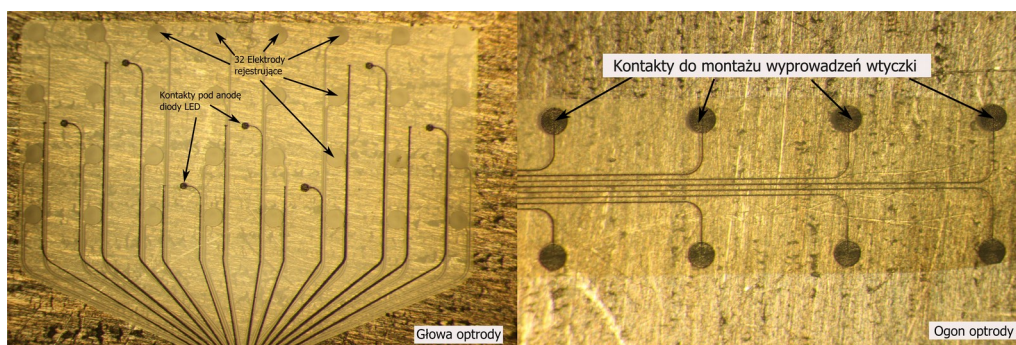
W procesie wytwarzania optrod na 12 etapów 4 wykorzystuje druk aerozolowy zarówno przewodzących ścieżek srebrowych, jak również epoksydowego kleju E8074,

stosowanego wyłącznie z atomizacją pneumatyczną. Tak duży udział w procesach wytwarzania elektrod nerwowych AJP zawdzięcza przede wszystkim możliwości druku z wysoką rozdzielczością na powierzchniach pofalowanych czy z pionowymi stopniami. Ponieważ po procesie lutowania część środkowa optrody ulega deformacji (Rysunek 54) druk aerosolowy jako jedyna z technik wytwarzania daje możliwość wydrukowania 14 równoległych linii o szerokości około 10 μm na optrodzie o szerokości 700 μm .



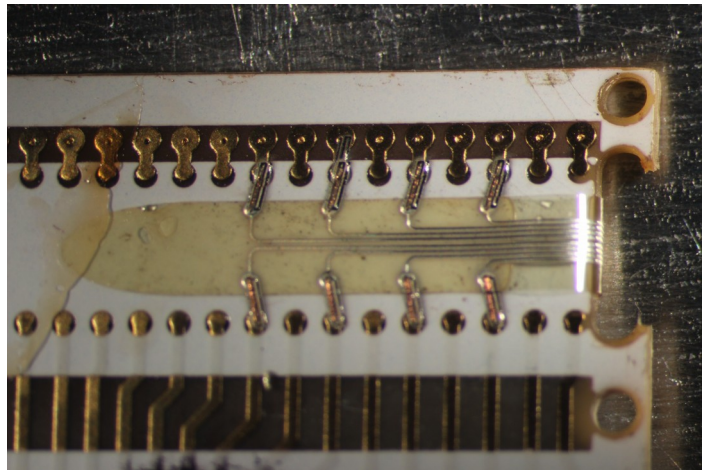
Rys. 54. Środkowa część optrody z wydrukowanymi 14 równoległymi liniami o szerokości około 10 μm na pofalowanym podłożu w wyniku procesu lutowania

W części głowy optrody wydrukowane ścieżki przewodzące zakończone są okrągłym kontaktem dedykowany pod anodę diody μLED zaś w części ogona zakończenie przyjmuje kształt pól kontaktowych łączonych w późniejszych etapach z kontaktami znajdującymi się na wtyczce optrody.



Rys. 55. Część górna optrody – głowa, z wydrukowanymi kontaktami pod anody diod LED (lewe) oraz dolna część optrody – ogon, z wydrukowanymi kontaktami (prawe)

Wykorzystując druk aerosolowy, w konfiguracji z atomizacją pneumatyczną oraz komercyjnie dostępnym klejem epoksydowym E8074, na wcześniej przygotowanych okrągłych kontaktach nadrukowano przewodzący klej umożliwiający wykonanie montażu klejonego diod μ LED. Po połączeniu anody z układem elektronicznym metodą transferu igłowego, wypełniono pozostałą pustą przestrzeń pod wszystkimi diodami μ LED w taki sposób aby wytworzyć stabilne i szczelne połączenie mechaniczne umożliwiające nadrukowanie pionowego kontaktu katody. Pionowe połączenie katody z układem ścieżek przewodzących wykonano drukiem aerosolowym z wykorzystaniem przewodzącej żywicy epoksydowej od firmy Resin Designs. Ponieważ kontakty na wtyczce optrody znajdują się również na części spodniej, ogon optrody został wygięty i przyklejony od spodu wtyczki. Umożliwiło to wydrukowanie połączeń pomiędzy ścieżek przewodzących, a kontaktami i wyprowadzeniami wtyczki optrody.



Rys. 56. Spodnia strona wtyczki optrody z wydrukowanymi aerosolowo ścieżkami oraz połączeniami pomiędzy optrodą a wtyczką.

Tak wykonana w pełni funkcjonalna optroda jest przygotowana na ostatni proces – hermetyzacji parylenem. Proces ten ma na celu wytworzenie hermetycznej, biokompatybilnej i jednorodnej powłoki, której biogodność umożliwi zastosowanie optrody w organizmach żywych. Biokompatybilność jest warunkiem koniecznym, który musi być spełniony aby można było stosować opracowane narzędzia i systemy w badaniach na zwierzętach. Dodatkowo hermetyzacja ma na celu zabezpieczenie optrody przed niszczącym działaniem środowiska zewnętrznego wydłużając jej czas eksploatacji.

W niniejszym podrozdziale przedstawiono zastosowanie wysokoprzewodzących srebrowych ścieżek wykonywanych drukiem aerozolowym w wytwarzaniu optrod stosowanych do optogenetyki. Zaprezentowane optrody wykonane zostały we współpracy z zespołem badawczym prowadzonym przez profesora B. Schmidt'a na Uniwersytecie Otto-von-Guericke w Magdeburgu, Niemcy. Konstrukcja optrod wymagała wytworzenia precyzyjnych, wysokoprzewodzących elementów łączących wykonanych na niepłaskim podłożu poliamidowym. Ponadto rozdzielczość stosowanej metody musiała umożliwiać wykonanie przynajmniej 14 równoległych linii przewodzących mieszczących się na całej szerokości optrody (700 μm) bez przebić ani zwarć. Metodą spełniającą wszystkie powyższe wymagania był druk aerozolowy. Umożliwił on wytworzenie wysokoprzewodzącego wzoru na niepłaskim podłożu optrody realizującego połączenie elektryczne 7 oddzielnie sterowanych diod μLED . Ze względu na możliwość wykonywania wydruków pionowych metoda aJP zastosowana została również do wytworzenia pionowego połączenia elektrycznego katody.

