



Politechnika Wrocławska

DZIEDZINA: INŻYNIERYJNO-TECHNICZNA

DYSCYPLINA: INŻYNIERIA MECHANICZNA

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Wpływ parametrów procesu na mikrostrukturę
i właściwości ścieżek przewodzących na bazie srebra
wykonanych techniką drukowania strumieniem
aerozolu**

Mgr inż. Wojciech Łapa

Promotor / Promotorzy:

dr hab. Inż. Leszek Łatka

Promotor pomocniczy:

dr hab. inż. Marcin Winnicki

Słowa kluczowe: Elastyczna elektronika, Drukowanie strumieniem aerozolu, tusz z nanocząsteczkami srebra, spiekanie przewodzących tuszy, oporność

WROCŁAW 2025



Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Badania stanowiące podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej zostały zrealizowane w ramach projektu LIDER/42/0142/L-11/19/NCBR/2020 „Sonic Jet precyzyjna drukarka do wytwarzania elastycznej elektroniki” finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju

Podziękowania

Serdeczne podziękowania dla promotorów dr hab. inż. Leszka Łatki i dr hab. inż. Marcina Winnickiego za wsparcie, pomoc, poświęcony czas oraz ukierunkowanie

Dziękuję zespołowi Spawalnictwa za wspólną pracę i wyjątkową atmosferę

Dziękuję mojej rodzinie, dziewczynie i przyjaciołom za ogromne wsparcie

Streszczenie:

Rynek elastycznej elektroniki rozwija się dynamicznie, przyciągając rosnące zainteresowanie badaczy i przemysłu. Jednym z głównych obszarów badawczych w tej dziedzinie jest eksploracja innowacyjnych metod szybkiego prototypowania, które umożliwiają wypełnienie luki rozdzielczości pomiędzy tradycyjnymi technikami wytwarzania. Niniejsza praca skupia się na relatywnie nowej technologii druku strumieniem aerozolu AJP (ang. Aerosol Jet Printing), która oferuje znaczący potencjał w zastosowaniach w elastycznej elektronice.

Istotnym elementem pracy była konstrukcja prototypowego urządzenia do AJP, co wymagało przeprowadzenia szczegółowych badań wstępnych komponentów systemu. Na podstawie szeroko zakrojonej analizy literaturowej opracowano podstawy teoretyczne dotyczące tej technologii oraz zidentyfikowano kluczowe obszary badawcze. Badania eksperymentalne przeprowadzono z wykorzystaniem trzech komercyjnie dostępnych tuszy na bazie nanocząstek srebra, a początkowy etap prac obejmował testy generatorów aerozolu. Pomiary wielkości kropli wykonano przy użyciu algorytmów graficznych analizujących naniesione krople na podłożach polimerowych. Uzyskano ponad 80 tysięcy wyników, które przeanalizowano statystycznie, tworząc szczegółowe wykresy pudełkowe z wartościami odstającymi. Tego rodzaju wizualizacja umożliwiła precyzyjne porównanie właściwości tuszy i parametrów kropli, kluczowych dla optymalizacji procesu AJP.

Kolejnym etapem było zaprojektowanie oraz wykonanie dysz testowych, które umożliwiały analizę geometrii generującej zjawisko soczewki aerodynamicznej. Dysze zostały zaprojektowane w środowisku CAD 3D i wytworzone za pomocą technologii druku SLA. Dalsze badania obejmowały optymalizację parametrów ciśnienia gazu roboczego i osłonowego w celu określenia współczynnika skupienia strumienia aerozolu.

Przeprowadzono również testy trzech metod spiekania tuszy, uwzględniając wpływ podgrzewanego stołu procesowego. W przypadku tuszu 6n wykonano szczegółowe analizy morfologiczne za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) oraz mikroskopu konfokalnego. Dodatkowo, zastosowanie pompy strzykawkowej umożliwiło wykonanie testów na większej ilości tuszu co doprowadziło do określenia optymalnej procedury spiekania dla każdego tuszu. Uzyskane próbki zostały wykorzystane do oceny wpływu szerokości ścieżek przewodzących na ich rezystancję oraz przewodność, uwzględniając różne metody spiekania, takie jak piec oraz lampa NIR.

Ostatnim krokiem była analiza odporności ścieżek przewodzących na warunki atmosferyczne oraz badania ich właściwości mechanicznych przy użyciu nanoindentacji.

Summary

The flexible electronics market is evolving dynamically, attracting growing interest from researchers and industry alike. One of the main areas of research in this field explores innovative rapid prototyping methods that help fill the resolution gap between traditional manufacturing techniques. This study centres on the relatively novel technology of Aerosol Jet Printing (AJP), which demonstrates significant potential for applications in flexible electronics.

A critical aspect of the work involved designing a prototype AJP device, which required detailed preliminary investigations of system components. Based on an extensive literature review, theoretical foundations for this technology were developed, and key research areas were identified. Experimental studies utilized three commercially available nanoparticle-based silver inks, with initial efforts focusing on testing aerosol generators. Droplet size measurements were performed using graphical algorithms analysing droplets deposited on polymer substrates. Over 80,000 data points were collected and statistically analysed, resulting in detailed box plots with outliers. This visualization approach enabled precise comparisons of ink properties and droplet parameters critical for optimizing the AJP process.

The next stage involved the design and fabrication of test nozzles to analyse geometries that generate the aerodynamic lens effect. The nozzles were designed in a CAD 3D environment and fabricated using SLA printing technology. Further research focused on optimizing the working and sheath gas pressure parameters to determine the aerosol stream's focus factor.

Tests were also conducted on three sintering methods for the inks, including the effects of a heated process table. For ink 6n, detailed morphological analyses were carried out using a scanning electron microscope (SEM) and a confocal microscope. Additionally, the use of a syringe pump enabled testing with a larger volume of ink, leading to the determination of an optimal sintering procedure for each ink. The resulting samples were used to evaluate the impact of conductive track width on resistance and conductivity, considering various sintering methods such as furnace sintering and NIR lamp sintering.

The final step involved analysing the durability of conductive pathways to atmospheric conditions and investigating their mechanical properties using nanoindentation.

SPIS TREŚCI

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW	8
1. WPROWADZENIE	12
1.1 RYNEK ELASTYCZNEJ ELEKTRONIKI	12
1.2 PODZIAŁ METOD WYTWARZANIA ELASTYCZNEJ ELEKTRONIKI	13
1.3 SITODRUK ORAZ INK-JET	15
2 NATRYSKIWANIE STRUMIENIEM AEROZOLU.....	18
2.1 CHARAKTERYSTYKA PRZEPŁYWU W DYSZY	19
2.2 CHARAKTERYSTYKA SKUPIENIA AERODYNAMICZNEGO	24
2.3 ROZPRYSK I METODY OCENY JAKOŚCI ŚCIEŻEK	26
2.4 DRUKOWANIE	30
2.5 SPOSOBY GENERACJI AEROZOLU	34
2.6 CHARAKTERYSTYKA POWSTAWANIA KROPLI SATELITARNYCH	38
2.7 CHARAKTERYSTYKA ZDERZENIA Z PODŁOŻEM	40
2.8 CHARAKTERYSTYKA PODŁOŻA.....	42
2.9 CHARAKTERYSTYKA SCHNIĘCIA TUSZU Z NANOCZĄSTKAMI SREBRA.....	43
2.10 CHARAKTERYSTYKA TUSZY WYKORZYSTYWANYCH W ELASTYCZNEJ ELEKTRONICE.....	52
2.11 SPIEKANIE ŚCIEŻEK PRZEWODZĄCYCH.....	59
3. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY	70
3.1 CEL	71
3.2 TEZA.....	71
3.3 ZAKRES REALIZACJI CELU PRACY	71
4. METODYKA BADAŃ.....	73
4.1 BUDOWA STANOWISKA	73
4.2 METODYKA.....	80
5. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA.....	83
5.1 GENERACJA AEROZOLU	83
5.2 BADANIA WSTĘPNE.....	94
5.3 BADANIE MORFOLOGII ŚCIEŻEK DLA TUSZU 6N.....	117
5.4 BADANIE NA WIĘKSZEJ OBJĘTOŚCI TUSZU	124
5.5 ZALEŻNOŚĆ OPORNOŚCI DO SZEROKOŚCI ŚCIEŻEK	131
5.6 TESTY KLIMATYCZNE.....	135
5.7 PRZEWODNOŚĆ ELEKTRYCZNA	140
5.8 INDENTANCJA	144
5.9 TEST ADHEZJI TAŚMOWEJ	149

6. PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ I WNIOSKI	155
6.1 PODSUMOWANIE WYNIKÓW BADAŃ	155
6.2 WNIOSKI	157
6.3 PERSPEKTYWY DALSZYCH BADAŃ	158
BIBLIOGRAFIA.....	159

Wykaz stosowanych skrótów

Spis oznaczeń:

AJP – Drukowanie strumieniem aerozolu (*ang. Aerosol Jet Printing*)

AFM – Mikroskop sił atomowych (*ang. Atomic Force Microscope*)

CAGR – skumulowany roczny wskaźnik wzrostu

FWHM - szerokość połówkowa

IJP – Druk strumieniem tuszu (*ang. Ink Jet Printing*)

NP – Nanocząstki (*ang. Nanoparticles*)

NW – Nanodruty (*np. Nanowires*)

SEM – Skaningowy mikroskop elektronowy (*ang. Scanning Electron Microscope*)

SP – Sitodruk (*ang. Screen Printing*)

QF – współczynnik jakości

Litery łacińskie:

A_{Ω} - przekrój poprzeczny przewodnika

C_a - liczba kapilarna

d_c – średnica cząstek

d_p - średnica kropli

d_r - średnica kropli w formie plamy

d_s - średnica kropli w formie sfery

D – średnica dyszy

D_{50} – mediana średnicy wszystkich cząstek

f – częstotliwość generatora ultradźwiękowego

f_L - współczynnik unoszenia

F_a - siła adhezji

F_g - siła jaką działa powietrze na lameli

F_I – siła inercji

F_M – siła Magnusa

F_S - siła Saffmana
 h – wysokość filmu
 h_0 - charakterystyczna grubość filmu
 H_l - wysokość lameli
 I – natężenie prądu
 $J(x,t)$ – masa odparowanej cieczy
 l_Ω - długość przewodnika
 m – masa kropli
 Oh – liczba Ohnesorge
 Q – ciepło
 r – promień kropli
 R – promień dyszy
 R_{50} – mediana promienia wszystkich cząstek
 R_Ω - opór elektryczny
 R_{kryt} - krytyczny promień mostu kapilarnego
 Re – liczba Reynoldsa
 St – liczba Stokesa
 t – czas
 t_0 - początek okresu,
 t_n - koniec badanego okresu
 $T^{(1)}(x,t)$ -temperatura międzyfazowa
 T_0 - temperatura przy powierzchni
 T_H - stała temperatura stołu
 T_S - temperatura wrzenia
 u_0 – prędkość uderzenia
 U – charakterystyczna prędkość gazu wychodzącego z dyszy
 U_g - prędkość gazu
 U_{gm} - średnia prędkość powietrza
 U_p - prędkość kropli

$U(y)$ – prędkość przepływu płynu w funkcji odległości y od osi symetrii kanału

U_{max} – maksymalna prędkość gazu

V – relatywna prędkość między fazami

V_{GO} – przepływ gazu osłonowego

V_{GT} – przepływ gazu transportowego

V_l – prędkość lameli

$V(t_0)$ – początkowa wartość

$V(t_n)$ – wartość końcowa

w_{eff} – skuteczna szerokość ścieżki

W – adhezja molekularna

We – liczba Webera

X – współrzędna przestrzenna

y – współrzędna odległości od osi symetrii kanału

Litery greckie:

α_l – kąt dynamiczny opisujący lamelę

α_p – najmniejsza wartość porowatości

β – kąt mostka kapilarnego

γ – gradient prędkości

ξ – współczynnik pływnięcia

θ_l – kąt dynamiczny opisujący lamelę

Θ_T – stała temperaturowa związana z odparowaniem

κ – stosunek lepkości

λ – długość fali

μ_0 – lepkość przy zerowym naprężeniu ścinającym

$\tilde{\mu}_0$ – lepkość cieczy wewnątrz kropli

μ_g – lepkość dynamiczna otaczającego gazu

θ – kąt zwilżania

ρ_Ω – oporność

ρ_g – gęstość gazu

ρ_L - gęstość cieczy, z której generowany jest aerozol

ρ_p - gęstość cząstki

σ_Ω - przewodność

σ_{Ag} - przewodność czystego srebra

σ_c - ciśnienie kapilarne

σ_{ec} - ciśnienie elastyczno-kapilarne

σ_h - ciśnienie hydrodynamiczne

σ_L - napięcie powierzchniowe cieczy, z której generowany jest aerozol

σ_{LG} - międzyfazowe napięcie powierzchniowe między cieczą, a gazem

σ_p - napięcie powierzchniowe kropli

σ_s - ciśnienie związane z kurczeniem

σ_{SC} - przewodność ścieżki

σ_{SG} - międzyfazowe napięcie powierzchniowe między ciałem stałym, a gazem

σ_{SL} - międzyfazowe napięcie powierzchniowe między ciałem stałym, a cieczą

τ_s - czas relaksacji aerozolu

ϕ – stopień upakowania

ω – wirowość powietrza wokół kropli

Ω - prędkość kątowa rotacji kropli

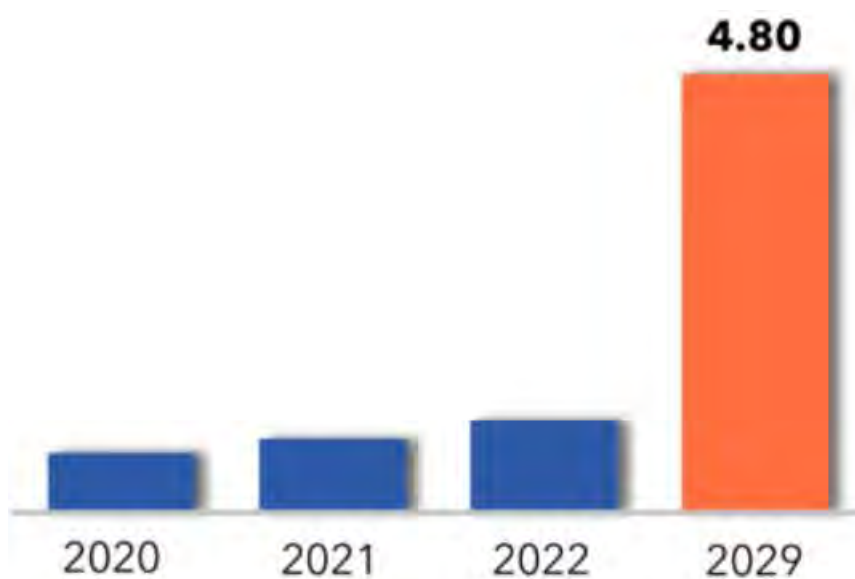
1. Wprowadzenie

1.1 Rynek elastycznej elektroniki

W ostatnich latach obserwuje się istotny wzrost na rynku elastycznej elektroniki. Jest to dziedzina nauki, która koncentruje się na opracowywaniu komponentów i układów elektronicznych, cechujących się elastycznością, giętkością oraz zdolnością do integracji z różnorodnymi podłożami, takimi jak folie, tekstylia, czy skóra. Analizy tego dynamicznego wzrostu i prognozy dotyczące dalszego rozwoju wykorzystują wskaźnik CAGR, czyli skumulowanego rocznego wskaźnika wzrostu, który definiuje się równaniem:

$$CAGR(t_0, t_n) = \left(\frac{V(t_n)}{V(t_0)} \right)^{\frac{1}{t_n - t_0}} - 1 \quad (1)$$

gdzie $V(t_0)$ oznacza początkową wartość, $V(t_n)$ oznacza wartość końcową, t_0 początek okresu, t_n koniec badanego okresu. Prognozy wzrostu CAGR na przestrzeni najbliższej dekady wskazują na imponujące tempo rozwoju, przekraczające 20%. Według danych przedstawionych przez Knowledge Sourcing Intelligence, prognozowany CAGR w okresie 2021-2028 wynosi 23,1% [1], podczas gdy Exactitude Consultancy prognozuje wartość na poziomie 25,2% dla lat 2022-2029 [2]. Wizualizację tego dynamicznego wzrostu można zaobserwować na Rys. 1. Owa tendencja sugeruje, że elastyczna elektronika jest nie tylko teraźniejszością, lecz także obiecuje stanowić znaczącą część przyszłości rozwoju technologicznego.



Rys. 1. Wartość rynku elastycznej elektroniki wyrażona w miliardach dolarów [2]

Przykładowe zastosowania dla elastycznej elektroniki zostały przedstawione na Rys. 2. Jednym z obszarów, które cieszy się dużym zainteresowaniem jest elektronika ubieralna. Dzięki elastycznym sensorom [3], układom zasilającym [4] i wyświetlaczom [5] możliwe jest stworzenie urządzeń, które można nosić bezpośrednio na skórze lub będących zaimplementowane w tekstyliu [6]. Mogą one służyć do mierzenia i kontroli różnych parametrów, takich jak temperatura ciała, aktywność fizyczna, czy analiza innych czynników fizjologicznych użytkownika. Pozwala to na otwarcie nowych perspektyw w dziedzinie monitorowania stanu zdrowia, sportu i ogólnego dobrostanu [7]. Kolejnym ciekawym obszarem rozwoju inteligentne opakowania, które mogą śledzić warunki przechowywania produktów spożywczych, czy dostarczać konsumentowi informacji na temat stanu produktu [8]. Zastosowania sięgają również do takich obszarów jak RFID [9], organicznych diod emitujących światło [10], oraz wiele innych.

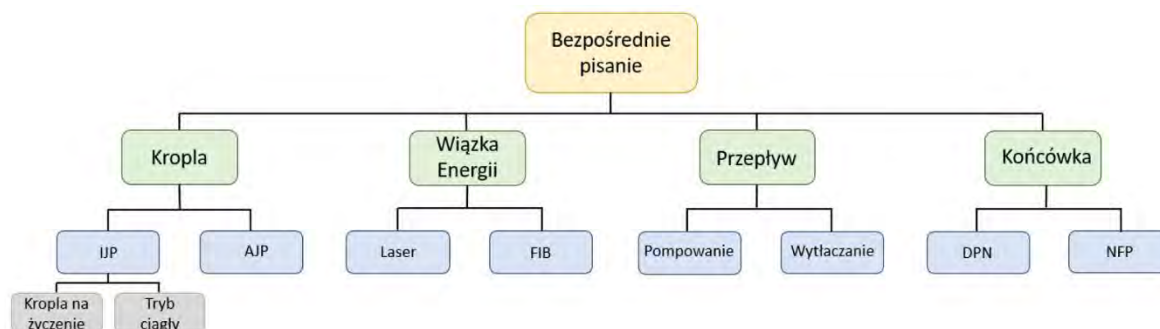


Rys. 2. Obszary zastosowania elastycznej elektroniki [11]

1.2 Podział metod wytwarzania elastycznej elektroniki

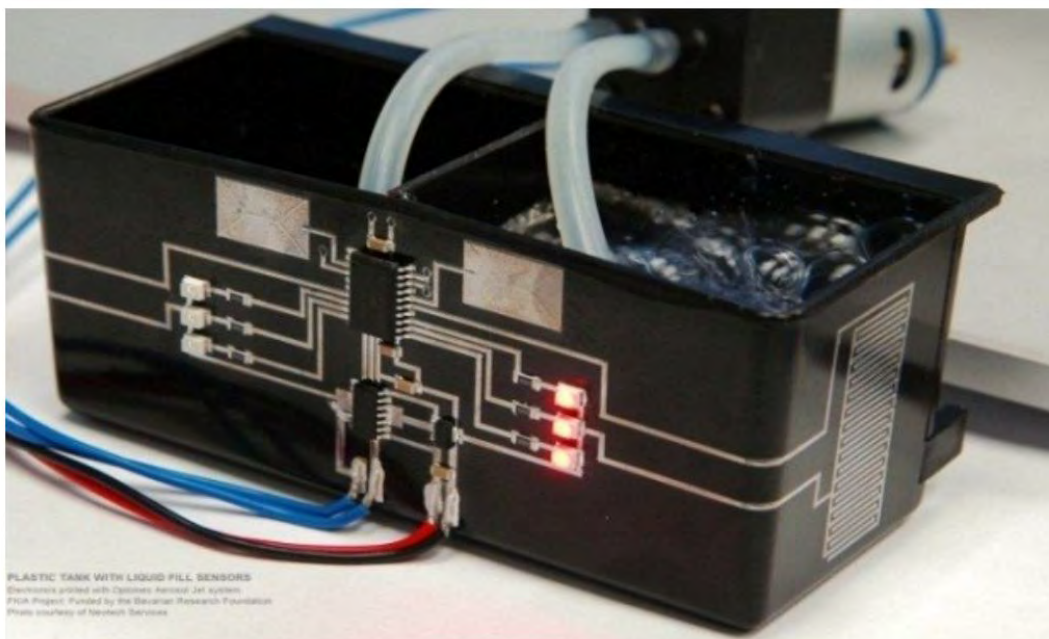
Wśród metod produkcji elastycznej elektroniki wyróżniamy takie metody jak sitodruk [12,13], retrograwitura [14,15], czy stereolitografia [16,17]. W ostatnich latach coraz większą uwagę przykuwają techniki bezpośredniego pisania. AJP zakwalifikowana jest jako techniki

oparte na kropli, jako jeden z rodzajów technik bezpośredniego pisania. W ramach technik opartych na kropli, AJP jest podobną metodą do drukowania Ink-Jet [18], co stanowi istotny kontekst dla zrozumienia specyfiki i zastosowań tej technologii. Techniki bezpośredniego pisania są innowacyjnym podejściem do wytwarzania układów elektronicznych, gdzie elektroniczne struktury tworzone są bezpośrednio na podłożu, eliminując tradycyjne etapy produkcji, takie jak litografia czy metalizacja. W ramach tych technik, AJP wyróżnia się jako jedna z nowszych technik. Dokładną klasyfikację przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Klasyfikacja technik bezpośredniego pisania [19]

Technologia druku AJP oraz Ink-Jet różnią się znacząco w kontekście możliwości drukowania na trójwymiarowych obiektach, co stanowi kluczową cechę, która otwiera nowe perspektywy dla projektowania i produkcji. Możliwość bezpośredniego drukowania na trójwymiarowych przedmiotach daje możliwość integracji komponentów elektronicznych z różnorodnymi strukturami. Przykładem takiego zastosowania może być drukowanie układów elektronicznych na trójwymiarowych obudowach, elementach konstrukcyjnych, czy innych przestrzennych podłożach. Umożliwia to dostosowanie elektroniki do konkretnych kształtów i wymagań strukturalnych, które nie są możliwe do uzyskania z wykorzystaniem tradycyjnych technik wytwarzania elektroniki. Przykładowe zastosowanie tej technologii można zobaczyć na przedstawionym rysunku (Rys. 4). W tym przykładzie, czujniki pojemnościowe zostały wydrukowane bezpośrednio na końcach pojemnika. Kiedy woda jest pompowana do pojemnika czujniki wykrywają podnoszenie się poziomu cieczy zapalając kolejne diody pokazując poziom napełnienia. Gdy pojemnik jest wypełniony układ wykrywa poziom wypełnienia i odwraca kierunek pompowania. Warto zauważyć, że konkretny przykład może obejmować drukowanie czujników, układów scalonych, czy innych elementów elektronicznych bezpośrednio na trójwymiarowych obiektach, co pozwala na integrację w sposób, który wcześniej był trudny do uzyskania.



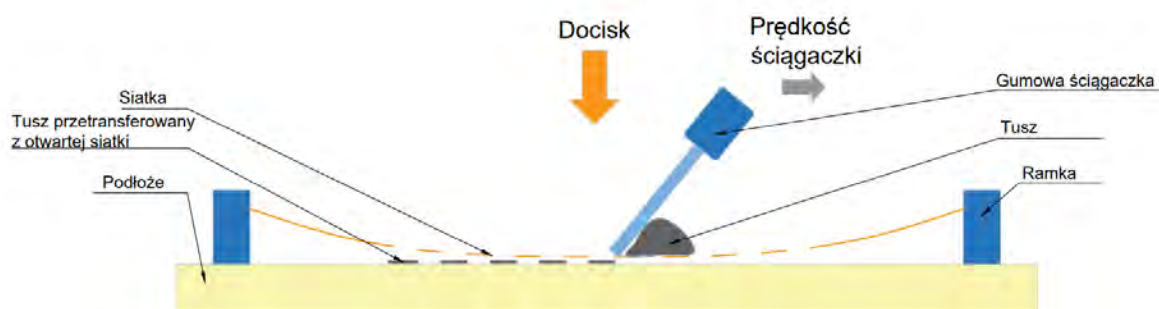
Rys. 4. Dwukomorowy zbiornik z wydrukowanymi czujnikami poziomu cieczy, sterowaniem i obwodami sygnalizującymi [20]

Kolejną przewagą techniki AJP nad Ink-Jet związana jest z rozszerzonym spektrum możliwości w zakresie używanych materiałów, co ściśle związane jest z zasadą działania dwóch technik oraz właściwościami lepkości tuszy. Lepkość tuszy jest kluczowym czynnikiem, który wpływa na możliwość nanoszenia materiałów, Ink-Jet ogranicza się do materiałów o niższej lepkości, co zawęża spektrum wyboru materiałów. W technologii AJP, szczególnie przy zastosowaniu generatora pneumatycznego, możliwe jest skuteczne dostosowywanie lepkości tuszy do potrzeb procesu drukowania, co z kolei umożliwia stosowanie szerszego zakresu materiałów [21].

1.3 Sitodruk oraz Ink-Jet

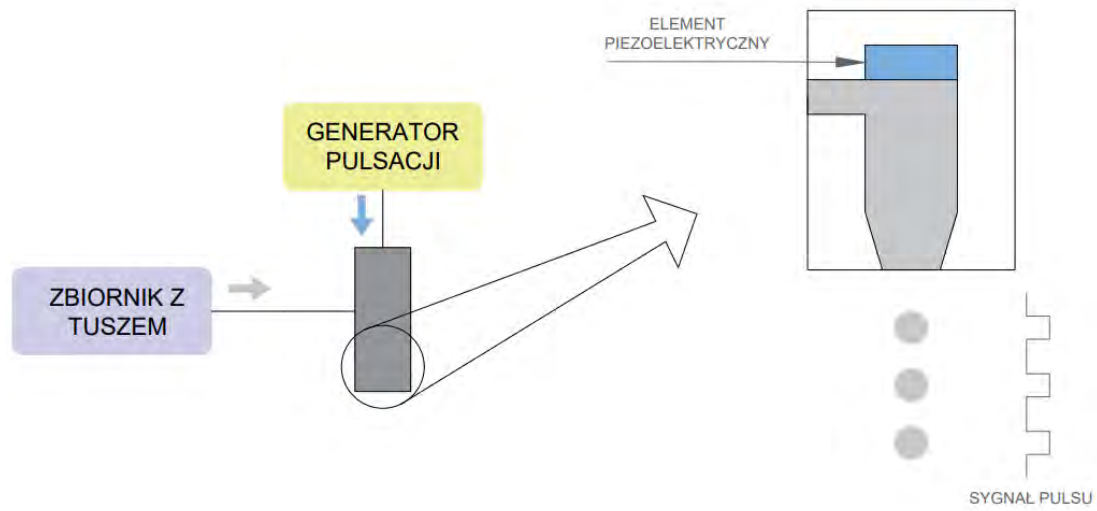
Sitodruk jest techniką znaną od dawna, stosowaną w wielu branżach, szczególnie tekstylnej. Polega on na przetłoczeniu tuszu przez siatkę w celu naniesienia na podłoże. Sito zbudowane jest z gęstej siatki naciągniętej na ramę, a obszary, które nie są częścią wzoru są zablokowane. Tkanina, z której wykonany jest ten element pozwala na kontrolę grubości pojedynczej warstwy oraz pozwala na zachowanie wymaganej jakości druku. Przetłaczanie wykonuje się za pomocą ściązaczk, a następnie po ustąpieniu siły dociskowej, następuje oderwanie się sita na odległość oderwania (*ang. Snap-off distance*) [22]. Schemat procesu przedstawiono na Rys. 5. W porównaniu do AJP zaletami jest duża przepustowość, możliwość

formowania grubszych warstw oraz większa elastyczność w doborze podłoża. Zapewnia jednak mniejszą rozdzielczość, a przygotowanie sita jest wymagające i czasochłonne.



Rys. 5. Schemat techniki sitodruku[23]

Technika Ink Jet polega na wyrzucaniu pojedynczych kropli za zbiornika. Najczęściej wykorzystuje się do tego element piezoelektryczny, który pozwala na precyzyjne dozowanie kropli. W zależności od dobranej częstotliwości mamy do czynienia z drukiem kropłą na życzenie lub ciągłym. Powstawanie kropli odbywa się na zasadzie wprowadzenia jednostajnych zaburzeń o stałej częstotliwości, w wyniku tego ciecz rozrywa się na pojedyncze krople. Dla metody druku ciągłego często stosowanym rozwiązaniem, w przypadkach, gdy mamy do czynienia z przewodzącym tuszem, jest używanie elektrod, które indukcyjnie ładują spadające krople. Następnie na tej podstawie krople, które nie są naładowane zostają wyłapane i możliwe jest ich ponowne wykorzystanie. Możliwe jest również za pomocą ładunku kontrolować sposób nakładania tuszu na powierzchnię [24]. Metoda kropli na żądanie wyrzuca kroplę jedynie gdy istnieje taka potrzeba. W tym wypadku kropla generowana może być za pomocą urządzenia termicznego tworzącego kieszeń odparowanego tuszu lub elementu piezoelektrycznego, schemat tego rozwiązania przedstawiono na Rys. 6. W momencie kiedy materiał wyrzucany jest z dyszy zachowuje kontakt z tuszem znajdującym się w zbiorniku tworząc rozciągniętą strukturę, która następnie rozpada się na pojedyncze krople [25]. Chociaż sama budowa tego typu głowicy jest znacznie prostsza niż w przypadku metody ciągłej powoduje szereg innych wyzwań. Obejmują one większą wrażliwość na parametry tuszu i procesu by uniknąć powstawania kropli satelitarnych. Dodatkowo sam tusz po uderzeniu w powierzchnię powinien wyschnąć, jednak jednocześnie nie może zaschnąć w głowicy drukującej by nie zapychać ujścia ze zbiornika [26]. W porównaniu do AJP metoda jest prostsza oraz bardziej dostępna, jednak ustępuje w poziomie możliwości precyzji, czy zakresu możliwych do wykorzystania tuszy.



Rys. 6. Schemat techniki Ink-Jet [27]

2 Natryskiwanie strumieniem aerozolu

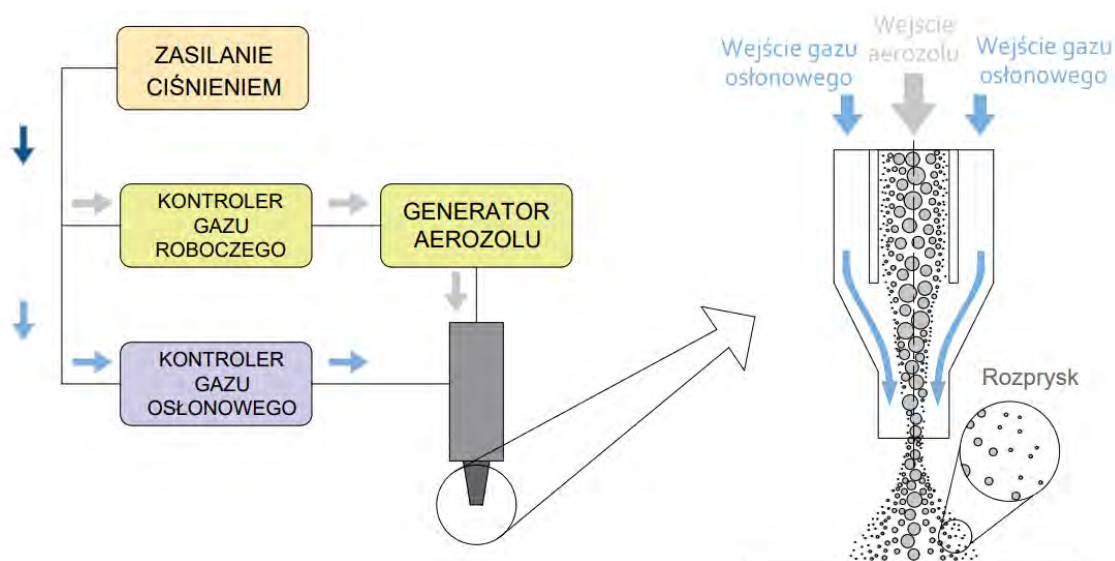
Jakość nakładanych ścieżek zależy od wielu czynników (Rys. 7). Tymi, które łatwiej kontrolować to aparatura, proces, czy projekt drukowanego elementu. Znacznie trudniejszy do kontroli okazuje się wpływ środowiska. Optymalizacja całego procesu związana jest z wieloma czynnikami i często musi być dokonana dla każdej aplikacji osobno. Zakładając używany tusz, rodzaj stosowanego podłoża, można przystąpić do doboru odpowiednich parametrów samego procesu; przepływu gazów, czy prędkości stołu. Dobór tych parametrów zależy również od tego jaki efekt końcowy chce się uzyskać.



Rys. 7. Diagram Ishikawy parametrów wpływających na jakość ścieżek nakładanych za pomocą techniki AJP [28]

Koncepcyjnie Natryskiwanie Strumieniem Aerozolu może być rozumiana jako pięć głównych procesów fizycznych – atomizacja, transport aerozolu, kolimacja, skupianie aerodynamiczne oraz zderzenie z podłożem [29]. Schemat działania techniki natryskiwania strumieniem aerozolu, przedstawiony na Rys. 8, ukazuje kluczowe etapy procesu, których centralnym elementem jest dysza. To właśnie w dyszy następuje połączenie gazu roboczego i osłonowego. Poprzez dostosowanie geometrii i wymiarów dyszy, możliwe jest wytworzenie zjawiska znanego jako soczewka aerodynamiczna [30]. To zjawisko umożliwia skupienie aerozolu znajdującego się w strumieniu gazu roboczego. Kluczową cechą soczewki aerodynamicznej jest zdolność skoncentrowania cząstek aerozolu w strumieniu gazu roboczego. Właśnie ta zdolność pozwala na precyzyjne i kontrolowane nanoszenie aerozolu na docelową powierzchnię. Jednakże, aby uzyskać optymalną jakość depozycji, istotne jest właściwe dobranie proporcji między gazem osłonowym, a gazem roboczym [31]. Końcowa szerokość depozycji bezpośrednio zależy od ich proporcji, co podkreśla wagę precyzyjnej

kontroli parametrów procesu. Jednym z głównych wyzwań w procesie natryskiwania strumieniem aerozolu jest problem rozprysku [32]. Ten problem często związany jest z charakterystyką przepływu w układach kapilarnych, a dodatkowo wynika z konsekwencji skupiania aerozolu, który nie zawsze jest idealnie monodispersyjny. Różnice wielkości cząstek aerozolu mogą prowadzić do nierównomiernego nanoszenia, co wpływa na końcową jakość nakładanych ścieżek i struktur.

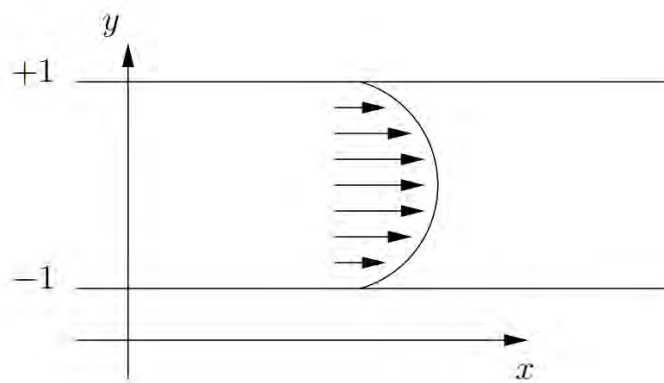


Rys. 8. Schemat techniki Drukowania Strumieniem Aerozolu [33]

2.1 Charakterystyka przepływu w dyszy

Rozważając skale mikrometryczne średnicy kanału transportującego gaz roboczy oraz struktur dyszy, w których następuje ich złączenie, co ma miejsce na poziomie mikrofluidyki, a dokładniej mówiąc – przepływów w kapilarach. Analizując dalej budowę dyszy, można założyć, że ruch kropli aerozolu wewnątrz strumienia gazu roboczego jest opisany poprzez przepływ Pouseuille'a. Ten rodzaj przepływu obecny jest w sytuacji, gdzie ruch aerozolu w gazie wykazuje dominację lepkości nad siłami bezwładności [34]. Przepływ ten jest generowany przez gradient ciśnienia wzdłuż cylindrycznej przestrzeni, co wpływa bezpośrednio na prędkość przepływu aerozolu. Charakterystyczne dla przepływu Pouseuille'a jest to, że ruch aerozolu odbywa się w sposób laminarny, złożona dynamika tego procesu jest bezpośrednio powiązana z właściwościami lepkiemu gazu. Zakładając dwuwymiarową płaszczyznę przepływu w kanale o maksymalnej prędkości, przyjmując przepływ laminarny,

możemy wykorzystać równania Naviera-Stokesa, aby uzyskać wzór na profil prędkości w kanale. W tym przypadku wzór ten można zapisać jako $U(y) = 1 - y^2$ w dziedzinie $y \in [-1, 1]$ (Rys. 9). Wzór ten ilustruje, jak prędkość przepływu zmienia się w poprzek kanału, gdzie maksymalna prędkość występuje w centrum (dla $y=0$) i stopniowo maleje w kierunku krawędzi kanału [35].



Rys. 9. Reprezentacja 2D przepływu Pouseuille'a [35]

W wyniku profilu prędkości oraz gradientu prędkości pomiędzy fazą gazową a cieczą (tuszem przewodzącym) powstają siły oddziałujące na krople. Krople, identyczne pod względem składu, rozpoczynające swój ruch blisko osi symetrii, mogą przekroczyć wspólny punkt skupienia w obszarze przepływu dolnego od ujścia dyszy. Zakładając idealny, nielepki i nieściśliwy przepływ małych kropli aerozolu zawieszonych w gazie roboczym, można go opisać za pomocą wzorów przemieszczenia Newtona. Biorąc pod uwagę inercję kropli oraz ciąg Stokesa [36], zachowanie dynamiczne kropli jest związane z bezwymiarową liczbą Stokesa (S). Liczbę Stokesa definiuje się jako iloczyn czasu relaksacji aerozolu (τ_s) i prędkości gazu wychodzącego z dyszy (U), podzielony przez charakterystyczną stałą opisującą przestrzeń, w której znajduje się kropla, równą średnicy dyszy (R). Można to wyrazić za pomocą wzoru:

$$S = \frac{\tau_s U}{R}, \tau_s = \frac{2r^2 \rho_p}{9} \quad (2)$$

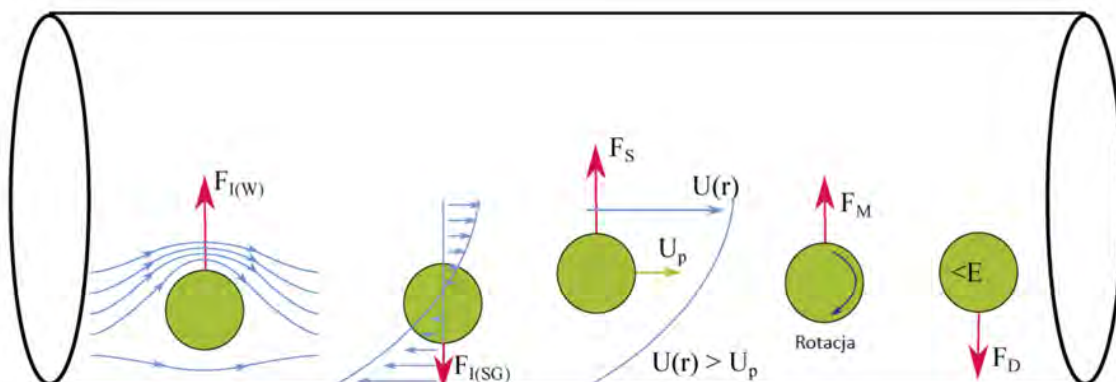
gdzie r to promień kropli, a ρ_p to jej gęstość.

Siły te dzielą się na siły oporu aerodynamicznego działające wzdłuż kanału i powodujące zmianę prędkości fazy ciekłej, oraz siły działające w poprzek kanału. W kontekście druku strumieniem aerozolu oraz ilustracji zjawisk zachodzących wewnątrz dyszy drukującej, istotne są głównie siły poprzeczne. Te można podzielić na pięć sił, które przedstawione zostały na Rys. 10. Najważniejszymi z tych sił (o największej wartości) są siły

inercyjne, oznaczone jako F_I . Są one odpowiednio związane z ciśnieniem, które powstaje przy ścianie kapilary ($F_I(W)$), oraz siłą związaną z gradientem ścinania ($F_I(SG)$). Pierwsza z tych sił, działająca bliżej środka kanału ($y=0$ na Rys. 9), wynika z faktu, że kropla zmienia przepływ gazu między nią a ścianką, co prowadzi do powstania ciśnienia. Druga siła związana jest z gradientem sił ścinających, które powstają w wyniku profilu prędkości i są bezpośrednio związane z oddziaływaniem dwóch faz na siebie nawzajem. W założeniu przepływu Pouseuille'a, kierunek tej siły będzie przeciwny do siły związanej z oddziaływaniem ze ścianką. W sytuacji braku innych sił, obie te siły dążą do wyrównania się, co skutkuje osiągnięciem przez kroplę punktu równowagi. Wzór na zbiorczą siłę inercyjną wyprowadzony został przez Asmolova [37]:

$$F_I = \frac{f_L \rho_g (U_{max})^2 d_p^4}{D^4} \quad (3)$$

gdzie f_L to współczynnik unoszenia, ρ_g to gęstość gazu, U_{max} to maksymalna prędkość gazu, d_p to średnica kropli, a D to średnica dyszy.



Rys. 10. Schemat sił działających na cząstkę znajdującą się w mikro-kanałach [38]

Siła Saffmana to kolejny czynnik wpływający na ruch kropli, zazwyczaj o jeden rząd wielkości mniejszy niż wcześniej omówione siły. Ta siła wynika z opóźnienia ruchu kropli w stosunku do przepływu gazu, co wprowadza dodatkowy element w analizie dynamiki tego zjawiska. W kontekście druku strumieniem aerozolu, siła Saffmana jest efektem tego, że kropla nie porusza się z taką samą prędkością co otaczający ją gaz. Zjawisko to może wynikać z różnic w lepkości pomiędzy fazą gazową a fazą ciekłą, co wpływa na opór ruchu kropli. Siła Saffmana jest więc związana z efektami przepływu gazu wokół kropli, wprowadzając korekty do prędkości ruchu kropli i wyrażona jest przez wzór [39]:

$$F_S = KV \frac{d_p^2}{4} (\gamma \mu_g^{-1})^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

gdzie K jest stałą (mającą wartość koło 81.2), V jest relatywną prędkością między fazami, γ jest gradientem prędkości, natomiast μ_g to lepkość dynamiczna.

Warto zauważyć, że w porównaniu do sił inercyjnych, siła Saffmana jest zwykle mniejsza, jednakże jej rola może być istotna, zwłaszcza w przypadku precyzyjnych analiz ruchu kropli na małą skalę. Dynamika tej siły jest ściśle związana z właściwościami fluidów otaczających kroplę oraz warunkami przepływu, co sprawia, że jest ważnym elementem w kompleksowej analizie zjawisk mikrofluidycznych, zwłaszcza w kontekście drukowania strumieniem aerozolu.

Siła Magnusa to kolejny czynnik wpływający na ruch kropli, zazwyczaj o jeden rząd wielkości mniejsza niż omawiana wcześniej siła Saffmana. Jej działanie ma miejsce w trakcie przemieszczania się kropli w otaczającym ją gazie i jest bezpośrednim wynikiem ruchu obrotowego kropli. Siła Magnusa jest ściśle związana z kierunkiem obrotu kropli i ma swoje źródło w ruchu obrotowym, który może być wywołany przez gradient prędkości względem poruszającego się gazu. Siła Magnusa, jeśli kropla poddana jest rotacji biorąc pod uwagę otaczający gaz, określona jest przez równanie [40]:

$$F_M = -\frac{3}{4} m \frac{\rho_g}{\rho_p} \left(\frac{1}{2} \omega - \Omega \right) \times (U_p - U_g) \quad (5)$$

gdzie ω jest wirowością powietrza wokół kropli, Ω jest kątową wartością rotacji kropli, U_p prędkością kropli, a U_g prędkością gazu.

Przeprowadzając uproszczenie równania, zakładając, że powietrze nie rotuje, a kropla rotuje w wyniku lokalnego przepływu ścinającego stosunek siły Magnusa do siły Stokesa można przedstawić jako [41]:

$$\varepsilon_{Ma} \cong \frac{r^2 \rho_g U_{gm}}{6 \mu_g R} \quad (6)$$

gdzie U_{gm} jest średnią prędkością powietrza w kapilarze, R jest promieniem kapilary, natomiast r promieniem kropli.

Ostatnia siła, oznaczona na Rys. 10, jest siłą wywołaną zmianą kształtu kropli. Jak przedstawiono na Rys.11 w trakcie ruchu, przy omawianym profilu prędkości, na kroplę działają siły ścinające, wynikające z różnicy prędkości gazu na przeciwstawnych krańcach kropli. Powoduje to wydłużenie się kropli. Ta zmiana geometrii w dalszym stopniu powoduje zmiany w interakcji dwóch faz. W zależności od wartości współczynnika $\kappa = \mu_{kropli} / \mu_{gazu}$, który jest relacją lepkości kropli do lepkości gazu, w którym zawieszona jest kropla. Siła ta jest skierowana

ku środkowi kanału jeśli $\kappa < 1$ lub $\kappa > 10$ [42]. Wartość siły pochodzącej od deformacji może być wyznaczona, zakładając, że kropla nie jest zbyt blisko ściany kanału, za pomocą równania:

$$F_{deformacji} = Ca\mu_0 U_{gm} d_p \left(\frac{d_p}{D}\right)^2 \left(\frac{y}{D}\right) f(\kappa) \quad (7)$$

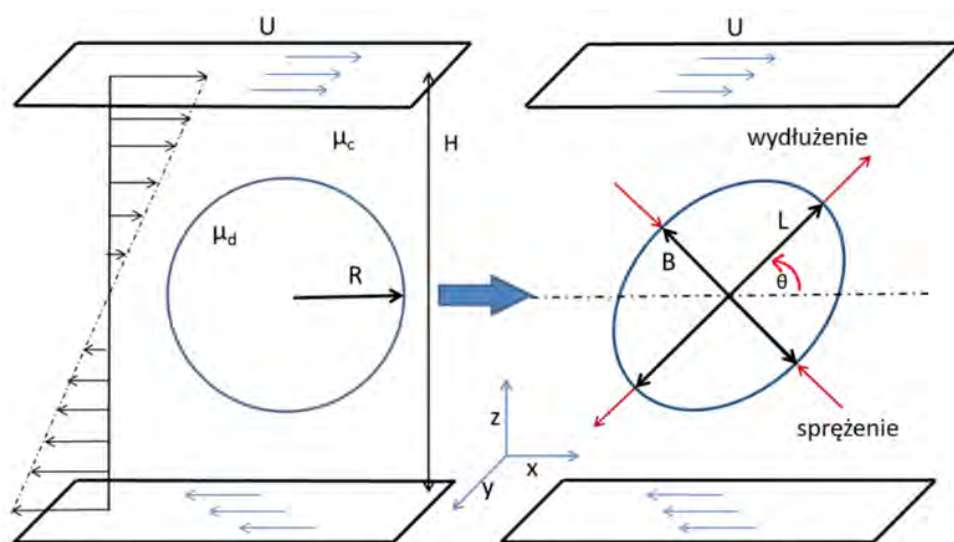
gdzie μ_0 jest lepkością przy zerowym naprężeniu ścinającym, κ wyraża się wzorem:

$$\kappa = \frac{\tilde{\mu}_0}{\mu_0} \quad (8)$$

gdzie $\tilde{\mu}_0$ to lepkość cieczy znajdującej się wewnątrz kropli, natomiast $f(\kappa)$ opisuje równanie:

$$f(\kappa) = \frac{128\pi}{(\kappa+1)^3} \left(\frac{11\kappa+10}{140} (3\kappa^2 - \kappa + 8) + \frac{3(19\kappa+16)}{14(3\kappa+2)} (2\kappa^2 - \kappa - 1) \right) \quad (9)$$

Siły omówione wcześniej są w dużej mierze związane ze średnicą kropli, co jest zauważalne w przedstawionych wzorach. To zależne od rozmiaru cząsteczek i geometrii kropli oddziaływanie wpływa na różnice w siłach działających na nie, co z kolei przyczynia się do segregacji kropli ze względu na ich średnicę wewnątrz kanału mikrofluidycznego.



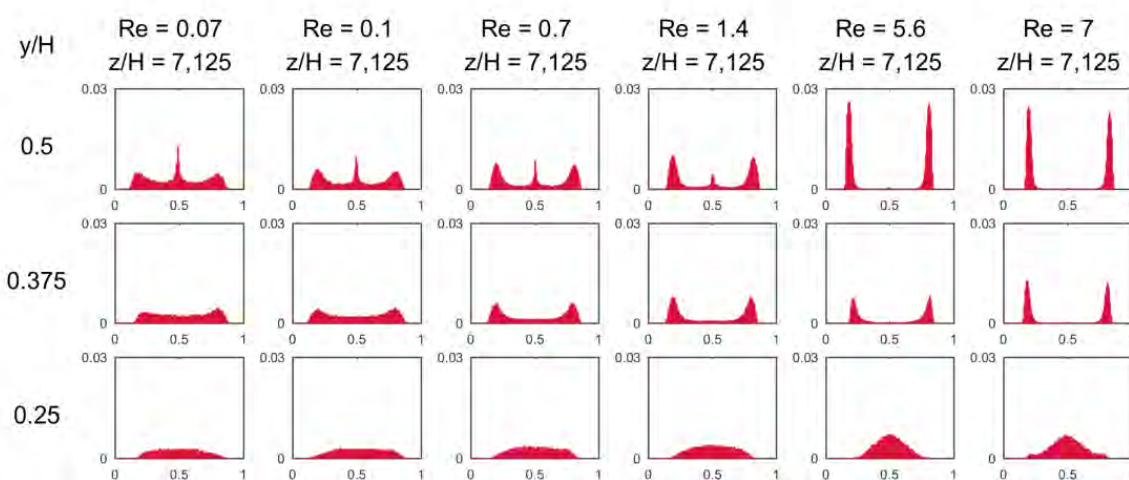
Rys. 11. Schematyczna ilustracja deformacji kropli w przepływie ścinającym [43]

W kontekście mikrofluidyki, gdzie mamy do czynienia z niewielkimi kroplami, siły te mogą powodować różnice w trajektorii i zachowaniu się kropli w kapilarze. Wykorzystanie odpowiednich wzorów i modeli matematycznych pozwala na precyzyjne zrozumienie wpływu rozmiaru kropli na siły oddziałujące na nie w danym środowisku mikrofluidycznym. Dodatkowo, siła Saffmana, choć zazwyczaj mniejsza niż siły inercyjne, może mieć istotny wpływ na zachowanie kropli po wylocie z dyszy. Może skutkować utworzeniem się rozprysku, czyli drobnych cząsteczek cieczy, co ma znaczenie w procesach drukowania strumieniem aerozolu. Zjawisko to jest istotne zwłaszcza w kontekście precyzyjnych technologii druku, gdzie kontrola

wielkości kropli i ich rozmieszczenia ma kluczowe znaczenie dla uzyskania pożądanych efektów. Całokształt tych sił i oddziaływań stanowi istotny obszar badań w dziedzinie mikrofluidyki, mikroelektroniki i pokrewnych technologii. W przypadku rozpatrywania transportu kropli z tuszu, na krople działają też dodatkowe siły, które wpływają na zmianę ruchu kropli, które związane są z działaniem środków powierzchniowo czynnych oraz ruchem nanocząstek srebra wewnątrz samej kropli. Działanie tych środków wpływa na kinetykę powierzchni międzyfazowej [44,45], która też jest istotna w przypadku wcześniej omówionych sił. Należy brać to pod uwagę próbując tworzyć teoretyczne modele dotyczące tej techniki.

2.2 Charakterystyka skupienia aerodynamicznego

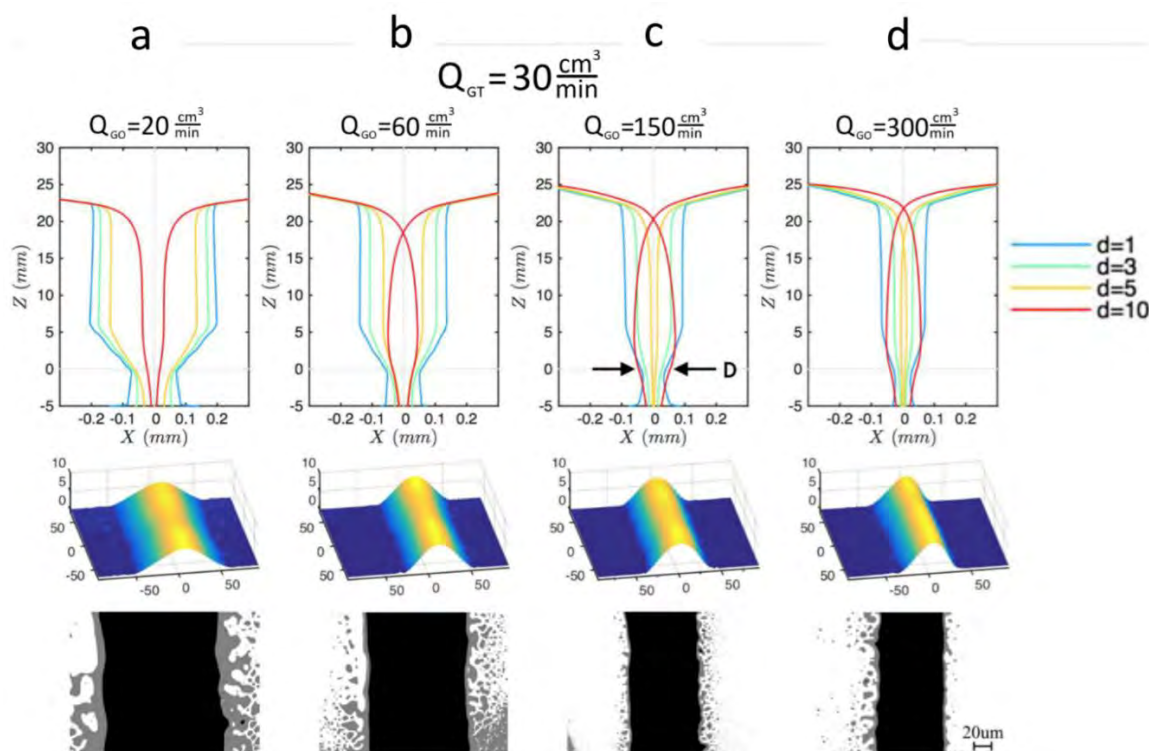
Zgodnie z obserwacjami Gao, małe krople wykazują tendencję do scalania się wewnątrz kanału, co jest rezultatem kolizji między nimi. Zjawisko to jest szczególnie zauważalne przy niskich wartościach liczby Reynoldsa (Re). Skalowanie kropli skutkuje ich migracją ku środkowi kanału, co zostało zobrazowane dla wartości $y/H=0.5$, gdzie cząstki osiągają większe rozmiary (Rys. 12) [46]. Istotnym aspektem jest również to, że dla odpowiednich wartości Re krople wykazują tendencję do migracji w kierunku punktu równowagi, tworząc dwie oddzielne linie.



Rys. 12. Rozkład przestrzenny cząstek o wielkości $5,3 \mu\text{m}$ przy stałym punkcie wejścia $z/H=7,125$ dla różnych wartości Re (Agregaty zostały wzięte pod uwagę) [46]

Symulacje przeprowadzone dla różnych wielkości kropli jednoznacznie wskazują, że monodispersyjność aerozolu generowanego z tuszu stanowi kluczowy parametr wymagający uwagi w procesie drukowania. Pojęcie monodispersyjność odnosi się do jednorodności wielkości kropli w aerozolu, co przekłada się na jednolitość nanoszonych ścieżek. W praktyce oznacza to, że krople posiadają zbliżone rozmiary, co jest krytyczne dla osiągnięcia

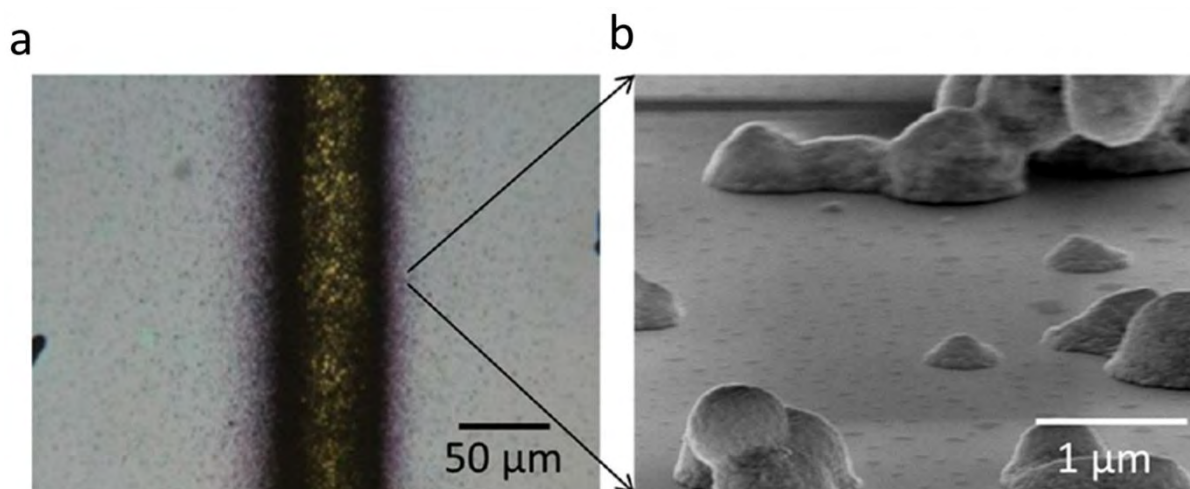
precyzyjnych i jednolitych struktur. Kolejnym istotnym aspektem jest utrzymanie odpowiednich proporcji między gazem roboczym a gazem osłonowym. Przy stałej wartości ciśnienia gazu roboczego, zwiększanie przepływu gazu osłonowego znacząco wpływa na proces nanoszenia ścieżek. Współczynnik skupienia określony jest jako ciśnienie gazu roboczego do ciśnienia gazu osłonowego[47]. W praktyce, zwiększenie przepływu gazu osłonowego pozwala na kontrolowane zawężanie nakładanych ścieżek, jednak po przekroczeniu wartości krytycznej szerokość ścieżki zaczyna się powiększać. To zjawisko jest kluczowe w dostosowywaniu geometrii nanoszonych struktur do konkretnych wymagań aplikacyjnych. Omawiane zależności przedstawiono na Rys. 13, gdzie pokazano, że położenie końcowe kropli w trakcie nanoszenia na podłoże zależy zarówno od miejsca w trakcie skupienia, jak i głównie od jej średnicy. Porównując Rys. 13 a z Rys. 13 d, krople wielkości 10 μm są bliżej punktu odniesienia w pierwszej sytuacji, gdzie wartość gazu osłonowego jest znacznie mniejsza. Sama szerokość ścieżki najmniejsza jest dla Rys. 13 d, co spowodowane jest odpowiednim współczynnikiem skupienia dla kropli o różnych średnicach, przekroczenie tej wartości powodowałoby zwiększanie się szerokości ścieżki.



Rys. 13. Trajektorie kropli tuszu o różnych średnicach (1,3,5,10 μm) dla stałego przepływu gazu roboczego 30 $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ oraz dla ciśnienia gazu osłonowego a) 20 $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ b) 60 $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ c) 150 $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ d) 300 $\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ [48]

2.3 Rozprysk i metody oceny jakości ścieżek

Rozprysk pozostaje wyzwaniem w tej technice, co skutkuje trudnością w tworzeniu ścieżek o niewielkich odstępach, szczególnie istotnych dla urządzeń takich jak dren źródła w tranzystorach, czy konektorów układów scalonych. Na Rys. 14 przedstawiono obraz z mikroskopu optycznego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) rozprysku. Jak już wcześniej wspomniano, rozprysk jest problemem o złożonej naturze, szczególnie nasilającym się przy wykorzystaniu wysokich przepływów gazu osłonowego. Dwoma potencjalnymi kryteriami oceny rozprysku mogą gęstość lub szerokość ścieżki.



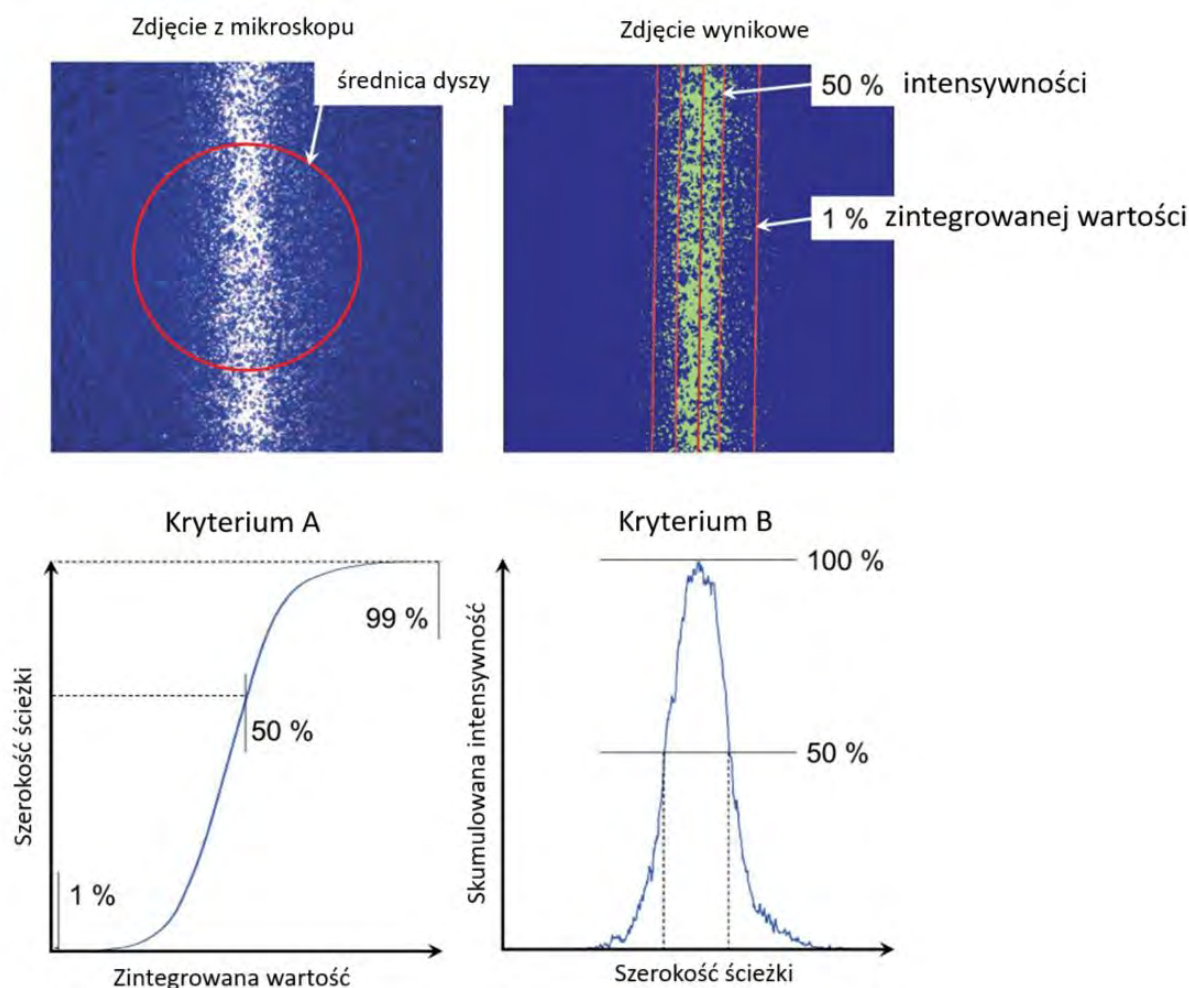
Rys. 14. Fenomen rozprysku a) zdjęcie z mikroskopu optycznego z rozpryskiem widocznym z obydwu stron, b) obraz SEM pokazujący region rozprysku z widocznymi klastrami nanocząstek [49]

Współczynnik jakości ścieżek może być zdefiniowany jako współczynnik szerokości:

$$\text{Współczynnik szerokości} = \frac{w_{eff}}{FWHM} \quad (10)$$

gdzie w_{eff} jest określone jako efektywna szerokość ścieżki, która musi zostać subiektywnie wybrana odejmując rozprysk. FWHM (ang. *Full Width at Half Maximum*), czyli szerokość ścieżki w miejscu wykrytego maksimum wysokości, nazywana szerokością połówkową [50]. Możliwość automatycznego pomiaru zapewniają algorytmy takie jak algorytm Otsu [51], który opiera się na przetwarzaniu obrazu czytania pikseli z histogramów w odcieniach szarości (po odpowiednim przekształceniu obrazu na odcienie szarości). Omówiona wcześniej metoda przedstawiona została na Rys. 15 jako kryterium B, mające na celu określenie największej

gęstości nałożonego materiału. Kryterium A ma za zadanie wykrywać miejsca, w których znajduje się 98% ścieżki tak by uzyskać granice ścieżki, wykrywając nierówności.



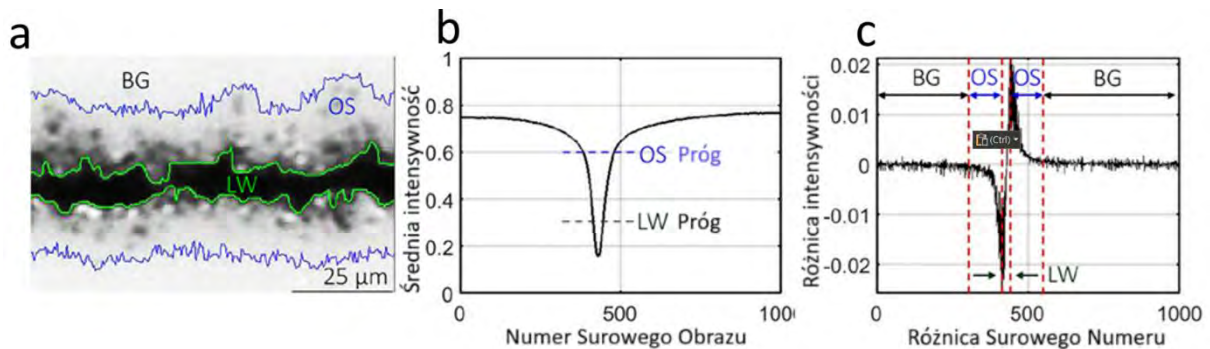
Rys. 15. Metoda na określanie szerokości ścieżki L (kryterium A) oraz głównej szerokości (kryterium B)

Alternatywnie, ocena jakości ścieżki może być oparta na przewodności ścieżki, a wzór na współczynnik jakości (QF) może być zdefiniowany jako stosunek przewodności ścieżki do przewodności czystego srebra pomnożony przez odwrotność współczynnika szerokości. Wzór ten można przedstawić następująco [52]:

$$QF = \frac{\sigma_S}{\sigma_{Ag}} \times \frac{1}{W_S} \quad (11)$$

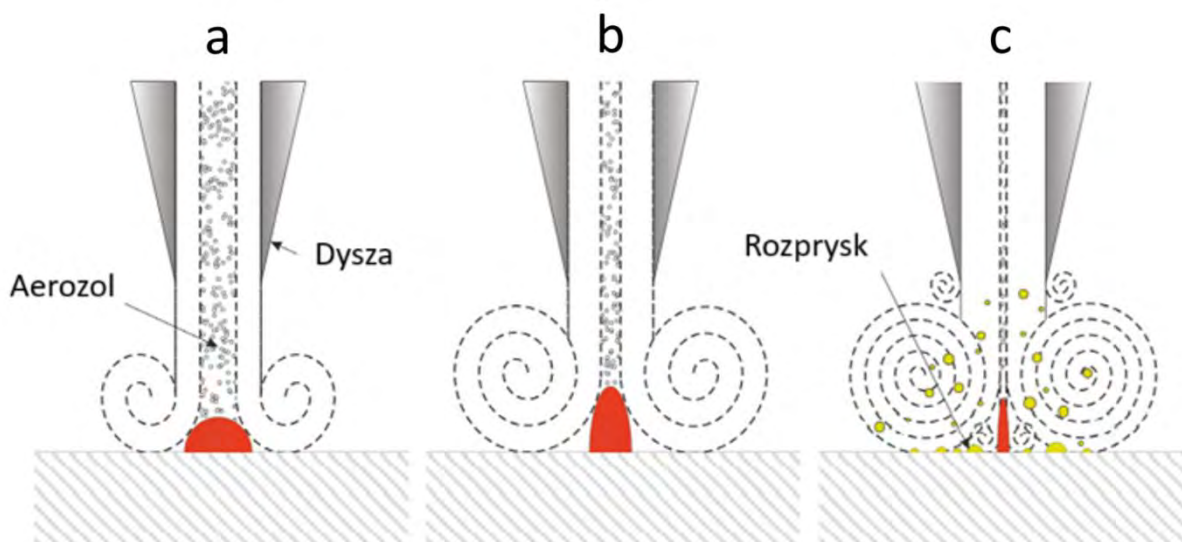
gdzie σ_S to przewodność ścieżki, σ_{Ag} to przewodność litego srebra, a W_S to współczynnik szerokości.

Takie podejście umożliwia efektywne uwzględnienie zarówno rozdzielczości, jak i przewodności ścieżki. Optymalna ścieżka, bez rozprysku i o przewodności zbliżonej do czystego srebra, miałaby współczynnik zbliżony do 1. Jednakże, weryfikacja tego sposobu pozostaje możliwa jedynie w obecności odpowiedniej aparatury do pomiaru wysokości ścieżki, takiej jak mikroskop konfokalny. Jest to typowe urządzenie laboratoryjne, które zwykle znajduje się poza produkcją. Z tego względu istotne staje się rozwinięcie metod oceny jakości na podstawie obrazu 2D uzyskanego z układu mikroskopu świetlnego. To podejście jest znacznie łatwiej dostępne, a integracja z drukarką nie jest problematyczna. W przypadku tego rozwiązania, stosuje się algorytmy związane z detekcją intensywności kolorów, jak dla przykładu zobrazowano na Rys. 16. Rys. 16 a przedstawia zdjęcie ścieżki z określonymi strefami określonymi jako tło, rozprysk oraz ścieżka, na jego podstawie dokonuje się jednowymiarowy profil intensywności (Rys. 16 b) oraz pochodną pierwszego stopnia intensywności profilu (Rys. 16 c). Na podstawie tych danych możliwe jest wyznaczenie koordynat linii progowych oraz obszar występowania poszczególnych stref.



Rys. 16. (a) Zdjęcie z wyznaczonymi obszarami (b) jednowymiarowy profil intensywności (c) pierwsza pochodna intensywności profilu [53]

Przekroczenie wartości krytycznej proporcji ciśnienia między gazem roboczym a osłonowym stanowi kluczowy czynnik wywołujący zjawisko rozprysku w procesie drukowania strumieniem aerozolu. Nie tylko jest to rezultat sił wspomnianych wcześniej, ale również ściśle powiązane z powstającym ruchem turbulentnym, zwłaszcza w obszarze podłoża. Wpływ tego efektu został zobrazowany na Rys. 17.



Rys. 17. Schemat przedstawiający wpływ wielkości przepływu gazu osłonowego a) niskie ciśnienie gazu osłonowego b) wyższe ciśnienie gazu osłonowego zwiększa skupienie wiązki, ale również zwiększa turbulencje c) wartość ciśnienia powyżej krytycznej powoduje powstawanie rozprysku przez powstające turbulencje [54]

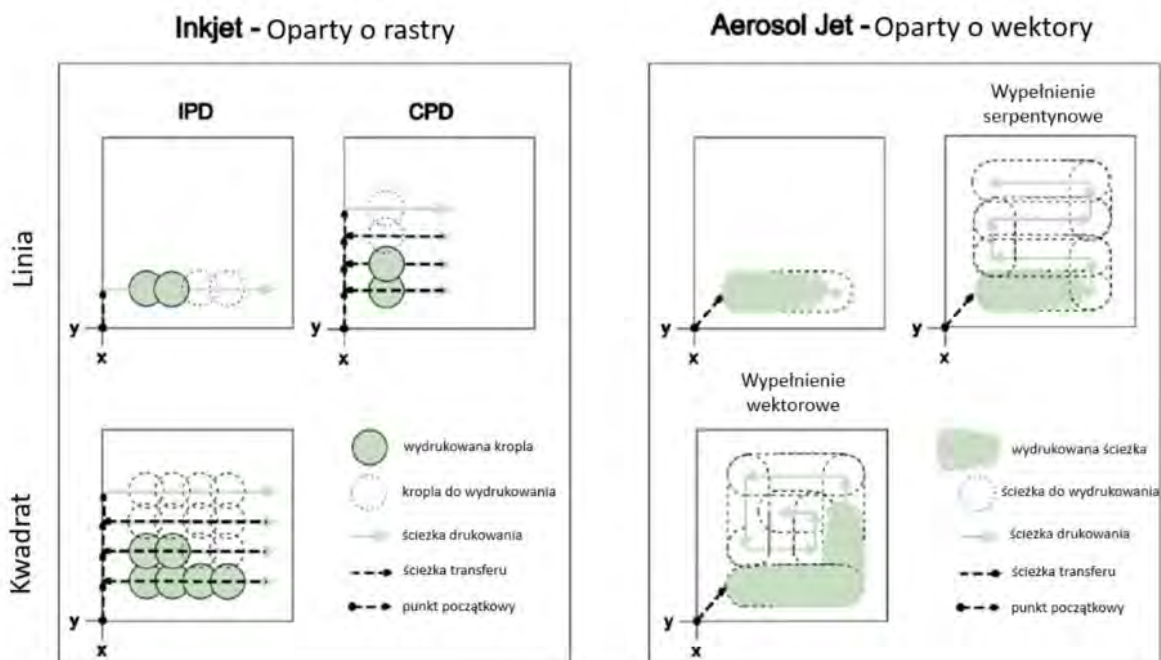
Wskutek generowanych turbulencji może dojść do powstania rozprysku, który rozprzestrzeni się nawet poza obszar, który pierwotnie jest przeznaczony do drukowania. Ten efekt jest szczególnie zauważalny w przypadku mniejszych kropli, które często są trudne do dostrzeżenia przy wykonywaniu zdjęć w konwencjonalny sposób. Dopiero po dostosowaniu parametrów wyświetlania obrazu staje się możliwe ich zidentyfikowanie. Przykład tego zjawiska został zobrazowany na Rys. 18.



Rys. 18. Zdjęcie rozprysku znajdującego się daleko poza osia drukowanej ścieżki

2.4 Drukowanie

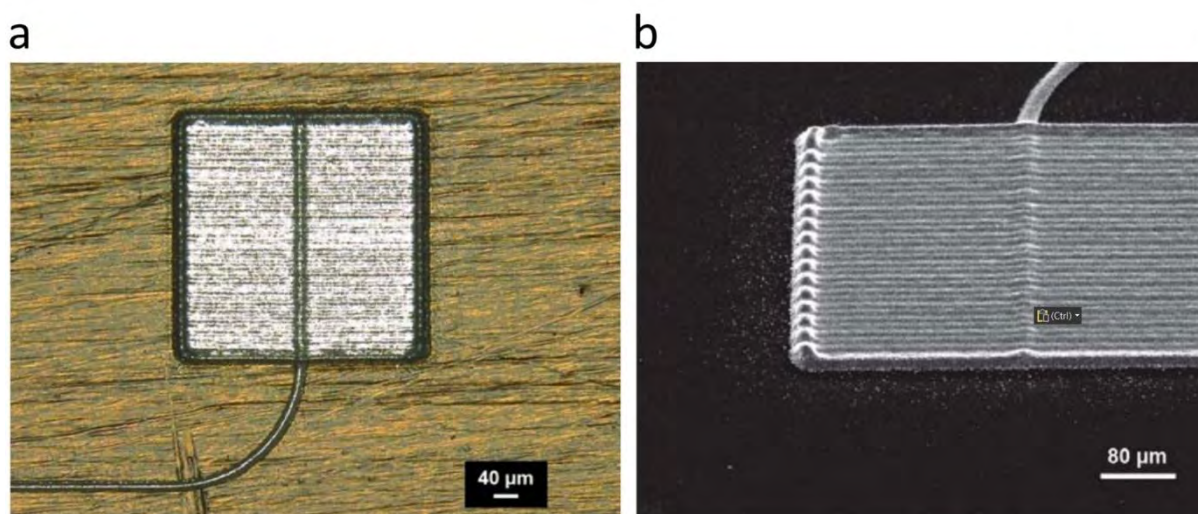
W celu porównania dwóch technik, przedstawiono metodę nakładania ścieżek przewodzących na Rys. 19. Technika InkJet, oparta na pojedynczym podawaniu kropli, zastosowana jest w oparciu o zasadę rastrów w procesie tworzenia wzorów. Struktura wzoru bazuje na siatce pikseli, która jest transferowana na podłoże linia po linii. Każdy piksel odpowiada pojedynczej kropli emitowanej z głowicy drukującej. W przypadku techniki AJP, gdzie materiał dostarczany jest w sposób ciągły, metoda nakładania materiału opiera się na koncepcji wektorów. Wzór jest opisany za pomocą zbioru punktów i krzywych, przy czym pozycja początkowa i końcowa są określone przez równania matematyczne. Maszyna, wykonując ścieżkę, podąża za tymi równaniami, co sprawia, że metoda ta charakteryzuje się większą elastycznością niż technika oparta linia po linii oparta o rastry. W przypadku bardziej złożonych wzorów, wypełnienie większych powierzchni może być dostosowane poprzez odpowiednie zdefiniowanie wzoru. Na przykład, dla powierzchni kwadratowej istnieje możliwość zastosowania wypełnienia perymetrycznego lub serpentynowego, co zostało zilustrowane na Rys. 19.



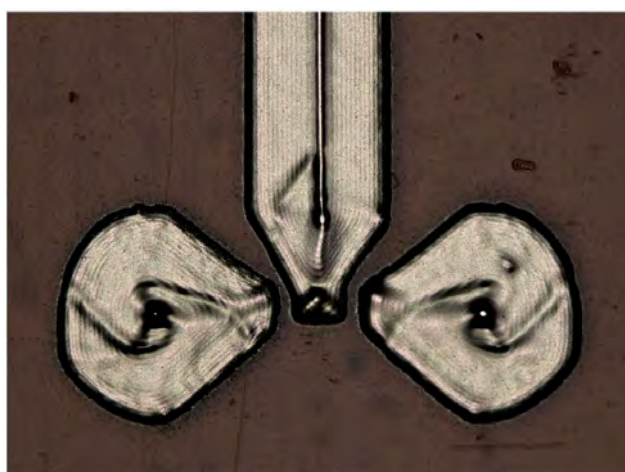
Rys. 19. Porównanie rastrowego drukowania InkJet do wektorowego w AJP [55]

Na Rys. 20 przedstawiono ilustrację wypełnienia serpentynowego konektorów. Wyraźna linia przechodząca przez centrum świadczy o kolejności nanoszenia materiału, tak aby ostatnia

linia przechodziła przez środek. Zaprojektowano ten proces w taki sposób, aby zagwarantować solidne przytwierdzenie wychodzącej ścieżki od konektora. Analiza obrazu SEM ujawnia zwiększoną grubość na brzegach konektora, wynikającą z mniejszej prędkości w obszarach, w których dysza zmienia kierunek. Na Rys. 21 zaprezentowano natomiast wypełnienie perymetryczne, które ma na celu zapewnienie równiejszej powierzchni na brzegach [56], zwłaszcza w przypadku bardziej złożonych kształtów. Zaobserwowano zmiany w centralnej części wypełnienia, wynikające z odpychania ciekłego tuszu w końcowej fazie procesu wypełniania. Rodzaj i sposób wypełnienia należy dobrać do aplikacji.

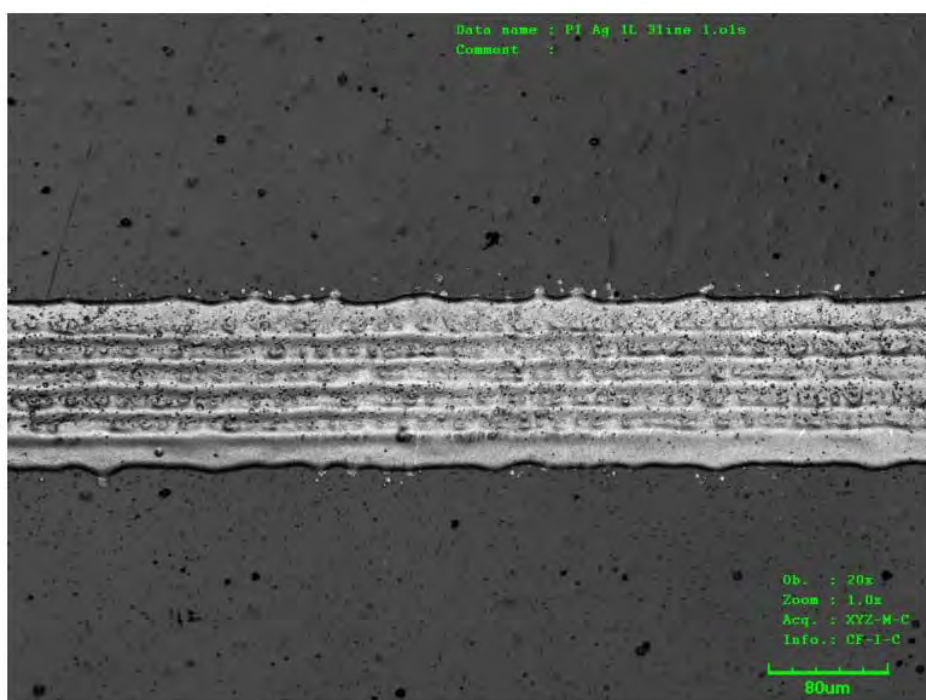


Rys. 20. a) Zdjęcie z mikroskopu optycznego i b) obraz SEM konektora wykonanego metodą serpentynową [57]



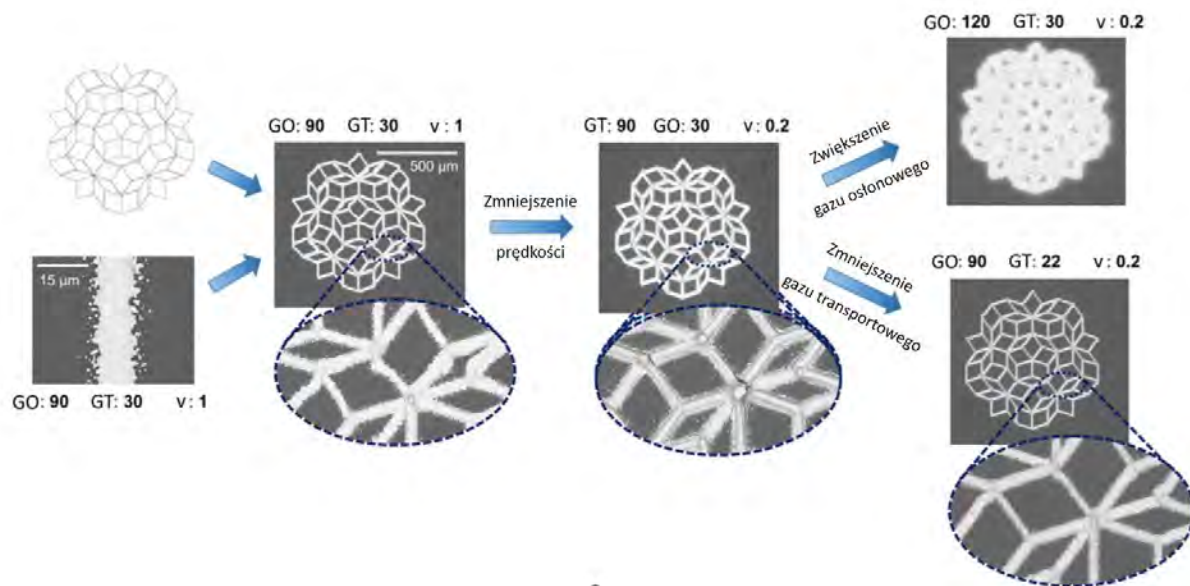
Rys. 21. Zdjęcie z mikroskopu optycznego konektora wykonanego metodą perymetryczną [56]

W sytuacji, gdy konieczne jest uzyskanie szerszych linii, zaleca się wykonanie ich równoległe, jak przedstawiono na Rys. 22. Obszary nakładania się linii na siebie uwidaczniają się w postaci zgrubień materiału. Aby maksymalizować korzyści, takie jak redukcja oporu czy zdolność przewodzenia większych prądów, kluczowe jest uzyskanie jednolitej szerokości na całej długości ścieżki. Dobór odpowiedniej odległości między kolejnymi ścieżkami jest krytyczny, ponieważ niewłaściwie dobrane parametry mogą prowadzić do braku spójności. Innym sposobem poprawienia przewodności może być nakładanie kolejnych ścieżek na siebie, jednak jest to proces bardziej czasochłonny [58].

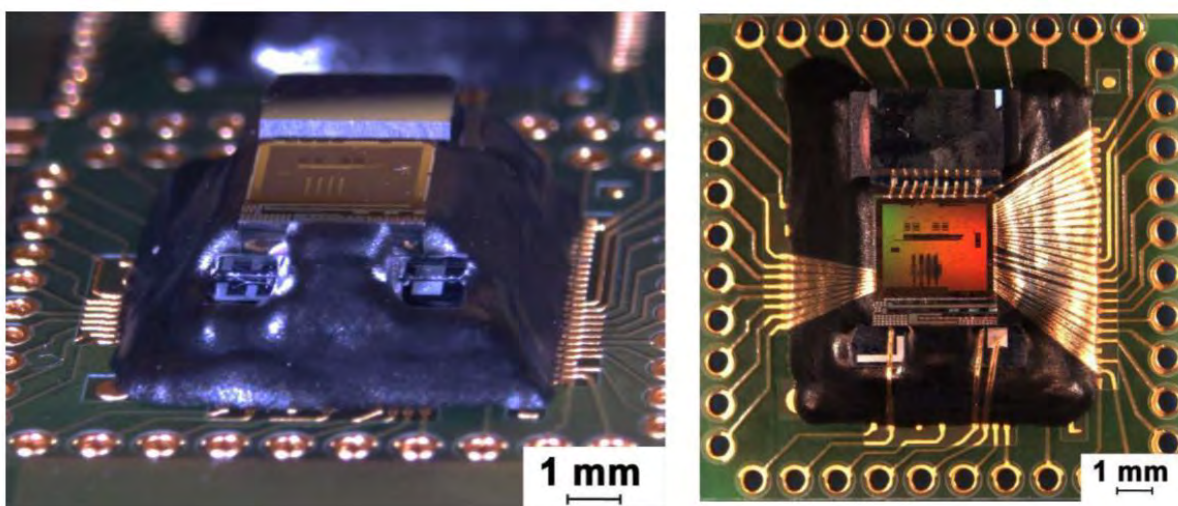


Rys. 22. Szersza linia złożona z sześciu pojedynczych linii [58]

Optymalizacja parametrów procesu jest zwłaszcza istotna przy tworzeniu obszernych wzorów o wysokiej rozdzielczości, jak zobrazowano na Rys. 23. W pierwszym etapie przeprowadzono test na linii prostej w celu dostosowania wstępnych parametrów gazu osłonowego i roboczego przy konkretnej prędkości. Ze względu na niedostateczną dokładność wzoru, zmniejszono prędkość stołu, na którym umieszczona była próbka. Dążąc do uzyskania większej rozdzielczości, zwiększono ilość gazu osłonowego, co przekroczyło optymalny współczynnik skupienia, powodując skutek odwrotny do zamierzonego. Ostatecznie, redukcją gazu roboczego, przy zachowaniu wcześniejszych parametrów, osiągnięto zakładaną rozdzielczość druku.