Wykorzystanie druku aerozolowego w konstrukcji optrod pozwoliło opracować miniaturowe narzędzie do optogenetycznych badań neurologicznych. Wykorzystana metoda drukarska jest kompatybilna z pozostałymi etapami wytwarzania stosowanymi w prezentowanej konstrukcji. Wysokość wydruku nieprzekraczająca 10 μm zapewnia wystarczającą giętkość optrody i kompatybilność z procesem implantacji na korę mózgową. Opracowanie działającej i funkcjonalnej optrody wszczepionej szczurom laboratoryjnym poprzez prowadzone badania neurologiczne przybliżyła naukowców do zrozumienia pracy mózgu a także powodów występowania nieprawidłowości w psychiatrii i neurologii.

9 Podsumowanie i wnioski

W niniejszej rozprawie doktorskiej przedstawiono badania, które umożliwiły opracowanie technologii wytwarzania wysokoprzewodzącego tuszu do druku aerozolowego do zastosowań w elektronice drukowanej. Pozwala to wykorzystać druk aerozolowy do wytwarzania elektroniki „niedostrzegalnej” czego efektem był zaprojektowany i wykonany demonstrator w postaci elastycznego mikroukład elektronicznego.

Analiza literatury światowej dotyczącej druku aerozolowego oraz przegląd ofert dostępnych na rynku uwidoczniły brak odpowiednich materiałów do wytwarzania elastycznej, niskotemperaturowej mikroelektroniki drukowanej. W związku z tym określono cel pracy, którego podstawowym założeniem było opracowanie oryginalnej technologii wytwarzania tuszu do druku aerozolowego, zawierającego nanosrebro jako materiał fazy funkcjonalnej, umożliwiającego otrzymanie wydruków charakteryzujących się wysoką przewodnością elektryczną (na poziomie 10^7 S/m), szerokością ścieżek poniżej $30\ \mu\text{m}$ (nawet około $15\ \mu\text{m}$) oraz grubością poniżej $5\ \mu\text{m}$, wytwarzanych przy pomocy niskotemperaturowych procesów spiekania (maksymalna temperatura poniżej $100\ ^\circ\text{C}$). Postawiony cel pracy został osiągnięty. Przedstawione wyniki badań pozwoliły opracować eksperymentalny model, który poprzez zmianę parametrów nanoszenia umożliwia dostosowanie właściwości warstwy do potrzeb. Pozwala to w skuteczny sposób projektować mikroukłady elektroniczne wytwarzane metodą druku aerozolowego.

Celem realizacji postawionych w pracy zadań zbudowano stanowisko laboratoryjne umożliwiające stabilny i precyzyjny proces ultradźwiękowej atomizacji tuszów. Jednorodny aerozol o kroplach o wielkości poniżej $1\ \mu\text{m}$ jest warunkiem koniecznym do osiągnięcia wysoko rozdzielczego wydruku o żądanej przewodności elektrycznej. Opracowane stanowisko posłużyło do badań podatności na ultradźwiękową atomizację w trakcie doboru mieszanki rozpuszczalników stosowanej w kompozycji tuszu. Ponieważ rozpuszczalniki zawarte w tuszu do druku aerozolowego z jednej strony zapewniają odpowiednią lepkość składu z drugiej pełnią funkcję zarówno nośnika jak i ośrodka transportującego materiał fazy funkcjonalnej, dobór odpowiedniego składu mieszanki był warunkiem koniecznym do osiągnięcia przedstawionego celu pracy. Rozpuszczalniki weryfikowano pod kątem lepkości, temperatury wrzenia, gęstości oraz podatności na atomizację ultradźwiękową. Następnie badaniom poddano mieszanki rozpuszczalników łącząc wytypowane materiały w dwuskładnikowe kompozycje o różnych zawartościach (w stosunku 9:1, 8:2 i 7:3), z których

wybrano dwie charakteryzujące się najwyższym stopniem atomizacji i lepkością odpowiednią do druku aerozolowego. Właściwą zawartość rozpuszczalników w mieszance wybrano przeprowadzając testy tuszów zawierających 25% wt. nanoproszku srebra badając lepkość tuszu oraz jego podatność na ultradźwiękową atomizację. Dobór mieszanki rozpuszczalników zakończono wytypowaniem dwóch składów zastosowanych w dalszych badaniach – 90% wt. 2-butanonu i 10% wt. metanolu oraz 90% wt. toluenu i 10% wt. dichlorometanu.

W celu zwiększenia jednorodności i stabilności tuszu przeprowadzono badania wpływu surfaktantów na właściwości otrzymanych warstw. Przewodność elektryczną oraz adhezję warstw uwarunkowano od ilości zastosowanego środka powierzchniowo-czynnego osiągając najwyższą przewodność wydruku dla 2% wt. dodatku surfaktantu. Badaniu poddano cztery środki powierzchniowo-czynne: AKM-0531, Capston FS-3100, Triton X-110 oraz Span 85. Testy wykazały, że dodatek AKM-0531 w ilości 2% wt. zwiększa jednorodność tuszu oraz jego stabilność pozwalając otrzymać wydruki o przewodności około $4 \cdot 10^7$ S/m.

Opracowanie finalnej kompozycji wysokoprzewodzącego tuszu do druku aerozolowego przeprowadzono badając wpływ rodzaju materiału fazy funkcjonalnej na podatność na atomizację ultradźwiękową tuszów oraz właściwości otrzymanych wydruków. W eksperymencie wykorzystano materiał srebrowy w postaci nanoproszku, mikroprosaku oraz sferycznego proszku srebra. Wyniki badań wskazują, że zastosowanie materiału o mniejszej średnicy skutkuje niższą wymaganą energią potrzebną do właściwego spieczenia warstwy oraz jej wyższą przewodnością elektryczną. Ponadto wielkość zastosowanego proszku materiału fazy funkcjonalnej wpływa na jakość atomizacji ultradźwiękowej. Proszek o mniejszych wymiarach charakteryzuje się niższą wagą dzięki czemu krople aerozolu zawierające nanoproszek srebra nie opadają, co pozwala osiągnąć gęstszą i bardziej wydajną mgłę. W związku z tym do finalnej kompozycji tuszu wybrano nanoproszek srebra jako materiał fazy funkcjonalnej.

W ostatnim rozdziale niniejszej pracy przedstawiono przykłady zastosowania druku aerozolowego w wytwarzaniu elektronicznych elementów drukowanych do elektroniki niedostrzegalnej. W ramach niniejszej pracy zaprojektowano oraz wykonano elastyczny mikroukład elektroniczny wytworzony przy pomocy procesów niskotemperaturowych (poniżej 300°C). Zaprezentowany demonstrator jest dwuwarstwowym elementem

hybrydowym w postaci czujnika pojemności. Potwierdza on możliwość zastosowania druku aerozolowego do wytwarzania elektroniki niedostrzegalnej.