Rys. 23. Przykład optymalizacji szerokości ścieżki dla konkretnej aplikacji [52]



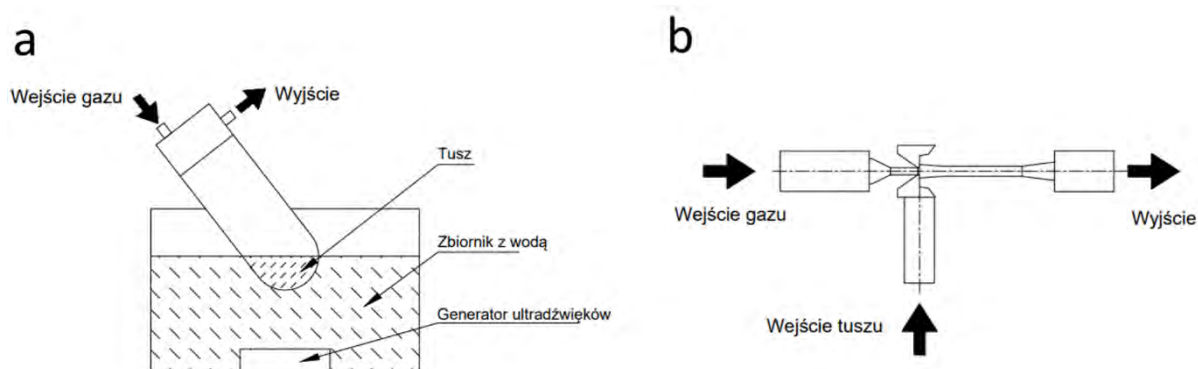
Rys. 24. Element 3 wymiarowy, po lewej stronie przed procesem drukowania, po prawej po procesie, gdzie wykonane zostały interkonektory [59]

Mimo, że sam proces może zachodzić w określonym zakresie odległości od 2 do 5 mm nad materiałem [60,61], ma ona istotny wpływ na szerokość nakładanej ścieżki. Jest to szczególnie istotne w kontekście elementów trójwymiarowych, w których dodatkowo kluczowym aspektem jest gęste upakowanie kolejnych ścieżek, co zostało zilustrowane na Rys. 24, gdzie przedstawiono przykład tworzenia interkonektorów za pomocą techniki AJP. Zdjęcie po lewej stronie ukazuje element przed rozpoczęciem procesu drukowania, natomiast zdjęcie po prawej prezentuje rezultat po naniesieniu ścieżek przewodzących. Stanowi to doskonały przykład, ilustrujący wysoką uniwersalność techniki AJP w kontekście

trójwymiarowego kształtu elementów, które wymagają zarówno wysokiej rozdzielczości, jaki i wykonane są z różnorodnych materiałów.

2.5 Sposoby generacji aerozolu

Z uwagi na kluczowe znaczenie jednorodności i wielkości kropli w procesie, niezbędne staje się zrozumienie źródła generacji aerozolu w technologii AJP. W tej technice dominują dwie główne metody: ultradźwiękowa i pneumatyczna [62], których schematyczne przedstawienie ukazano na Rys. 25.



Rys. 25. Schemat generatorów a) ultradźwiękowy b) pneumatyczny [33]

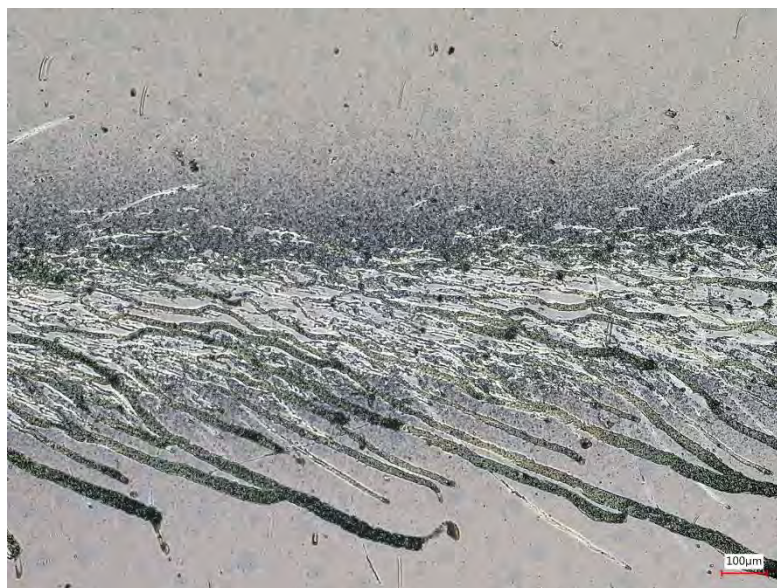
W metodzie ultradźwiękowej tusz umieszczony jest w probówce, zanurzonej w wodzie. Ten układ jest konieczny ze względu na specyficzne wymagania generatora piezoelektrycznego oraz propagację fali. Istotnym aspektem jest utrzymanie odpowiedniego poziomu tuszu w probówce w celu maksymalnej efektywności generacji. Probówka, otoczona wodą, pełni kluczową rolę w absorpcji wpływu ciepła, wytworzonego podczas działania ultradźwięków. Pomimo generacji poprzez fale stojące, istotnym zagadnieniem jest kontrola temperatury, która może wpływać na parametry tuszu, a co za tym idzie, destabilizować proces lub wręcz prowadzić do uszkodzenia probówki. W metodzie ultradźwiękowej, wskutek zjawisk zachodzących podczas nebulizacji, lepkość tuszu jest ograniczona, choć nie w tak dużym stopniu, jak w metodzie Ink-Jet. Tutaj lepkość tuszy ograniczona jest do 10 cP [63]. Natomiast dla AJP lepkość może wahać się w granicach 1-1000 cP [64]. Średnica D kropli może być oszacowana przy użyciu wzoru [65,66]:

$$d_p = 0.34 \left(\frac{8\pi\sigma_L}{\rho_L f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (12)$$

gdzie σ_L to napięcie powierzchniowe cieczy, z której generowany jest aerozol, ρ_L to gęstość tej cieczy, a f to częstotliwość generatora ultradźwiękowego

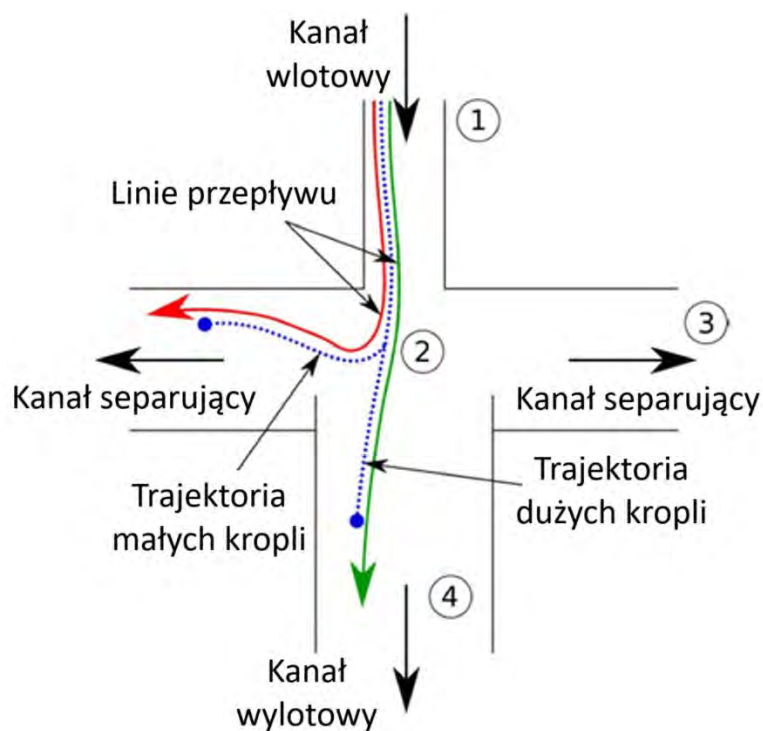
Wpływ na wielkość średnicy wywierają napięcie powierzchniowe, gęstość cieczy oraz częstotliwość elementu piezoelektrycznego. Generowaną mgłą kształtuje moc generatora, którą można regulować w zależności od zastosowanego materiału. Pomimo licznych badań przeprowadzonych w tym obszarze, wiele aspektów związanych z nebulizacją w technologii AJP pozostaje słabo zrozumianych, głównie ze względu na skomplikowaną dynamikę i krótki czas, w jakim te procesy zachodzą. W kontekście technologii AJP, mimo różnorodności dostępnych rozwiązań, metoda ultradźwiękowa nadal pozostaje fundamentalnym źródłem generacji, również ze względu na swoje pionierskie zastosowanie. Należy podkreślić wyzwania konstrukcyjne związane z metodą pneumatyczną, a także z precyzyjnym dostrojeniem parametrów drukarki. Ostateczny wybór metody generacji aerozolu w technologii AJP zależy zatem od konkretnej specyfiki wymagań oraz ograniczeń technicznych danego procesu.

W dostępnej literaturze można odnaleźć różnorodne konstrukcje generatorów pneumatycznych wykorzystywanych w technologii AJP; niemniej jednak, ich zasada działania wykazuje zazwyczaj analogie. Zastosowanie zasady Venturiego skutkuje zasaniem tuszu ze zbiornika, a strumień przepływającego powietrza atomizuje ciecz [67]. Pomimo licznych korzyści, takich jak brak nagrzewania się czy możliwość użycia materiałów o znacznej lepkości, to rozwiązanie charakteryzuje się także większym stopniem konstrukcyjnej złożoności, gdyż aerozol generowany jest jedynie przy odpowiednio dużym przepływie gazu. Te wartości mogą być nieproporcjonalne do tych, które są wymagane w trakcie procesu, prowadząc do efektu rozlania (przykład na Rys. 26) oraz sprawiając trudności w nanoszeniu cienkich ścieżek.



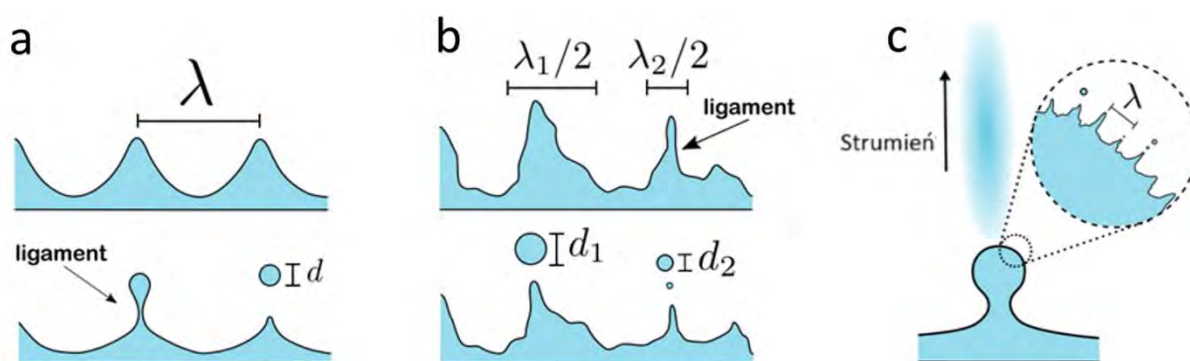
Rys. 26. Zdjęcie z mikroskopu optycznego przykład rozlanej ścieżki

Aby przeciwdziałać tym problemom, stosuje się wirtualny impaktor, którego działanie przedstawiono na Rys. 27. Jest to inercyjny separator wielkości kropli, posiadający "wirtualną" powierzchnię, zamiast trwałej płyty używanej w tradycyjnych impaktorach kaskadowych. Jego głównym celem jest separacja większych kropli (w głównym przepływie) od mniejszych kropli (w mniejszym przepływie) zgodnie z ich wielkościami aerodynamicznymi. Wirtualny impaktor nie eliminuje mniejszych kropli, lecz jedynie przekierowuje je do innego przepływu, co czasem skutkuje ich powrotem do głównego strumienia [68]. Po procesie atomizacji aerosol transportowany jest do kanału wlotowego wirtualnego impaktora (Rys. 27-1). Obszar stagnacyjny (Rys. 27-2) separuje krople na podstawie ich bezwładności. Małe krople mają zbyt małą bezwładność by pokonać ten obszar i są odrzucone promieniście (Rys. 27-3). Duże krople są w stanie pokonać ten obszar i kontynuować przepływ w kierunku głowicy nanoszącej (Rys. 27-4). Projektowanie tego urządzenia wymaga precyzyjnego przeliczenia jego geometrii oraz przeprowadzenia odpowiednich testów. W technologii AJP, istotną rolą tego elementu jest obniżenie ciśnienia docierającego do procesu [69].



Rys. 27. Schemat wirtualnego impaktora [28]

W metodzie ultradźwiękowej kluczową rolę odgrywa długość fali generowanej przez element piezoelektryczny, a w konsekwencji częstotliwość przetwornika. Schemat procesu powstawania aerozolu przy użyciu ultradźwięków został przedstawiony na Rys. 28. W trakcie działania fali stojącej na powierzchni cieczy, w odpowiednich warunkach powstają struktury zwane ligamentami. Są to smukłe fale na powierzchni cieczy. Po przekroczeniu wartości krytycznej, w której siły spójności wewnątrz cieczy są większe niż siły oddziaływania międzyfazowego, wydłużona struktura rozbija się na krople. Szerokość ligamentu bezpośrednio wpływa na późniejszą średnicę kropli. W zależności od warunków panujących na powierzchni cieczy, takich jak interferencja fal, możliwe jest tworzenie nieregularnych ligamentów z przewężeniami, co w dalszym etapie może prowadzić do powstawania nierównomiernych kropli, a nawet kropli satelitarnych o średnicy znacznie mniejszej niż krople główne powstałe w trakcie procesu. Kolejnym zjawiskiem wpływającym na powstawanie małych kropli jest niestabilność Faradaya, co zostało zobrazowane na Rys. 28 c.

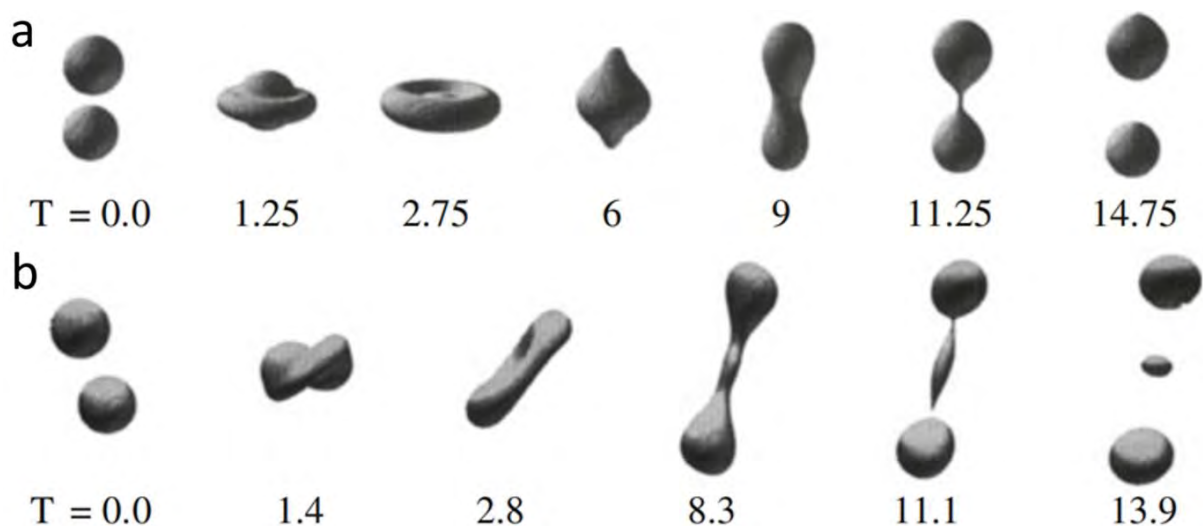


Rys. 28. Tworzenie aerozolu w generatorze ultradźwiękowym [70]

2.6 Charakterystyka powstawania kropli satelitarnych

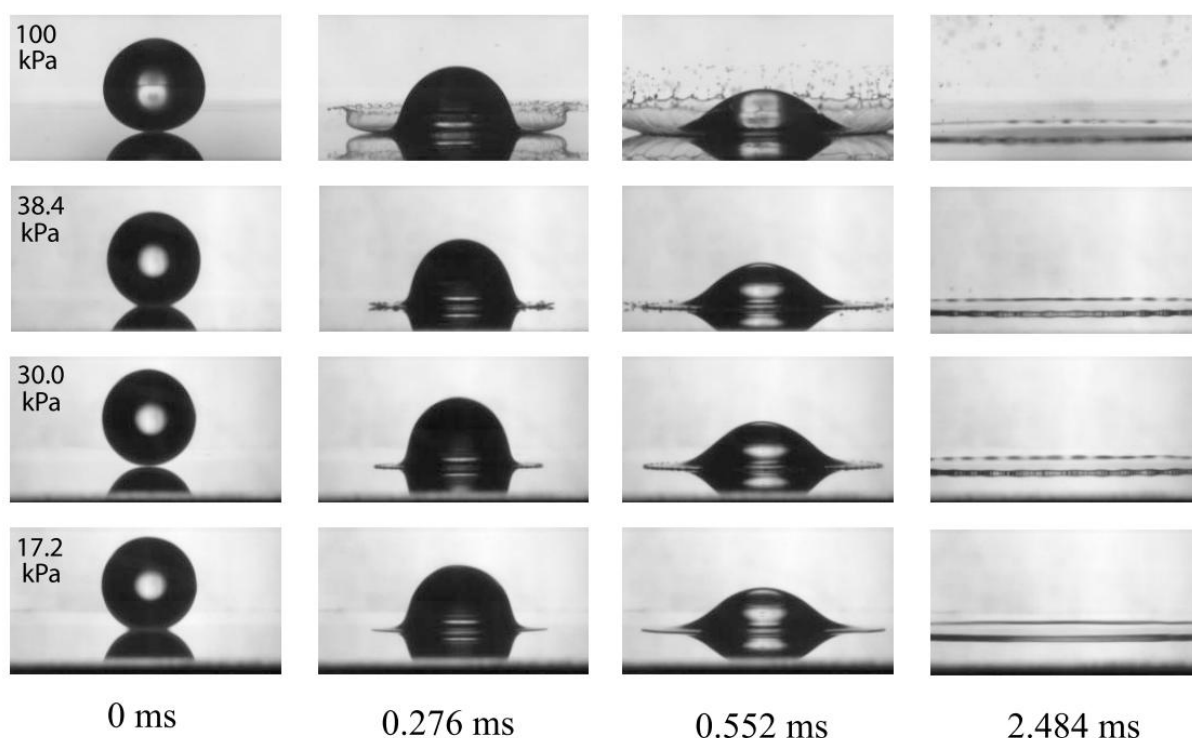
Jak zostało uzasadnione wcześniej, formowanie się małych kropli wywiera bezpośredni wpływ na jakość wytworzonych ścieżek przewodzących. Dokładne zrozumienie mechanizmu ich tworzenia jest zatem kluczowe w kontekście rozważań dotyczących potencjalnej optymalizacji rozdzielczości tej techniki w przyszłości.

Kolejnym aspektem, który może mieć wpływ na ilość kropli satelitarnych w aerozolu, jest zjawisko zderzania się kropli w trakcie przepływu wewnątrz aerozolu. W zależności od warunków zderzenia możemy zaobserwować dwie sytuacje: zderzenie, które nie generuje kropli satelitarnych, jak przedstawiono na Rys. 29 a, oraz zderzenie prowadzące do powstania kropli satelitarnej, jak zilustrowano na Rys. 29 b. W pierwszym przypadku cała energia kinetyczna zostaje przekształcona w energię powierzchniową, kształtując strukturę zbliżoną do torusa [71], który w późniejszym etapie rozpoczyna nieliniowe oscylacje, stając się niestabilna. W końcowym etapie struktura rozbija się na dwie krople. W przypadku sytuacji przedstawionej na Rys. 29 b, część materiału utrzymuje swoją pierwotną trajektorię, co skutkuje wyciągnięciem struktury w jednym kierunku, eliminując oscylacje. W końcowym etapie struktura rozbija się na dwie większe krople, tworząc jednocześnie mniejszą kroplę satelitarną między nimi [72].



Rys. 29. Kolizja kropli w milisekundach a) centralna b) niecentralna [73][74]

Krople satelitarne mogą ukształtować się również jako rezultat zderzenia kropli z podłożem. Zjawisko to, zależne od prędkości kropli, może generować charakterystyczną strukturę, określaną jako tzw. korona [75]. Różnice pomiędzy ciśnieniem wywołanym przez kroplę na podłoże a jej reakcją zostały szczegółowo przedstawione na Rys. 30. Zauważalne jest, że przy niższych wartościach napięcia powierzchniowego krople zachowują swoją integralność. Jednakże, wraz ze wzrostem ciśnienia [76], średnica kropli ulega zwiększeniu, prowadząc do jej rozprzestrzeniania się po materiale. Przekroczenie wartości krytycznej prowadzi do unoszenia się krawędzi kropli [77], skutkując wyrzuceniem kropli satelitarnych. Dla znacząco wyższych wartości, obserwuje się zjawisko znane jako rozprysk koronny.



Rys. 30. Fotografie ciekłej kropli uderzających w suchą gładką powierzchnię z prędkością $v=3,74$ m/s w obecności różnej wielkości ciśnień otoczenia. Pierwsza klatka pokazuje moment przed zderzeniem, każda następna klatka pokazuje rozwój kształtu kropli po uderzeniu [78]

2.7 Charakterystyka zderzenia z podłożem

To co wydarzy się po tym jak dojdzie do zderzenia z powierzchnią, podlega wielu czynnikom, takim jak prędkość kropli, kierunek zderzenia względem podłoża, rozmiar kropli, charakterystycznych właściwości cieczy (takie jak gęstość, lepkość, lepkośćsprężystość i inne nienewtonowskich efekty), napięcie międzyfazowe, chropowatość powierzchni i jej lepkość, czy procesy parowania [79]. Siły grawitacyjne także oddziałują na krople, ale w kontekście omawianych procesów ich wpływ jest zazwyczaj pomijalny.

Kluczowe liczby bezwymiarowe, które wpływają na zderzenie kropli z powierzchnią, to liczba Webera [80], Reynoldsa [81] i Ohnesorge [82], zdefiniowane następująco:

$$We = \frac{\rho_p D u_0^2}{\sigma_p} \quad (13)$$

$$Re = \frac{\rho_p D u_0}{\mu_p} \quad (14)$$

$$Oh = \frac{\mu_p}{(\rho_p \sigma_p D)^{\frac{1}{2}}} = \frac{We^{\frac{1}{2}}}{Re} \quad (15)$$

gdzie u_0 to prędkość uderzenia, σ_p to napięcie powierzchniowe kropli, μ_p to lepkość dynamiczna kropli.

Podczas kontaktu z podłożem tworzy się cienka warstwa cieczy, która jako pierwsza zwilża podłoże, określana jako lamela. Schemat tego zjawiska jest przedstawiony na Rys. 31. H_l opisuje wysokość lameli (grubość filmu), V_l jej prędkość, kąty dynamiczne to odpowiednio θ_l i α_l , natomiast F_g to siła, którą otaczające powietrze działa na lamelę. Czy lamela pozostanie w stanie stabilnym zależy od wielu czynników, takich jak lepkość i napięcie powierzchniowe cieczy, chropowatość podłoża czy prędkość spadającej kropli.



Rys. 31. Schematyczny widok lameli kropli [83]

Analizując interakcję kropli z podłożem, istotne jest uwzględnienie zjawiska cofania się cieczy. W pierwszych chwilach po kontakcie z podłożem, kropla rozptywa się osiągając maksymalną średnicę. Ten proces rozptywania się kropli może być opisany przy użyciu współczynnika płynięcia ξ , który jest zdefiniowany wzorem [84]:

$$\xi = \frac{d_r}{d_s} \quad (16)$$

gdzie d_r to średnica splatu, mierzona w przestrzeni między fazowej między kroplą, a powierzchnią, natomiast d_s to średnia sferycznej kropli (przed uderzeniem o podłoże).

Po ustaniu sił dodatkowych związanych z dynamiką ruchu kropli, następuje wyrównanie między napięciem powierzchniowym, a interakcją między cieczą a podłożem. W przypadku materiałów bardziej hydrofobowych, to zjawisko będzie występować w większym stopniu. Ze względu na istotną rolę interakcji między podłożem a cieczą w kontekście rozptywania się kropli, odpowiedni wybór materiału staje się kluczowy.

2.8 Charakterystyka podłoża

W kontekście niniejszej pracy, która skupia się na produkcji elastycznej elektroniki, kluczowym parametrem, który musi spełniać materiał, jest jego elastyczność. Dodatkowo, jeśli celem jest przewodzenie prądu wyłącznie przez drukowane elementy, materiał musi być nieprzewodzący elektrycznie. Istotne parametry obejmują również moduł sprężystości i higroskopijność, które wpływają na konieczność suszenia materiału przed procesem. Temperatura zeszklenia materiału odgrywa istotną rolę, wpływając na możliwości spiekania ścieżek oraz ewentualne odkształcenia termiczne w trakcie procesu spiekania. Wśród materiałów używanych w drukowanej elektronice znajdują się: (I) poliiimid (PI) [85]; (II) Politereftalan etylenu (PET) [86]; (III) Poli(dimetylosiloksan) (PDMS) [87]; (IV) polichlorek winylu (PCW) [88] lub (V) papier [88]. Właściwości przykładowych materiałów stosowanych w tej technice zostały przedstawione w Tabl. 1. Ważne do zaznaczenia jest to, że dla wybranych materiałów polimerowych poszczególne wartości mogą się różnić w zależności od typu, dodatków, krystalizacji, a czasem nawet producenta. Z tego powodu zdecydowano się na podanie wartości średniej lub najbardziej typowej. Każdy z przedstawionych materiałów cechuje się wysoką opornością, co niezbędne jest by prąd przewodzony był jedynie przez tworzone ścieżki.

Tabl. 1. Parametry tworzyw stosowanych w elastycznej elektronice

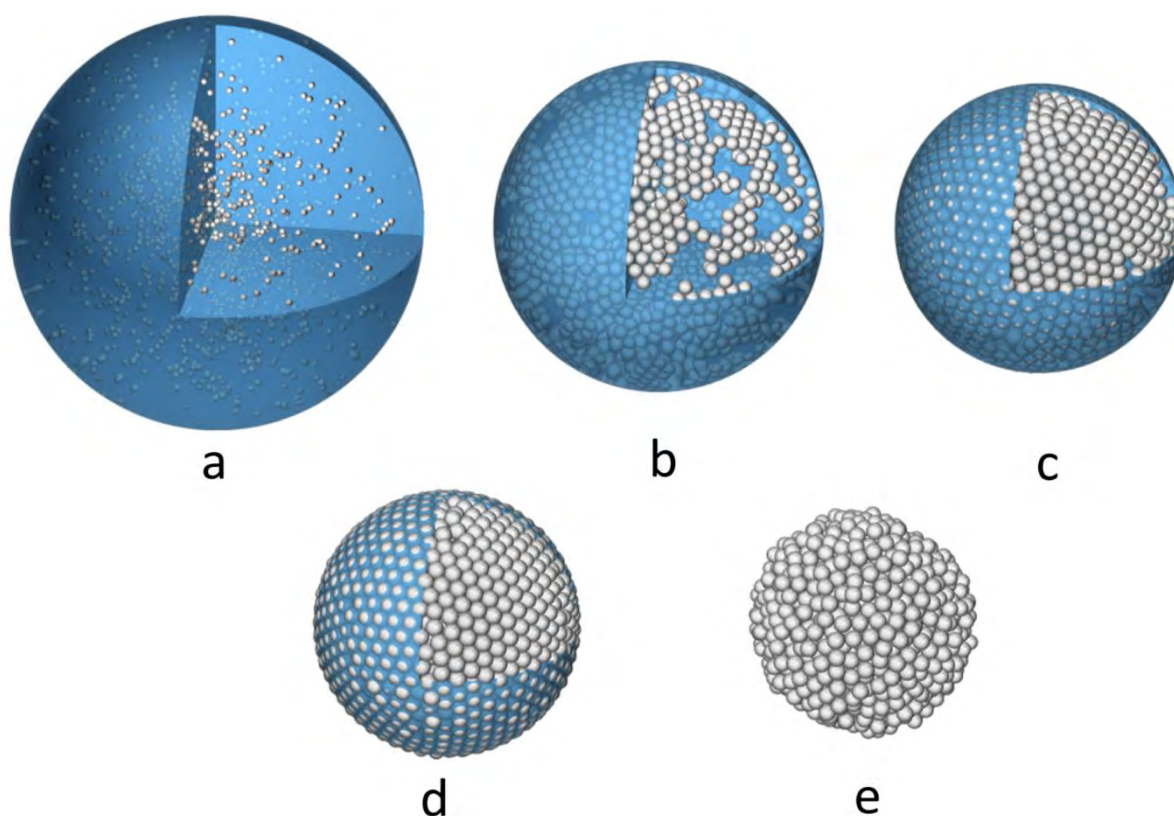
Właściwości	PI [89]	PET [89]	PDMS[90]	PVC [89]
Współczynnik rozszerzalności cieplnej, $10^{-6}/^{\circ}C$	5,53	6,53	300[91]	6,55
Odkształcenie przy zerwaniu, %	34,3	67,3	720	195
Moduł sprężystości, GPa	3,9	3,25	0,25	2,8
Temperatura zeszklenia, $^{\circ}C$	189	75,4	-123	80 [92]
Maksymalna temperatura pracy, $^{\circ}C$	248	130	180	61,7
Oporność, Ohm*cm	2,23E+17	5,13e+16	3,18e+14	1,02E+17

Energia powierzchniowa materiałów jest określana przez pomiar kąta kontaktu zdejonizowanej wody, glikolu etylenowego, diiodometanu i gliceryny jako cieczy referencyjnej. Zgodnie z równaniem Younga [93] istnieje korelacja między kątem kontaktu θ , napięciem powierzchniowym między cieczą, a gazem σ_{SG} , międzyfazowym napięciem powierzchniowym między ciałem stałym, a cieczą σ_{SL} oraz gazem σ_{SG} .

$$\sigma_{SG} = \sigma_{SL} + \sigma_{LG} \cos \theta \quad (17)$$

2.9 Charakterystyka schnięcia tuszu z nanocząstkami srebra

Proces schnięcia tuszu rozpoczyna się już w momencie transportu kropli przez przewody do dyszy. Zważywszy na niewielkie średnice kropli (rzędu mikrometrów), powierzchnia właściwa jest stosunkowo duża. Schemat procesu schnięcia kropli zawiesiny z nanocząstkami przedstawiony został na Rys. 32. W pierwszym etapie (Rys. 32 b), agregaty formują się na powierzchni kropli, następnie na powierzchni kropli tworzy się zwarta struktura (c), (d) gęsto upakowane sferyczne agregaty. Dalsze zmiany zachodzą w wyniku działania sił van der Waalsa między nanocząstkami. Następujące suszenie powoduje powstawanie stałych formacji, wysoko uporządkowanych struktur podobnych do krystalicznych.

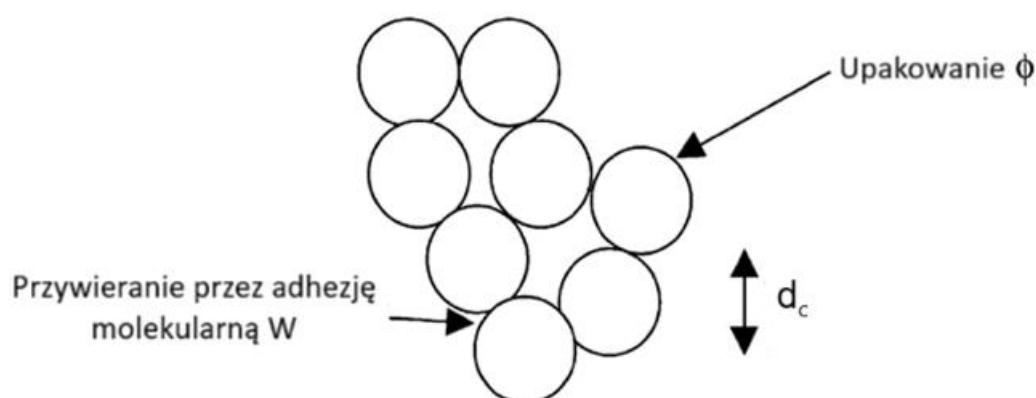


Rys. 32. Symulacja schnięcia kropli zawiesiny a) odparowywanie homogenicznej zawiesiny b) formowanie agregatów na powierzchni c) formowanie wysoko uporządkowanej powierzchni d) gęsto upakowane sferyczny agregat e) końcowy etap schnięcia kryształ koloidalnego [94]

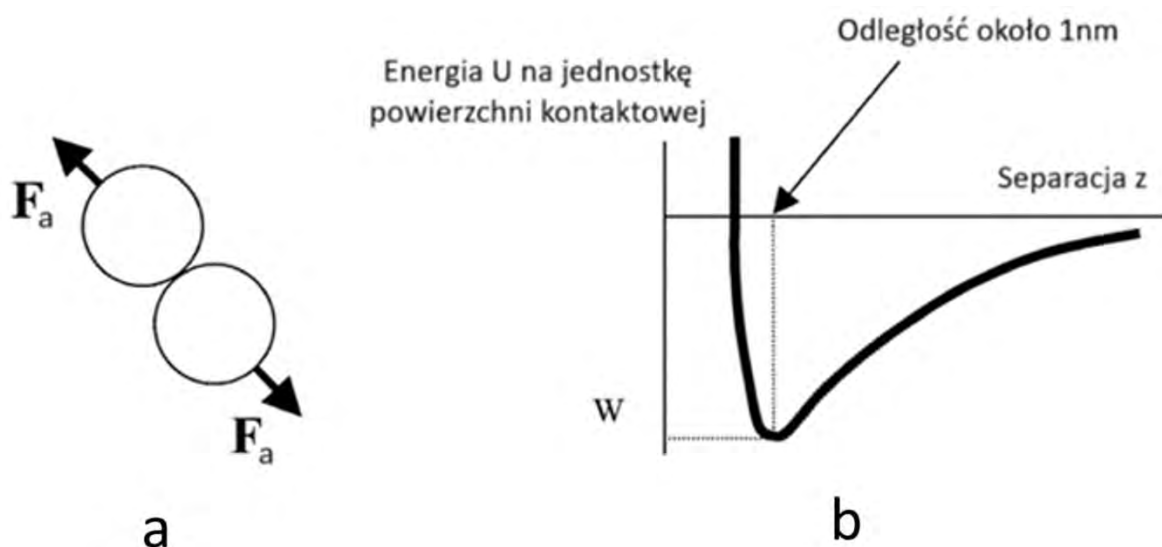
W trakcie procesu schnięcia tuszu mogą zachodzić procesy aglomeracji cząstek, czyli łączenia się pojedynczych cząstek w większe klastry. W kontekście oddziaływań międzycząsteczkowych, istotne są siły Van der Waalsa, zwłaszcza dla cząstek o rozmiarze

mniejszym niż 1 μm [95]. Ważną rolę odgrywają także siły elektrostatyczne oraz siły związane z tworzeniem się stałych mostków, które są związane z agregacją cząstek. Trzy kluczowe parametry opisujące proces aglomeracji cząstek to: średnica (d_c), adhezja molekularna (W), oraz stopień upakowania (ϕ), co zostało zobrazowane na Rys. 33. W miarę postępu procesu suszenia, wzrasta stopień upakowania cząstek, co prowadzi do tworzenia się coraz stabilniejszych aglomeratów w miarę dalszego schnięcia tuszu [96]. Adhezja, czyli siła międzycząsteczkowa odpowiedzialna za proces agregacji, może być opisana jako siła F wymagana do odseparowania dwóch cząsteczek od siebie, jak ilustruje Rys. 34 *a*. Alternatywnie, można ją zdefiniować poprzez kształt krzywej energii w funkcji odległości, jak przedstawiono na Rys. 34 *b*. Ten kształt krzywej energii adhezji zazwyczaj wymaga dwóch parametrów: minimalnej energii oraz odległości przyciągania. Praca adhezji jest minimalna dla tej krzywej, a siła adhezji może być wyznaczona za pomocą odpowiednich wzorów.

$$F_a = \frac{\pi W d_c}{2} \quad (18)$$

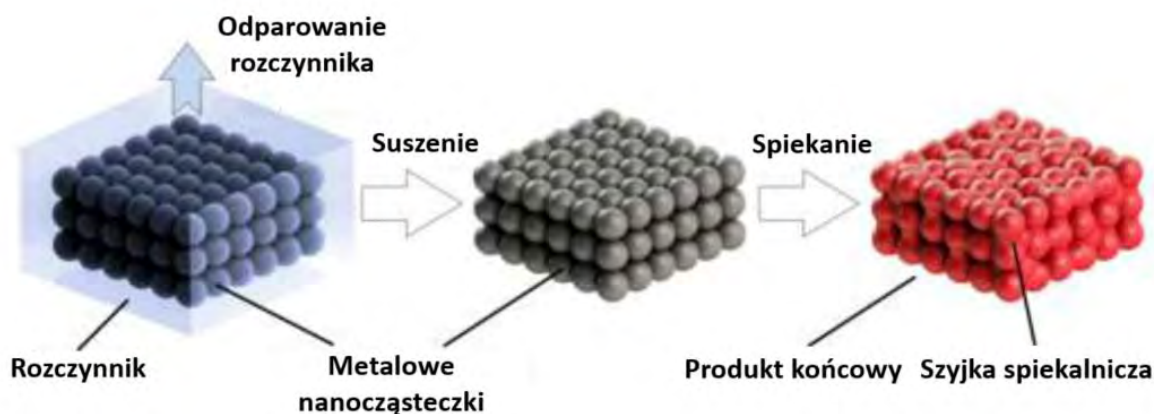


Rys. 33. Model agregatu w trakcie kontaktu adhezyjnego [97]



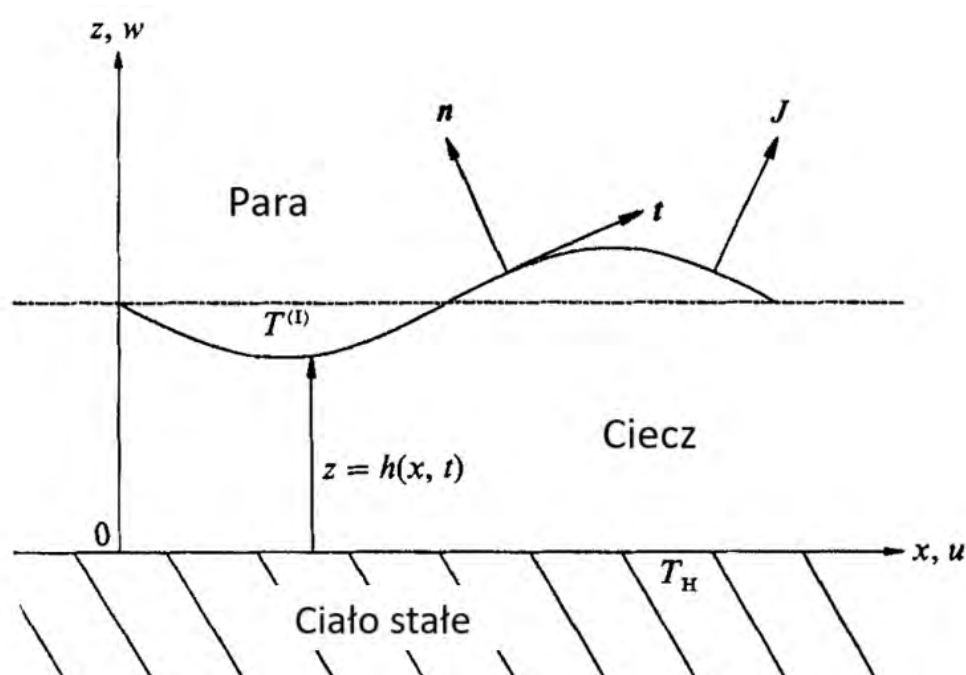
Rys. 34. Dwie definicje adhezji: a) siła potrzebna do odseparowania dwóch cząsteczek b) minimum energii w odniesieniu do krzywej separacji [97]

W celu przekształcenia wydruku tuszu w przewodzącą ścieżkę, niezbędne jest odparowanie zawartych w nim rozpuszczalników, a nanocząstki muszą ulec wzajemnemu połączeniu. Zazwyczaj ten proces zachodzi w trakcie procedury przedstawionej na Rys. 35 [98]. Klasycznie, przed etapem spiekania, przeprowadza się proces suszenia tuszu, co odgrywa kluczową rolę w eliminacji potencjalnych deformacji struktury. Następnie przechodzi się do etapu spiekania ścieżek, gdzie temperatura musi osiągnąć odpowiednią wartość, aby zapewnić połączenie nanocząstek. Przy optymalnych warunkach spiekania, uzyskane nanostruktury wykazują odpowiednie właściwości elektryczne. Prawidłowe przeprowadzenie tego procesu jest kluczowe, zwłaszcza w kontekście elastycznej elektroniki, gdzie wykonane ścieżki muszą utrzymać integralność oraz parametry elektryczne nawet po tysiącach cykli zginania [99].



Rys. 35. Schemat przedstawiający proces przetwarzania tuszu na ścieżki przewodzące [100]

Na Rys. 36 przedstawiono konfigurację, gdzie wykorzystano kartezjański układ współrzędnych do opisu dwuwymiarowego systemu. Międzyfazowa przestrzeń między parą, a cieczą położona jest na wysokości $z=h(x,t)$, gdzie z jest wartością pionową, a wysokość filmu h jest funkcją wartości poziomej x oraz czasu t . Stała płyta znajduje się w miejscu $z=0$, $J(x,t)$ jest masą związaną z odparowaniem cieczy, $T^{(1)}(x,t)$ jest temperaturą międzyfazową, natomiast T_H jest stałą temperaturą grzanego stołu [101]. W technice AJP stół poddawany jest grzaniu. Ma to na celu zmniejszenie rozplływania się tuszu [102], a co za tym idzie zmniejszyć szerokość i zwiększyć wysokość ścieżki [103]. Najlepsze efekty uzyskano dla temperatur w zakresie od 60 do 90 °C [52].



Rys. 36. Fizyczna konfiguracja opisująca odparowywanie cienkiego filmu cieczy z grzanego podłoża [101]

W celu wyznaczenia wpływu temperatury substratu na proces schnięcia należy wyznaczyć stałą temperaturową związaną z odparowaniem. Dla temperatury przy powierzchni $T_0=T(x,z=0,t)$ oraz zakładając temperaturę odniesienia jako temperaturę saturacyjną, która dla ułatwienia można nazwać temperaturą wrzenia T_s , wyrażona jest wzorem:

$$\Theta_T = (T_0 - T_s)/\varepsilon T_s \quad (19)$$

Przy założeniu, że $\varepsilon = h_0/l \ll 1$, a h_0 jest charakterystyczną grubością filmu.

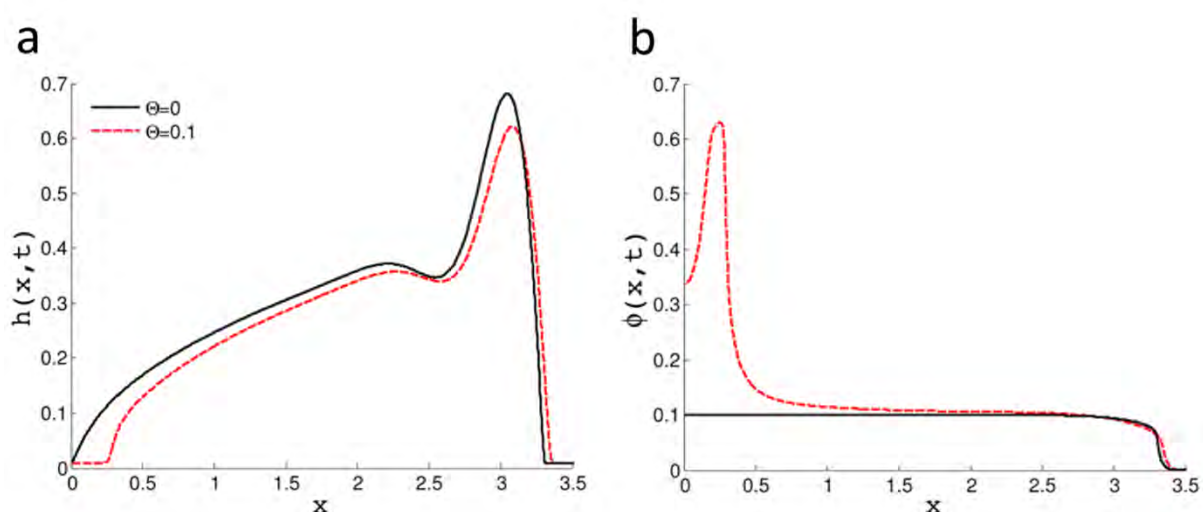
Kolejnym ważnym aspektem jest schnięcie zawiesziny pod kątem. Co szczególnie może być ważne np. w przypadku drukowania na elementach, które znajdują się pod kątem,

szczególnie w przypadku elementów trójwymiarowych. Zakładając, że wysokość kropli w czasie można określić wzorem:

$$h(x, t) = \frac{(x/t)^{1/2}}{1 - \frac{\varphi_c}{0.64}} \quad (20)$$

gdzie φ_c odpowiada za stężenie cząsteczek w roztworze na początku schnięcia kropli.