Przeprowadzone w pracy badania umożliwiły również wykorzystanie wysokoprzewodzącego druku aerozolowego w konstrukcji optrod do optogenetyki. Optrody są wyspecjalizowanymi elementami elektronicznymi zawierającymi matrycę elektrod umożliwiających rejestrację impulsów nerwowych z zastosowaniem elektrokortikografii. Ponadto optrody zawierają strukturę świecąca, w postaci macierzy diod μ LED, służąca do generowania impulsu aktywującego komórki nerwowe mózgu. Druk aerozolowy w budowie optrod został zastosowany jako metoda wytworzenia wysokoprzewodzących, wysokorozdzielczych a jednocześnie elastycznych ścieżek o szerokościach poniżej 20 μ m, doprowadzających zasilanie do matrycy μ LED. Mikrometrowe szerokości ścieżek umożliwiły przeprowadzenie 14 równoległych linii zasilających na optrodzie o szerokości 700 μ m bez ryzyka przepięć ani zwarć. Pozwoliło to stworzyć matrycę zawierającą 7 źródeł μ LED umożliwiającą rozszerzone badania neurologiczne pracy mózgu szczurów laboratoryjnych.

W niniejszej rozprawie przedstawiono badania, które umożliwiły opracowanie składu wysokoprzewodzącego tuszu do druku aerozolowego. Zrealizowano wszystkie zaplanowane zadania co pozwoliło osiągnąć cel główny pracy. Opracowany tusz pozwala wytwarzać wzory metodą druku aerozolowego, charakteryzujące się szerokością linii poniżej 30 μ m, grubością poniżej 5 μ m oraz przewodnością elektryczną powyżej 10^7 S/m wykonywane przy pomocy niskotemperaturowych procesów (poniżej 100 °C). Ze względu na oryginalność opracowanego składu w przygotowaniu jest wdrożenie receptury wytwarzania tuszu w firmie Novelinks sp. z o. o. Opracowany tusz, poprzez zminiaturyzowanie wydruków do granicy widoczności oka ludzkiego, pozwala zastosować druk aerozolowy w elektronice niedostrzegalnej, a także w elektronice papierowej czy strukturalnej. Zaprezentowana metoda wytwarzania elastycznych mikroukładów elektronicznych poprzez zastosowanie techniki elektroniki drukowanej oraz fotonicznego procesu spiekania jest bardzo wydajna i w przyszłości może zostać zastosowana na linii produkcyjnej. Ponadto synergia druku AJP oraz spiekania światłem umożliwiła spełnienie wymagań stawianych elektronice niedostrzegalnej i wypełnienie luki w technikach i metodach wytwarzania miniatury systemów elektronicznych. Pozwala to drukować mikrosystemy funkcjonalne znacząco rozszerzając możliwości zastosowania elektroniki drukowanej w wytwarzaniu mikroukładów elektronicznych wchodzących w skład internetu rzeczy.

Wyniki przeprowadzonych badań opublikowane zostały w 31 artykułach w czasopismach recenzowanych, w tym 7 z listy JCR. Ponad to wyniki zaprezentowano na licznych konferencjach międzynarodowych w tym konferencji European Microelectronic and Packaging Conference w 2018 roku. W 2016 roku autor był beneficjentem krótkoterminowego wyjazdu stypendialnego do Uniwersytetu Otto-von-Guericke w Magdeburgu (Niemcy) w ramach Niemieckiej Centrali Wymiany Akademickiej DAAD. Za osiągnięcia naukowe, powstałe w trakcie realizacji niniejszej pracy, autor został nagrodzony zespołową nagrodą Rektora Politechniki Warszawskiej pierwszego stopnia w 2018 roku.

10 Bibliografia

- [1] Y. Zhang, C. Liu, i D. Whalley, „Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies”, w *2009 International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging, ICEPT-HDP 2009*, 2009, ss. 497–503.
- [2] M. Kaltenbrunner i in., „An ultra-lightweight design for imperceptible plastic electronics”, *Nature*, t. 499, nr 7459, ss. 458–463, lip. 2013.
- [3] T. Someya i in., „Ultraflexible organic devices for biomedical applications”, w *Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM*, 2013, s. 8.5.1-8.5.4.
- [4] T. Someya, S. Bauer, i M. Kaltenbrunner, „Imperceptible organic electronics”, *MRS Bull.*, t. 42, nr 02, ss. 124–130, luty 2017.
- [5] M. Jakubowska, *Techniki drukarskie w elektronice: materiały i technologie*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013.
- [6] M. Jakubowska i J. Sitek, *Drukowana elektronika w Polsce: monografia Instytutu Tele- i Radiotechnicznego: praca zbiorowa*. Instytut Tele- i Radiotechniczny, 2010.
- [7] M. Słoma, *Nanomateriały węglowe w technologii elektroniki drukowanej*. Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2017.
- [8] J. Linde-Usiekiewicz, A. Andrzejewska, i P. Smith, *Nowy słownik angielsko-polski, polsko-angielski*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005.
- [9] S. Khan, L. Lorenzelli, i R. S. Dahiya, „Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review”, *IEEE Sens. J.*, t. 15, nr 6, ss. 3164–3185, cze. 2015.
- [10] A. Piqué i D. B. Chrisey, *Direct-Write Technologies for Rapid Prototyping Applications: Sensors, Electronics, and Integrated Power Sources*. 2001.
- [11] D. J. Odde i M. J. Renn, „Laser-guided direct writing for applications in biotechnology”, *Trends in Biotechnology*, t. 17, nr 10. Elsevier Current Trends, ss. 385–389, 01-paź-1999.
- [12] J. G. Black, „Laser-direct-writing processes: Metal deposition, etching, and applications to microcircuits”, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, t. 5, nr 1, s. 419, sty. 2002.
- [13] K. K. B. Hon, L. Li, i I. M. Hutchings, „Direct writing technology-Advances and developments”, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, t. 57, nr 2, ss. 601–620, sty. 2008.
- [14] M. Colina, P. Serra, J. M. Fernández-Pradas, L. Sevilla, i J. L. Morenza, „DNA deposition through laser induced forward transfer”, w *Biosensors and Bioelectronics*, 2005, t. 20, nr 8 SPEC. ISS., ss. 1638–1642.

- [15] Y. Qin *i in.*, „Micro-manufacturing: Research, technology outcomes and development issues”, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, t. 47, nr 9–12, ss. 821–837, kwi. 2010.
- [16] M. wei He, L. ling Sun, K. yuan Hu, Y. long Zhu, i H. ning Chen, „Analysis of DoD inkjet printhead performance for printable electronics fabrication using dynamic lumped element modeling and swarm intelligence based optimal prediction”, *J. Cent. South Univ.*, t. 22, nr 10, ss. 3925–3934, paź. 2015.
- [17] D. Wallace *i in.*, „Ink-Jet as a MEMS Manufacturing Tool”, w *First International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems, Parts A and B*, 2009, ss. 1161–1168.
- [18] G. Cummins i M. P. Y. Desmulliez, „Inkjet printing of conductive materials: A review”, *Circuit World*, t. 38, nr 4. Emerald Group Publishing Limited, ss. 193–213, 16-lis-2012.
- [19] D. Kim i J. Moon, „Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics”, *Electrochem. Solid-State Lett.*, t. 8, nr 11, s. J30, 2005.
- [20] W. J. Hyun, E. B. Secor, G. A. Rojas, M. C. Hersam, L. F. Francis, i C. D. Frisbie, „All-Printed, Foldable Organic Thin-Film Transistors on Glassine Paper”, *Adv. Mater.*, t. 27, nr 44, ss. 7058–7064, luty 2015.
- [21] V. Sanchez-Romaguera *i in.*, „Inkjet printed paper based frequency selective surfaces and skin mounted RFID tags: The interrelation between silver nanoparticle ink, paper substrate and low temperature sintering technique”, *J. Mater. Chem. C*, t. 3, nr 9, ss. 2132–2140, luty 2015.
- [22] E. Tekin, P. J. Smith, i U. S. Schubert, „Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles”, *Soft Matter*, t. 4, nr 4, ss. 703–713, 2008.
- [23] A. K. Sen i J. Darabi, „Droplet ejection performance of a monolithic thermal inkjet print head”, *J. Micromechanics Microengineering*, t. 17, nr 8, ss. 1420–1427, sie. 2007.
- [24] S. Magdassi i A. Hudd, „Inkjet Printing Technologies”, w *The Chemistry of Inkjet Inks*, 2010, ss. 3–18.
- [25] B. J. De Gans, P. C. Duineveld, i U. S. Schubert, „Inkjet printing of polymers: State of the art and future developments”, *Advanced Materials*, t. 16, nr 3. ss. 203–213, 03-luty-2004.
- [26] A. B. M. Buanz, M. H. Saunders, A. W. Basit, i S. Gaisford, „Preparation of personalized-dose salbutamol sulphate oral films with thermal ink-jet printing”, *Pharm. Res.*, t. 28, nr 10, ss. 2386–2392, paź. 2011.
- [27] B. Derby, „Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, t. 40, nr 1, ss. 395–414, cze. 2010.

- [28] E. Martínez-Ferrero, I. Burgués-Ceballos, M. Stella, i P. Lacharmoise, „Towards industrialization of polymer solar cells: material processing for upscaling”, *J. Mater. Chem. A*, 2014.
- [29] G. Tomaszewski, J. Potencki, i M. Dudek, „Druk strumieniowy jako metoda wytwarzania elastycznych obwodów drukowanych”, *researchgate.net*, t. 34, ss. 259–274, 2015.
- [30] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, i G. E. Jabbour, „Inkjet printing-process and its applications”, *Adv. Mater.*, t. 22, nr 6, ss. 673–685, luty 2010.
- [31] N. Perinka, C. H. Kim, M. Kaplanova, i Y. Bonnassieux, „Preparation and characterization of thin conductive polymer films on the base of PEDOT:PSS by ink-jet printing”, w *Physics Procedia*, 2013, t. 44, ss. 120–129.
- [32] J. Gretzinger i W. R. Marshall, „Characteristics of pneumatic atomization”, *AIChE J.*, t. 7, nr 2, ss. 312–318, cze. 1961.
- [33] L. Bayvel i Z. Orzechowski, *Liquid atomization*. Washington DC.: Taylor & Francis Ltd., 1993.
- [34] K. Y. Kim i W. R. Marshall, „Drop-size distributions from pneumatic atomizers”, *AIChE J.*, t. 17, nr 3, ss. 575–584, maj 1971.
- [35] C. Goth, S. Putzo, i J. Franke, „Aerosol Jet printing on rapid prototyping materials for fine pitch electronic applications”, w *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, 2011, ss. 1211–1216.
- [36] D. Zhao, T. Liu, M. Zhang, R. Liang, i B. Wang, „Fabrication and characterization of aerosol-jet printed strain sensors for multifunctional composite structures”, *Smart Mater. Struct.*, t. 21, nr 11, s. 115008, lis. 2012.
- [37] T. Reitberger, J. Hoerber, R. Schramm, S. Sennefelder, i J. Franke, „Aerosol Jet® printing of optical waveguides”, w *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2015, t. 2015–Septe, ss. 5–10.
- [38] E. B. Secor, „Principles of aerosol jet printing”, *Flex. Print. Electron.*, t. 3, nr 3, s. 035002, wrz. 2018.
- [39] W. Pilacinski, J. Ruuskanen, C. C. Chen, M. J. Pan, i K. Willeke, „Size-fractionating aerosol generator”, *Aerosol Sci. Technol.*, t. 13, nr 4, ss. 450–458, sty. 1990.
- [40] M. Hirman i F. Steiner, „A comparison of the shear strength of conductive adhesives and soldering alloys”, w *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2015, t. 2015–Septe, ss. 167–172.
- [41] R. Rajan i A. B. Pandit, „Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation”, *Ultrasonics*, t. 39, nr 4, ss. 235–255, kwi. 2001.

- [42] R. J. Lang, „Ultrasonic Atomization of Liquids”, *J. Acoust. Soc. Am.*, t. 34, nr 1, ss. 6–8, sty. 1962.
- [43] D. Briceño-Gutierrez, V. Salinas-Barrera, Y. Vargas-Hernández, L. Gaete-Garretón, i C. Zanelli-Iglesias, „On the Ultrasonic Atomization of Liquids”, *Phys. Procedia*, t. 63, nr 1, ss. 37–41, kwi. 2015.
- [44] I. Grunwald *i in.*, „Surface biofunctionalization and production of miniaturized sensor structures using aerosol printing technologies”, *Biofabrication*, t. 2, nr 1, s. 014106, mar. 2010.
- [45] G. J. Marquez, M. J. Renn, i W. D. Miller, „Aerosol-Based Direct-Write of Biological Materials for Biomedical Applications”, *MRS Proc.*, t. 698, s. Q5.2.1, sty. 2011.
- [46] J. Deren, J. Haber, i R. Pampuch, *Chemia Ciała Stałego*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, 1975.
- [47] M. E. Morales-Rodriguez, P. C. Joshi, J. R. Humphries, P. L. Fuhr, i T. J. McIntyre, „Fabrication of low cost surface acoustic wave sensors using direct printing by aerosol inkjet”, *IEEE Access*, t. 6, ss. 20907–20915, 2018.
- [48] **J. Krzemiński**, K. Kielbasiński, J. Szalapak, M. Jakubowska, A. Młóżniak, i E. Zwierkowska, „Deposition of silver layer on different substrates”, w *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2015*, 2015, t. 9662, s. 96624I.
- [49] K. Kielbasiński, J. Szalapak, E. Zwierkowska, A. Młóżniak, **J. Krzemiński**, M. Teodorczyk i M. Jakubowska, „Influence of nanoparticles content in silver paste on mechanical and electrical properties of LTJT joints”, *Adv. Powder Technol.*, t. 26, nr 3, ss. 907–913, 2015.
- [50] K. Kielbasiński, **J. Krzemiński**, A. Młóżniak, E. Zwierkowska, O. Jeremiasz, M. Jakubowska, J. Szalapak, R. Pawłowski, „New technology of silvering aluminium busbar joints with the use of printable paste containing nano-size Ag particles”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, t. 26, nr 3, ss. 1832–1837, 2015.
- [51] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, i D. Lupo, „Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink”, *Thin Solid Films*, t. 556, ss. 452–459, luty 2014.
- [52] E. B. Secor, „Guided ink and process design for aerosol jet printing based on annular drying effects”, *Flex. Print. Electron.*, t. 3, nr 3, s. 035007, wrz. 2018.
- [53] A. Mahajan, C. D. Frisbie, i L. F. Francis, „Optimization of aerosol jet printing for high-resolution, high-aspect ratio silver lines”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, t. 5, nr 11, ss. 4856–4864, luty 2013.