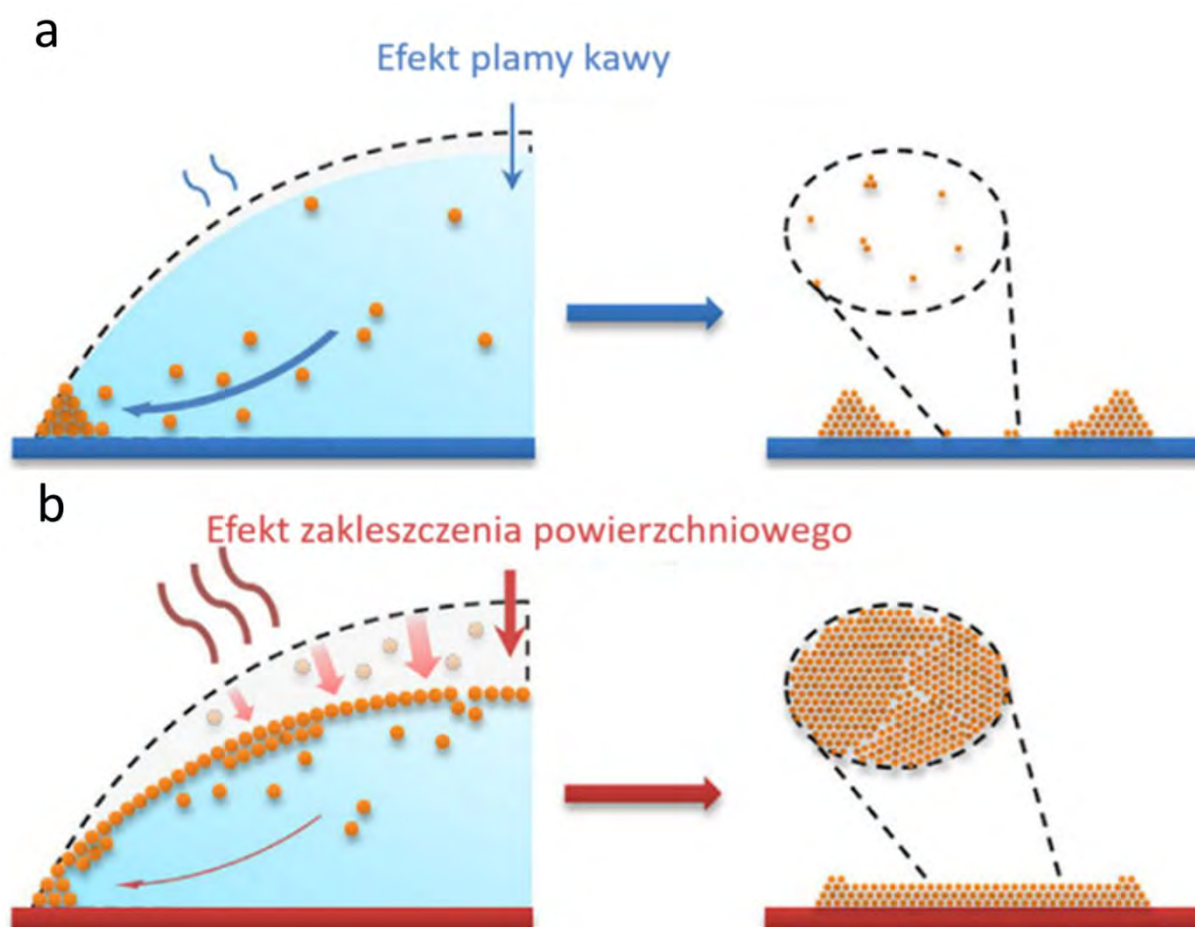
Na Rys. 37 przedstawiono profil kropli oraz koncentrację cząstek, gdzie czerwona linia to sytuacja, w której bezwymiarowy współczynnik związany z temperaturą ma wartość $\Theta_T=0.1$, gdzie koncentracja cząstek jest odwrotnie proporcjonalna w stosunku do kropli jako całości. Przez siły działające na linii kontaktu cząstki są silniej przyciągane do tego regionu.



Rys. 37. a) Profil wysokości $h(x, t)$ schnącej zawiesiny pod kątem 10 stopni b) koncentracja cząstek $\phi(x, t)$ [104]

Rozważając fakt, że tusz stanowi zawiesinę nanocząsteczek srebra w cieczy, w trakcie procesu schnięcia obserwujemy zjawisko znanego jako efekt plamy kawy [105], co zostało zobrazowane na Rys. 38 a. Siły generowane wewnątrz schnącej zawiesiny skutkują migracją cząstek w kierunku brzegów [106]. Ten proces może prowadzić do przemieszczenia całego materiału przewodzącego ku obrzeżom, tworząc nierównomierny przekrój poprzeczny drukowanej ścieżki [107]. W warunkach intensywnego procesu suszenia może również wystąpić efekt zatrzymywania powierzchniowego, gdzie materiał przewodzący zostaje "zakleszczony" na powierzchni schnącej zawiesiny [108], jak ukazano na Rys. 38 b. Jednakże, może to prowadzić do powstawania pęknięć, szczególnie gdy materiał pod "skorupą" ulega kurczeniu się. Dodatkowo, parująca ciecz musi znaleźć ujście, co może generować porowatość na przekroju ścieżki [109]. Analizując te procesy, suszenie tuszu staje się kluczowym etapem,

decydującym o jakości formowanych ścieżek przewodzących. Często jest to proces zależny nie tylko od parametrów samego procesu, ale również od składu wykorzystywanego tuszu [110]. Zwłaszcza pęknięcia, które mogą powstać poprzecznie do przewodzącej ścieżki na całym jej profilu, mogą znacznie obniżyć efektywność materiału w przewodzeniu prądu elektrycznego lub nawet całkowicie przerwać jego przepływ [111]. Oprócz temperatury, szczególnie jeśli poszczególne składniki tuszu posiadają niższą temperaturę wrzenia niż temperatura, która dostarczana jest w trakcie procesu suszenia, kluczowe znaczenie ma również wilgotność względna otoczenia [112]. Stanowi to istotny czynnik, który może prowadzić do pęknięcia schnących ścieżek.

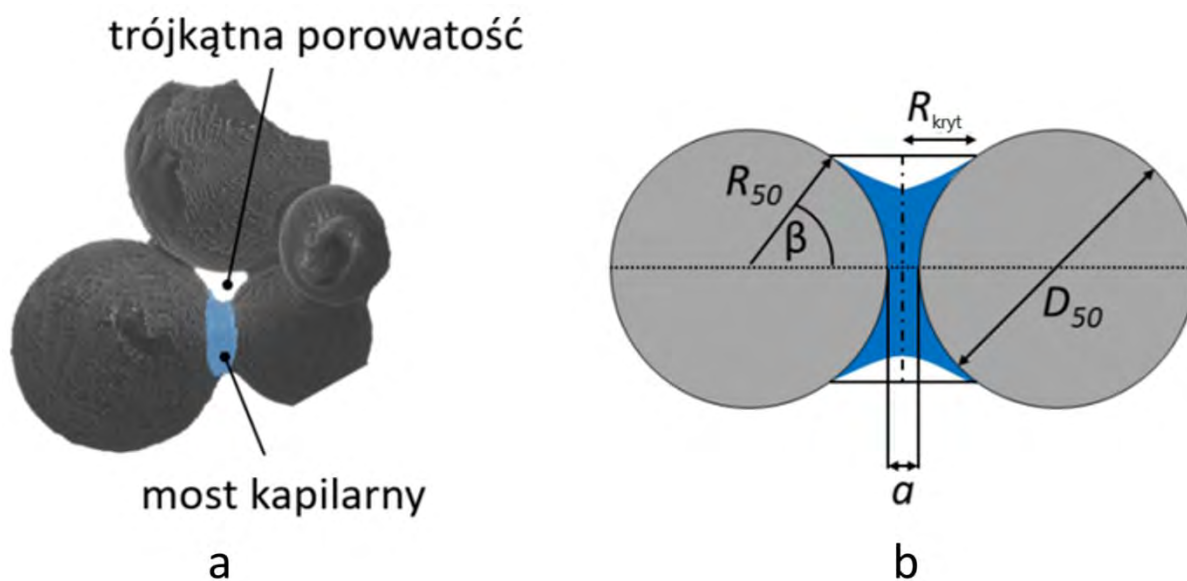


Rys. 38. Dwa reżimy schnięcia kontrolowane przez kinetykę parowania a) formowanie się pierścieniowych plam (dla temperatury $T=30^\circ$) b) dodanie wysokiej temperatury na powierzchni ($T=70^\circ$) gdzie cząstki zostają złapane w wyniku szybko opadającej powierzchni[113]

Formacja mostu kapilarnego pomiędzy dwiema cząsteczkami wynika z oddziaływań sił kapilarnych [114], których stabilność jest zależna od odległości a między nimi, co zostało

zobrazowane na Rys. 39 *b*. Istnieje pewna graniczna odległość, do której utrzymuje się stabilność mostu kapilarnego [115]. Przekroczenie tej wartości krytycznej prowadzi do przerwania mostu kapilarnego. Promień krytyczny R_{kryt} zdefiniowany jest jako odległość, przy której zwilżanie pomiędzy dwoma cząstkami nadal zachodzi, nie prowadząc do koalescencji i wypełnienia trójkątnego otworu pomiędzy nimi (Rys. 39 *a*). W celu wyznaczenia R_{kryt} , zakłada się jednakową wielkość cząstek. Objętość mostu rośnie liniowo wraz z wielkością cząstek [115], dlatego przy obliczeniach przyjmuje się medianę średnicy D_{50} dla wszystkich cząstek, reprezentującą ich uśrednioną wartość. Wartość α_p przyjmuje się jako najmniejszy rozmiar porowatości. Do obliczenia R_{kryt} konieczne jest również określenie kąta mostka β , gdzie po przekroczeniu 30° dochodzi do koalescencji porowatości [116]. Wzór na wyznaczenie R_{kryt} może być przedstawiony następująco:

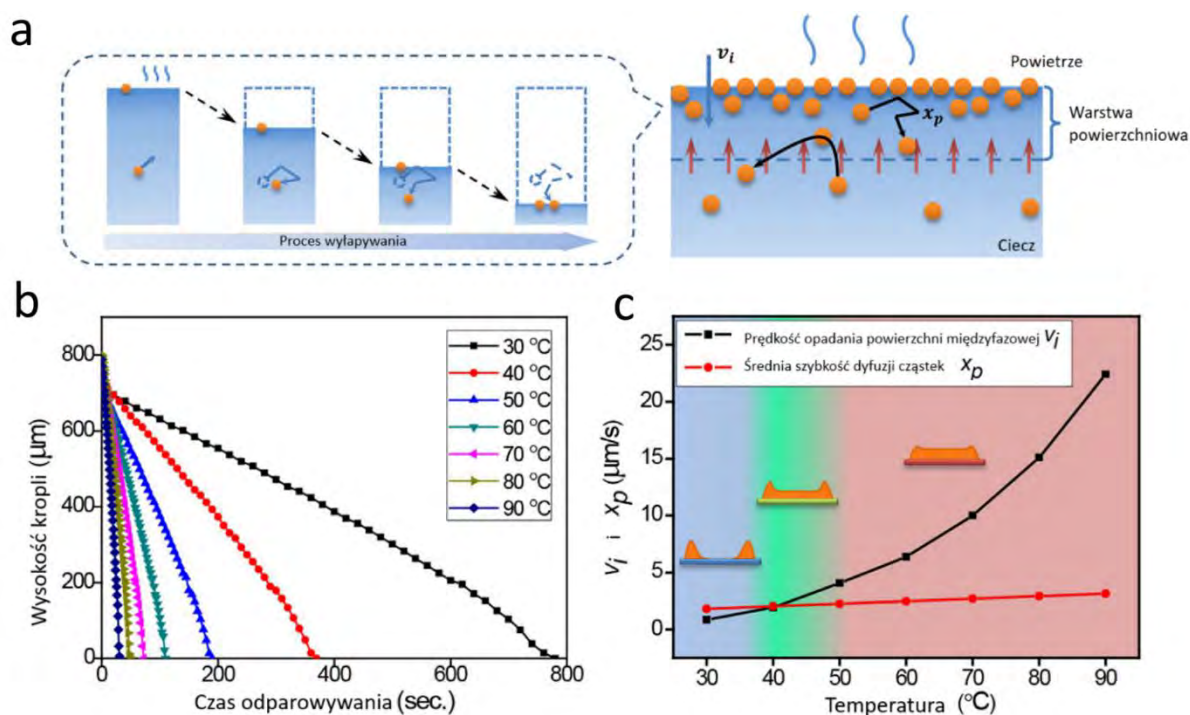
$$R_{kryt} = \frac{1}{2} + R_{50}(1 - \cos \beta) \quad (21)$$



Rys. 39. *a)* obraz SEM mostu kapilarnego zaznaczonego na niebiesko oraz trójkątnej porowatości między cząstkami *b)* geometryczne przedstawienie R_{kryt} w moście kapilarnym [117]

Dynamika międzyfazowa, determinowana przez opadającą powierzchnię i proces dyfuzji cząstek, podlega wyścigowi, którego rezultat jest bezpośrednio zależny od prędkości odparowania. Ta prędkość stanowi kluczowy czynnik wpływający na główny kierunek migracji cząstek. W przypadku niskiej prędkości odparowania, dyfuzja cząstek odbywa się szybciej niż ich wychwytywanie przez powierzchnię. W efekcie cząstki przemieszczają się głównie

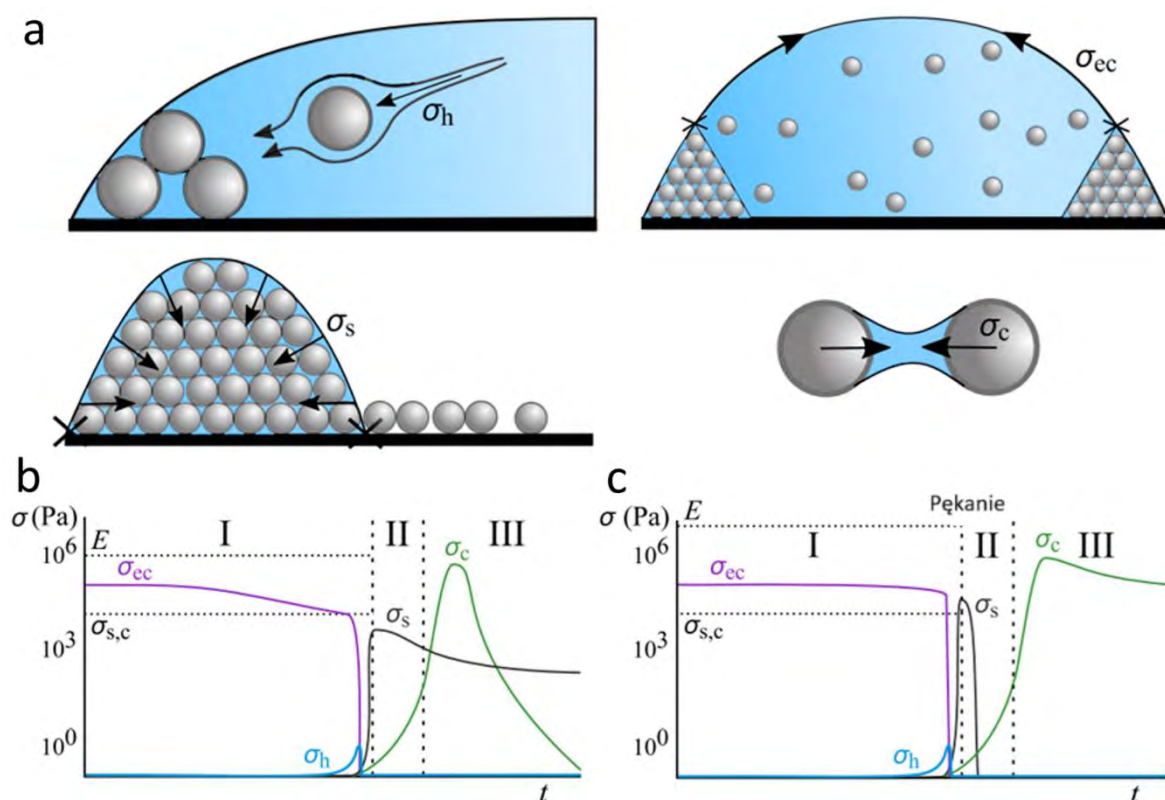
w kierunku granicy kropli, podlegając siłom kapilarnym. Charakter tego ruchu ulega modyfikacji w odpowiedzi na zmiany prędkości odparowania, co można precyzyjnie regulować za pomocą modyfikacji temperatury. Schematyczny przebieg tego procesu oraz związane z nim zależności temperaturowe zostały ukazane na Rys. 40.



Rys. 40. Konkurencja między prędkością opadania powierzchni międzyfazowej, a odpowiadającą jej średnią szybkością dyfuzji cząstek a) Schemat procesu wyłapywania przez powierzchnię międzyfazową b) Ewolucja opadania z wierzchołka kropli w różnych temperaturach parowania. c) Diagram fazowy morfologii kropli dla równych wartości szybkości odparowania [113]

Proces schnięcia został zilustrowany na Rys. 41, gdzie graficznie przedstawiono ciśnienia działające na cząstkę (Rys. 41 a). Sam proces można podzielić na trzy główne etapy: (I) koncentrację, (II) penetrację powietrza i (III) deformację kapilarną. W pierwszym etapie masa wody zostaje odparowana, przekształcając kroplę w gęsto upakowane cząstki zawieszone w nasyconej cieczy. Kolejne odparowywanie cieczy prowadzi do inwazji powietrza, tworząc szczeliny międzycząsteczkowe oddzielone wahadłowymi mostami cieczy. Jednocześnie ciśnienie kapilarne, generowane w wyniku tych mostów, powoduje deformację aglomeratów [118]. Ciśnienie hydrodynamiczne wynikające z efektu plamy kawy transportuje cząstki ku brzegowi, wywierając siłę ściskającą na osiadającą cząstkę [105]. Siła elastyczno-kapilarna

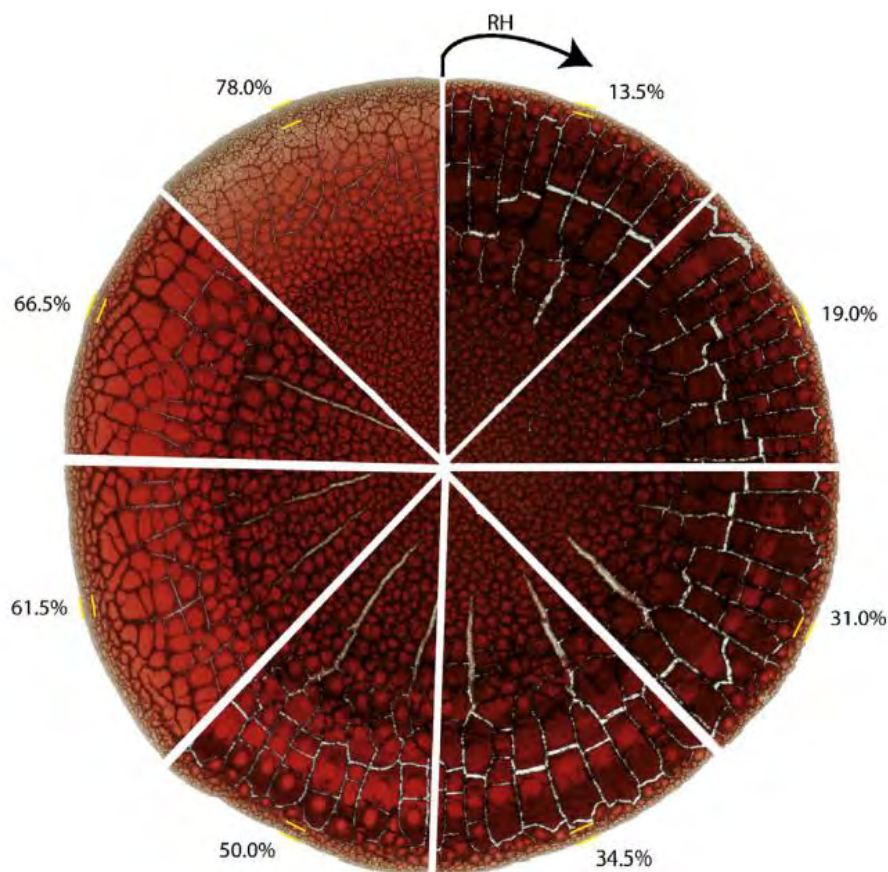
również pojawia się w wyniku tego efektu, gdzie główny zasób cieczy dąży do zminimalizowania swojej energii powierzchniowej, co powoduje przyciąganie gęsto upakowanych aglomeratów do środka i formowanie "zmarszczek" na powierzchni [119]. Ciśnienie związane z kurczeniem oraz ciśnienie kapilarne dominują w ostatnim etapie schnięcia. Pęknięcia mogą wystąpić z powodu dążenia do zminimalizowania sił związanych z kurczeniem. Różnicę między sytuacją, w której siła schnięcia utrzymuje się przez dłuższy czas, nie powodując pęknięć, a sytuacją, w której pęknięcia występują jako relaksacja naprężeń związanych z siłami kurczenia, przedstawiono na Rys. 41 b i c.



Rys. 41. (a) Schemat czterech głównych sił, które działają na schnącą zawieszinę, ciśnienie hydrodynamiczne σ_h , ciśnienie elastyczno-kapilarne σ_{ec} , ciśnienie związane z kurczeniem σ_s oraz kapilarne σ_c . (b) i (c) przedstawia wykresy przedstawiające rozwój tych ciśnień w czasie i pokazujący obszar, w którym następuje pękanie zawieszin [118]

Proces suszenia zawieszin stanowi przedmiot intensywnych badań w wielu dziedzinach nauki, włączając w to aplikacje biomedyczne. Na Rys. 42 ukazano wpływ wilgotności otoczenia na proces suszenia kropli krwi i powstawanie pęknięć. Obserwuje się szczególnie intensywne pękanie przy niskich wartościach wilgotności powietrza. Badacze również prezentują zależność między wilgotnością powietrza, a średnicą kropli. W miarę wzrostu wilgotności maleje kąt

zwilżania, natomiast zwiększa się średnica kropli [120]. W dostępnej literaturze pojawiają się terminy takie jak "pęknięcia skaczące" [121] oraz "błotne pęknięcia" [122], opisujące różne fazy i charakterystyki procesu pęknięcia w trakcie suszenia.



Rys. 42. Morfologia schnącej kropli krwi w zależności od wilgotności powietrza [120]

2.10 Charakterystyka tuszy wykorzystywanych w elastycznej elektronice

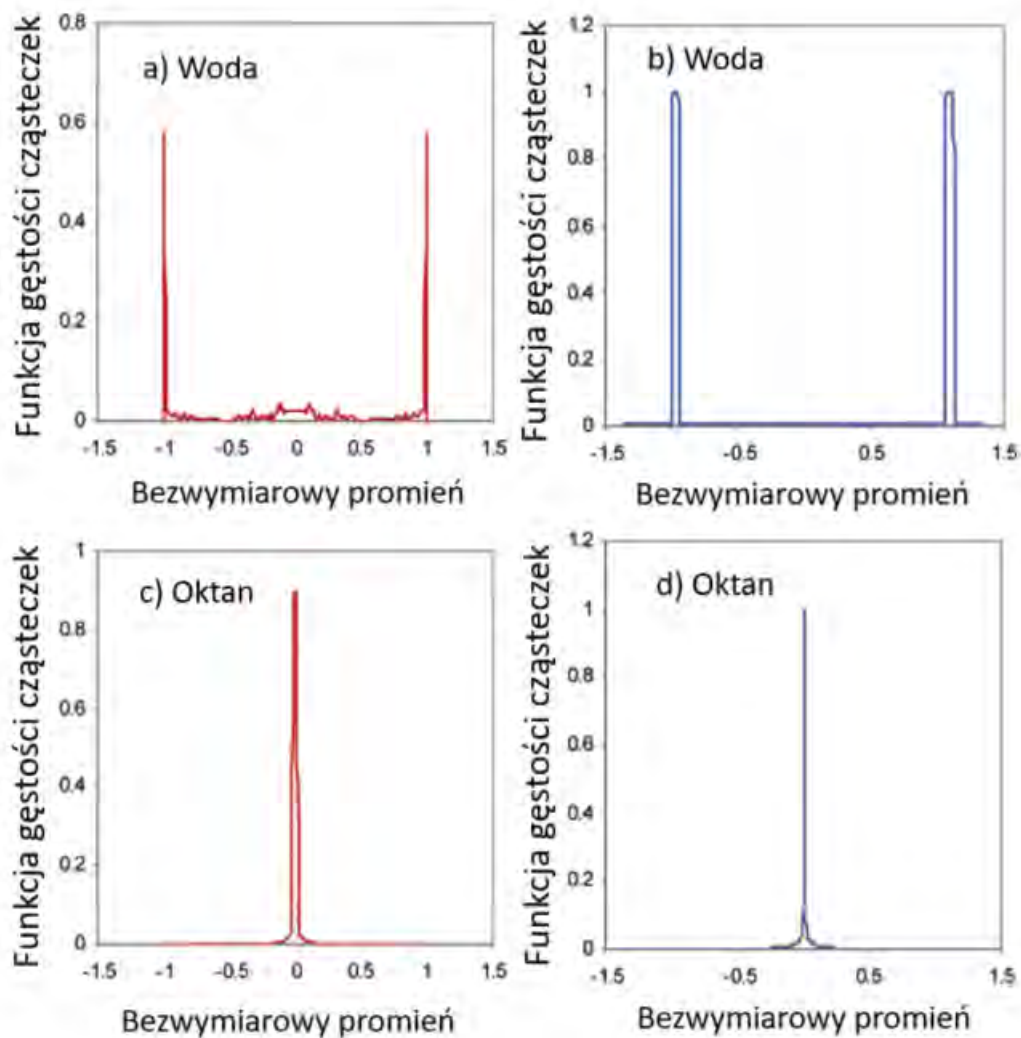
Tusz używany do technik drukowania może mieć różny skład i opierać się na wielu składnikach, jednak co do zasady zawiera; nanocząstki, rozpuszczalnik, środki stabilizujące, oraz środki powierzchniowo czynne. Wśród wykorzystywanych materiałów najczęściej wykorzystywane są nanocząstki miedzi [123], złota [124] i srebra [125]. Tusze oparte na srebrze są szczególnie powszechne ze względu na niską rezystywność tego metalu [126]. Dodatkowo srebro jest bardziej reaktywne niż złoto co pozwala na tworzenie większej ilości związków oraz w przeciwieństwie do miedzi nie wymaga kontroli zawartości tlenu w trakcie procesu [127]. Sam proces otrzymywania nanocząstek srebra w tuszu może się różnić, stosuje się albo bezpośrednio mieszanie lub redukcję z bardziej złożonych rozpuszczalników (Rys. 43).

W przypadku drugiej metody jako prekursory srebra wykorzystuje się takie środki jak; azotan srebra [128], octan srebra [129], węglan srebra [130], nedekeanian srebra [131], szczawian srebra [132], cytrynian srebra [133]. Jako rozpuszczalniki wykorzystuje się substancje, które zapewniają odpowiednią stabilność koloidu, ale też o odpowiednich parametrach takich jak lepkość, czy temperatura wrzenia. Wśród nich często wykorzystywane są toluen, ksylen, czy alfa-terpineol [134,135]. Toluen ma stosunkowo niską stabilność, ksylen natomiast ma niską temperaturę wrzenia [136]. Jednak rodzaj środka zależy od metody chemicznej, którą otrzymuje się tusz. Środki stabilizujące mają na celu zmniejszenie skłonności cząstek srebra do aglomerowania, sedymentacji lub w celu wywoływania ruchu Margonelliego. Jako stabilizatory najczęściej wykorzystuje się ligandy takie jak alkylaminy, tiole, lub polimery [137–139]. Z uwagi na wyższą energię powierzchniową nanocząstek [140], często konieczne jest zmniejszenie tej energii poprzez pokrycie cząstek warstwą samo-układającą się [141]. Duża część badań prowadzona jest też w zakresie wykorzystania kwasów karboksylowych. Dodatki polimerowe wprowadzane są do tuszu również w celu zwiększenia adhezji do podłoża. Ponadto, środki powierzchniowo czynne dostosowują napięcie powierzchniowe, zapobiegając nadmiernemu rozlewaniu się tuszu na substracie. W przypadku technologii Ink Jet, umożliwiają one elementowi piezoelektrycznemu oderwanie kropli z zasobnika, a w technologii AJP wspierają generację aerozolu.



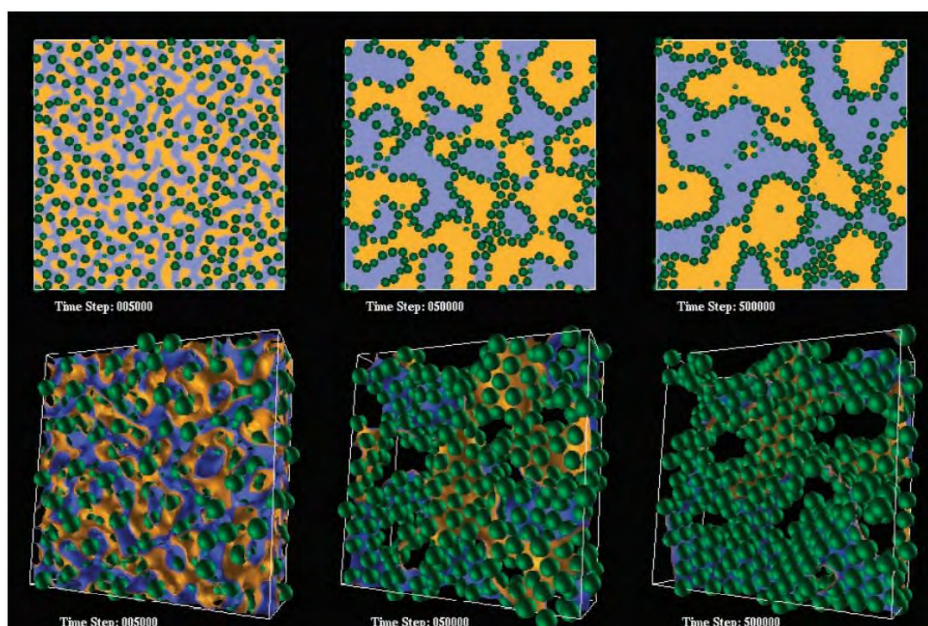
Rys. 43. Sposoby przygotowania tuszy oraz techniki drukowania [142]

Na Rys. 44 została zilustrowana różnica w wpływie różnych rozpuszczalników na lokalizację cząstek w ostatniej fazie procesu suszenia. Autorzy przeprowadzili symulację dynamiki Browna, zakładając, że cząstki nie oddziałują ze sobą nawzajem. W tym modelu cząstki opadają i unoszą się w przepływie występującym w kropli, aż osiągną powierzchnię. W przypadku Rys 44 (c) i (d), obserwuje się zjawisko ruchu Marangoniego, podczas gdy na Rys. 44 (a) i (b) jest ono nieobecne. W sytuacji, gdy przepływ Marangoniego jest intensywny, widoczny jest wyraźny szczyt na środku rozkładu cząstek. W przypadku słabego przepływu Marangoniego, większe wartości stają się zauważalne na obrzeżach rozkładu.



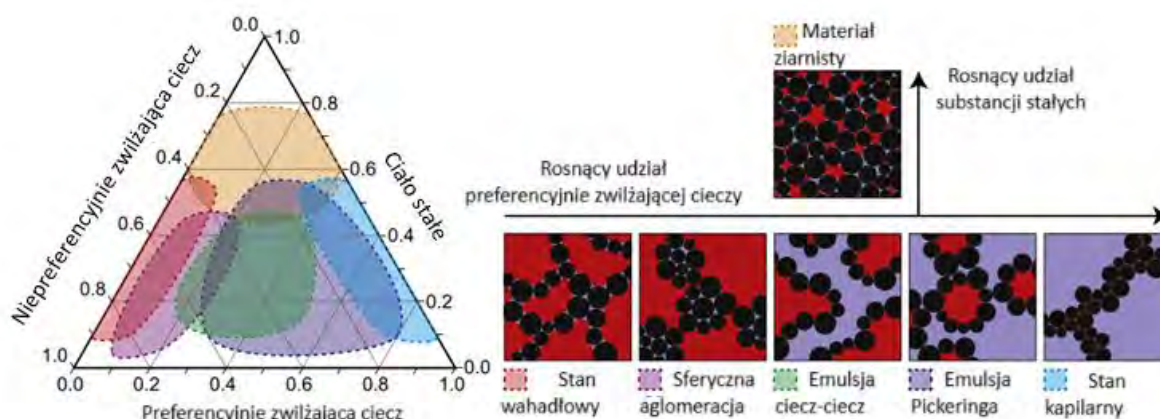
Rys. 44. Znormalizowane suszone cząstki w wodzie (a i b) oraz w oktanie (c i d). Wykresy a i c powstały w wyniku eksperymentu natomiast b i d w wyniku symulacji ruchów Browna [143]

Dekompozycje spinodalne zachodzą spontanicznie poprzez segregację określonych ciał stałych na skali nanometrycznej, prowadząc do powstania dwóch lub więcej stabilnych związków w postaci bardzo drobno podzielonych faz krystalicznych, rozmieszczonych na skali około 5–10 nm. [144] Przykład dekompozycji spinoidalnej w dwuskładnikowym roztworze przedstawiono na Rys. 45.



Rys. 45. Ewolucja w czasie monodispersyjnego naturalnie zwilżalnego koloidu cząstek w dwuskładnikowym rozczynniku [145]

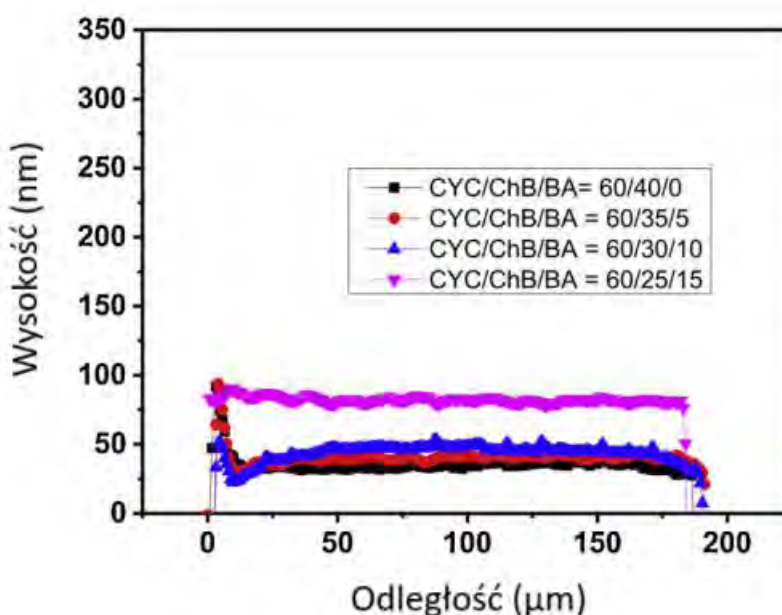
Zakładając, że tusz najczęściej składa się z wielu składników zawartość poszczególnych składników może wpływać na tworzenie się struktur podobnych do kratownicy (*ang. Lattice structures*). W zależności od składu procentowego preferencyjnie i niepreferencyjnie zwilżającej cieczy oraz zawartości procentowej ciała stałego. Tworzenie się konkretnych struktur w zależności trójkątnego diagramu przedstawiono na Rys. 46.



Rys. 46. Trójkątny diagram cząstki-ciecz-ciecz pokazujący regiony stabilności jako funkcja zawartości procentowej cząstek stałych[146]

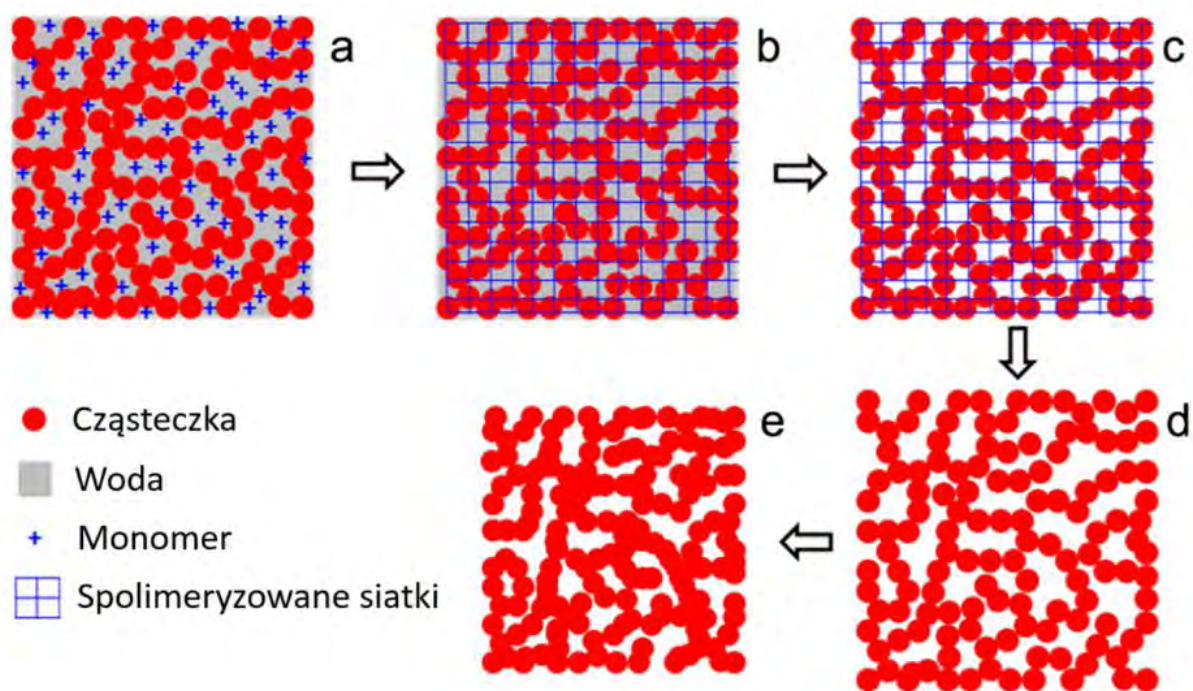
Frakcja rozpuszczalnika stanowi istotny element tuszu, często przyjmując postać mieszanki różnych rozpuszczalników, mających na celu dostosowanie parametrów do konkretnego zastosowania. Przykładowo, na Rys. 47 przedstawiono mieszankę rozpuszczalników, w której skład

wchodzą cyclohexanon, chlorobenzen i alkohol butylowy. Stosowanie mieszanek ma na celu zapewnienie równomiernego rozkładania się cząstek w schnącym tuszu, ale również zapewnianie odpowiednich parametrów wymaganych w procesie. Należy uwzględnić, że każdy z wymienionych rozpuszczalników charakteryzuje się odrębnym współczynnikiem parowania, co może prowadzić do różnic w składzie końcowym tuszu już w trakcie transportu z generatora do procesu. Dodatkowo, parametry suszenia mogą wpływać na proporcje procentowe każdego ze składników tuszu w końcowej fazie procesu.

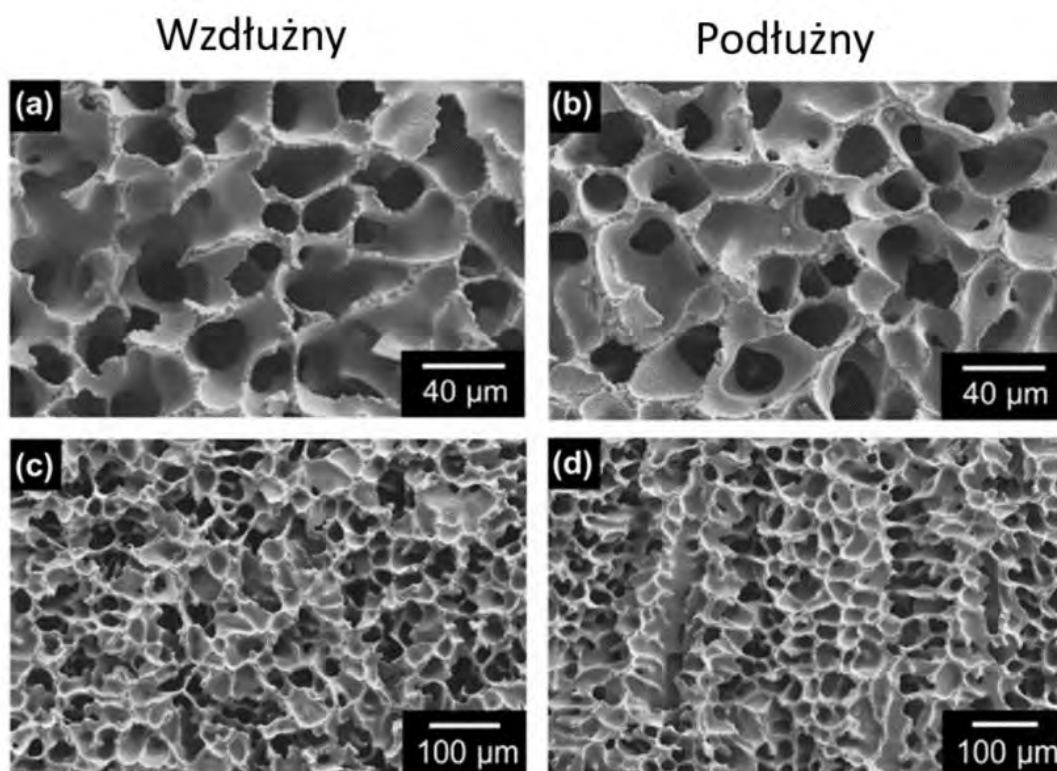


Rys. 47. Grubość filmu wykonanego z mieszaniny CYC/Chb/BA [147]

W przypadku obecności monomerów lub polimerów w tuszu, istnieje możliwość, że tworzą one dodatkową strukturę nośną, stabilizując roztwór w stanie kapilarnym. Mechanizm tego zjawiska został zilustrowany na Rys. 48. Kształtowanie się tych struktur może być rezultatem różnorodnych czynników. Na Rys. 49 przedstawiono przykłady obrazów struktur porowatych opartych na cyklooctanie i cykloheksanie, uzyskanych poprzez obrazowanie SEM.



Rys. 48. Powstawanie porowatych struktur w obecności polimerowej macierzy a) zawiesina b) polimeryzacja monomerów c) suszenie d) wypalanie polimerów e) spiekanie [148]



Rys. 49. Porowata struktura otrzymana z zawiesiny przygotowanej z (a,b) cyklooctanu (c,d) cycloheksanu [149]

2.11 Spiekanie ścieżek przewodzących

W końcowej fazie procesu zachodzi etap spiekania tuszu, a różne techniki tego procesu zostały zilustrowane na Rys. 50. W typowych warunkach, spiekanie metalicznych cząstek wymaga wysokich ciśnień i temperatur [150]. Niemniej jednak, w kontekście elastycznej elektroniki, substraty na których nanoszone są przewodzące ścieżki, nie zawsze są odporne na ekstremalne warunki termiczne [151]. W przypadku nanocząstek, temperatura spiekania może zostać znacznie obniżona [152]. Dla nanocząstek srebra, ustalono zależność między wielkością cząstek a temperaturą topnienia, obserwując znaczący spadek temperatury, gdy wielkość cząstek zbliża się lub przekracza skale nanometryczną [153]. To zjawisko znane jest jako prawo skalowania [154]. Jedynym z elastycznych materiałów wykazujących pewną odporność termiczną jest poliiimid [155]. Klasyczne metody spiekania termicznego, obejmujące temperatury w zakresie od 140 do 400 °C i trwające od 10 do 60 minut, są tradycyjnie stosowane w celu uzyskania przewodzących ścieżek [156]. Jednakże ograniczenia związane z tym procesem, takie jak długi czas i konieczność przenoszenia próbki do pieca, skłaniają do poszukiwania alternatywnych, bardziej efektywnych rozwiązań. Inne metody, takie jak spiekanie lampą UV [157,158], laserowe [159], IPL [160,161], mikrofalowe [162], światłem podczerwonym [163], czy elektryczne [164], są również badane jako potencjalne alternatywy. W kontekście tuszy używanych w technikach drukowania, po odparowaniu rozpuszczalnika, cząstki metalu wykazują przewodnictwo elektryczne poprzez kontakt między nimi, co jest nazywane przesiąkaniem [165].