- [54] F. Cai *i in.*, „Aerosol jet printing for 3-D multilayer passive microwave circuitry”, w *European Microwave Week 2014: Connecting the Future, EuMW 2014 - Conference Proceedings; EuMC 2014: 44th European Microwave Conference*, 2014, ss. 512–515.
- [55] E. Cantù, S. Tonello, G. Abate, D. Uberti, E. Sardini, i M. Serpelloni, „Aerosol jet printed 3D electrochemical sensors for protein detection”, *Sensors (Switzerland)*, t. 18, nr 11, s. 3719, lis. 2018.
- [56] J. A. Cardenas, S. Upshaw, N. X. Williams, M. J. Catenacci, B. J. Wiley, i A. D. Franklin, „Impact of Morphology on Printed Contact Performance in Carbon Nanotube Thin-Film Transistors”, *Adv. Funct. Mater.*, t. 29, nr 1, s. 1805727, sty. 2019.
- [57] C. Oakley, A. Kaur, J. A. Byford, i P. Chahal, „Aerosol-Jet Printed Quasi-Optical Terahertz Filters”, w *Proceedings - Electronic Components and Technology Conference*, 2017, ss. 248–253.
- [58] C. Oakley i P. Chahal, „Aerosol Jet Printed Quasi-Optical Terahertz Components”, *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, t. 8, nr 6, ss. 765–772, lis. 2018.
- [59] Q. Jing, Y. S. Choi, M. Smith, N. Čatić, C. Ou, i S. Kar-Narayan, „Aerosol-Jet Printed Fine-Featured Triboelectric Sensors for Motion Sensing”, *Adv. Mater. Technol.*, t. 4, nr 1, s. 1800328, sty. 2019.
- [60] M. Smith, Y. S. Choi, C. Boughey, i S. Kar-Narayan, „Controlling and assessing the quality of aerosol jet printed features for large area and flexible electronics”, *Flex. Print. Electron.*, t. 2, nr 1, s. 015004, mar. 2017.
- [61] M. T. Rahman, J. McCloy, C. V. Ramana, i R. Panat, „Structure, electrical characteristics, and high-temperature stability of aerosol jet printed silver nanoparticle films”, *J. Appl. Phys.*, t. 120, nr 7, s. 075305, sie. 2016.
- [62] T. Seifert, M. Baum, F. Roscher, M. Wiemer, i T. Gessner, „Aerosol Jet Printing of Nano Particle Based Electrical Chip Interconnects”, *Mater. Today Proc.*, t. 2, nr 8, ss. 4262–4271, luty 2015.
- [63] V. Zöllmer *i in.*, „Functional materials for printed sensor structures”, *Proc. 1st Jt. Int. Symp. Syst. Intell. (No. 1)*, nr 1, ss. 3–5, 2012.
- [64] D. Zhao, T. Liu, J. G. Park, M. Zhang, J. M. Chen, i B. Wang, „Conductivity enhancement of aerosol-jet printed electronics by using silver nanoparticles ink with carbon nanotubes”, *Microelectron. Eng.*, t. 96, ss. 71–75, sie. 2012.
- [65] R. Shankar, L. Groven, A. Amert, K. W. Whites, i J. J. Kellar, „Non-aqueous synthesis of silver nanoparticles using tin acetate as a reducing agent for the conductive ink formulation in printed electronics”, *J. Mater. Chem.*, t. 21, nr 29, ss. 10871–10877, lip. 2011.

- [66] R. Shankar, A. Amert, J. J. Kellar, i K. W. Whites, „Silver nano-ink for aerosol-jet (M³D) printed solar electrodes”, *Nanomater. Energy*, t. 2, nr 1, ss. 20–24, kwi. 2013.
- [67] K. Ankireddy, S. Vunnam, J. Kellar, i W. Cross, „Highly conductive short chain carboxylic acid encapsulated silver nanoparticle based inks for direct write technology applications”, *J. Mater. Chem. C*, t. 1, nr 3, ss. 572–579, grudz. 2013.
- [68] J. B. Petersen, J. Meruga, J. S. Randle, W. M. Cross, i J. J. Kellar, „Hansen solubility parameters of surfactant-capped silver nanoparticles for ink and printing technologies”, *Langmuir*, t. 30, nr 51, ss. 15514–15519, grudz. 2014.
- [69] A. M. N. Al-Mobin, R. Shankar, W. Cross, J. Kellar, K. W. Whites, i D. E. Anagnostou, „Advances in direct-write printing of RF-MEMS using M3D”, w *IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest*, 2014, ss. 1–4.
- [70] J. Szałapak, K. Kiełbasiński, A. Młóżniak, M. Teodorczyk, R. Pawłowski, **J. Krzeźmiński**, M. Jakubowska, „Sintered nanosilver joints on rigid and flexible substrates”, *Bull. POLISH Acad. Sci. Tech. Sci.*, t. 66, nr 3, ss. 325–331, 2018.
- [71] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, i U. S. Schubert, „Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates”, *Adv. Mater.*, t. 21, nr 47, ss. 4830–4834, grudz. 2009.
- [72] J. Perelaer, B. J. De Gans, i U. S. Schubert, „Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks”, *Adv. Mater.*, t. 18, nr 16, ss. 2101–2104, sie. 2006.
- [73] J. Perelaer, R. Abbel, S. Wünscher, R. Jani, T. Van Lammeren, i U. S. Schubert, „Roll-to-roll compatible sintering of inkjet printed features by photonic and microwave exposure: From non-conductive ink to 40% bulk silver conductivity in less than 15 seconds”, *Adv. Mater.*, t. 24, nr 19, ss. 2620–2625, luty 2012.
- [74] M. L. Allen *i in.*, „Electrical sintering of nanoparticle structures”, *Nanotechnology*, t. 19, nr 17, s. 175201, mar. 2008.
- [75] S. Jang, D. J. Lee, D. Lee, i J. H. Oh, „Electrical sintering characteristics of inkjet-printed conductive Ag lines on a paper substrate”, w *Thin Solid Films*, 2013, t. 546, ss. 157–161.
- [76] M. Hummelgård, R. Zhang, H. E. Nilsson, i H. Olin, „Electrical sintering of silver nanoparticle ink studied by In-situ TEM probing”, *PLoS One*, t. 6, nr 2, s. e17209, luty 2011.
- [77] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar, i Z. Kotler, „Laser sintering of copper nanoparticles”, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, t. 47, nr 2, s. 025501, sty. 2014.
- [78] S. H. Ko, H. Pan, C. P. Grigoropoulos, C. K. Luscombe, J. M. J. Fréchet, i D. Poulidakos, „All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate

- by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles”, *Nanotechnology*, t. 18, nr 34, s. 345202, sie. 2007.
- [79] K. Maekawa *i in.*, „Drop-on-demand laser sintering with silver nanoparticles for electronics packaging”, *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, t. 2, nr 5, ss. 868–877, maj 2012.
- [80] H. S. Kim, S. R. Dhage, D. E. Shim, i H. T. Hahn, „Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics”, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, t. 97, nr 4, ss. 791–798, grudz. 2009.
- [81] J. Niittynen, E. Sowade, H. Kang, R. R. Baumann, i M. Mäntysalo, „Comparison of laser and intense pulsed light sintering (IPL) for inkjet-printed copper nanoparticle layers”, *Sci. Rep.*, t. 5, nr 1, s. 8832, sie. 2015.
- [82] J. West, M. Carter, S. Smith, J. S.-S.-M. and, undefined 2012, i J. Sears, *Photonic sintering of silver nanoparticles: comparison of experiment and theory*, InTech Ope. INTECH Open Access Publisher, 2012.
- [83] K. C. Yung, X. Gu, C. P. Lee, i H. S. Choy, „Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates”, *J. Mater. Process. Technol.*, t. 210, nr 15, ss. 2268–2272, mar. 2010.
- [84] M. A. Fousteris *i in.*, „Antileukemic and cytogenetic activity by triple administration of three modified steroidal derivatives of nitrogen mustards”, *Chemotherapy*, t. 53, nr 2, ss. 118–126, mar. 2007.
- [85] Y. Galagan *i in.*, „Photonic sintering of inkjet printed current collecting grids for organic solar cell applications”, *Org. Electron. physics, Mater. Appl.*, t. 14, nr 1, ss. 38–46, luty 2013.
- [86] R. Pawłowski *i in.*, „Obtaining of silver nanopowders by the thermal decomposition of fatty silver salts with various chain length”, *Mater. Res. Express*, t. 6, nr 6, s. 065046, 2019.
- [87] D. Janczak, M. Słoma, G. Wróblewski, A. Młóżniak, i M. Jakubowska, „Screen-printed resistive pressure sensors containing graphene nanoplatelets and carbon nanotubes”, *Sensors (Switzerland)*, t. 14, nr 9, ss. 17304–17312, 2014.
- [88] Optomec Inc, „Guidelines for Optimized Material (Ink) for the Aerosol Jet Process”, Albuquerque.
- [89] K. D. Harris, A. L. Elias, i H. J. Chung, „Flexible electronics under strain: a review of mechanical characterization and durability enhancement strategies”, *Journal of Materials Science*, t. 51, nr 6. Springer US, ss. 2771–2805, 21-mar-2016.

- [90] D. Janczak, *Opracowanie technologii wytwarzania kompozytów polimerowych z nanopłatkami grafenowymi do zastosowań w elektronice drukowanej [Rozprawa doktorska]*. 2015.
- [91] R. (Ross) Salary *i in.*, „Computational Fluid Dynamics Modeling and Online Monitoring of Aerosol Jet Printing Process”, *J. Manuf. Sci. Eng.*, t. 139, nr 2, s. 21015, luty 2016.
- [92] S. Binder, M. Glatthaar, i E. Rädlein, „Analytical investigation of aerosol jet printing”, *Aerosol Sci. Technol.*, t. 48, nr 9, ss. 924–929, luty 2014.
- [93] D. Längauer, Y. Y. Lin, W. H. Chen, C. W. Wang, M. Šafár, i V. Cablík, „Simultaneous extraction and emulsification of food waste liquefaction bio-oil”, *Energies*, t. 11, nr 11, s. 3031, lis. 2018.
- [94] L. Wen-Chien *i in.*, „Preparation, characterization, and antimicrobial activity of nanoemulsions incorporating citral essential oil”, *J. Food Drug Anal.*, ss. 1–8, 2017.
- [95] **J. Krzeminski**, M. Jakubowska, A. Kanthamneni, D. Wagner, M. Detert, i B. Schmidt, „Pads and microscale vias with aerosol jet printing technique”, w *EMPC 2017 - 21st European Microelectronics and Packaging Conference and Exhibition*, 2018, t. 2018–Janua, ss. 1–4.
- [96] **J. Krzeminski**, A. Kanthamneni, D. Wagner, M. Detert, B. Schmidt, i M. Jakubowska, „Microscale Hybrid Flexible Circuit Printed with Aerosol Jet Technique”, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, t. 17, nr 5, ss. 979–984, 2018.
- [97] G. Humpston i D. Jacobson, *Principles of soldering*. Materials Park, Ohio, 2004.
- [98] I. M. Pelegri, „Soldering Method”, 31-paź-1978.
- [99] J. C. Jagt, P. J. M. Beris, i G. F. C. M. Lijten, „Electrically Conductive Adhesives: A Prospective Alternative for SMD Soldering?”, *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part B*, t. 18, nr 2, ss. 292–298, maj 1995.
- [100] H. Schwarzbauer i R. Kuhnert, „Novel Large Area Joining Technique for Improved Power Device Performance”, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, t. 27, nr 1, ss. 93–95, 1991.
- [101] D. Dollimore i P. Spooner, „Sintering studies on zinc oxide”, *Trans. Faraday Soc.*, t. 67, nr 0, ss. 2750–2759, sty. 1971.
- [102] J. Szałapak, K. Kiełbasiński, **J. Krzemiński**, A. Młóżniak, E. Zwierkowska, R. Pawłowski i M. Jakubowska, „A method of calculating thermal diffusivity and conductivity for irregularly shaped specimens in laser flash analysis”, *Metrol. Meas. Syst.*, t. 22, nr 4, ss. 521–530, 2015.
- [103] K. Kiełbasiński J. Szałapak, **J. Krzemiński**, A. Młóżniak, E. Zwierkowska, M. Teodorczyk, O. Jeremiasz i M. Jakubowska, „Aluminium silvering of high current