Oporność ścieżki może być wyliczona na podstawie pomiarów geometrycznych i rezystancji według wzoru [166]:

$$\rho_{\Omega} = R_{\Omega} \frac{A_{\Omega}}{l_{\Omega}} \quad (22)$$

Natomiast przewodność jako odwrotność oporności [167]

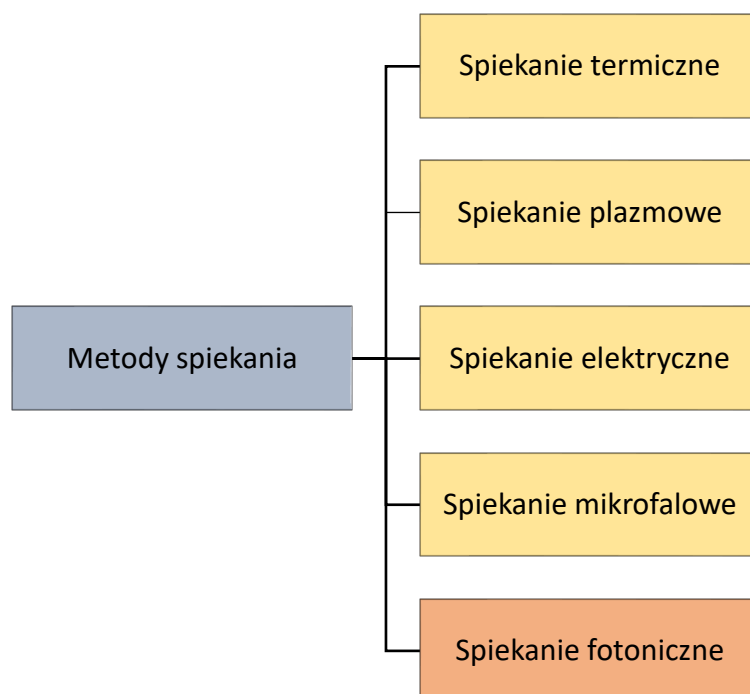
$$\sigma_{\Omega} = \frac{l_{\Omega}}{R_{\Omega} A_{\Omega}} \quad (23)$$

W literaturze można spotkać również metodę spiekania elektrycznego, które opiera się na wzorze:

$$Q = I^2 R_{\Omega} t \quad (24)$$

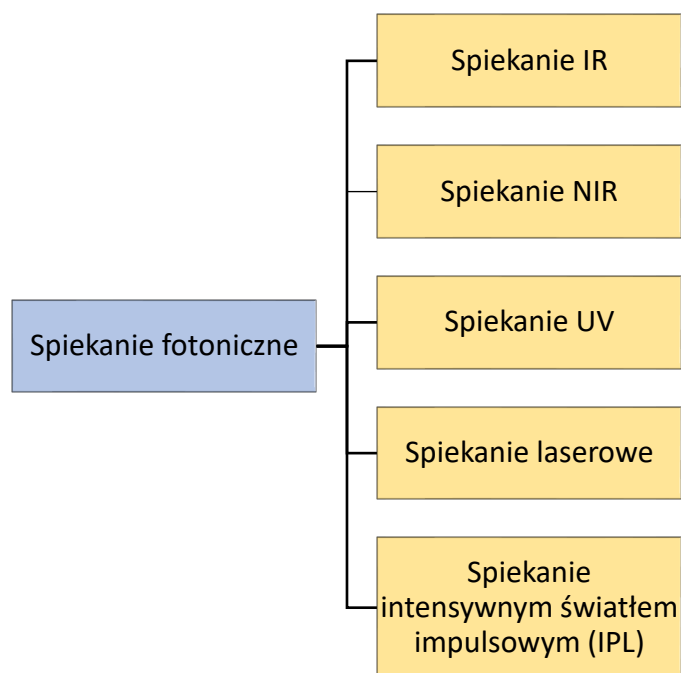
Który wyraża transfer temperatury w Joulach, przy zadanym prądzie, oporze w przewodzącej ścieżce i czasie, w którym następuje przepływ prądu [164]. Zakładając, że opór ścieżki przed spiekaniem jest znacznie wyższy niż po procesie, w początkowym etapie wydziela

się odpowiednia ilość ciepła by mogło nastąpić spiekanie. Jednak wykorzystanie tej metody jest stosunkowo skomplikowane i parametry muszą zostać dobrane w odpowiedni sposób by uzyskać odpowiednią przewodność ścieżek, co powoduje, że jest to stosunkowo mało uniwersalna metoda.



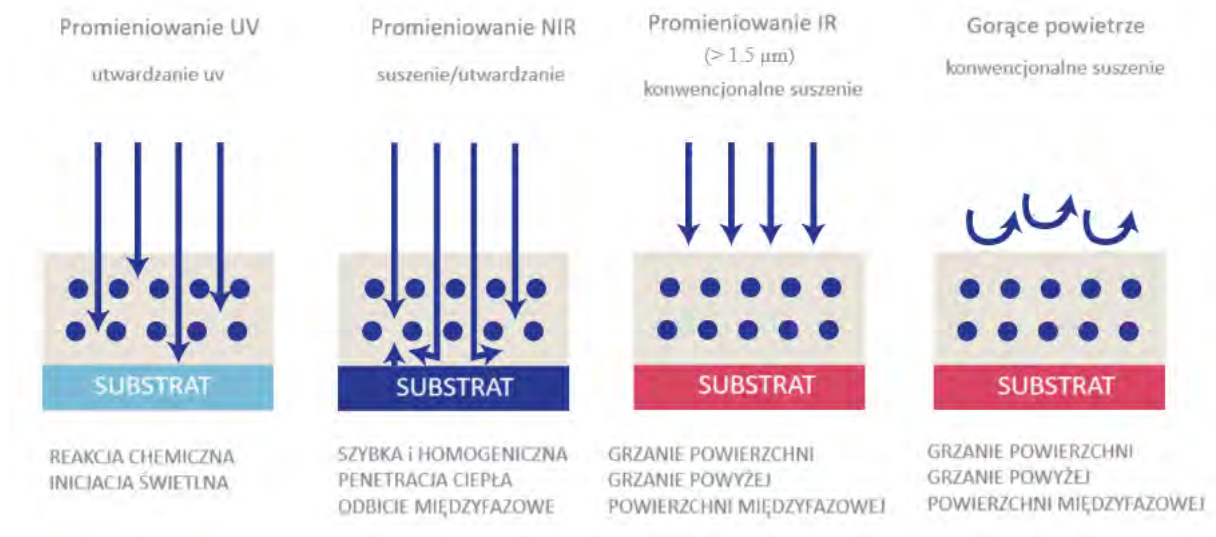
Rys. 50. Metody spiekania [168]

Wśród przedstawionych metod interesującym rozwiązaniem jest wykorzystywanie energii fotonów w celu spiekania przewodzących ścieżek. Podział metod spiekania fotonicznego przedstawiono na Rys. 51. Wśród nich, na szczególną uwagę zasługują metody NIR oraz IPL. Ważnym elementem tych procesów jest odpowiedni dobór częstotliwości światła, ale też sprawdzenie odpowiednich wartości absorpcji materiału.



Rys. 51. Metody spiekania fotonicznego [169]

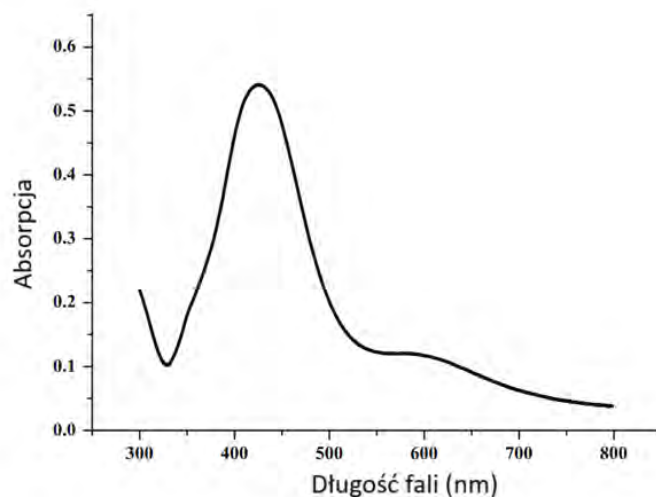
Sposób działania spiekania za pomocą promieniowania UV i promieniowania NIR w porównaniu do termicznego przedstawiono na Rys. 52. Tusz absorbuje energię w czasie kilku sekund wywołując minimalny wpływ termiczny na substrat.



Rys. 52. Schemat działania różnych metod spiekania [170]

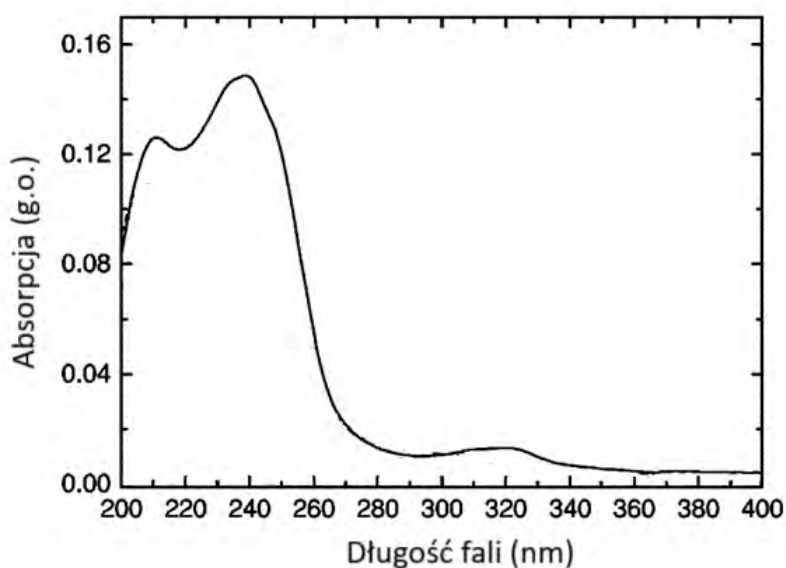
W optymalnym scenariuszu przenoszenie energii powinno być ograniczone wyłącznie do materiału poddanego procesowi spiekania, minimalizując wpływ na substrat, szczególnie w kontekście podłoża o niższej odporności termicznej. W celu dobrania odpowiedniego źródła energii konieczne jest precyzyjne dostosowanie częstotliwości, aby jak największa ilość energii była absorbowana przez tusz, minimalizując jednocześnie wpływ na podłoże, na którym

nanoszone są ścieżki. W sytuacji, w której używany jest tusz zawierający nanocząstki srebra, spektrum absorpcji tych nanocząstek zostało przedstawione na Rys. 53. Zauważalny jest wyraźny szczyt absorpcji w okolicy długości fali 420 nm. Warto jednak mieć na uwadze, że dodatki obecne w tuszach mogą modyfikować widmo absorpcji materiału, co wymaga uwzględnienia w analizie.



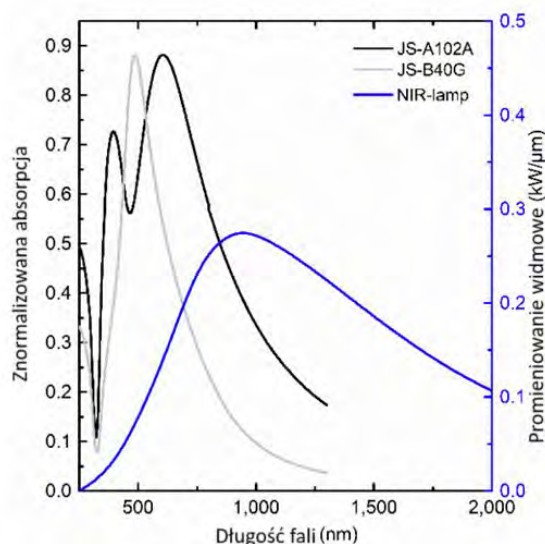
Rys. 53. Widmo absorpcyjne nanocząsteczek srebra [171]

Na Rys. 54 przedstawiono widmo absorpcyjne materiału PI. Największe wartości zauważyć można dla wartości poniżej długości fali rzędu 280 nm. Mając na uwadze dobór źródła promieniowania w taki sposób by nie uszkodziło podłoża, należałoby szukać emitera, którego widmo znajduje się powyżej 340 nm.



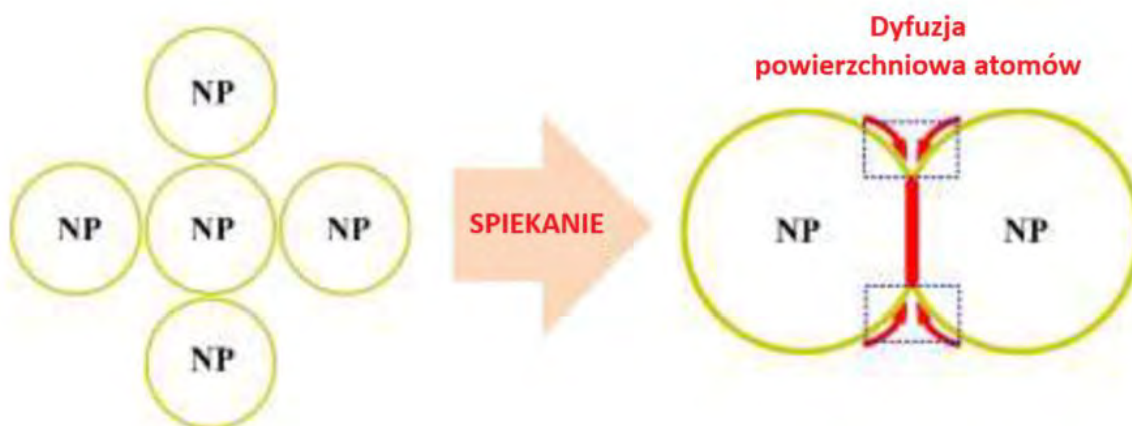
Rys. 54. Widmo absorpcyjne PI [172]

Na Rys. 55 przedstawiono widmo lampy NIR w odniesieniu do przykładowych tuszy z nanocząsteczkami srebra wykorzystywanymi w druku elektronicznego. Tak jak wspomniano wcześniej zauważalne jest przesunięcie w widmie absorpcyjnym dla tuszy, które zostały wykorzystane w badaniu.



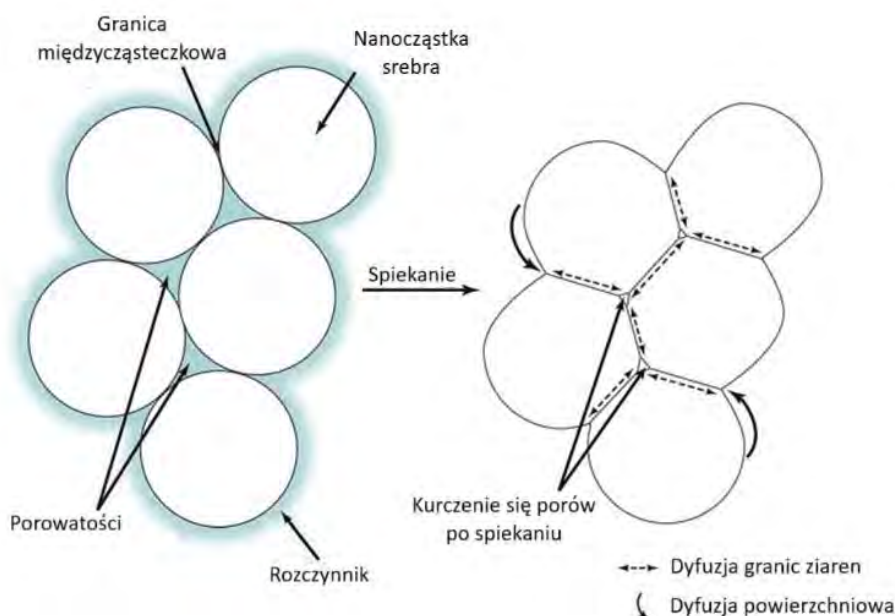
Rys. 55. Kompatybilność lampy Adphos NIR (promieniowanie widzialne zgodnie ze specyfikacją kW/μ) w zestawieniu ze zmierzonymi UV-Vis dla dwóch przykładowych tuszy JS-A102A (kolor czarny) oraz JS-B40G (kolor szary) [173]

W ogólnym rozumieniu spiekanie następuje w wyniku dyfuzji powierzchniowej napędzanej przez redukcję energii międzycząsteczkowej (Rys. 56). Proces ten dzieli się na trzy etapy. Etap pierwszy to wczesny wzrost szyjki spiekalniczej, etap drugi pojedyncze cząstki są nadal rozróżnialne oraz etap trzeci pory są odizolowane i sferyczne [174].



Rys. 56. Schemat spiekania nanocząstek za pomocą lasera [100]

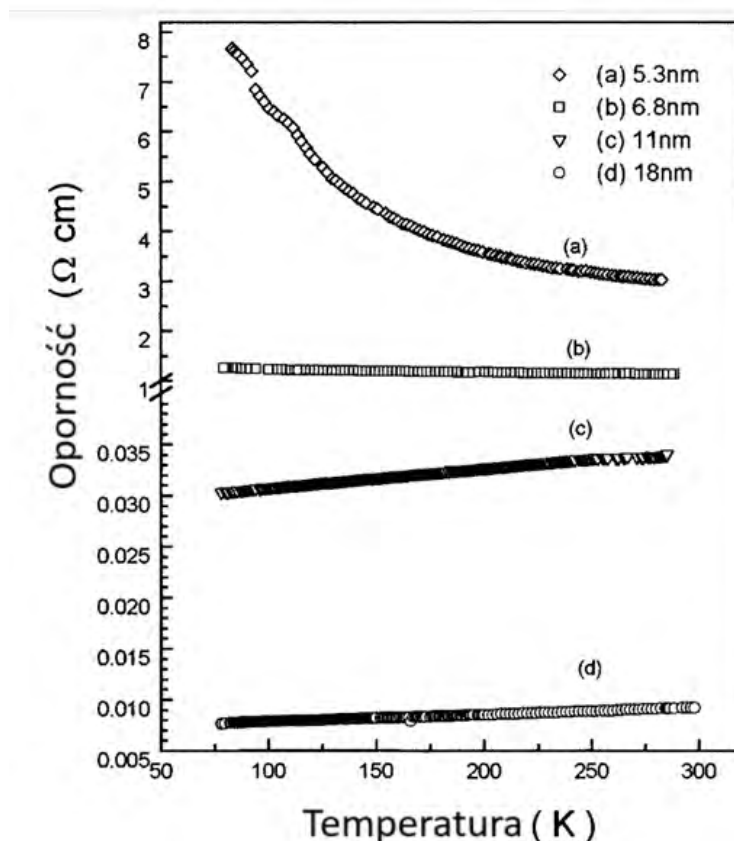
Proces spiekania tuszu przewodzącego zilustrowano na Rys. 57. Bezpośrednio po drukowaniu cząsteczki pozostają otoczone rozczynnikiem, który stopniowo odparowuje, aż do momentu, gdy zaczynają się stykać. Istnieją cztery sposoby spiekania. Pierwsze dwa nie powodują gęstnienia struktury, ponieważ nie powodują zmniejszenia odległości między cząstkami. Zaliczamy do nich dyfuzję sieciową oraz dyfuzję powierzchniową [175]. W materiałach krystalicznych kurczenie się może wystąpić jedynie gdy następuje dyfuzja atomów. W trakcie gdy cząstki zbliżają się do siebie zwiększa się też powierzchnia, którą się ze sobą stykają. Tworzenie się szyjki spiekalniczej jest dalej napędzana zmniejszającą się energią powierzchniową, gdzie materiał przepływa z regionów o wypukłej powierzchni do regionów wklęsłych. Zmniejszanie się energii wywołane tworzeniem się szyjki jest kompensowane przez tworzenie się obszaru granicznego, a balans energii definiuje kształt porowatości [176]. Zwykle to dyfuzja powierzchniowa ma największe znaczenie na samym początku spiekania, mając niską energię aktywacji [177].



Rys. 57. Schemat mechanizmu spiekania wielocząsteczkowego [178]

Za powstawanie kryształów odpowiada kilka różnych mechanizmów, spośród których przeważają rozrost aglomeratów [179] i dojrzewanie Ostwalda [180]. W celu określenia jakości spiekania ważnym elementem jest wielkość kryształów powstających w trakcie spiekania. Jak przedstawiono na Rys. 58 wielkość kryształów bezpośrednio wpływa na oporność, a co za tym idzie przewodność ścieżek. W takim razie zakładać należy, że im większe kryształy tym lepiej. Natomiast w Tabl. 2 przedstawiono zależność gęstości ścieżki, która bezpośrednio związana

jest z porowatościami występującymi w materiale. Z tego co można zaobserwować wpływają one bezpośrednio na wartość oporności materiału. Należy mieć na uwadze, że porowatości są również niepożądane z perspektywy mechanicznych właściwości materiału. Srebro w formie stałej wykazuje się plastycznością, natomiast w wyniku porowatości następuje usztywnienie materiału [181], co jest niepożądane z perspektywy elastycznej elektroniki.



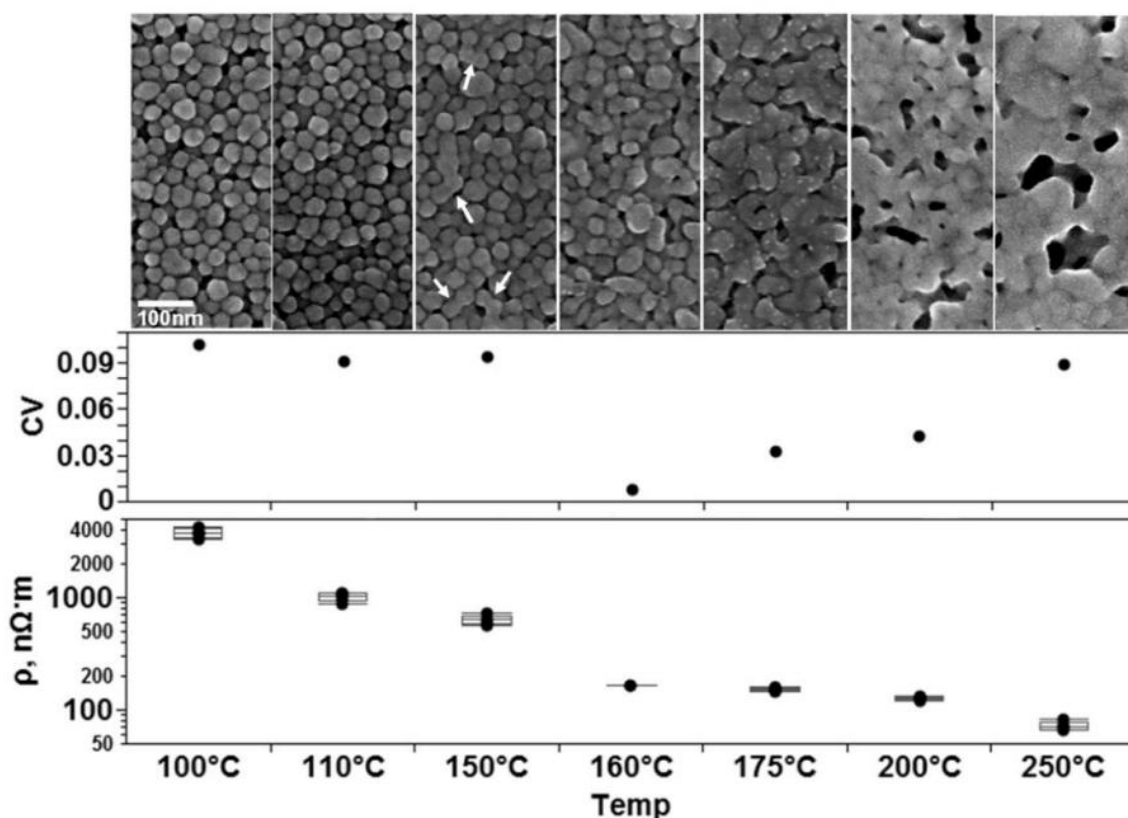
Rys. 58. Zależność między wielkością kryształów i temperaturą [182]

Tabl. 2. Tabela rezystywności w temperaturze 5 i 300 Kelvinów dla stałego srebra oraz *n*-Ag (*d*=25-30 nm) dla różnych gęstości [182]

Próbka	poly-Ag	<i>n</i> -Ag (<i>D</i> =98.8%)	<i>n</i> -Ag (<i>D</i> =94.7%)	<i>n</i> -Ag (<i>D</i> =91.7%)
ρ_5 ($\mu\Omega$ cm)	0.04	0.44	2.70	3.82
ρ_{300} ($\mu\Omega$ cm)	1.64	2.48	5.00	6.06

Na Rys. 59 przedstawiono zależność temperatury spiekania od oporności materiału z załączonymi mikrografami wykonanymi obrazowaniem SEM. Bezpośrednio zauważyć można, że zwiększanie temperatury powoduje poprawienie parametrów ścieżek. Chociaż dla temperatur 100°C oraz 110°C temperatura jest zbyt niska by nastąpiło spiekanie, to pewna przewodność istnieje w tych ścieżkach, prawdopodobnie przez zjawisko przesiąkania. Ścieżki

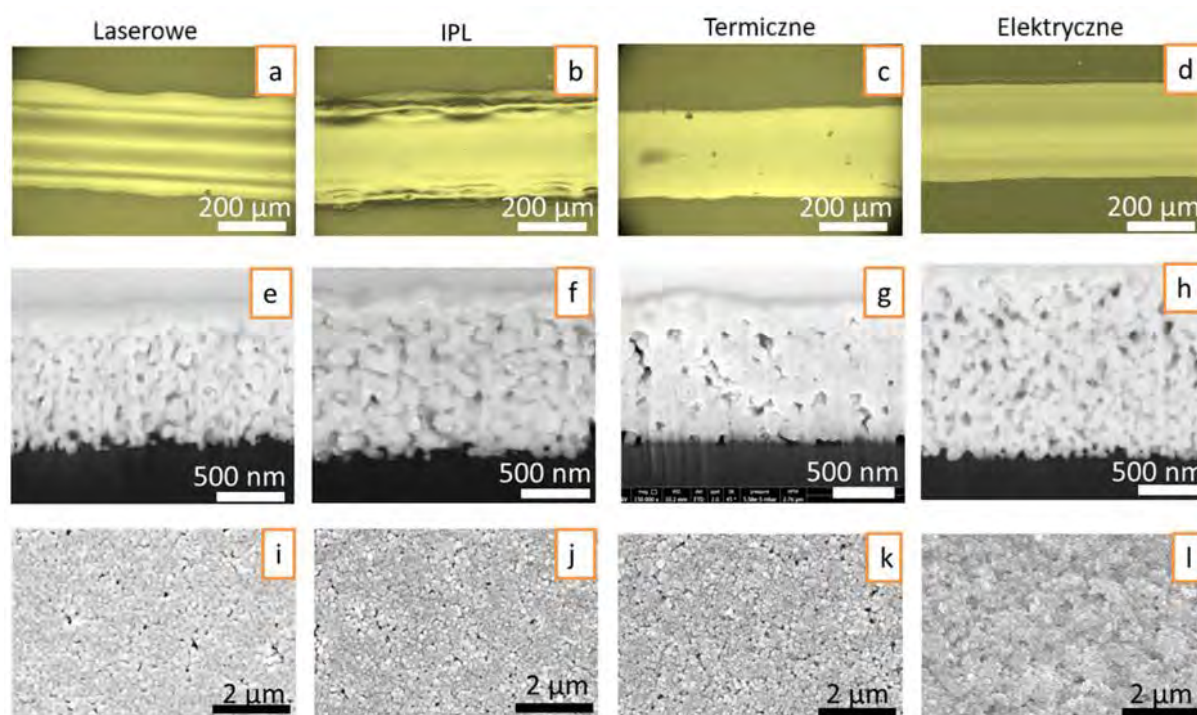
te natomiast, charakteryzują się stosunkowo wysoką opornością. Powstawanie szyjek spiekalniczych zaczyna być zauważalne dla temperatury 150°C i zaznaczone zostały białymi strzałkami. Oznacza to, że jest to temperatura graniczna, po przekroczeniu której dla 160°C tworzenie się szyjek zachodzi z większą intensywnością, a oporność spada kilkukrotnie. Oznacza to, że w przypadku spiekania najważniejsze jest przekroczenie właśnie tej temperatury granicznej by parametry ścieżki były optymalne. Dalsze zwiększanie temperatury powoduje rozrost ziaren, ale też poprawę parametrów elektrycznych, jednak już nie tak dyrastyczna jak w przypadku przekroczenia temperatury granicznej. Jednak tak wysokie temperatury są często niemożliwe do zaaplikowania ze względu na odporność termiczną danego podłoża. Należy też mieć na uwadze, że dane temperatury mogą być inne dla różnych tuszy w zależności od ich składu chemicznego.



Rys. 59. Zależność temperatury spiekania od oporności, wraz z obrazowaniem SEM [166]

Widok z góry oraz obrazy z przekroju odpowiadające spiekaniu z wykorzystaniem lasera, IPL, termicznie oraz elektrycznie przedstawione zostały na Rys. 60. Pomijając fakt, że spiekanie termiczne jest procesem, który zajmuje stosunkowo dużo czasu, jest to technika, która nadal jest wykorzystywana i opisywana przez producentów tuszy, więc nadal używa się jej w celach porównawczych. Jak zauważyć można na Rys. 60 g spiekanie za pomocą metody termicznej

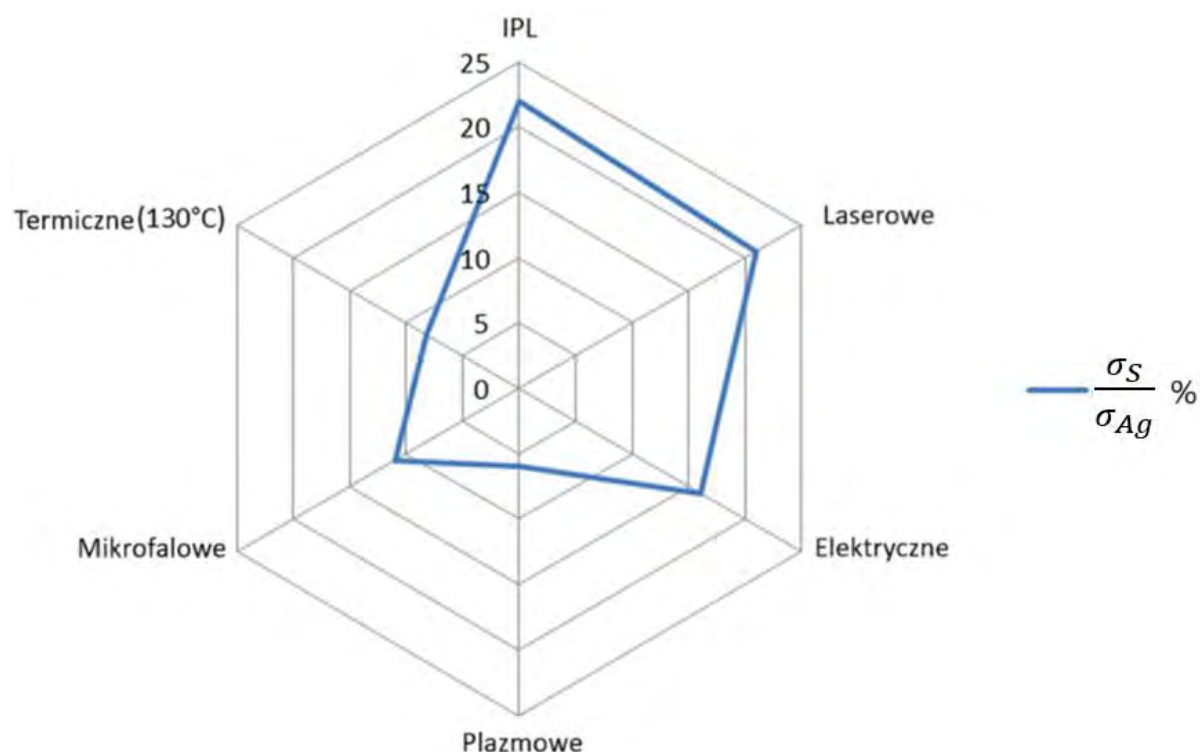
tworzy jednolitą strukturę, co wskazuje na dyfuzję atomową na odpowiednim poziomie. Oprócz oporności w przypadku elastycznej elektroniki ważna jest również odporność na rozciąganie. Pęknięcia rozpoczynają się w obszarze porów i naprężenia w obszarze porowatości przyspieszają powstawanie mikropęknięć obniżając wytrzymałość na rozciąganie materiału [183]. W przypadku spiekania w piecu zwiększenie temperatury powoduje dyfuzję, zwiększając przewodność, ale też zwiększając porowatość. Kim wskazuje, że w takim wypadku odpowiednio dla temperatury 150 °C gdzie nadal widać poszczególne ziarna wydłużenie krytyczne wynosi 6%, natomiast odpowiednio dla 180 i 230 °C, 5,4 oraz 3,8%, gdzie pomimo zaniku widocznych granicy ziaren tworzą się porowatości, które są bezpośrednio odpowiedzialne za obniżenie wytrzymałości na rozciąganie. Natomiast w przypadku wcześniejszego suszenia tuszu za pomocą wiązki elektronów udaje im się uzyskać jednolitą krystaliczną strukturę, bez porowatości, co zwiększa wartość krytycznego wydłużenia odpowiednio do 10 i 15,5% dla temperatury spiekania 150 i 220 °C [184].



Rys. 60. Widok z góry oraz przekrój ścieżek ze srebra spiekane za pomocą lasera, IPL, termicznie oraz elektrycznie [185]

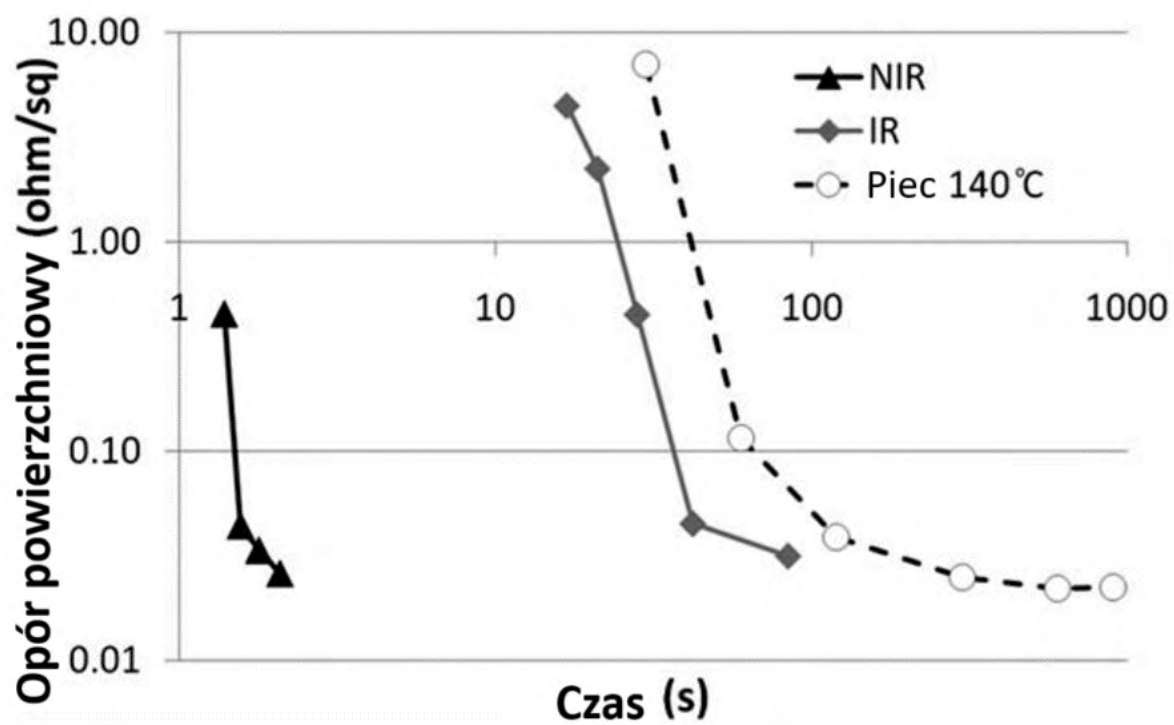
Do wyznaczania jakości przewodzących ścieżek często wykorzystuje się współczynnik $\frac{\sigma_{SC}}{\sigma_{Ag}}$, który informuje o tym, ile procent przewodności w odniesieniu do stałego srebra ma materiał ścieżki. Na Rys. 61 wyznaczone możliwości różnych technik. Spośród wybranych metod

najlepiej prezentuje się IPL, która według autorów pozwala na osiągnięcie ponad 20% przewodności litego srebra.



Rys. 61. Graf przedstawiający oporności dla różnych technik spiekania w odniesieniu do stałego srebra [185]

Na Rys. 62 przedstawiono wartości oporności w zależności od czasu spiekania. Porównano ze sobą lampy NIR, IR oraz spiekanie w piecu w temperaturze 140°C. Zauważyć można, że uzyskanie podobnych, jak nie lepszych parametrów z wykorzystaniem lampy NIR jest wielokrotnie szybsze niż w przypadku pozostałych dwóch technik. Odpowiedni czas potrzebny jest do rozrostu ziaren tak by przewodność uzyskała jak najlepszy poziom.



Rys. 62. Oporność przekroju kontra czas spiekania dla trzech różnych metod spiekania [186]

3. Cel, teza i zakres pracy

Niniejsza praca opiera się na dwóch głównych założeniach. Pierwszym jest rozwój kompetencji naukowych w Polsce, ze szczególnym uwzględnieniem Politechniki Wrocławskiej, w kontekście nowoczesnych technologii związanych z przemysłem 4.0. Z perspektywy dostępnych metod, natryskiwanie strumieniem aerozolu stanowi stosunkowo młodą i niedostatecznie zbadaną technikę. Obecnie na rynku istnieje niewiele rozwiązań w tym zakresie, a badacze zazwyczaj korzystają z urządzeń o ograniczonej różnorodności. W rezultacie badania koncentrują się głównie na modyfikacjach i parametryzacji istniejących urządzeń, z pominięciem ich kompleksowej konstrukcji.

Zbudowanie urządzenia od podstaw umożliwia nie tylko rozwój kompetencji w nowej dziedzinie, ale także opracowanie całościowego podejścia do badań nad elastyczną elektroniką oraz tworzeniem i analizą nowych materiałów. Istotnym elementem tej pracy jest również zastosowanie tuszy produkowanych przez polską firmę, co wspiera krajowy rozwój technologiczny.

W początkowej fazie celem pracy jest ustalenie parametrów działania nowego urządzenia, analogicznie do dostępnych na rynku rozwiązań. W kontekście światowego dorobku naukowego, praca ta skupia się na aspektach dotychczas pomijanych lub słabo opisanych w literaturze. Szczególną uwagę zwraca się na wpływ parametrów tuszu na ostateczne właściwości nakładanych ścieżek przewodzących. Obserwacja nietypowych zjawisk podczas spiekania próbek może przynieść istotne informacje dla przyszłych badaczy, którzy mogą napotkać podobne wyzwania.

Testy klimatyczne, obejmujące odporność próbek na warunki atmosferyczne, są szczególnie rzadko omawiane w literaturze. Tymczasem jest to kluczowy aspekt przy projektowaniu technologii ograniczających koszty produkcji na większą skalę, takich jak czujniki spożywcze aplikowane bezpośrednio na opakowania kartonowe.

Zastosowanie lamp emitujących promieniowanie w zakresie bliskiej podczerwieni jest coraz częściej analizowane, choć liczba badań na ten temat pozostaje niewielka. Zrozumienie wpływu tego rodzaju naświetlania na kluczowe parametry ścieżek, takich jak przewodność, twardość, czy właśnie odporność na czynniki atmosferyczne, jest istotne dla dalszego rozwoju technologii. Mimo pewnych postępów w tej dziedzinie, brakuje szczegółowych badań, które

systematycznie analizowałyby kompleksowy wpływ tego typu promieniowania na te właściwości, co podkreśla konieczność kontynuowania pogłębionych badań.

3.1 Cel

Biorąc pod uwagę dotychczasowy stan wiedzy sformułowano następujący cel pracy:

Zbadanie wpływu rodzaju oraz parametrów spiekania na końcowe właściwości ścieżek przewodzących wykonanych z użyciem techniki natryskiwania strumieniem aerozolu

3.2 Teza

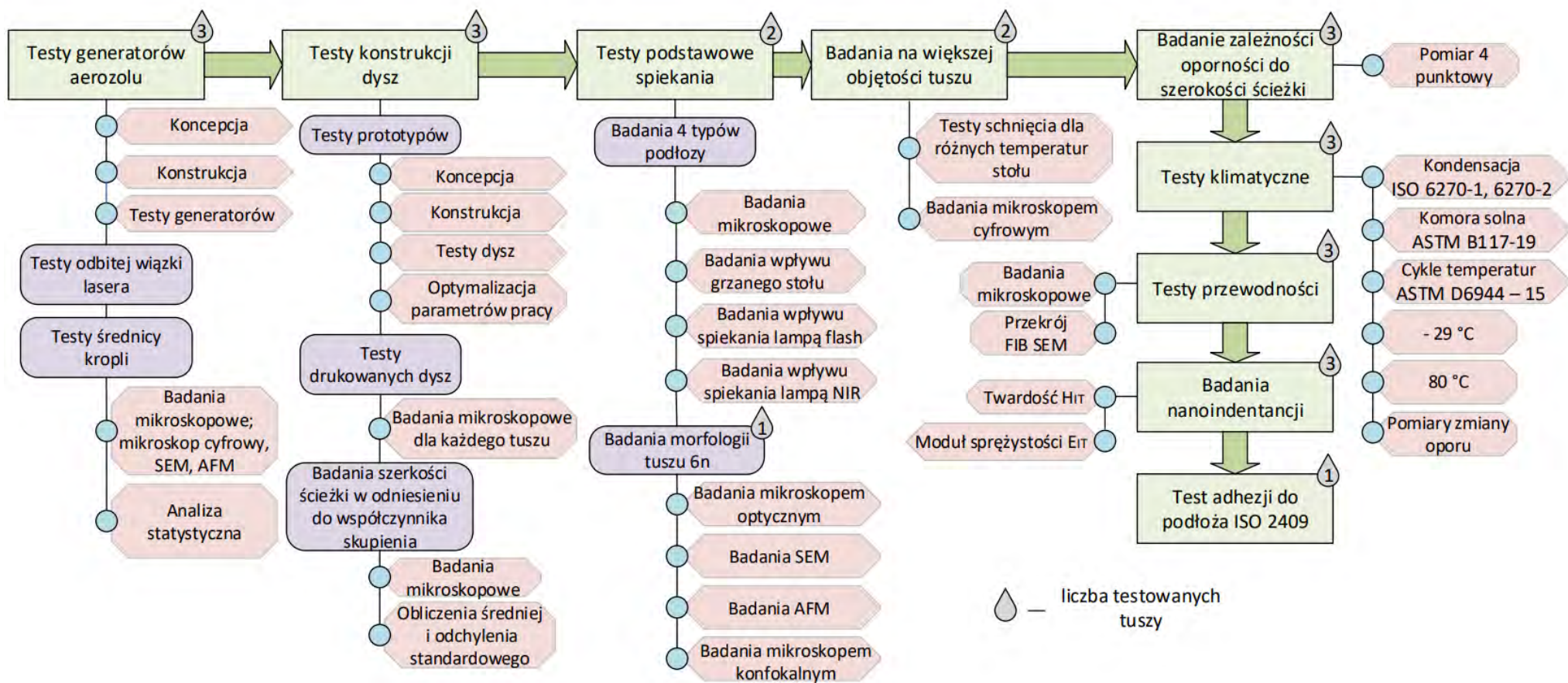
Poprzez odpowiednią konstrukcję i geometrię dyszy istnieje możliwość uzyskania ścieżek przewodzących o szerokości mniejszej niż 200 μm na foliach polimerowych naniesionych techniką drukowania strumieniem aerozolu

3.3 Zakres realizacji celu pracy

Realizacja celu pracy wymaga przeprowadzania następujących prac:

- testy generatorów aerozolu i średnic kropli na ich wyjściu z wykorzystaniem algorytmu mikroskopu Keyence
- testy konstrukcji dysz oraz badanie współczynnika skupienia
- testy podstawowe spiekania i rozszerzone badania morfologii tuszu 6n
- badania schnięcia na większej objętości tuszu
- badanie zależności oporności do szerokości ścieżki
- testy klimatyczne
- testy przewodności wykorzystując badania mikroskopowe i przekroje FIB SEM
- badania nanoindentacji w celu wyznaczenia twardości i modułu sprężystości wykorzystując metodę Olivera&Pharra
- test adhezji do podłoża zgodnie z ISO 2409

Poszczególne punkty pracy zostały przedstawione w postaci schematu na Rys. 63.



Rys. 63 Schemat realizowanych badań

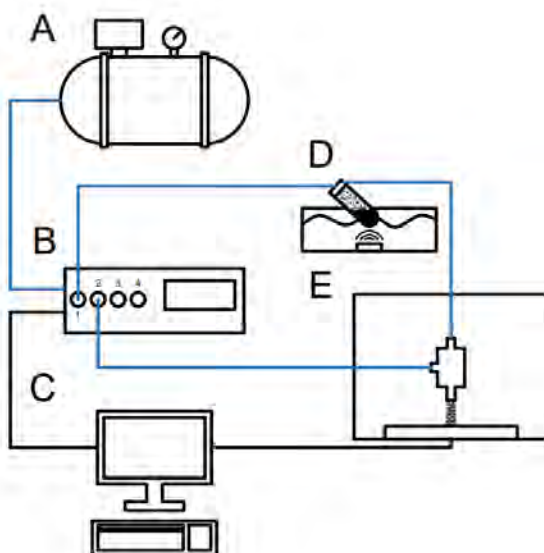
4. Metodyka badań

4.1 Budowa stanowiska

Prace badawcze związane z niniejszą rozprawą doktorską zostały zrealizowane w ramach projektu *LIDER/42/0142/L-11/19/NCBR/2020*.

Na początku opracowywania pracy doktorskiej istniała jedynie ogólna koncepcja dotycząca kierunku badań oraz obszaru ich realizacji. Rozważano różne techniki, które mogłyby zostać zastosowane w celu osiągnięcia założonych celów badawczych. Ostateczny wybór padł na technikę AJP (ang. *Aerosol Jet Printing*), która jako młodsza i mniej zbadana metoda oferowała szerokie możliwości zarówno pod kątem realizacji celów badawczych, jak i eksploracji podstawowych zagadnień związanych z tą techniką.