- connectors using printing techniques and nanopowders”, w *Proceedings of the 5th Electronics System-Integration Technology Conference, ESTC 2014*, 2014.
- [104] K. Xiao, S. Luo, K. Ngo, i G. Q. Lu, „Low-temperature sintering of a nanosilver paste for attaching large-area power chips”, w *Proceedings - International Symposium on Advanced Packaging Materials*, 2013, ss. 192–202.
- [105] A. Drevin-Bazin, F. Lacroix, i J. F. Barbot, „SiC die attach for high-temperature applications”, *J. Electron. Mater.*, t. 43, nr 3, ss. 695–701, kwi. 2014.
- [106] C. Göbl i J. Faltenbacher, „Low temperature sinter technology die attachment for power electronic applications”, *CIPS*, ss. 1–5, 2010.
- [107] G. Elliott i H. Wolfson, „Electrically conducting cements containing epoxy resins and silver”, Patent No. 2,774,747, 25-mar-1956.
- [108] S. R. Broadbent i J. M. Hammersley, „Percolation processes: I. Crystals and mazes”, *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, t. 53, nr 3, ss. 629–641, lip. 1957.
- [109] M. Kotaki, K. Wang, M. L. Toh, L. Chen, S. Y. Wong, i C. He, „Electrically Conductive Epoxy/Clay/Vapor Grown Carbon Fiber Hybrids”, *Macromolecules*, t. 39, nr 3, ss. 908–911, luty 2006.
- [110] R. Schueler, J. Petermann, K. Schulte, i H.-P. Wentzel, „Agglomeration and electrical percolation behavior of carbon black dispersed in epoxy resin”, *J. Appl. Polym. Sci.*, t. 63, nr 13, ss. 1741–1746, mar. 2002.
- [111] M. Akatsuka i Y. Takezawa, „Study of high thermal conductive epoxy resins containing controlled high-order structures”, *J. Appl. Polym. Sci.*, t. 89, nr 9, ss. 2464–2467, sie. 2003.
- [112] M. Abtew i G. Selvaduray, „Lead-free solders in microelectronics”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, t. 27, nr 5, ss. 95–141, cze. 2000.
- [113] W. Schmitt, „Novel silver contact paste lead free solution for die attach”, *Proc. 6th Int. Conf. Integr. Power Electron. Syst.*, ss. 1–6, 2010.
- [114] D. Shanguan, „Lead-Free Solder Interconnect Reliability”, *Solder. Surf. Mt. Technol.*, t. 17, nr 2, 2014.
- [115] M. R. Harrison, J. H. Vincent, i H. A. H. Steen, „Lead-free reflow soldering for electronics assembly”, *Solder. Surf. Mt. Technol.*, t. 13, nr 3, ss. 21–38, grudz. 2001.
- [116] M. Kitano, A. Nishimura, S. Kawai, i K. Nishi, „Analysis of package cracking during reflow soldering process”, w *Reliability Physics Symposium 1988. 26th Annual Proceedings., International*, 2003, ss. 90–95.
- [117] M. Zequn, H. Holder, i H. Vander Plas, „Low-temperature solders”, *Hewlett Packard J.* 47, t. 47, ss. 91–98, 1996.

- [118] K. Suganuma i K. S. Kim, „Sn-Zn low temperature solder”, w *Lead-Free Electronic Solders: A Special Issue of the Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Boston, MA: Springer US, 2007, ss. 121–127.
- [119] R. Viero *i in.*, „Stretchable circuit board technology and application”, w *Proceedings - International Symposium on Wearable Computers, ISWC*, 2009, ss. 33–36.
- [120] J. E. Sergent, H. H. Chiles, i R. Power, „Test and Inspection of Hybrid Microcircuits”, w *The Electronics Assembly Handbook*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, ss. 411–416.
- [121] J. Sergent, „Hybrid microelectronics technology”, w *Electronic systems maintenance Handbook*, 2017.
- [122] J. E. Sergent, „New materials and equipment”, w *The Electronics Assembly Handbook*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1988, ss. 211–216.
- [123] R. Strauss, „The SMD family”, w *SMT Soldering Handbook*, 2007, ss. 6–19.
- [124] H. Andersson, J. Siden, V. Skerved, X. Li, i L. Gyllner, „Soldering Surface Mount Components onto Inkjet Printed Conductors on Paper Substrate Using Industrial Processes”, *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, t. 6, nr 3, ss. 478–485, mar. 2016.
- [125] D. Nowak, A. Dziejczak, Z. Żaluk, H. Roguszczak, i M. Węglarski, „Mechanical properties of SMD interconnections on flexible and rigid substrates”, *Solder. Surf. Mt. Technol.*, t. 28, nr 1, ss. 27–32, luty 2016.
- [126] H. Y. Kumagai, „Design of plasma etching and deposition systems”, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, t. 4, nr 3, ss. 1800–1804, maj 2002.
- [127] J. J. Shea, „Handbook of advanced plasma processing techniques [Book Review]”, *IEEE Electr. Insul. Mag.*, t. 18, nr 1, ss. 48–48, 2005.
- [128] W. Jiang, Y. Zhang, i Y. Wang, „Low Temperature Plasma Technology: Methods and applications, chapter 3 Modeling of Low-Pressure Plasmas”, ss. 41–60, 2013.
- [129] E. R. Ionita, M. D. Ionita, E. C. Stancu, M. Teodorescu, i G. Dinescu, „Small size plasma tools for material processing at atmospheric pressure”, *Appl. Surf. Sci.*, t. 255, nr 10, ss. 5448–5452, mar. 2009.
- [130] T. Masuzawa, „State of the art of micromachining”, *CIRP Ann. - Manuf. Technol.*, t. 49, nr 2, ss. 473–488, sty. 2000.
- [131] A. B. M. A. Asad, T. Masaki, M. Rahman, H. S. Lim, i Y. S. Wong, „Tool-based micro-machining”, *J. Mater. Process. Technol.*, t. 192–193, ss. 204–211, paź. 2007.