Stanowisko badawcze zostało zbudowane od podstaw, co stanowiło znaczące wyzwanie – szczególnie w kontekście realizacji badań, które umożliwiają wymianę informacji na poziomie światowej nauki oraz otwierają nowe perspektywy dla dalszych prac nad rozwojem technologii AJP. Wykonane urządzenie znajduje się w pomieszczeniach katedry Obróbki Plastycznej, Metrologii i Spawalnictwa Wydziału Mechanicznego Politechniki Wrocławskiej. Podstawowy schemat działania drukarki AJP przedstawiono na Rys. 64.



Rys. 64. Schematyczny diagram drukarki AJP A – sprężarka B – pompa piezoelektryczna C – jednostka sterująca D – ultradźwiękowy generator aerozolu przewodzącego tuszu E - drukarka

W pierwszym etapie zdecydowano się na stworzenie tymczasowego, prototypowego stanowiska badawczego, które umożliwiło przeprowadzenie wstępnych eksperymentów.

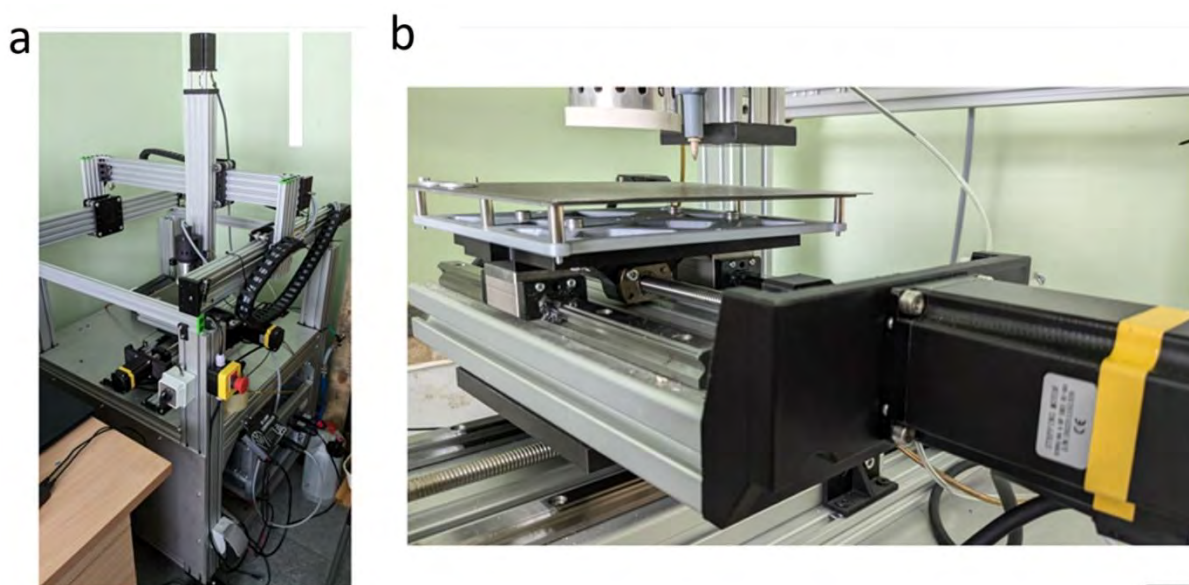
Widok stanowiska przedstawiono na Rys. 65. Do budowy stanowiska wykorzystano: silniki krokowe NEMA17, śruby trapezowe Tr8x1, elementy łączące, które zaprojektowano w środowisku CAD 3D, a następnie wykonano za pomocą technologii druku FDM (ang. *Fused Deposition Modeling*). Sterowanie układem odbywało się za pomocą płytki Arduino z nakładką CNC Shield, sterowników DRV8825 oraz oprogramowania typu *open-source* GRBL, które należało wcześniej skonfigurować. Silniki były zasilane za pomocą zasilacza 12V DC, natomiast logika układu – napięciem 5V DC przez złącze USB. Komendy do układu można było przysyłać za pomocą języka GCode lub wygenerować je na podstawie obrazu przy użyciu oprogramowania LaserGRBL. W komunikacji wykorzystywano program Universal GCode Sender, który dodatkowo umożliwiał konfigurację oprogramowania sprzętowego (firmware).



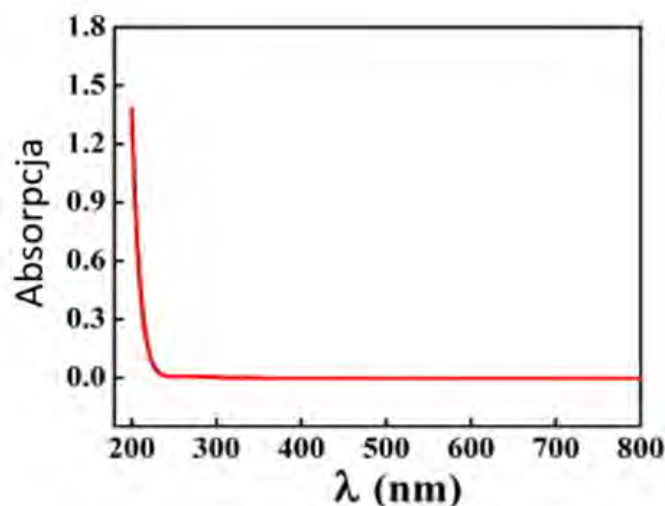
Rys. 65. Widok pierwszej wersji drukarki

Doświadczenia zebrane podczas projektowania oraz eksploatacji prototypu posłużyły do opracowania i budowy docelowego urządzenia badawczego. Widok kompletnego urządzenia przedstawiono na Rys. 66 a. Do wykonania ramy konstrukcyjnej wykorzystano profile aluminiowe Item, które zapewniają odpowiednią wytrzymałość oraz elastyczność w adaptacji systemu. Ponadto, zaprojektowano oraz zlecono wykonanie płyt ze stali nierdzewnej, wycinanych przy użyciu technologii laserowej. Górny układ kartezjański oparto na systemie OpenBuilds, który zapewnia wysoką dokładność ruchu oraz modułowość. Na górnej płycie urządzenia zrealizowano stół krzyżowy (Rys. 66 b), wykorzystując śruby kulowe THK BNK08x01 oraz prowadnice liniowe THK SHS 15. Poszczególne elementy konstrukcyjne zostały połączone

za pomocą profili Item oraz specjalnie zaprojektowanych i wydrukowanych elementów łączących. Jako powierzchnię roboczą wybrano stół grzany Prusa Mini Magnetic Heated Bed, który umożliwia łatwy montaż i demontaż płyt roboczych ze stali sprężynowej dzięki systemowi magnetycznemu. W tym przypadku zdecydowano się na płytę pokrytą napylanym proszkiem PEI, ze względu na jego korzystne właściwości absorpcyjne, istotne w kontekście planowanych badań. Grzany stół zasilany jest napięciem 24V DC przy maksymalnym prądzie 5 A oraz wyposażony jest w termistor NTC 110 100k Ω . Pomiar poboru energii elektrycznej przeprowadzony został z wykorzystaniem czujnika INA219 (*Texas instruments*) wskazywał pobór prądu na poziomie od 80 do 105 W. Widmo absorpcyjne PEI przedstawiono na Rys. 67. Uwzględniając, że lampa NIR generuje fale o długościach powyżej 250 nm, z największą emisją przy 750 nm, a lampa flash działa w zakresie 240–400 nm, absorpcja przez materiał powinna być minimalna, co pozwala na skuteczne dostarczenie większości energii bezpośrednio do spiekane obszaru.



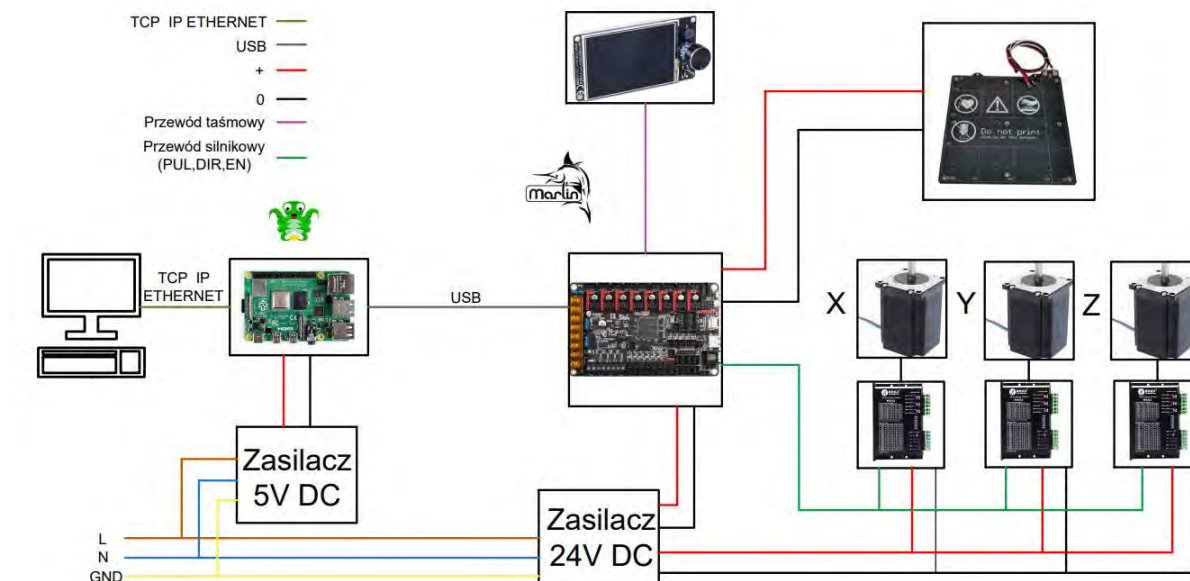
Rys. 66. Widok a) drukarki b) stołu krzyżowego drukarki



Rys. 67. Widmo absorpcyjne PEI [187]

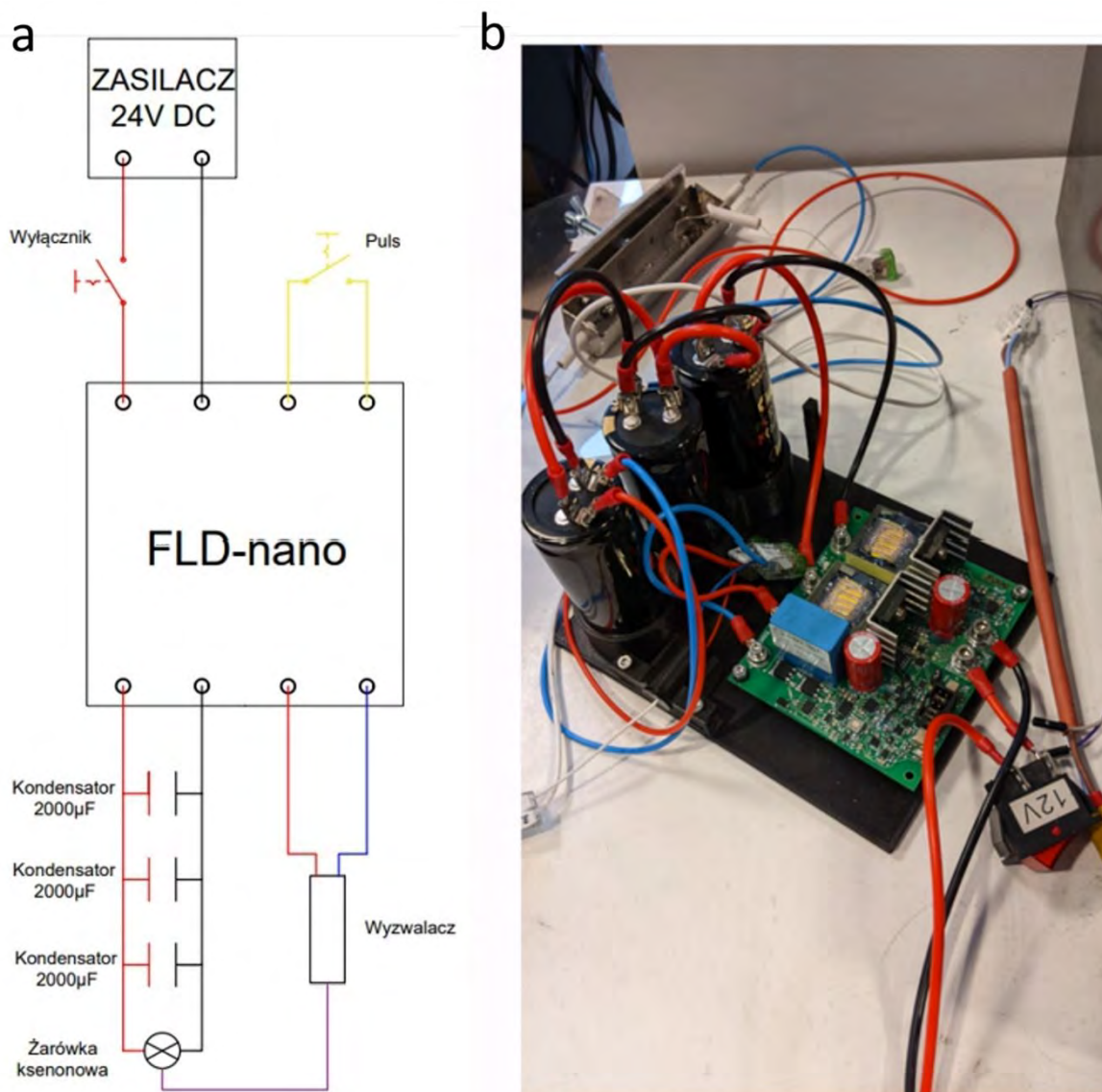
Schemat koncepcyjny sterowania docelową drukarką przedstawiono na Rys. 68. Do sterowania urządzeniem wybrano płytę główną Bigtreetech Octopus Pro, która umożliwia obsługę do ośmiu silników krokowych, grzanego stołu oraz wyświetlacza LCD. Jako firmware zastosowano oprogramowanie *open-source* Marlin, które wymagało uprzedniej konfiguracji oraz wgrania na kartę SD. Karta ta została następnie umieszczona w gnieździe płyty głównej w celu jej uruchomienia. System jest kontrolowany za pomocą oprogramowania OctoPrint zainstalowanego na mikrokomputerze Raspberry Pi 3B+, który komunikuje się z płytą główną przez port USB. Z kolei połączenie między OctoPrint a komputerem operatora realizowane jest poprzez protokół TCP/IP przy użyciu przewodowego połączenia Ethernet. Kontrola drukarki jest możliwa poprzez wpisanie odpowiedniego adresu IP w przeglądarce internetowej na komputerze operatora. System pozwala również na zdalną obsługę drukarki za pośrednictwem sieci, co zapewnia dodatkową elastyczność w zarządzaniu urządzeniem. W fazie testowej podłączono prototypowy stół wyposażony w silniki NEMA17, a płytę główną zaopatrzone w sterowniki TMC2208, które zapewniają cichą i precyzyjną pracę przy prądzie do 2 A. Jednak podczas projektowania stołu docelowego stwierdzono, że jego masa może okazać się zbyt duża, aby silniki NEMA17 mogły skutecznie nim operować. Problem ten mógłby prowadzić do gubienia kroków i obniżenia jakości pracy układu. Z tego powodu podjęto decyzję o zastosowaniu silników krokowych NEMA23 57BYG-84 o momencie trzymającym 2,5 Nm i prądzie 4,2 A. W tym przypadku standardowe sterowniki TMC2208 nie były wystarczające, ponieważ obsługują jedynie silniki o prądzie do 2 A. W związku z tym do płyty głównej

podłączono zewnętrzne sterowniki DM542E, które odbierają sygnały DIR (kierunek), PUL (impuls) oraz EN (włączenie/wyłączenie) generowane przez płytę główną.



Rys. 68. Schemat przedstawiający koncepcję sterowania drukarki [188–193]

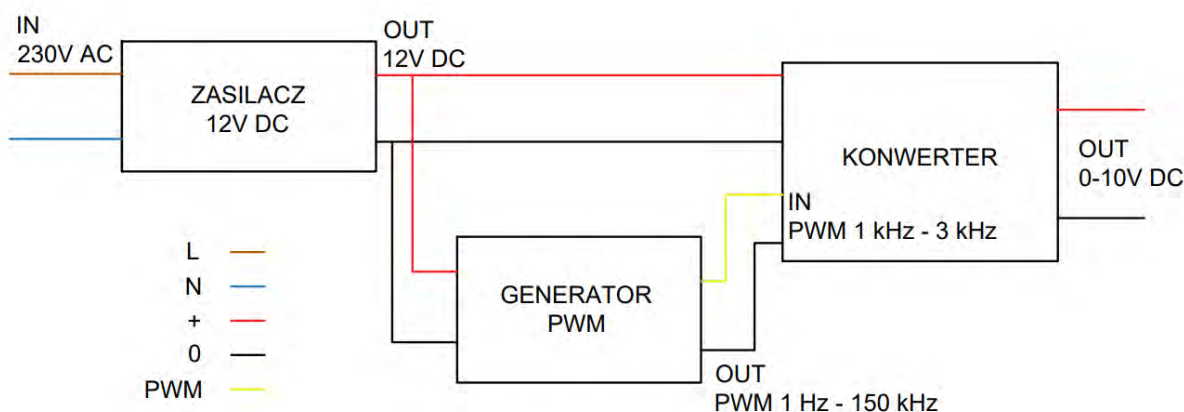
W celu przeprowadzenia testów konieczne było opracowanie układu sterowania lampą flash oraz NIR. Schemat podłączenia oraz widok sterownika lampy flash przedstawiono na Rys. 69. Układ pracuje na napięciu 360 V, co wymagało zastosowania odpowiednich przewodów wysokonapięciowych w celu zapewnienia bezpieczeństwa i niezawodności działania. Dodatkowo, system został wyposażony w trzy kondensatory o pojemności 2000 μF każdy, co pozwala na zgromadzenie odpowiedniej ilości energii potrzebnej do wyzwolenia świetlówki ksenonowej. Sterownik lampy flash został wyposażony w 10-pinowy port, który umożliwia zarówno automatyczne sterowanie, jak i tryb ręczny. W testach zdecydowano się na wykorzystanie trybu samodzielnego, realizowanego poprzez odpowiednie zwarcie wybranych pinów na porcie. W celu zachowania możliwości wyzwalać lampy manualnie, dodano przełącznik pomiędzy pinem 7 a 8. Gdy kondensatory zostaną naładowane do wymaganego poziomu, pin 7 generuje sygnał 5 V (TTL), co sygnalizuje gotowość systemu do wyzwolenia lampy. Takie rozwiązanie zapewnia elastyczność w sterowaniu oraz umożliwia integrację z innymi układami testowymi, jeśli zajdzie taka potrzeba. Przeprowadzono również testy podłączenia układu sterowania z wykorzystaniem Raspberry Pi jednak dla wygody testów zdecydowano się na wykorzystanie trybu ręcznego.



Rys. 69. a) schemat podłączenia sterownika lampy b) widok podłączonego sterownika lampy flash

Sterowanie mocą lampy NIR zrealizowano za pomocą sygnału napięciowego w zakresie 0–10 V DC. Na tej podstawie zaprojektowano i wykonano sterownik, którego schemat koncepcyjny przedstawiono na Rys. 70. W układzie zastosowano generator sygnału PWM oraz konwerter napięcia, który umożliwia przekształcenie sygnału 12 V DC na napięcie w zakresie 0–10 V DC, proporcjonalnie do wypełnienia sygnału PWM. Konwerter został zaprojektowany tak, aby reagować na częstotliwość sygnału w zakresie 1–3 kHz, dlatego generator ustawiono na częstotliwość 2 kHz, zapewniając stabilną pracę układu. Układ został przetestowany i na wyjściu otrzymano stabilną charakterystykę liniową odpowiadającą procentowi wypełnienia sygnału PWM. Dla zapewnienia ochrony i estetyki urządzenia zaprojektowano oraz wykonano odpowiednią obudowę, której widok przedstawiono na Rys. 71. Rozwiązanie umożliwiające

ręczne ustawianie mocy okazało się wygodniejsze w prowadzeniu badań, oferując prostotę i intuicyjność obsługi. Jednak system ten został również zaprojektowany z myślą o przyszłym rozszerzeniu funkcjonalności, pozwalając na automatyczne sterowanie za pomocą zewnętrznego sterownika zdolnego do generowania sygnału PWM. Przeprowadzono wstępne testy integracji z systemem automatycznym. Mimo że technologia okazała się funkcjonalna, jej oprogramowanie wymaga dalszej integracji w celu pełnego wykorzystania potencjału rozwiązania.



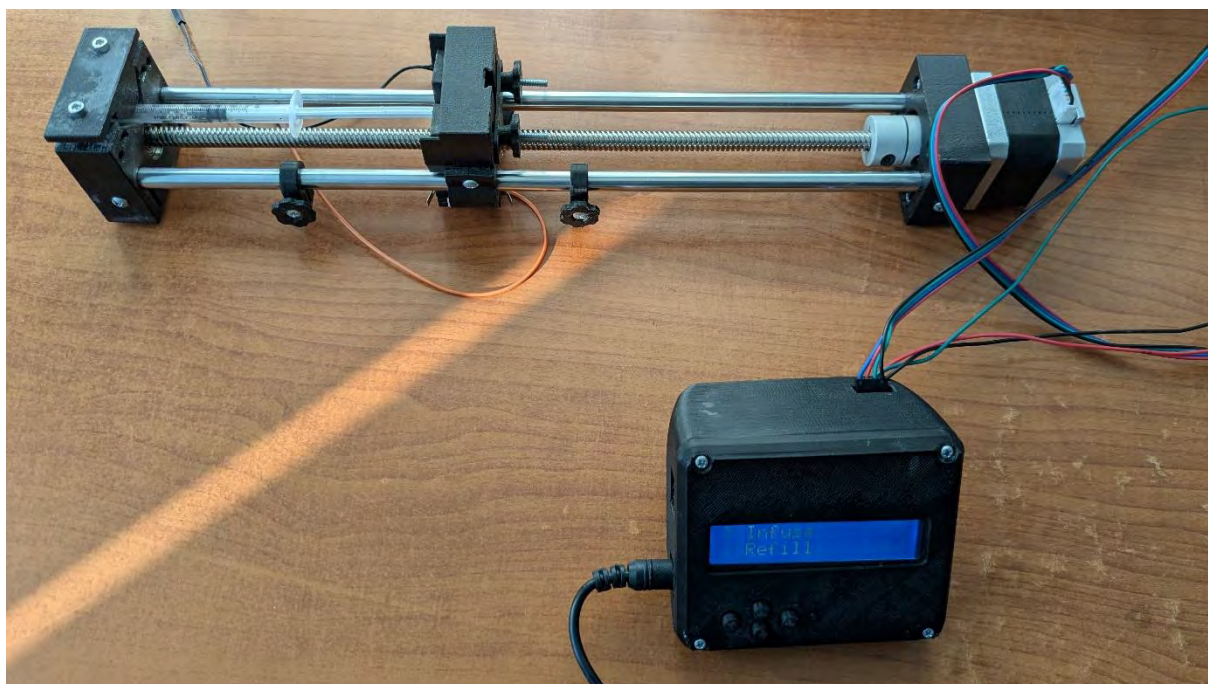
Rys. 70. Schemat koncepcyjny działania sterownika do lampy NIR



Rys. 71. Widok sterownika lampy NIR

Pompa strzykawkowa to urządzenie umożliwiające precyzyjne podawanie określonej objętości cieczy. Została zaprojektowana w oparciu o rozwiązania Open Source, opisane m.in. przez Samokhina [194] oraz Wijnena et al. [195], przy wykorzystaniu łatwo dostępnych komponentów. Jej konstrukcja, oparta na silniku krokowym, śrubie trapezowej i wałkach

liniowych, zapewnia wysoką precyzję działania przy jednoczesnym utrzymaniu niskich kosztów produkcji. Widok pompy wykorzystywanej w badaniach przedstawiono na Rys. 72.



Rys. 72. Widok pompy strzykawkowej

4.2 Metodyka

Aerozol generowany został przy użyciu przetwornika ultradźwiękowego TU-51X-H (TDK Corporation, Japonia, Osaka) pracującego z częstotliwością 1.7 MHz oraz mocą 18 do 24 W, w zbiorniku wypełnionym tuszem o objętości 5 ml. Tusze wykorzystane do wykonania próbek to komercyjnie dostępne zawiesiny nanocząsteczek srebra w rozczynniku (Amepox Microelectronics Ltd. , Łódź, Polska). Parametry tuszy przedstawiono w Tabl. 3.

Tabl. 3. Charakterystyka wykorzystywanych tuszy

tusz	lepkość dynamiczna [m*Pa*s]	napięcie powierzchniowe [dynes/cm]	gęstość [g/cm ³]	Zawartość wagowa srebra [%]	Wielkość cząstek srebra [nm]
600n	4.0 - 5.5	33	0.9 - 1.1	20	20-100
60n	5.0 - 6.5	35	0.8 - 1.0	20	20-100
6n	7.5 - 10.5	28.5 - 32.5	1.1 - 1.3	45	3-8

Próbki wykonano na folii polimidowej (oddłuszczonej etanolem) o grubości 100 μm z prędkością posuwu 150 mm/s. Spiekanie odbywa się z wykorzystaniem lampy NIR (Adphos, Bruckmuehler, Germany) wyposażonej w emiter halogenowy o mocy 150W, pieca muflowego (Nabertherm LT9/12, Lilienthal, Germany) oraz lampy IPL z wykorzystaniem sterownika FLD-

nano flashlamp driver (IL Photonics BSD Ltd., Beit Shemesh, Israel) oraz świetlówki L-8080Q UV Quartz Xenon Flashtube o mocy 400J.

Jako gaz roboczy oraz pomocniczy wykorzystano sprężone powietrze, które kontrolowano za pomocą precyzyjnej pompy piezoelektrycznej (Eveflow OB1 MK3+, Paryż, Francja).

Analiza mikroskopowa spiekanych ścieżek wykonana została wykorzystując mikroskop cyfrowy VHX-6000 (DM) (Keyence VHX-6000, Osaka, Japonia), mikroskop sił atomowych AFM (NT-MDT NTEGRA Prima, Apeldoorn, Niderlandy). Skany AFM wykonane zostały z wykorzystaniem rezonansowej, nie kontaktowej belki (NANOSENSORS PPP-NCLR). Dodatkowo powierzchnia próbek zbadana została mikroskopem elektronowym SEM (Tescan VEGA 3 SBH, Brno, Republika Czeska) wyposażona w detektory SE i BSE oraz mikroskop konfokalny CM (Olympus Lext OLS5100). Morfologia powierzchni, wymiary oraz rozprysk analizowana była na podstawie DM oraz SEM, natomiast CM i AFM wykorzystano w celu badania parametrów topografii powierzchni. Liniowa chropowatość powierzchni zebrana została z wykorzystaniem CM, natomiast AFM posłużył do testowania chropowatości na obszarze 20x50 μm . W celu wyznaczenia właściwości elektrycznych ścieżek wykonano test 4 punktowy precyzyjnym multimetrem (B2901BL, Keysight Technologies, Santa Rosa, USA). Pomiary oporu przeprowadzone zostały na wybranych odcinkach dla każdej próbki w stałej temperaturze 22 °C.

Przekroje ścieżek wykonane zostały z pomocą Skupionej Wiązki Jonów, *FIB (ang. Focused Ion Beam)*, a obrazowanie wykonane zostało z pomocą wysokorozdzielczego SEM (Felios Nanolab 600i DualBeam SEM/Ga-FIB, FEI, Waltham, USA).

W celu wyznaczenia odporności na korozję wykonano testy w komorze solnej zgodnie z normą ASTM B117-19, kondensacji zgodnie z normą ISO 6270-1 oraz ISO 6270-2 oraz cykli temperatury zgodnie z normą ASTM D6944 – 15. Wykonano również testy odporności na wysoką temperaturę 80°C dla 600h oraz niską temperaturę -29°C przez okres 720h.

Próbki do nanoindentacji przygotowano na folii poliimidowej o grubości 50 μm odtłuszczonej etanolem, przytwierdzonej do stalowego krążka. Badania modułu Younga oraz twardości wykonano za pomocą nanoindentacji (*NHT³*, Anton Paar, Graz, Austria). Kolejne próby wykonano zgodnie z ASTM E2546 – 15. Testy wykonano za pomocą wgłębnika Berkovitch z maksymalnym obciążeniem 0,5 mN i poziomem obciążania i odciążania 1 mN/min oraz pauzą 10 s, w trybie liniowego obciążenia. Badania wykonano w stałej temperaturze 22 °C.

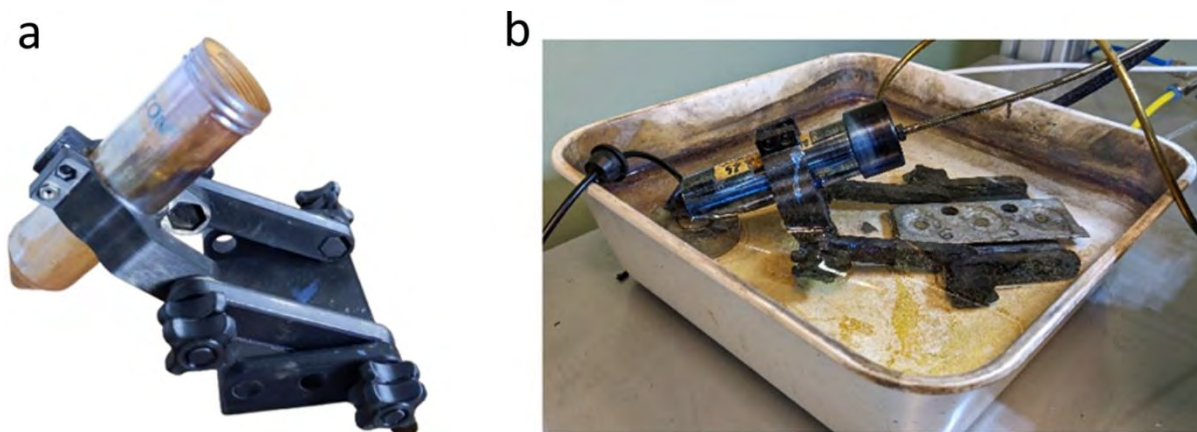
Z zebranych danych krzywych obciążania i odciążania możliwe było wyznaczenie twardości H oraz modułu Younga. Do wyliczeń zastosowano zależność zaproponowaną przez Olivier'a i Pharr'a [196].

Testy adhezji metodą siatki nacięć wykonano zgodnie z normą ISO 2409, wykorzystując nóż krążkowy ze świadectwem sprawdzenia (Agencja Anticorr, Gdańsk, Polska) o rozstawie ostrzy 2 mm. Próbki wykonano jako kwadraty o długości boków 20 mm na foli poliimidowej o grubości 100 μm odtłuszczonej etanolem. Spiekane lampą NIR z parametrami 5 V oraz prędkością posuwu stołu 15 mm/s .

5. Część eksperymentalna

5.1 Generacja aerozolu

Pierwszym etapem procesu jest generacja aerozolu, w której kluczowym parametrem jest wielkość kropli, mająca bezpośredni wpływ na jakość nanoszonych ścieżek. W związku z tym badania nad tą techniką należy rozpocząć od analizy pierwszej składowej, to jest samej generacji aerozolu. W celu przeprowadzenia eksperymentów zaprojektowano i wykonano dwa rodzaje generatorów: ultradźwiękowy (Rys. 73 a) oraz pneumatyczny (Rys. 73 b). Generator ultradźwiękowy składa się z uchwytu na probówkę, wytworzonego metodą druku FDM (*ang. Fused Deposition Modeling*), do której wprowadzany jest tusz. Konstrukcja uchwytu umożliwia precyzyjną regulację kąta nachylenia segmentów, co pozwala na optymalne ustawienie probówki, kluczowe dla efektywności produkcji aerozolu. Na dnie zbiornika z wodą znajduje się ultradźwiękowy przetwornik, umiejscowiony bezpośrednio pod probówką z tuszem. Woda pełni funkcję ochronną dla przetwornika, wspiera propagację fali ultradźwiękowej zgodnie z charakterystyką układu oraz zapewnia odprowadzanie ciepła. Brak odpowiedniego zanurzenia probówki w cieczy podczas długotrwałej pracy może prowadzić do jej uszkodzenia oraz wycieku tuszu.



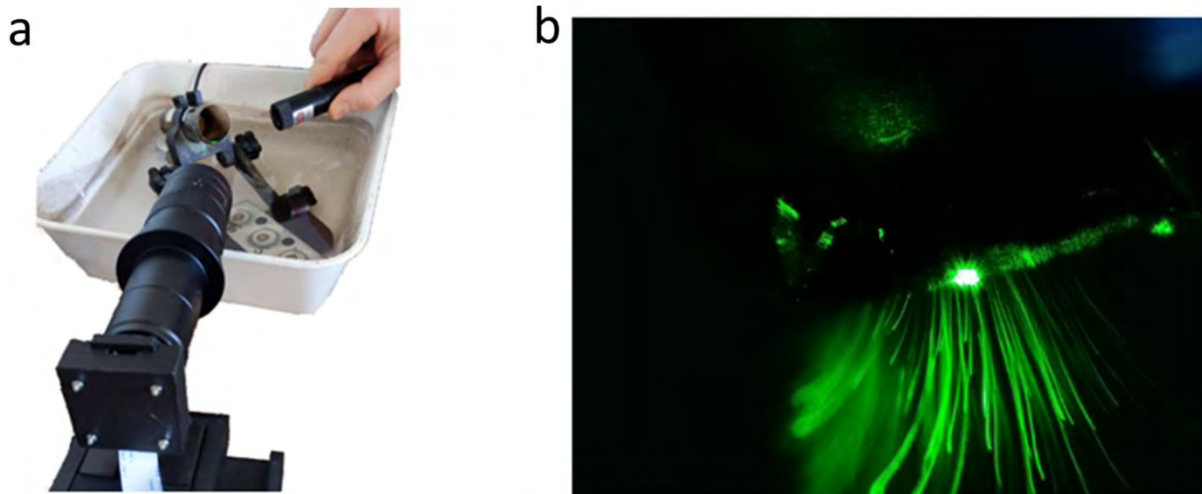
Rys. 73. Widok a) uchwytu probówki b) układu generacji aerozolu

Dla celów porównawczych wykonano również generator pneumatyczny (Rys. 74), w którym tusz umieszczono w zaprojektowanym zbiorniku z wbudowaną zwężką Venturiego. Ciśnienie powoduje zassanie tuszu ze zbiornika, a przepływ gazu powoduje jego atomizację [67]. Na bocznej ścianie zbiornika znajduje się wlot powietrza, a na górze pokrywy umieszczono wylot. Biorąc pod uwagę zastosowanie wyższych ciśnień dla tego generatora przygotowano i dopracowano uszczelnienie wykonane techniką FDM wykorzystując materiał Polskiej firmy TPU Fiberlogy FiberFLEX o twardości 40 D w skali Shore'a.



Rys. 74. Widok wykonanego generatora ciśnieniowego

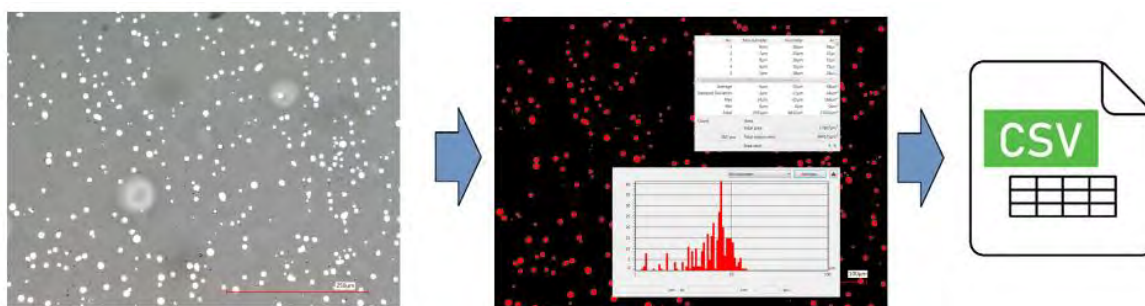
Pierwsza metoda pomiarowa oraz wstępna ocena rozmiaru kropli generowanych przez urządzenia opierała się na zastosowaniu układu optycznego z obiektywem o powiększeniu x300 (Rys. 75). Zielony laser ustawiono pod kątem, umożliwiając odbicie światła od kropli na matrycę CCD; w tym celu użyto lasera o niskiej mocy, aby nie uszkodzić matrycy. Przeprowadzono serię obrazowań (Rys. 75 b), które następnie analizowano w programie ImageJ, zapisując wyniki w pliku CSV.



Rys. 75. a) akwizycja zdjęć z wykorzystaniem obiektywu x300 b) wykonane zdjęcie

Wadą tej metody była stosunkowo niska liczba kropli uchwyconych na każdym obrazie oraz zmieniająca się geometria kropli w trakcie ich lotu. Dodatkowym problemem w analizie obrazu jest powstawanie smug, które powodują analizę danej kropli na większą niż w rzeczywistości. Dodatkowo biorąc pod uwagę, że ścieżki oraz rozprysk analizowane są

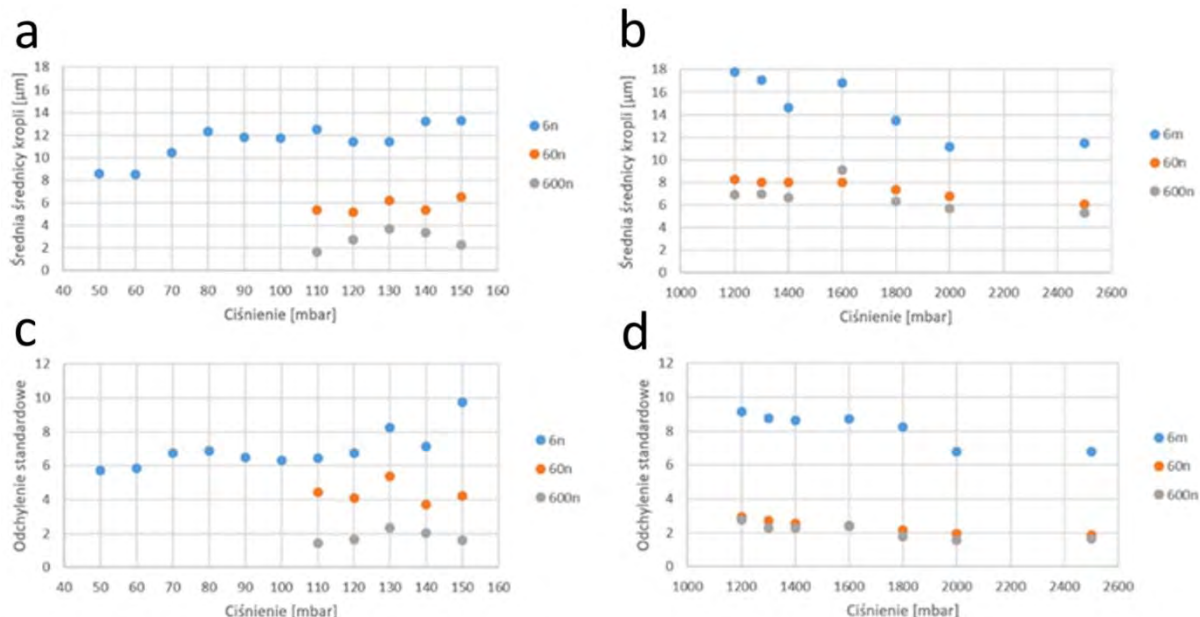
z wykorzystaniem mikroskopu optycznego, zdecydowano się na zastosowanie algorytmu mierzącego średnicę kropli, które nanoszono bezpośrednio na folię polimerową w temperaturze 22 °C. Na Rys. 76 przedstawiono metodę pozyskiwania danych - algorytm, bazując na wyznaczonym progu, określa średnicę kropli ze zdjęć mikroskopowych, a następnie zapisuje wyniki do pliku CSV. Dla każdej próbki wykonano serię obrazowań, których dane zbierano w jednym pliku do dalszej analizy. W sumie zebrano ponad 80 tysięcy wyników pomiarowych. Dla każdego z generatorów przyjęto wartości graniczne, odpowiadające generowaniu optymalnej liczby kropli w celu zapewnienia odpowiedniej jakości procesu.



Rys. 76. Schemat postępowania podczas przetwarzania danych średnicy kropli

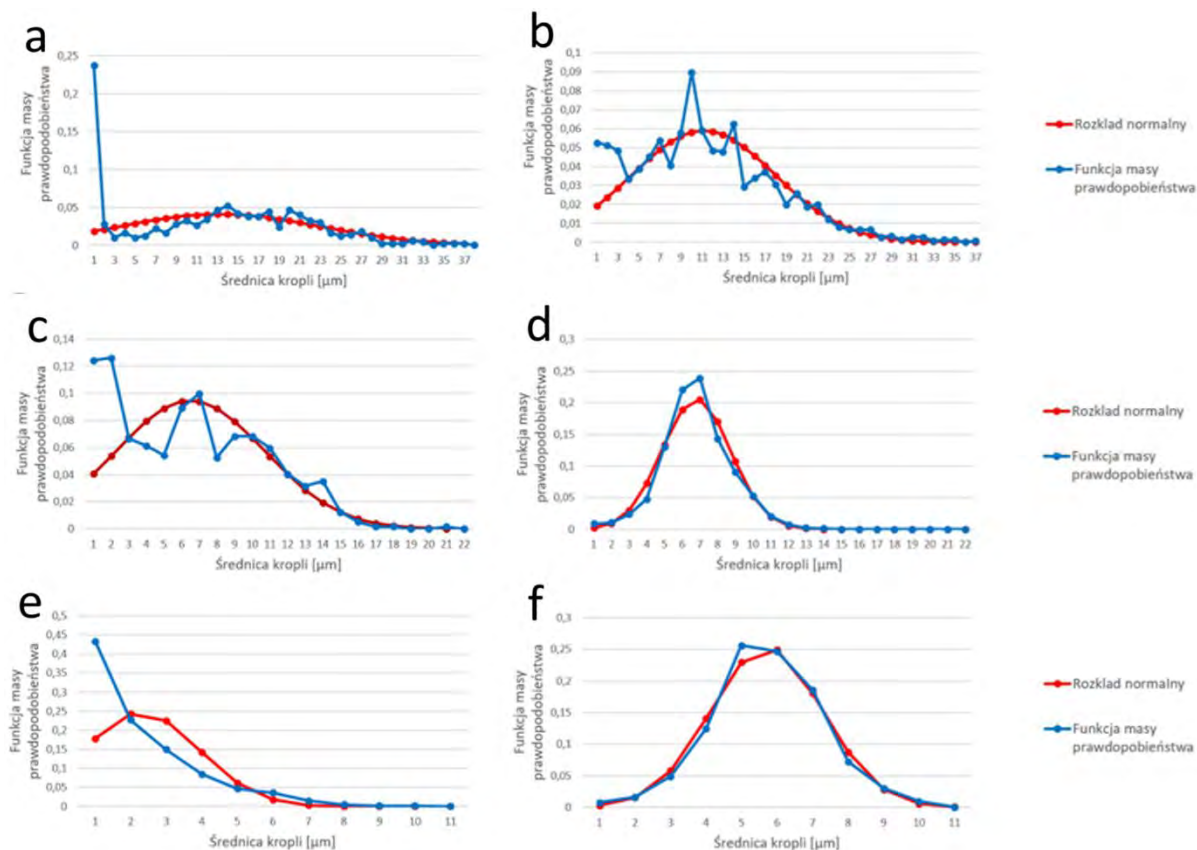
W celach porównawczych wybrano wartości ciśnienia w przedziale od 50 do 150 mbar dla generatora ultradźwiękowego oraz od 600 do 2500 mbar dla generatora pneumatycznego. Z całej puli dostępnych danych dla poszczególnych generatorów do dalszej analizy wybrano tylko te wartości, które zapewniały wystarczającą ilość wyników do przeprowadzenia rzetelnej analizy. Już na tym etapie można zauważyć istotne różnice w zakresie ciśnień dla obu generatorów, co wynika z faktu, że w przypadku metody ultradźwiękowej ciśnienie pełni jedynie rolę nośną, podczas gdy w metodzie pneumatycznej to przepływający gaz generuje aerozol, co wymaga przekroczenia wartości krytycznej niezbędnej do jego wytworzenia.

Na podstawie zebranych danych obliczono średnią średnicę kropli oraz odchylenie standardowe (Rys. 77). Dla tuszu 6n zaobserwowano wyraźnie większe wartości średniej średnicy kropli w porównaniu do tuszu 60n i 600n. Najmniejsze wartości średniej średnicy stwierdzono dla tuszu 600n, co można przypisać jego wyższej lepkości dynamicznej, która wpływa na formowanie się kropli w obu metodach generowania aerozolu. Dodatkowo, różnice w napięciu powierzchniowym tuszów mogą wpływać na stopień ich rozpylania się na podłożu, co również zostało uwzględnione w analizie. Zaobserwowano mniejsze odchylenie standardowe dla tuszów 60n i 600n, przy czym wartości te były do siebie zbliżone, co może wskazywać na ich bardziej jednorodny charakter w kontekście badanych parametrów.



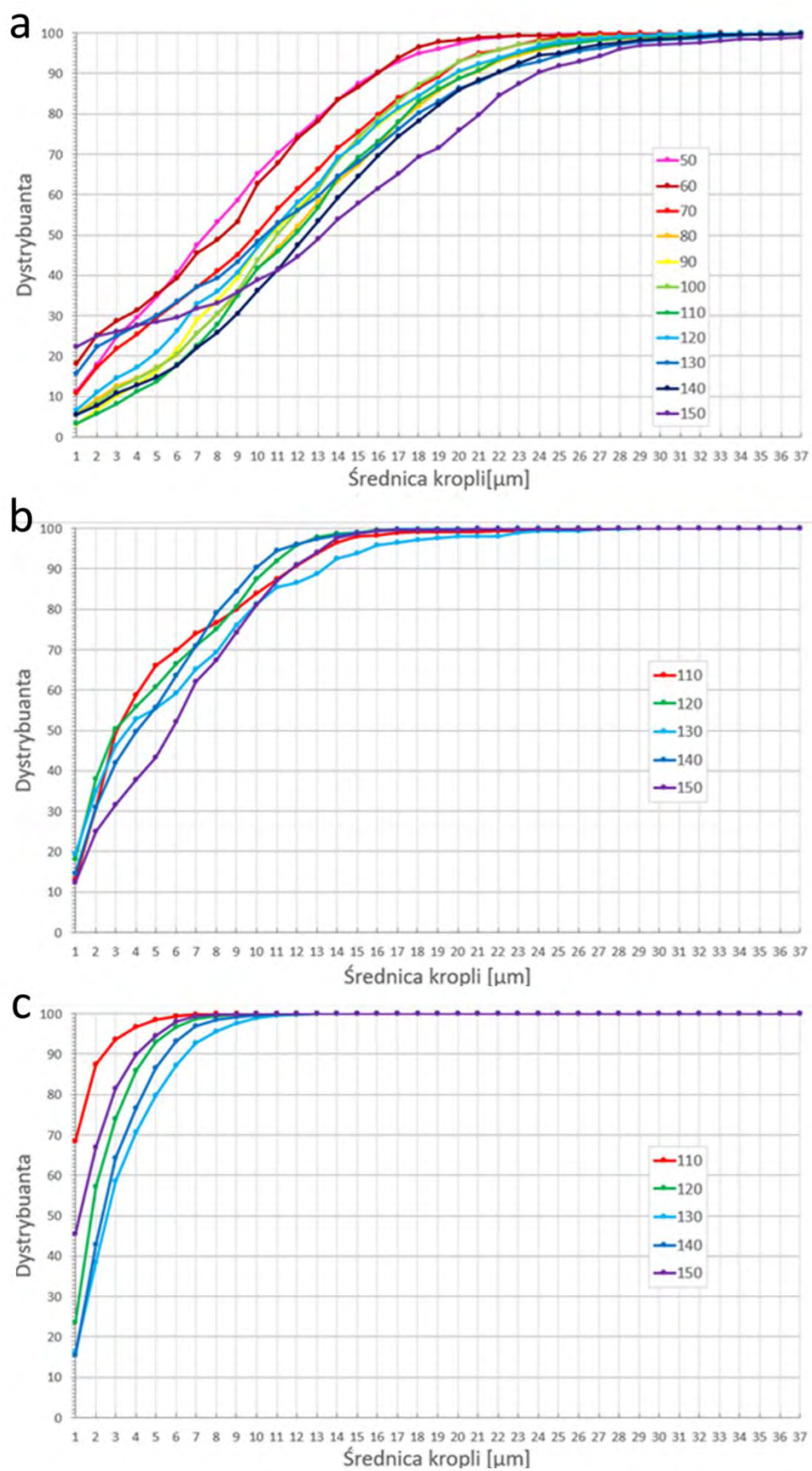
Rys. 77. Średnia średnica kropli dla generatora a) ultradźwiękowego b) pneumatycznego, odchylenie standardowe dla generatora c) ultradźwiękowego d) pneumatycznego

Biorąc pod uwagę, że średnia oraz odchylenie standardowe są miarami centralnymi rozkładu normalnego należy sprawdzić, czy zebrane dane odpowiadają takiemu rozkładowi. W tym celu stworzono funkcję masy prawdopodobieństwa i nałożona na nią rozkład normalny, który stworzony został na podstawie średniej i odchylenia standardowego, przykład takiego nałożenia przedstawiono na Rys. 78. W niektórych przypadkach (Rys. 78 d,f), szczególnie dla generatora ciśnieniowego, zauważono dobre nakładanie się obydwu wykresów, co prowadzi do wniosku, że ten zbiór wyników cechuje się rozkładem normalnym. Niektóre funkcje masy prawdopodobieństwa cechują się nieregularnością utrudniającą ocenę (Rys. 78 b,c), jednak również w tym przypadku dla średnic kropli 1-2 μm funkcja gęstości prawdopodobieństwa przyjmuje wartości dwukrotnie większe dla generatora ultradźwiękowego. Natomiast, szczególnie dla generatora ultradźwiękowego (Rys. 78 a,e), wykresy nie nakładają się, a zebrane dane wykazują cechy funkcji wykładniczej. W takim przypadku opis takiego zbioru danych za pomocą średniej i odchylenia standardowego nie jest miarodajny. W celu porównawczym obydwu metod należało znaleźć inny sposób opisanie obydwu zbiorów danych. W pierwszej kolejności stworzono dystrybuantę dla generatora ultradźwiękowego Rys. 79 oraz pneumatycznego Rys. 80.



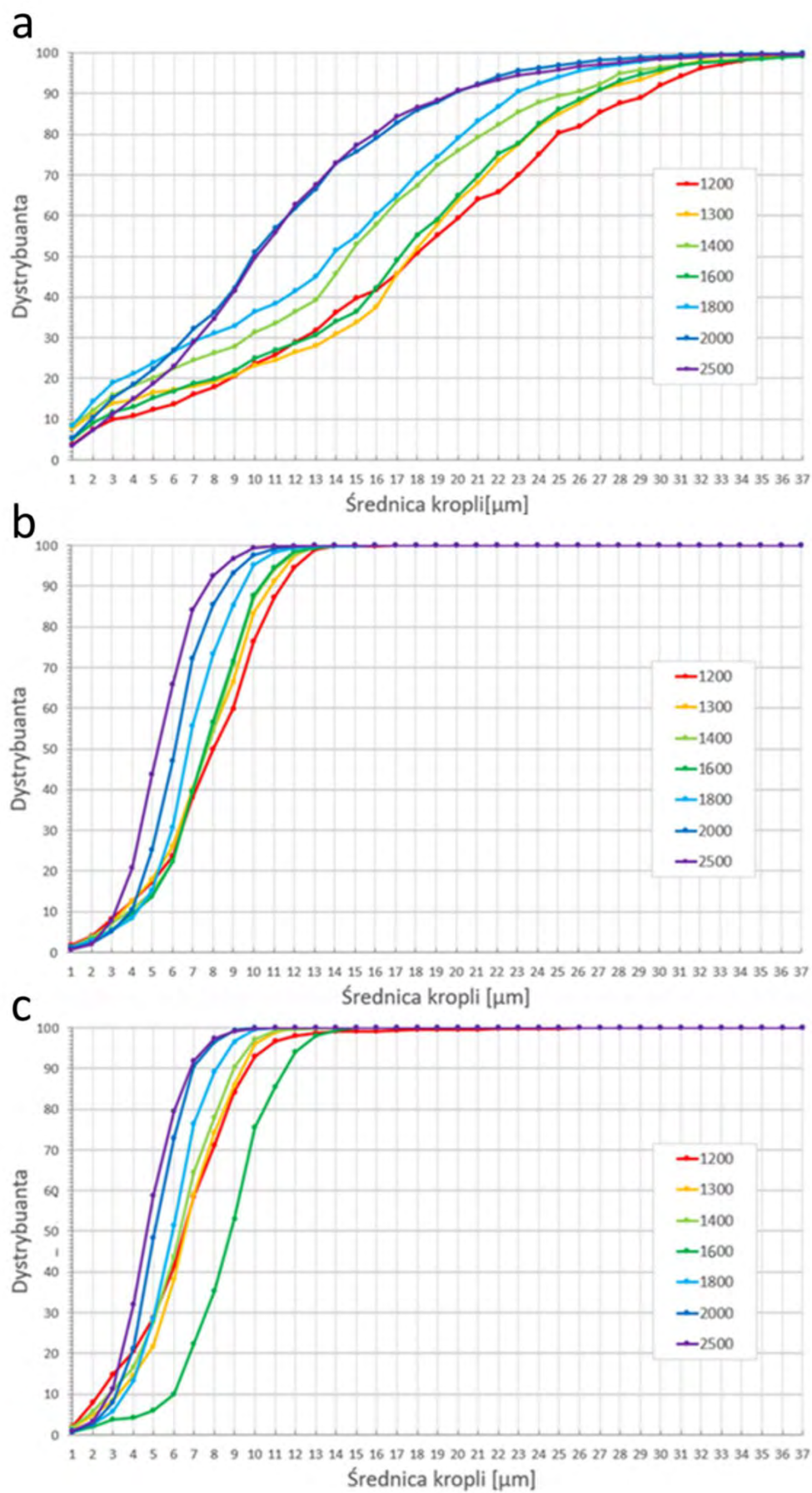
Rys. 78. Nałożenie funkcji masy prawdopodobieństwa i rozkładu normalnego dla generatora ultradźwiękowego dla ciśnienia 150 mbar dla tuszy a) 6n c) 60n e) 600n oraz generatora pneumatycznego dla ciśnienia 2000 mbar dla tuszy b) 6n d) 60n f) 600n

Dystrybuanta pozwala na łatwiejszą analizę dokładnej zawartości danego zakresu wielkości cząstek, czy również na określenie mediany. Na Rys. 79 przedstawiono dystrybuantę dla generatora ultradźwiękowego. Wyniki dla tuszu 6n (Rys. 79 a) cechują się najmniejszym nachyleniem co oznacza, że rozpiętość wyników jest największa. Dodatkowo co do zasady wartości przesuwają się ku wyższym wartościom wraz ze zwiększaniem ciśnienia co spowodowane może być ułatwionym transportem większych kropli na podłoże. Największym kątem nachylenia oraz przesunięciem w kierunku mniejszych wartości cechują się wyniki dla tuszu 600n (Rys. 79 c).



Rys. 79. Dystrybuanta średnicy kropli dla generatora ultradźwiękowego tuszu a) 6n b) 60n c) 600n

Dystrybuantę dla generatora pneumatycznego przedstawiono na Rys. 80 . Dla każdego z tuszy zauważono przesunięcie w kierunku większych wartości, szczególnie widoczne jest to dla tuszy 60n (Rys. 80 *b*) oraz 600n (Rys. 80 *c*). Mniejsza jest również ilość najmniejszych kropli o wielkości 1 μm . W przypadku tego generatora zależność jednak jest odwrotna. Wraz ze wzrostem ciśnienia następuje zmniejszenie wielkości kropli. W tym wypadku również tusze 60n i 600n cechują się większym nachyleniem, a co za tym idzie rozpiętość wyników w ich przypadku jest mniejsza.



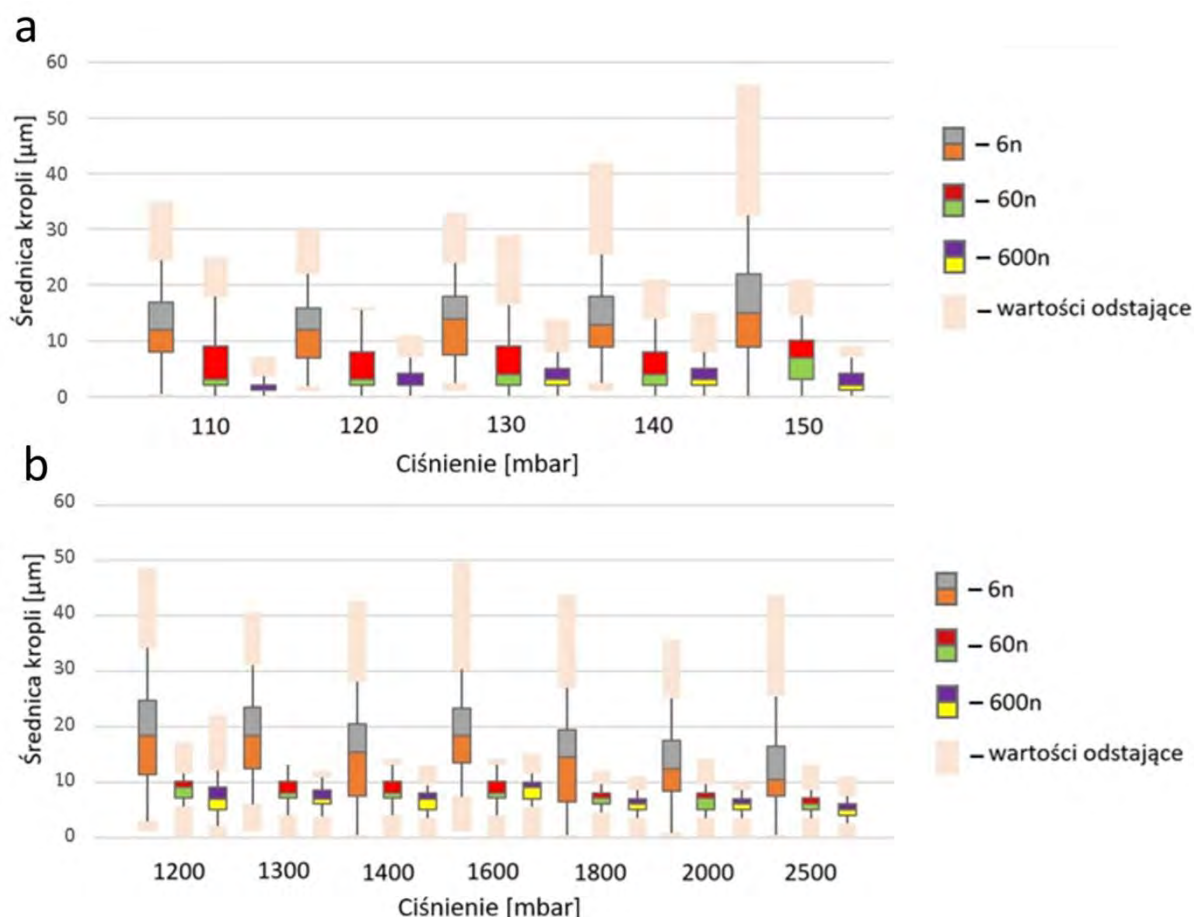
Rys. 80. Dystrybuanta dla generatora pneumatycznego dla tuszu a) 6n b) 60n c) 600n

Na koniec w celu wizualizacji danych, która pozwala w szybki sposób porównać do siebie tusze oraz generatory zdecydowano się na wykorzystanie wykresu pudełkowego z wąsami rozszerzonego o wartości odstające. Jest to wykres, który powstaje przez zaznaczenie 2 i 3 kwartyla oraz wąsów określonych jako 1,5 wartości między kwartylowej (*ang. IQR*) wyrażonej wzorem:

$$IQR = Q3 - Q1$$

Gdzie Q3 jest wartością trzeciego kwartyla, natomiast Q2 odpowiada wartości drugiego kwartyla.

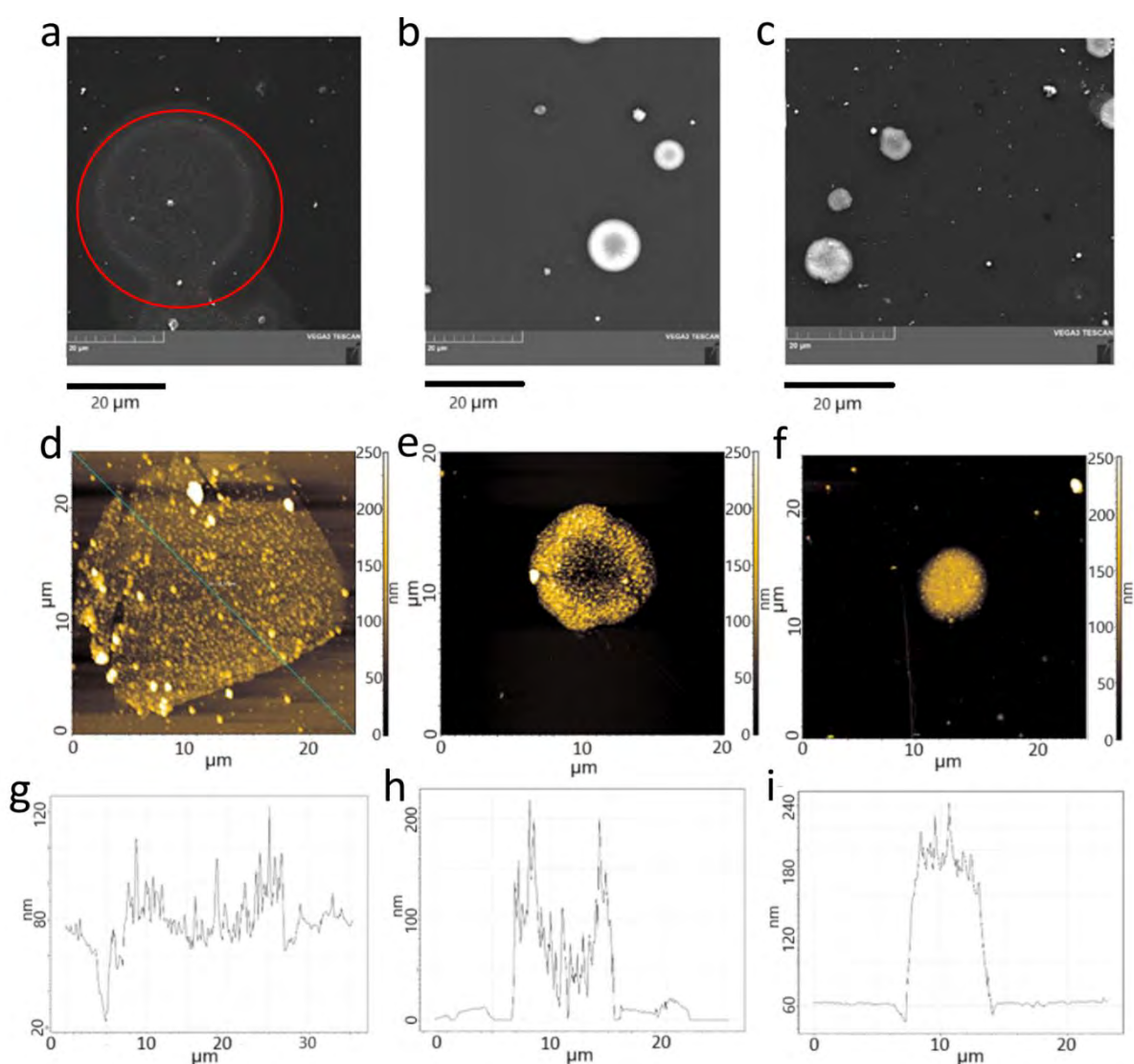
Wartości znajdujące się w pudełku określone są przez rozstęp ćwiartkowy Q3-Q1 i odpowiadają za 50% zebranych wyników, wąsy określają natomiast zakres wartości typowych, w których rozłożone powinny być wartości. Dodatkowo zaznaczono wartości odstające, dzięki temu zachowując świadomość istnienia wartości większych, jak i mniejszych od zakładanej, możemy wykluczyć je z bezpośredniej analizy. W wypadku zbierania średnic kropli po natryśnięciu wartości mocno odstające mogą być jedynie kropkami, które połączyły się w jedność, a które algorytm zinterpretował jako pojedynczą kropkę. Wykres pudełkowy dla zebranych danych przedstawiono na Rys. 81. Podobnie jak w przypadku poprzednich reprezentacji wielkość kropli generowanych przy użyciu tuszu 6n jest znacząco większa niż w przypadku pozostałych tuszy. Dodatkowo pudełka są rozciągnięte co świadczy o większym rozproszeniu wyników. Dla tuszu 60n i 600n w przypadku generatora ultradźwiękowego mamy do czynienia z wykresem asymetrycznym, gdzie wielkość kwartyla 3 przeważa, co oznacza odchylenie wartości w stronę mniejszych średnic. Dopiero w przypadku dla 150 mbar dla tuszu 60n wartości kwartyli mają zbliżoną wartość. Porównując ze sobą technikę ultradźwiękową i pneumatyczną, druga z nich pozwala na bardziej wyrównane wartości kwartyli, wartości przesunięte są również w kierunku większych średnic. Feng i Renn wskazują, że w celu uzyskania mniejszych szerokości (w zakresie około 10 μm), niezbędne jest wykorzystanie kropli w zakresie 1-5 μm [197]. W przeciwnym razie średnica kropli będzie większa niż szerokość ścieżki. Biorąc jednak pod uwagę symulacje wykonane przez Secora w przypadku niskich ciśnień, które znajdują się w tym procesie możliwość dotarcia do procesu (*ang. survival probability*) jest znikoma i to właśnie krople wielkości 1-10 μm biorą głównie udział w procesie [198].



Rys. 81. Wykres pudełkowy z wąsami dla generatora a) ultradźwiękowego b) pneumatycznego [33]

W ostatnim kroku sprawdzono, czy wielkość kropli oraz odczytów koło 1 μm faktycznie znajdują się na próbkach, czy jest to błąd pomiaru wykonano obrazy SEM oraz AFM dla wybranych kropli, co przedstawiono na Rys. 82. Kolejnymi informacjami, które chciano uzyskać jest morfologia kropli dla każdego tuszu. Dla obrazu SEM dla tuszu 6n (Rys. 82 a) widoczne są dwa obszary przy większej kropli, pierwszy, który najprawdopodobniej wytworzył się zaraz po kontakcie z podłożem, zaznaczony na czerwono. Następnie kropla cofa się zajmując mniejszą powierzchnię. Wokół kropli widać również wiele mniejszych kropli satelitarnych. Biorąc pod uwagę, że dla tego tuszu wielkość cząstek wynosi 3-8 nm, zebrane obrazy sugerują również pojawienie się agregatów. Poziom rozlanie się tego tuszu może być też powodem odczytów większych kropli dla wcześniejszych pomiarów. Podobne rozlewanie się tuszu zaobserwowali Skarżyński et. al. [199], a obrazowania SEM wyglądają w zbliżony sposób. Dodatkowo stosunkowo mała jest wysokość mierzonej kropli, która dla skrajnych wartości wynosi 60 nm, jednak dla większości jej powierzchni jest znacznie mniejsza. Dla tuszów 60n (Rys. 82 b) oraz 600n (Rys. 82 c) morfologia kropli jest podobna i formuje się w kształcie pączka (*ang. Doughnut*

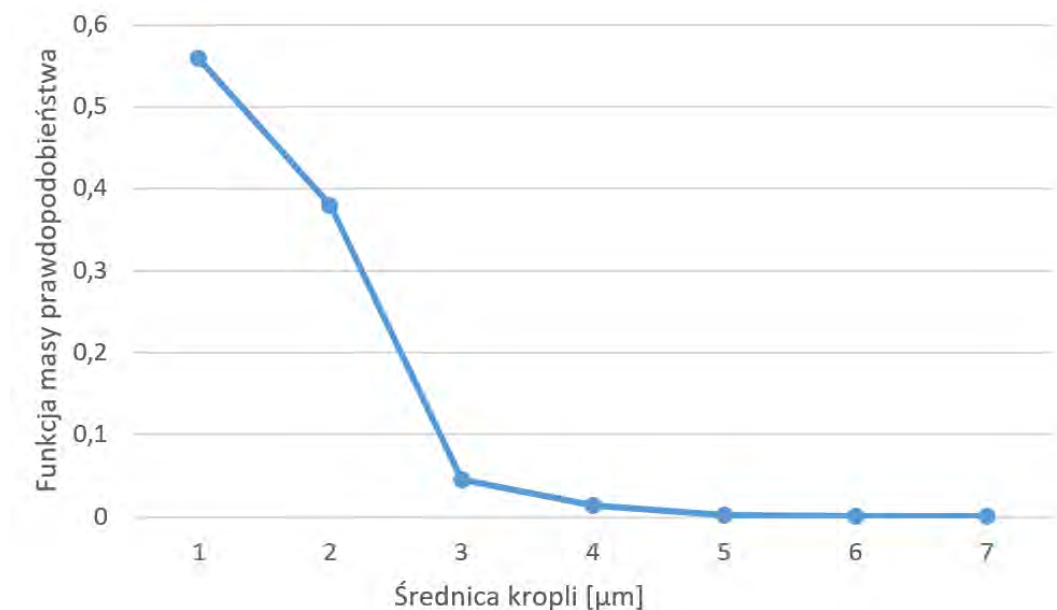
shape). Seifert et. al. wykazuje zbliżony kształt wykorzystując w tym celu profilometrię 3D [200]. W obu przypadkach zaobserwowano formowanie się kropli satelitarnych, jednak ich liczba była większa w przypadku tuszu 600n. Analiza wysokości kropli wykazała istotne różnice pomiędzy badanymi tuszami. Dla tuszu 60n zmierzona wysokość kropli wynosiła 200 nm w skrajnych punktach, przy czym zauważono wyraźną strefę centralną, w której kropla była niższa. Natomiast w przypadku tuszu 600n wysokość kropli wynosiła 180 nm w skrajnych punktach, jednak kropla zachowywała równą wysokość na całej swojej szerokości.



Rys. 82. Obraz SEM kropli dla tuszu a) 6n b) 60n c) 600n, obraz AFM dla tuszu d) 6n e) 60n f) 600n oraz odpowiadające im przekroje g-i) [33]

W celach porównawczych przeanalizowano funkcję masy prawdopodobieństwa dla zjawiska rozprysku, której wyniki przedstawiono na Rys. 83. Z przeprowadzonych pomiarów wynika, że na powstawanie rozprysku w największym stopniu wpływają krople o średnicy 1 μm

oraz 2 μm . W mniejszym stopniu obserwowano udział kropli o średnicy 3 μm i 4 μm , jednak wyniki te mogą być częściowo wynikiem zjawiska łączenia się kropli.



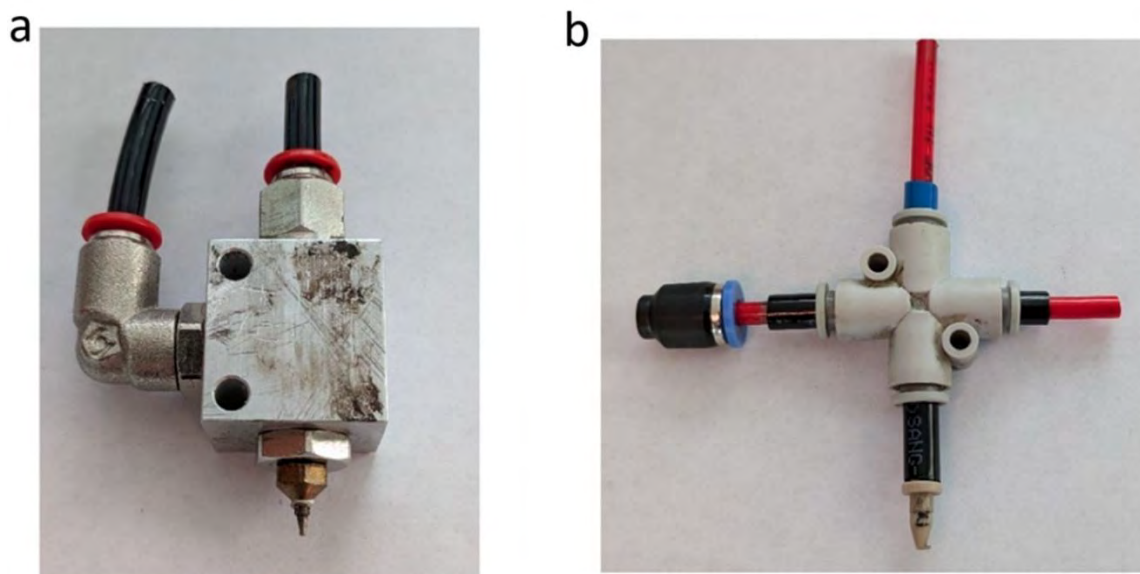
Rys. 83. Funkcja masy prawdopodobieństwa dla rozprysku

Porównując oba generatory pod kątem ich zastosowania w projektowanym urządzeniu, kluczowymi parametrami oceny są średnica generowanych kropli oraz jednorodność powstającego aerozolu. W przypadku tuszu 6n bardziej odpowiednim rozwiązaniem jest generator ultradźwiękowy, zwłaszcza przy niższych ciśnieniach roboczych. Natomiast dla tuszów 60n i 600n, stosowanych w technologii AJP, korzystniejszym wyborem jest generator pneumatyczny, który zapewnia lepszą jednorodność aerozolu oraz przesunięcie rozkładu wielkości kropli w kierunku 10 μm . Istotnym wyzwaniem pozostaje jednak konieczność pracy generatora pneumatycznego przy wysokich ciśnieniach.

5.2 Badania wstępne

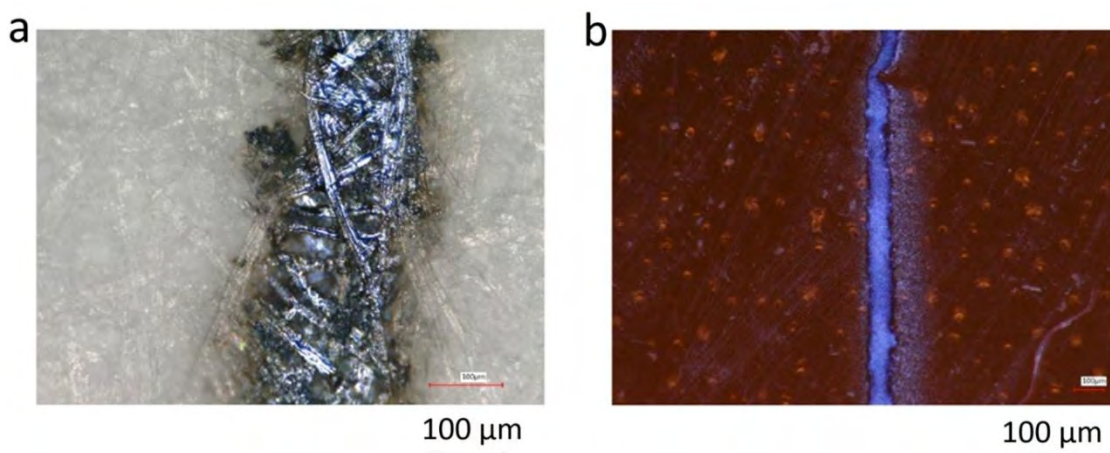
Kolejnym kluczowym elementem dla tej techniki jest dysza, w której następuje wytworzenie soczewki aerodynamicznej. W pierwszej kolejności wykonano dysze z elementów możliwych do zakupienia, przedstawione na Rys. 84. W koncepcji Rys. 84 *a* wykorzystano metalowy blok wprowadzając polimerowy przewód, promieniowo doprowadzono natomiast gaz osłonowy. W tej koncepcji rurka, którą doprowadzany jest gaz roboczy musi znajdować się bardzo blisko dyszy wylotowej, tak by gaz osłonowy zbierający się w metalowym bloku miał możliwość zawężania strumienia. Druga koncepcja przedstawiona na Rys. 84 *b* oparta jest na czwórniku polimerowym, jeden z jego wylotów został zablokowany, tworząc w ten sposób

trójnik. W osi dyszy przeprowadzona jest polimerowy przewód odpowiadająca przepływowi gazu roboczego, natomiast promieniowo doprowadzona jest rurka odpowiadająca za gaz osłonowy.

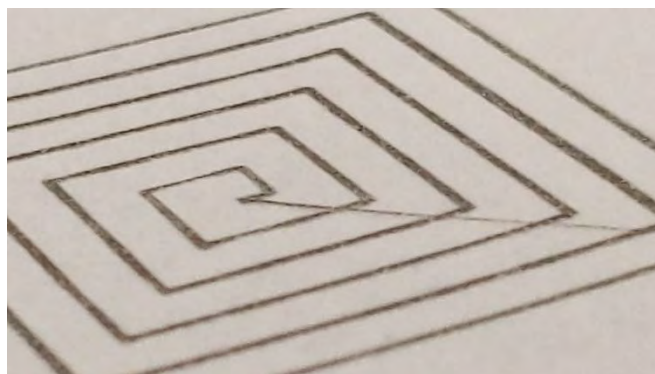


Rys. 84. Widok dysz wykonanych z dostępnych elementów a) kostka b) trójnik

Wykonanymi prototypami wykonano testy na podłożu celulozowym (Rys. 85 a), a następnie na poliimidzie (Rys. 85 b). Pomimo problemów ze stabilnością procesu oraz ciągłością ścieżki, szczególnie w przypadku poliimidu dowiedziono, że możliwe jest tworzenie ścieżek przewodzących o szerokości rzędu 45-100 μm . Stwierdzono, że testowana geometria dyszy pozwala na zaistnienie zjawiska soczewki aerodynamicznej. W następnej kolejności przeprowadzono testy tworzenia wzorów, które wykonano na podłożu celulozowym (Rys. 86). W tym celu stworzono wzór za pomocą programu CAD, a następnie zmieniono go na język gcode.

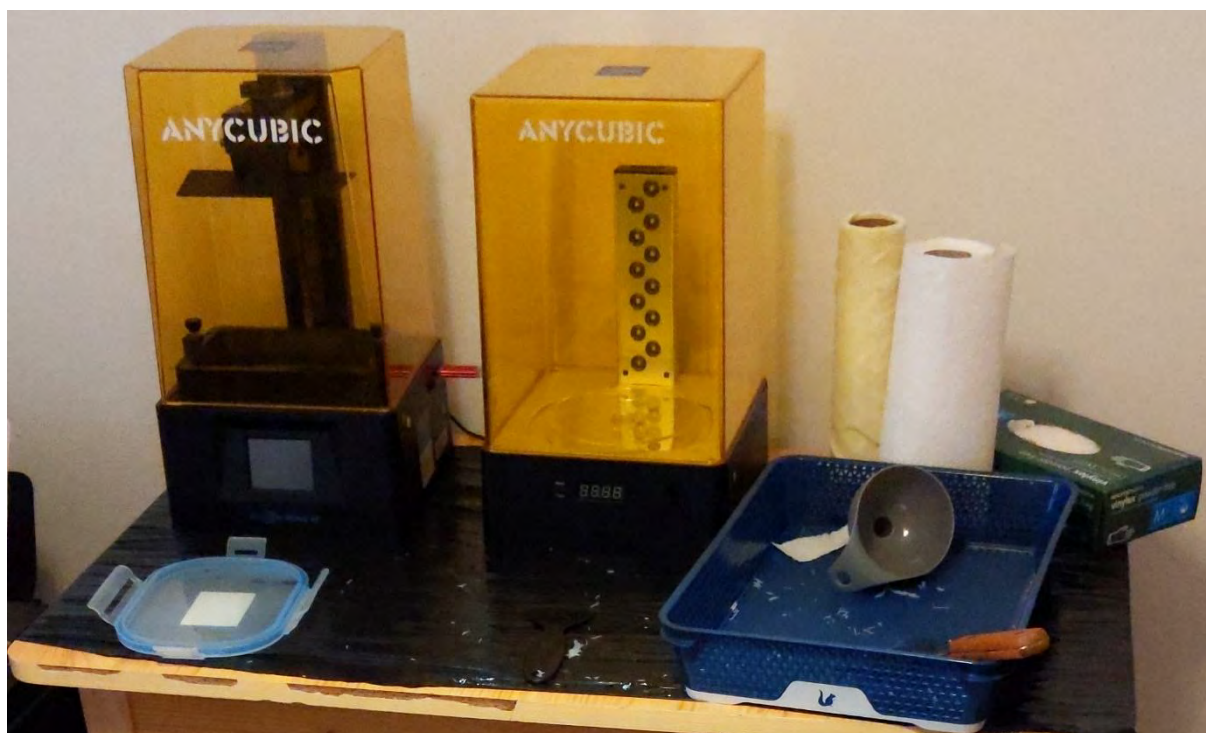


Rys. 85. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego testów wykonane na a) materiale celulozowym b) poliimidle

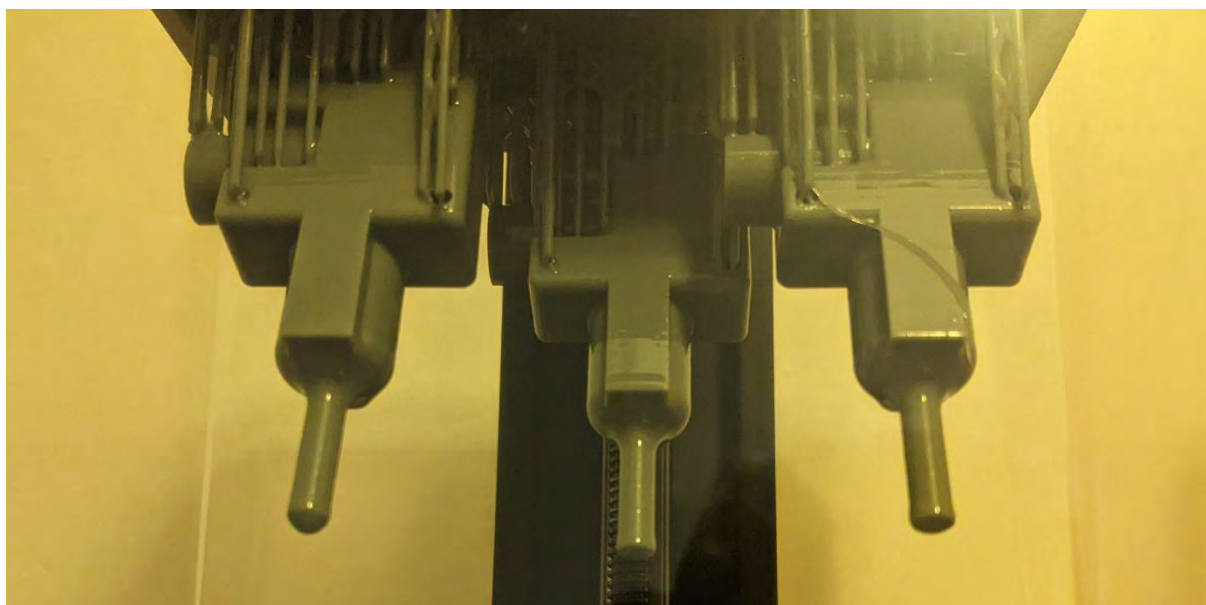


Rys. 86. Próba wykonania wzoru na materiale celulozowym

Na podstawie wykonanych prototypów wyznaczono zależności geometryczne, które posłużyły do wykonania modeli 3D kolejnych wersji dyszy. W celu wykonania użyto druku SLA (stereolitograficzny). W tej metodzie żywica światłoutwardzalna poddawana światłu ultrafioletowemu jest utwardzana tworząc element. W tym celu użyto drukarki AnyCubic Photon Mono 4k (Rys. 87) oraz żywicy Phrozen 4k pozwalającą uzyskać jak największą dokładność wydruków. Sama maszyna działa w technologii DLP (*ang. Digital Light Processing*) wykorzystując monochromatyczny ekran LCD w technologii 4k do utwardzania żywicy, co w tym przypadku zapewnia wielkość piksela na poziomie 35 μm . Po wykonaniu wydruki płukane były w izopropanolu używając mieszadła magnetycznego, następnie środek dyszy przepłukany został alkoholem etylowym z wykorzystaniem strzykawki, a końcowo dodatkowo utwardzane światłem UV (*ang. Curing*). Zdjęcie dysz znajdującej się na stole drukarki przedstawiono na Rys. 88.

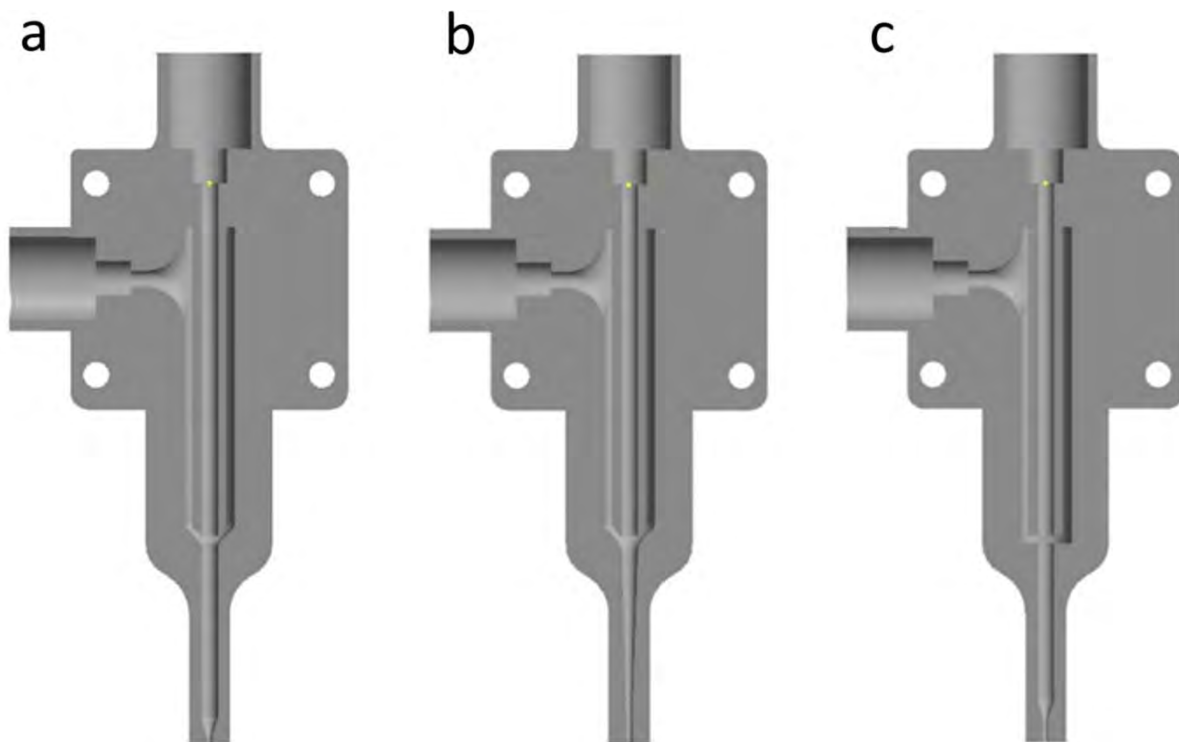


Rys. 87. Stanowisko druku SLA



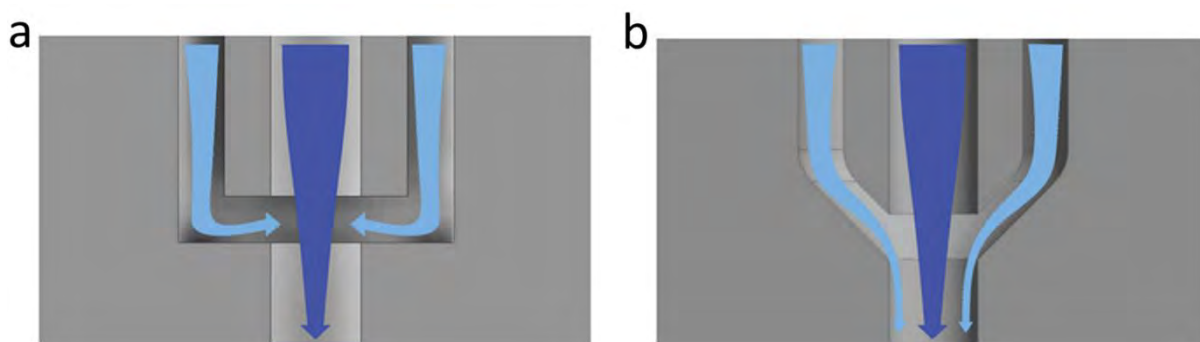
Rys. 88. Zdjęcie wydruków z podporami na stole roboczym drukarki

Główną zaletą technologii druku stereolitograficznego, poza możliwością szybkiego prototypowania, jest zdolność do tworzenia złożonych geometrii, które są trudne lub wręcz niemożliwe do uzyskania za pomocą tradycyjnych metod wytwórczych. Kluczowymi elementami analizowanych prototypów były obszar połączenia strumieni gazu roboczego i osłonowego oraz konstrukcja dyszy za tym miejscem. W tym celu zaprojektowano i przygotowano trzy warianty geometrii, które zostały przedstawione na Rys. 89.