- [132] T. Kawase, H. Sirringhaus, R. H. Friend, i T. Shimoda, „Inkjet printed via-hole interconnections and resistors for all-polymer transistor circuits”, *Adv. Mater.*, t. 13, nr 21, ss. 1601–1605, lis. 2001.
- [133] H. Maruo, „The mechanism of laser cutting”, *Weld. world*, t. 29, nr 9/10, ss. 283–294, 1991.
- [134] R. Tricker, *Optoelectronics and Fiber Optic Technology*. Woburn: Newnes, 2002.
- [135] I. A. Choudhury i S. Shirley, „Laser cutting of polymeric materials: An experimental investigation”, *Opt. Laser Technol.*, t. 42, nr 3, ss. 503–508, kwi. 2010.
- [136] C. Fornaroli, J. Holtkamp, i A. Gillner, „Laser-beam helical drilling of high quality micro holes”, w *Physics Procedia*, 2013, t. 41, ss. 661–669.
- [137] R. F. Figueroa, S. Spiesshoefer, S. L. Burkett, i L. Schaper, „Control of sidewall slope in silicon vias using SF₆/O₂ plasma etching in a conventional reactive ion etching tool”, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, t. 23, nr 5, s. 2226, 2005.
- [138] Y. Liang i Y. Li, „Closed-form expressions for the resistance and the inductance of different profiles of through-silicon vias”, *IEEE Electron Device Lett.*, t. 32, nr 3, ss. 393–395, mar. 2011.
- [139] M. Deckert, M. T. Lippert, J. Krzemiński, K. Takagaki, F. W. Ohl, i B. Schmidt, „Polyimide foil flip-chip direct bonding”, w *EMPC 2017 - 21st European Microelectronics and Packaging Conference and Exhibition*, 2018, t. 2018–Janua, ss. 1–4.
- [140] M. Brenni i F. Baldini, „Fiber Optic Optrodes For Chemical Sensing”, w *Optical Fiber Sensors*, 2015, ss. 313–319.
- [141] R. J. Berman i L. W. Burgess, „Flow optrodes for chemical analysis”, w *Chemical, Biochemical, and Environmental Fiber Sensors II*, 2005, t. 1368, ss. 25–35.
- [142] F. P. Milanovich, T. B. Hirschfeld, F. T. Wang, S. M. Klainer, i D. Walt, „Clinical Measurements Using Fiber Optics And Optrodes”, w *Novel Optical Fiber Techniques for Medical Applications*, 2012, t. 0494, s. 18.
- [143] D. Kieslinger, B. H. Weigl, S. Draxler, i M. E. Lippitsch, „Capillary waveguide optrodes for Medical applications”, *Opt. Rev.*, t. 4, nr 1, ss. A85–A88, sty. 2008.
- [144] W. Kong, N. Fakhari, O. F. Sharifov, R. E. Ideker, W. M. Smith, i V. G. Fast, „Optical measurements of intramural action potentials in isolated porcine hearts using optrodes”, *Hear. Rhythm*, t. 4, nr 11, ss. 1430–1436, lis. 2007.
- [145] Y. Lechasseur *i in.*, „A microprobe for parallel optical and electrical recordings from single neurons in vivo”, *Nat. Methods*, t. 8, nr 4, ss. 319–325, kwi. 2011.

- [146] E. Stark, T. Koos, i G. Buzsáki, „Diode probes for spatiotemporal optical control of multiple neurons in freely moving animals”, *J. Neurophysiol.*, t. 108, nr 1, ss. 349–363, lip. 2012.
- [147] G. Buzsáki, C. A. Anastassiou, i C. Koch, „The origin of extracellular fields and currents-EEG, ECoG, LFP and spikes”, *Nature Reviews Neuroscience*, t. 13, nr 6. ss. 407–420, 01-cze-2012.
- [148] M. E. J. Obien, K. Deligkaris, T. Bullmann, D. J. Bakkum, i U. Frey, „Revealing neuronal function through microelectrode array recordings”, *Frontiers in Neuroscience*, t. 9, nr JAN. Frontiers, s. 423, 06-sty-2015.
- [149] K. Y. Kwon, H.-M. Lee, M. Ghovanloo, A. Weber, i W. Li, „Design, fabrication, and packaging of an integrated, wirelessly-powered optrode array for optogenetics application”, *Front. Syst. Neurosci.*, t. 9, s. 69, maj 2015.
- [150] R. Pashaie i in., „Optogenetic brain interfaces”, *IEEE Reviews in Biomedical Engineering*, t. 7. ss. 3–30, 2014.
- [151] R. Henry, M. Detert, D. Wagner, i B. Schmidt, „Review of Light Based Biomedical Implants”, *J. Innov. Electron. Commun. Eng.*, t. 5, nr 1, ss. 1–5, 2015.
- [152] S. Dufour i Y. De Koninck, „Optrodes for combined optogenetics and electrophysiology in live animals”, *Neurophotonics*, t. 2, nr 3, s. 031205, lip. 2015.
- [153] M. M. Chernov, A. R. Duke, J. M. Cayce, S. W. Crowder, H. J. Sung, i E. D. Jansen, „Material considerations for optical interfacing to the nervous system”, *MRS Bull.*, t. 37, nr 6, ss. 599–605, cze. 2012.
- [154] R. Henry, M. Deckert, G. Velmathi, i B. Schmidt, „Review of neuromodulation techniques and technological limitations”, *IETE Tech. Rev. (Institution Electron. Telecommun. Eng. India)*, t. 33, nr 4, ss. 368–377, lip. 2016.
- [155] M. Deckert, M. Lippert, K. Takagaki, A. Brose, i S. Rathi, „A 3D-Capable, Flexible, Hybrid μ ECoG Optrode”, *Front. Neurosci.*, t. 10, 2016.



Cree® UltraThin™ Gen III LEDs Data Sheet CxxxUT190-Sxxxx-31

Cree's UltraThin LEDs combine highly efficient InGaN materials with Cree's proprietary G•SiC® substrate to deliver superior price/performance for blue LEDs. These vertically structured LED chips are small in size and require a low forward voltage. Cree's UT™ series chips are tested for conformity to optical and electrical specifications and the ability to withstand 1000 V ESD. Applications include keypad backlighting where sub-miniaturization and thinner form factors are required.

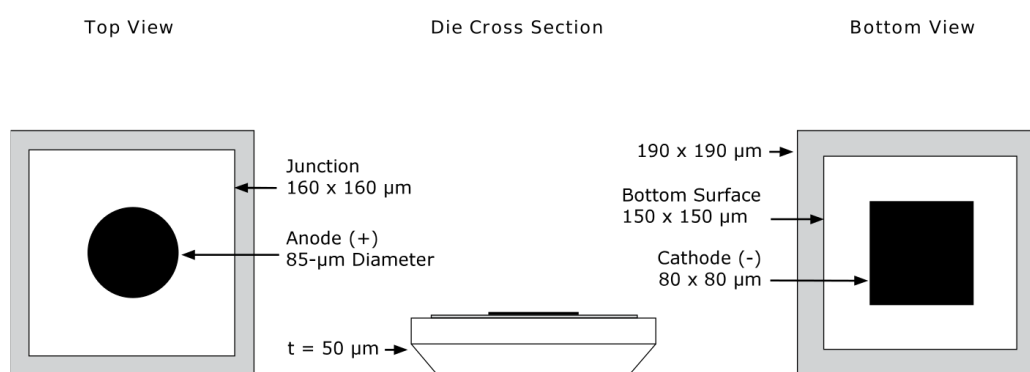
FEATURES

- Small Chip – 190 x 190 x 50 μm
- UT LED Performance
 - 450 & 460 nm – 12 mW min.
 - 470 nm – 10 mW min.
 - 527 nm – 3.0 mW min.
- Low Forward Voltage
 - 2.9 V Typical at 5 mA
- Single Wire Bond Structure
- Class 2 ESD Rating

APPLICATIONS

- Mobile Phone Keypads
- Audio Product Display Lighting
- Mobile Appliance Keypads
- Automotive Applications

CxxxUT190-Sxxxx-31 Chip Diagram



Subject to change without notice.
www.cree.com

1