Rys. 89. Przekrój poprzeczny modeli 3D zaprojektowanych dysz a) o obszarze złączenia pod kątem, b) o zbieżnym wylocie c) o prostopadłym obszarze złączenia

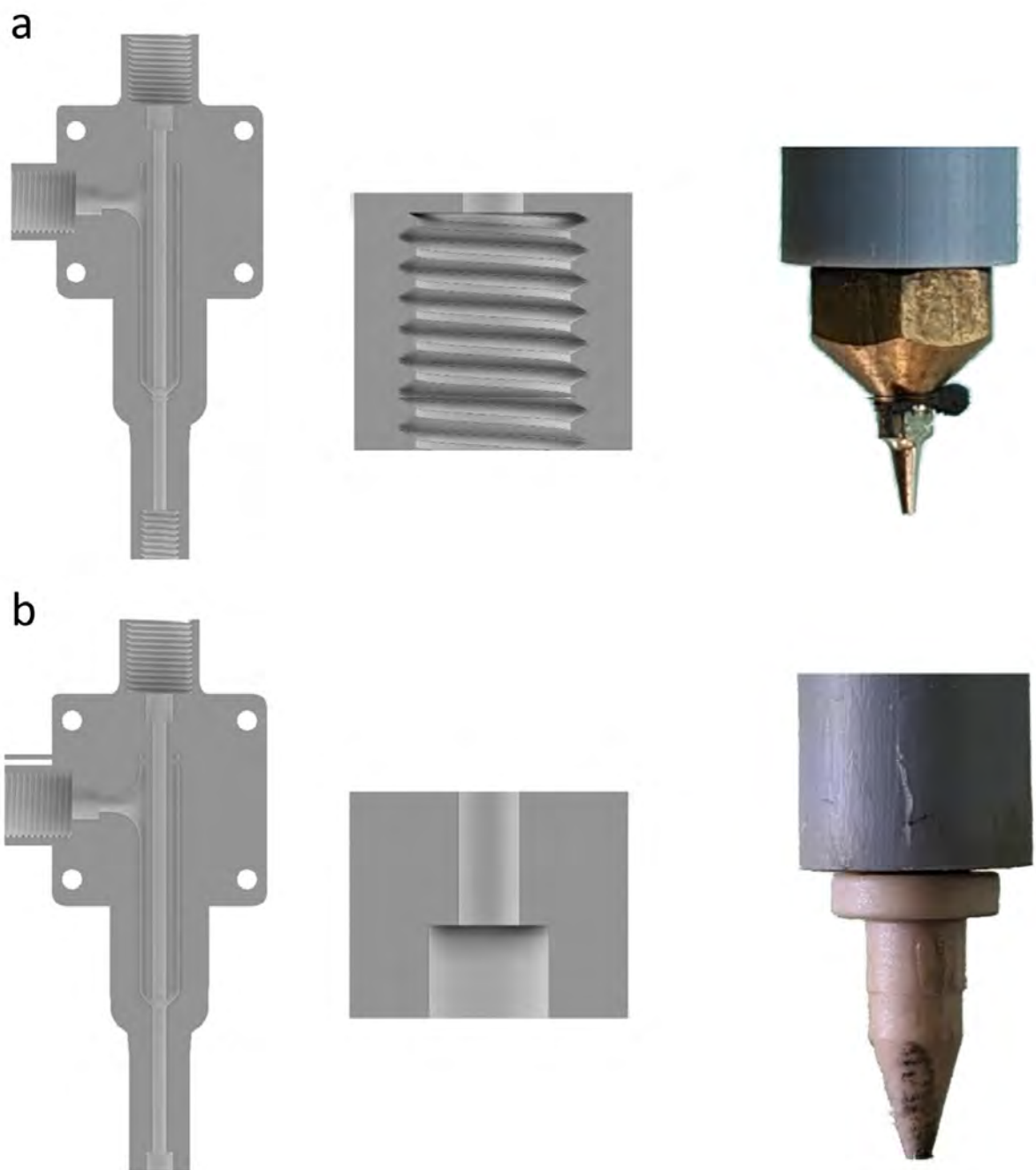
Przedstawione różnice w przepływie gazów roboczego i osłonowego dla dwóch koncepcji zostały zilustrowane na Rys. 90. W przeprowadzonych eksperymentach obie koncepcje spełniły zakładane funkcje, umożliwiając wytworzenie soczewki aerodynamicznej. Niemniej jednak, koncepcja przedstawiona na Rys. 90 a prowadziła do dławienia przepływu w obszarach zbliżonych do maksymalnego zwężenia ścieżki przy ciśnieniach gazu osłonowego przekraczających wartość krytyczną. Zjawisko to wynikało z geometrii obszaru, w którym powietrze doprowadzane jest prostopadle, co skutkowało przecinaniem strumienia gazu roboczego. W związku z tym wybrano koncepcję przedstawioną na Rys. 90 b, w której dławienie następowało w obszarach oddalonych od optymalnego punktu, powodując mniej problemów z doбором współczynnika.



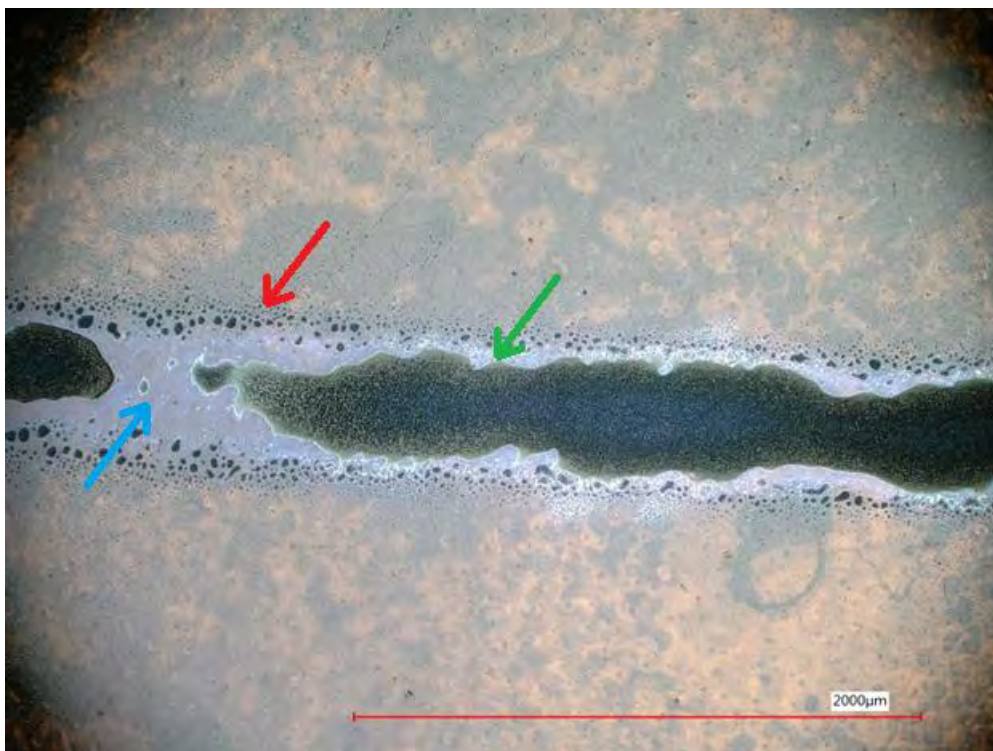
Rys. 90. Zbliżenie na obszar załączenia a) prostopadły b) pod kątem 45°

W kolejnych etapach badań wprowadzono możliwość wymiany końcówki dyszy (Rys. 91). Decyzja ta była podyktowana dwoma istotnymi problemami występującymi w poprzednich konstrukcjach. Pierwszym problemem była sama produkcja dysz, gdzie resztki żywicy blokowały wylot kapilarny, prowadząc do odrzucenia części wyprodukowanych elementów. Drugim wyzwaniem było zapychanie się dysz podczas natryskiwania, co utrudniało późniejsze ich przepłukiwanie. Stosowanie alkoholi izopropylowego lub etylowego do płukania zmieniało parametry tuszu, co pogarszało jakość ścieżek. Wpływ płukania alkoholem, pokazany na Rys. 92, uwidaczniał tendencję tuszu do tworzenia kropli (kolor czerwony) oraz nieregularność ścieżki (kolor zielony), a w skrajnych przypadkach jej nieciągłość (kolor niebieski).

W koncepcji z wymiennymi końcówkami dyszy zastosowano możliwość demontażu końcówki w celu jej indywidualnego przepłukania lub wymiany. W rozwiązaniu przedstawionym na Rys. 91 a na wylocie dyszy umieszczono gwint umożliwiający montaż dysz kompatybilnych z systemem e3d v6, natomiast w koncepcji Rys. 91 b zastosowano końcówki z PEEK (IDEX, USA). Zaletą rozwiązania z gwintem była uniwersalność i dostępność końcówek oraz ich niska cena. Z kolei konstrukcja z końcówkami z PEEK oferowała lepszą stabilność wyników dzięki precyzji wykonania i geometrii, a także prostszy montaż na wcisk, ułatwiający wymianę w porównaniu z połączeniem gwintowanym.



Rys. 91. Koncepcja i widok pozwalająca na używanie zamiennych końcówek a) gwintowana b) na wcisk



Rys. 92. Wpływ płukania alkoholem izopropylowym

Po przeprowadzeniu wstępnych testów zdecydowano się na użycie generatora ultradźwiękowego, co wynikało z trudności w precyzyjnej kontroli procesu w przypadku generatora ciśnieniowego. W niektórych przypadkach osiągnięto odpowiednie wartości współczynnika skupienia. Niemniej, obserwowano nierównomierną powierzchnię ścieżki spowodowaną nadmiernym ciśnieniem. Na Rys. 93 przedstawiono typowy wygląd próbek, w których nadmiarowe ciśnienie prowadziło do rozpływania się tuszu. W celu zwiększenia stabilności procesu zasadne byłoby zastosowanie wirtualnego impaktora—urządzenia umożliwiającego kontrolowaną redukcję ciśnienia oraz selektywną separację frakcji aerozolu o mniejszych średnicach kropli, szczegółowo omówionego we wstępie. Kluczowym etapem optymalizacji byłoby ponadto eksperymentalne określenie odpowiedniej geometrii tego komponentu, co pozwoliłoby na precyzyjne dostosowanie jego parametrów do specyfiki badanego układu.

W końcowej fazie badań proces drukowania ścieżek z użyciem generatora ultradźwiękowego okazał się bardziej stabilny, co skłoniło badaczy do jego dalszego stosowania. Dodatkowo wszystkie tusze używane w testach mieściły się w zakresie lepkości charakterystycznym dla generatora ultradźwiękowego. Dalsze badania z tuszami o wyższej lepkości (powyżej 10 m*Pa*s) mogłyby sugerować konieczność zastosowania generatora pneumatycznego [201].



Rys. 93. Zdjęcie wykonane mikroskopem optycznym próbki wykonanych za pomocą generatora ciśnieniowego

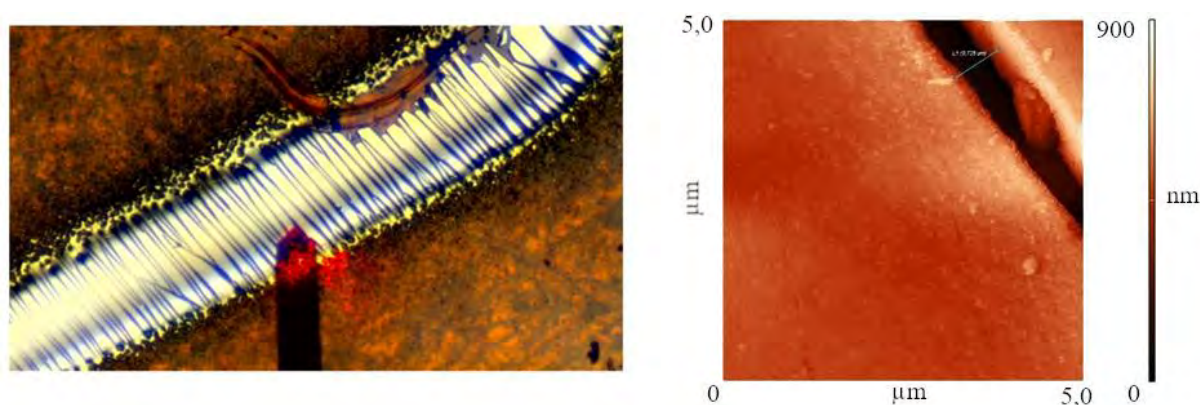
Pierwsze testy dla tuszy 60n i 600n spotkały się z problemami. Przykład dla tuszy 600n przedstawiono na Rys. 94. Po spiekaniu w piecu części materiału odspoiły się od podłoża. W całej próbce widoczne są pęknięcia powodując, że ścieżka nie wykazuje się przewodnością. Na problemy z pękaniem można również napotkać się w literaturze. Dalal et. al. wskazują, że w największej mierze pękanie spowodowane jest naprężeniem kapilarnym [202]. Daje to nadzieję na przezwycięzenie tego problemu, dla odpowiednio dobranych parametrów procesu, co uczyniono w dalszej części tej pracy.



Rys. 94. Próbką wykonana z wykorzystaniem tuszu 600n

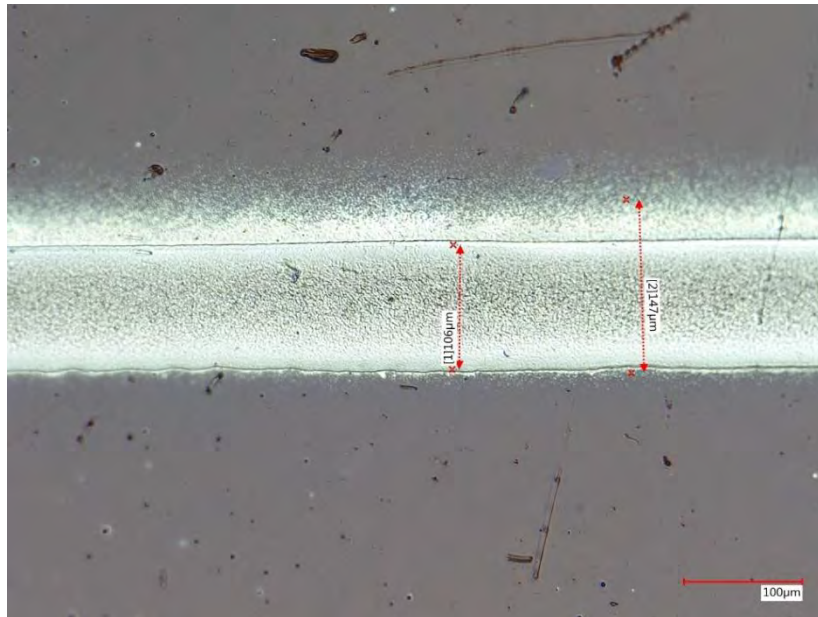
Dla próbek wykonanych z użyciem tuszy 60n również napotkano trudności. W niektórych przypadkach pęknięcia nie były widoczne pod mikroskopem optycznym, jednakże materiały te nie wykazywały przewodności. Analiza z wykorzystaniem mikroskopii AFM (Rys. 95) ujawniła

pęknięcia o szerokości $0,735\text{ }\mu\text{m}$, przebiegające na całej długości próbki. Zarówno tusz 60n, jak i 600n charakteryzują się trudnościami w procesie spiekania w piecu, przy czym problemy są bardziej nasilone w przypadku tuszu 600n. W związku z tym badania skoncentrowano w pierwszej kolejności na tuszu 6n, następnie 60n, a dopiero na końcu na 600n. Zjawisko powstawania pęknięć, szczególnie w tuszach na bazie srebra, jest dobrze udokumentowane zarówno dla technologii AJP, jak i IJP [203,204]. Istnieje możliwość optymalizacji temperatury stołu oraz parametrów suszenia i spiekania w celu minimalizacji lub całkowitego wyeliminowania tych defektów [205,206]. Według badań Muralidharana et al., pęknięcia często inicjują się w mostach łączących, szczególnie w materiałach, gdzie mosty mają mniejszą objętość, co może stanowić kluczowy czynnik w ich powstawaniu [207].



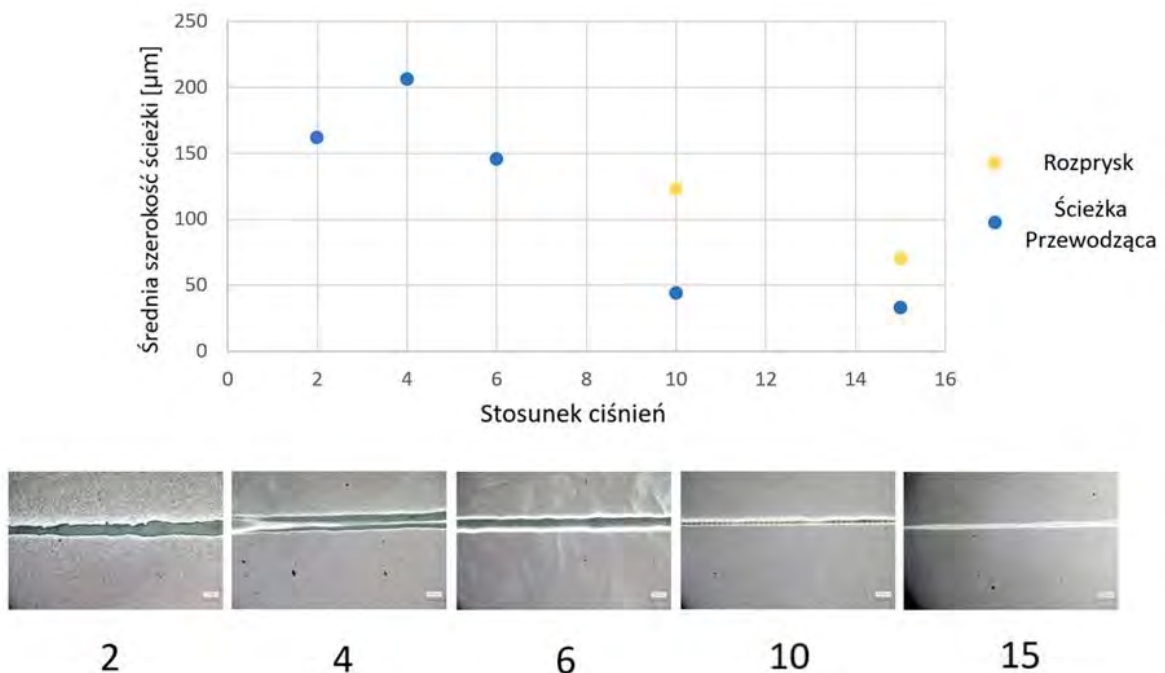
Rys. 95. Obrazowanie AFM pęknięć ścieżek wykonanych z wykorzystaniem tuszu 60n

Kolejnym etapem było optymalizowanie stosunku ciśnień gazu roboczego do osłonowego w celu uzyskania założonej szerokości ścieżki, przy jednoczesnym zachowaniu jej ciągłości oraz równych krawędzi. Do testów wykorzystano generator ultradźwiękowy. W tym celu przeprowadzono serię pomiarów dla różnych wartości ciśnień, dobierając parametry zgodnie z wybranym stosunkiem gazów. Następnie dla każdej konfiguracji wykonano ścieżki oraz serię zdjęć umożliwiających ilościową analizę szerokości ścieżki i rozprysku (przykład przedstawiono na Rys. 96). Na podstawie zebranych danych obliczono średnie wartości parametrów dla każdego przypadku.



Rys. 96. Pomiar ścieżki

Na Rys. 97 przedstawiono zależność średniej szerokości ścieżki od stosunku ciśnień gazu roboczego (kanał pierwszy) do osłonowego (kanał drugi) przy stałym ciśnieniu 30 mbar w kanale pierwszym. Zgodnie z obserwacjami zwiększanie ciśnienia gazu osłonowego prowadzi do stopniowego zawężania ścieżki. Dla najniższego stosunku ciśnień uzyskano mniejszą średnią szerokość niż dla kolejnego poziomu, jednak wiązało się to z istotną nieregularnością krawędzi, co zostało zilustrowane na Rys. 98.

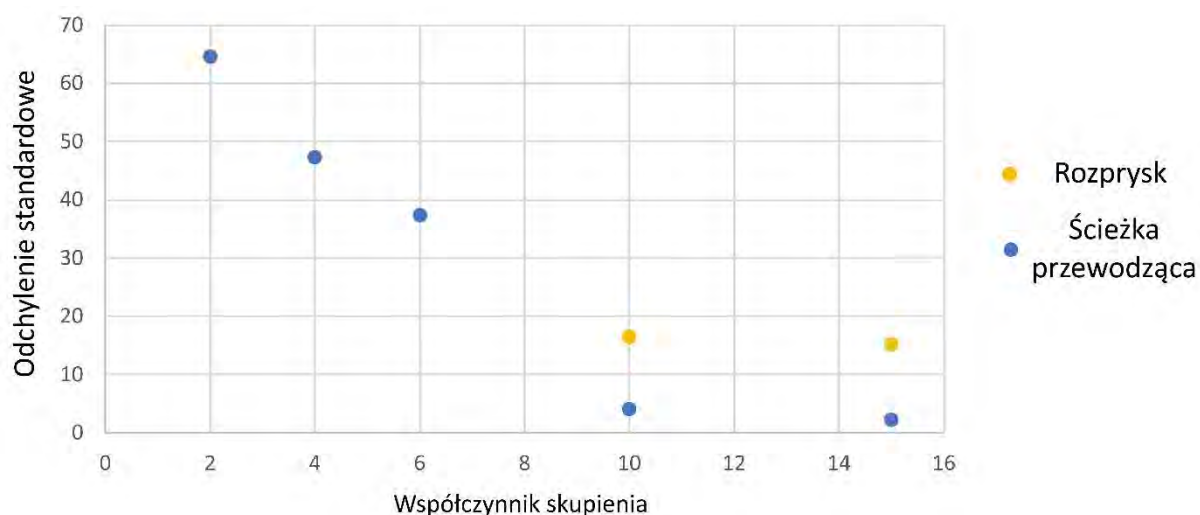


Rys. 97. Średnia szerokość ścieżki w odniesieniu do stosunku ciśnień dla przypadku gdzie ciśnienie na pierwszym kanale wynosi 30 mbar



Rys. 98. Zdjęcie z mikroskopu optycznego nieregularnej ścieżki

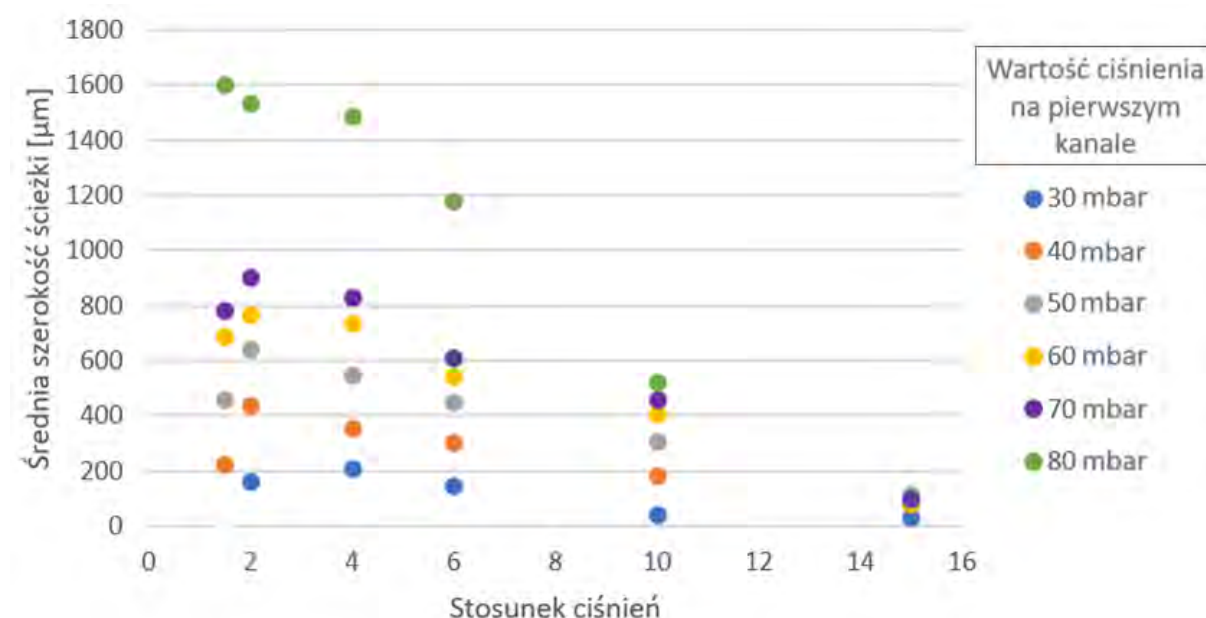
Nieregularność ścieżek dla mniejszych ciśnień doskonale widać porównując odchylenie standardowe dla kolejnych wartości skupienia (Rys. 99). Podobny efekt dla wyższych ciśnień gazu osłonowego zaobserwowany został przez Jeong et. al [208]. Dodatkowo dla ostatnich wartości przedstawiono wyniki osobne dla rozprysku, spowodowane jest to większym wpływem rozprysku dla tych wartości, ale również jego większą obecnością dla tych wartości.



Rys. 99. Odchylenie standardowe dla ciśnienia 30 mbar na pierwszym kanale

Podobne wyliczenia wykonane zostały również dla innych wartości na kanale pierwszym. Wyniki porównawcze dla wszystkich ciśnień przedstawione zostały na Rys. 100. Dla większych wartości ciśnienia na kanale pierwszym szerokość ścieżki się zwiększa. Oznacza to, że

w przypadku, gdy zależy nam na uzyskaniu jak najmniejszej szerokości ścieżki wartości odpowiednich parametrów należy szukać dla ciśnienia 30 mbar. W tym wypadku ważna jest również stabilność procesu, wpływająca na ciągłość ścieżki, ale też takie parametry jak rozprysk.

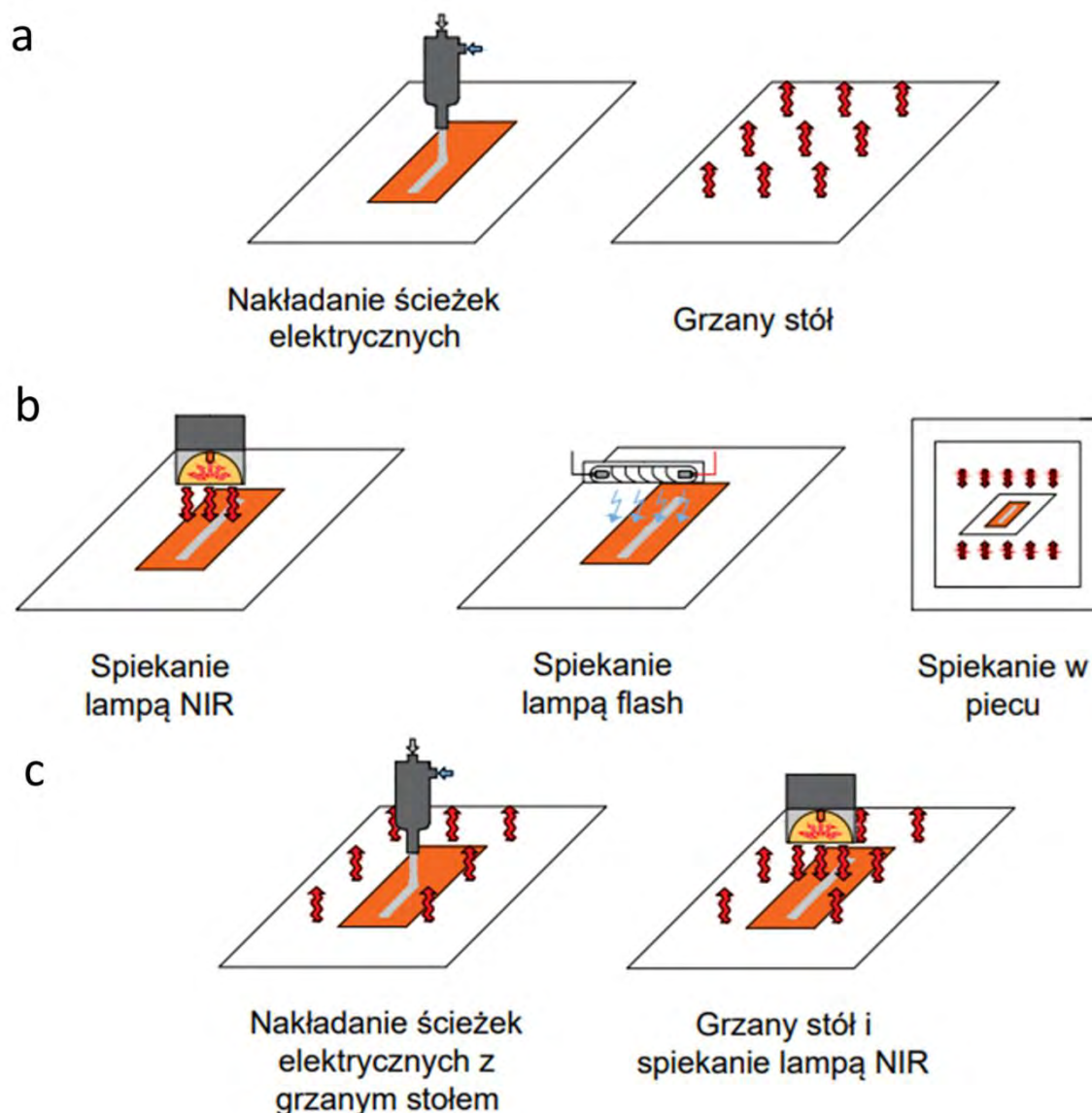


Rys. 100. Średnia szerokość ścieżki w odniesieniu do stosunku ciśnień

Problemem z porównaniem do wyników znajdujących się w literaturze jest wykorzystanie innych jednostek (sccm), której nie da się porównać do ciśnienia jeśli nieznanym jest przekrój przez który przepływa medium. Można natomiast porównać współczynnik skupienia. Tafoya i Secor przeprowadzili badania dla dwóch konstrukcji dyszy w zakresie współczynnika 1-10, uzyskując rozdzielczość na poziomie 40 μm , dla współczynnika 10. Szerokości mają również mniejszą rozpiętość zaczynając się od wartości 200 μm [209]. Mahajan et. al. wskazuje natomiast, że współczynnik skupienia, jak również szerokość ścieżki silnie zależy od średnicy końcówki dyszy [210]. Dla dysz o średnicach 100 μm , 150 μm oraz 200 μm , uzyskuje szerokości ścieżki nawet 20 μm , jednak współczynniki skupienia są różne dla każdej średnicy. Mniejsze średnice pozwalają uzyskać taki wynik przy mniejszym współczynniku skupienia. W badaniach wykonanych w tej pracy doktorskiej wykorzystywano jest dysza o średnicy 360 μm . W przypadku testowania dysz o mniejszych średnicach w szybkim tempie dochodziło do zatykania się dyszy.

Na Rys. 101 przedstawiono metody przygotowania próbek do analizy wpływu rodzaju spiekania oraz temperatury stołu. Podstawowym procesem porównawczym w założeniu jest proces bez grzanego stołu ze spiekaniem w piecu. Następnie zbadano metody spiekania NIR

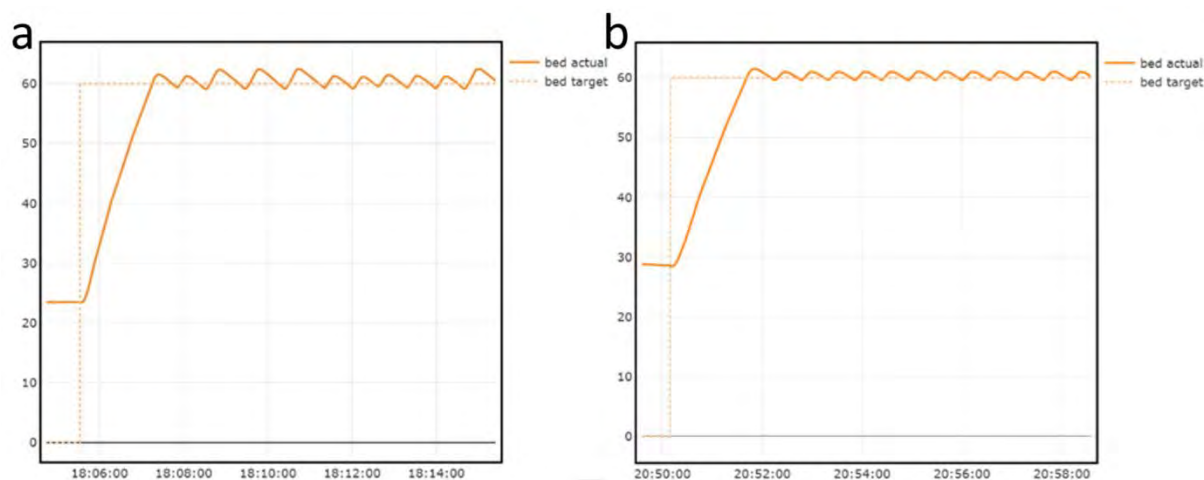
oraz lampą flash (Rys. 101 b). Na końcu wprowadzono grzany stół i sprawdzono jego wpływ na nałożone ścieżki przewodzące (Rys. 101 c).



Rys. 101. Grafika przedstawiająca metody wykorzystywane w procesie a) związane z drukarką b) metody spiekania c) połączenie procesów

Przed przystąpieniem do prac wykonano kalibrację grzanego stołu w celu zapewnienia stabilnych parametrów procesu. Podstawową formą sterowania temperaturą dla wybranego oprogramowania jest sterowanie bang-bang, który cechuje się większą uniwersalnością, dla różnej budowy układów grzewczych. Zakłada ona przełączanie się między ekstremalnymi wartościami – grzanie, brak grzania po osiągnięciu temperatury przełączenia. Jest to z założenia prostszy algorytm, który może powodować oscylacje wokół zadanej wartości spowodowane inercją układu, zobrazowane zostało to na Rys. 102 a. W przypadku, gdy zależy nam na większej

dokładności sterowania powinno się wykorzystać regulator proporcjonalno-całkująco-różniczkujący (PID) (Rys. 102 b).



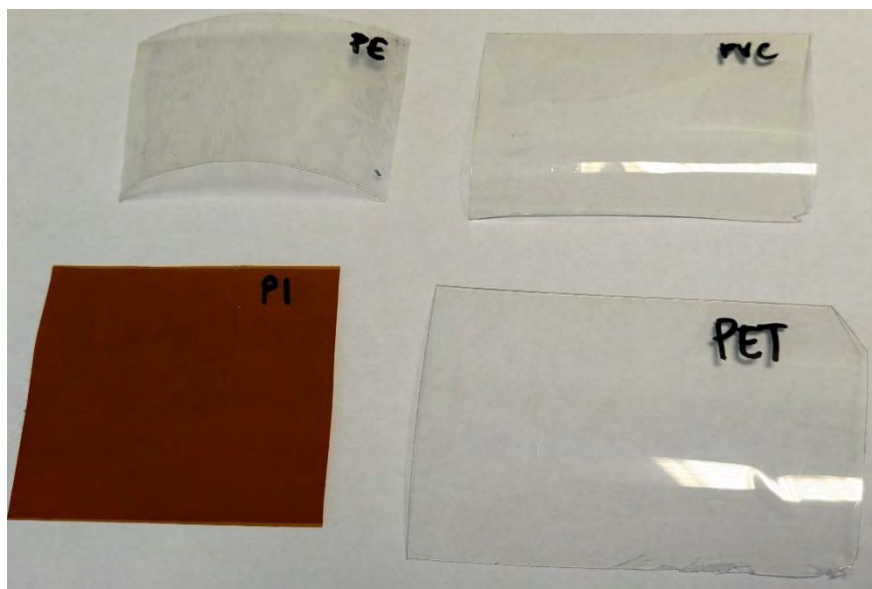
Rys. 102. Wykresy przedstawiające temperaturę stołu wykorzystując a) sterowanie bang-bang b) sterowanie PID

Człon proporcjonalny odpowiada na bieżący błąd układu, człon całkujący odpowiada za niwelowanie błędu powstałego w czasie, natomiast różniczkujący ma za zadanie przewidywanie uchybu w przyszłości. W związku z tym ten sposób regulacji pozwala na stałą regulację sterowania obniżając odchylenie od zadanej temperatury, nawet w przypadku zakłóceń układu. W tym celu należy najpierw dobrać odpowiednie nastawy dla każdego z członów, najlepiej dla temperatury, która jest najczęściej używana. Nastawy dobrane w wyniku kalibracji dla temperatury 60°C; Kp 42.3, Ki 3.2, Kd 372.2. W Tabl. 1 przedstawiono wybrane parametry dla dwóch rodzajów sterowania. Dla dobranej temperatury 60°C sterowanie PID ma całkowitą przewagę nad regulacją bang-bang w zakresie szybszego osiągnięcia zadanej temperatury oraz dokładności. Dla wszystkich mierzonych temperatur sterowanie PID osiąga większą dokładność, natomiast dla temperatur powyżej 70 °C sterowanie bang-bang osiąga zadane temperatury szybciej. Dla osiągnięcia powtarzalnych wyników czas osiągnięcia temperatury jest jednak mniej istotny niż dokładność utrzymania zadanego parametru.

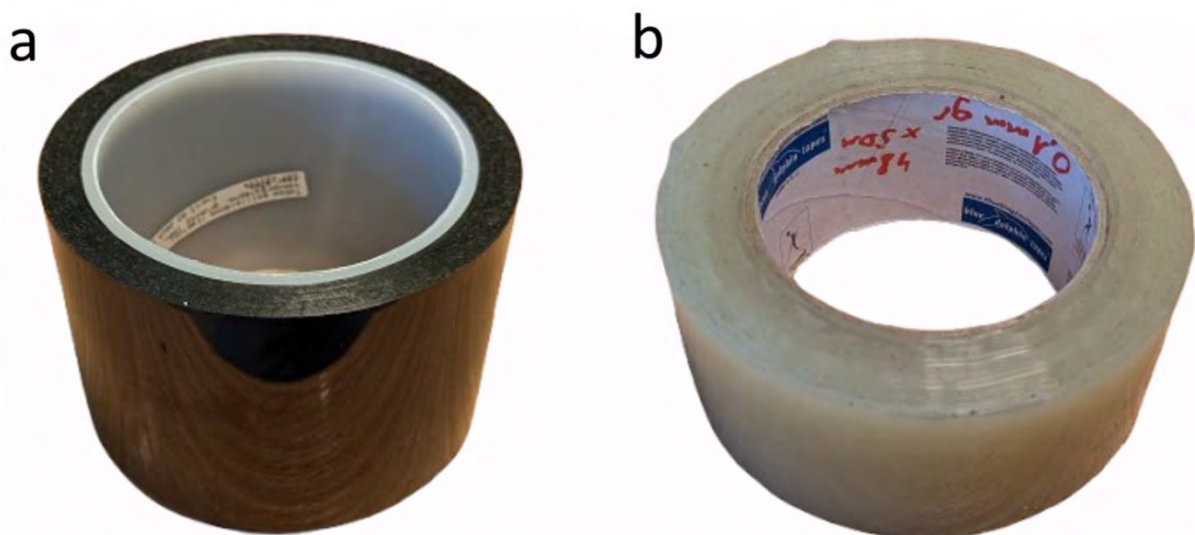
Tabl. 4. Czas do osiągnięcia zadanej temperatury oraz uchyb regulacji dla sterowania bang-bang i PID

czas do osiągnięcia temperatury			uchyb regulacji						
temperatura (°C)	bang-bang		temperatura (°C)	bang-bang			PID		
	sekund	sekund		+	-	skumulowane	+	-	skumulowane
25-60	100	90	60	2,4	0,9	3,2	1	0,4	1,4
60-70	40	40	70	1,9	1	2,9	0,9	0,5	1,4
70-80	50	55	80	1,7	1,5	3,2	0,7	0,7	1,4
80-90	60	65	90	1	1,70	2,7	0,5	0,8	1,3
90-100	70	95	100	0,9	1,90	2,8	0,3	0,9	1,2

W celu przetestowania różnych rodzajów podłoży przygotowano próbki o prostokątnym kształcie, których widok przedstawiono na Rys. 103. Próbki wykonane z poliimidu oraz polietylenu zostały przygotowane z taśm klejonych od spodu, co przedstawiono na Rys. 104. Obie taśmy charakteryzują się grubością 0,1 mm, jednak różnią się szerokością – taśma poliimidowa ma szerokość 65 mm, natomiast taśma polietylenowa 48 mm. Próbki z polichlorku winylu (PVC) oraz politereftalanu etylenu (PET) wykonano z arkuszy o grubościach wynoszących odpowiednio 0,5 mm i 0,2 mm.

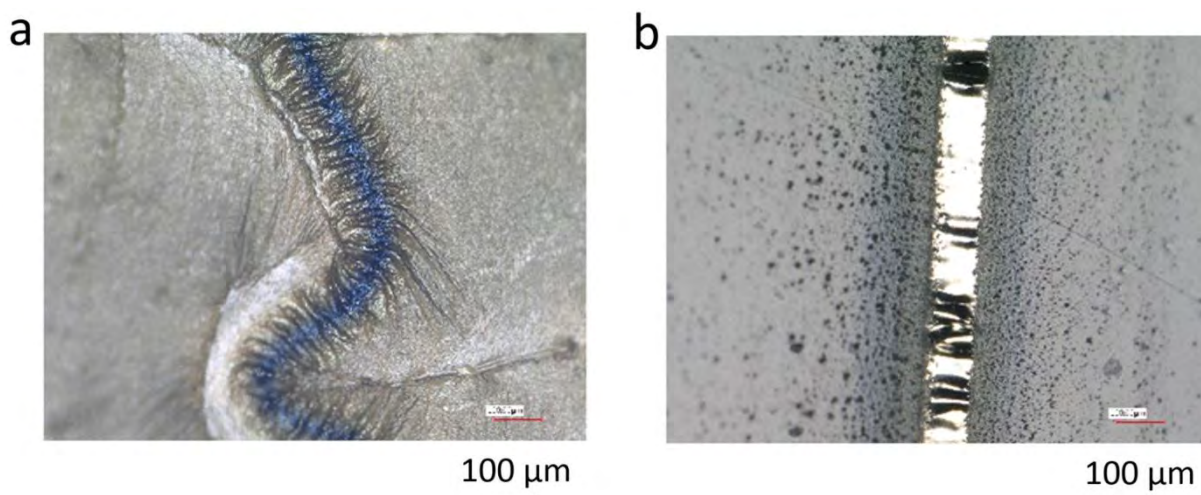


Rys. 103. Zdjęcia makroskopowe próbek do przeprowadzenia testów

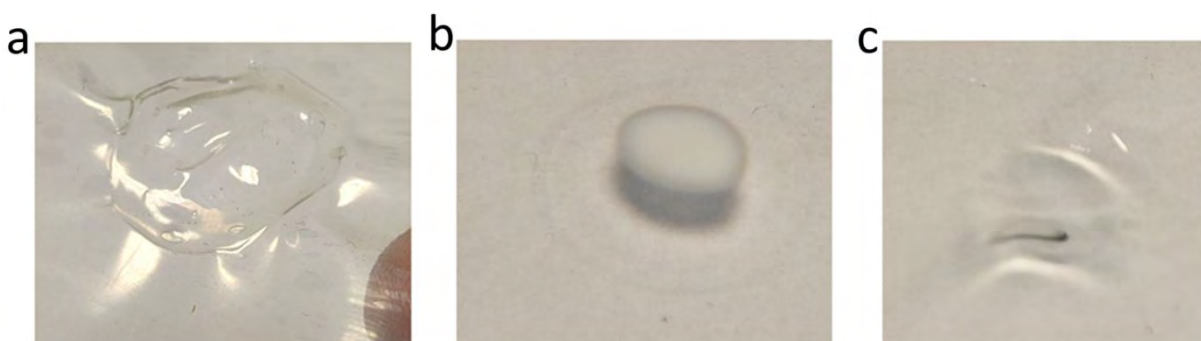


Rys. 104. Widok taśm a) poliimid b) polietylen

W trakcie testów zaobserwowano, że próbki wykonane z materiałów PE i PET podczas spiekania w piecu ulegały odkształceniom, które prowadziły do powstawania pęknięć na poziomie krytycznym, skutkującym brakiem przewodzenia. Przykłady odkształconych próbek po procesie spiekania przedstawiono na Rys. 105. Próbki z polichlorku winylu (PVC) również wykazywały odkształcenia, jednak na poziomie niewidocznym na zdjęciach mikroskopowych. Testy przeprowadzono także przy użyciu lampy NIR, a uzyskane wyniki zaprezentowano na Rys. 106. W przypadku materiałów PE i PVC stwierdzono odkształcenia strukturalne, natomiast materiał PET dodatkowo ulegał odbarwieniu. Spośród testowanych materiałów jedynie poliimid (PI) wykazał pełną odporność na działanie wysokiej temperatury, co czyni go najbardziej obiecującym materiałem do dalszych badań. Materiał PVC, mimo pewnych odkształceń, wykazuje potencjał do zastosowań w przyszłości, choć wymaga dalszych testów oraz optymalizacji parametrów. Odporność na temperaturę dla badanych materiałów wynosi: PVC 60°C, PET 75°C, LDPE 80°C oraz PI 250°C [89]. Wykazano, że grubość materiału ma istotny wpływ na odkształcenie, a w przypadku PVC dodatkowym problemem jest jego wysoka sztywność przy użytej grubości w porównaniu z innymi materiałami. Biorąc pod uwagę te wyniki, do dalszych badań wybrano materiał PI, aby skupić się na optymalizacji parametrów tuszy bez ograniczeń temperaturowych.

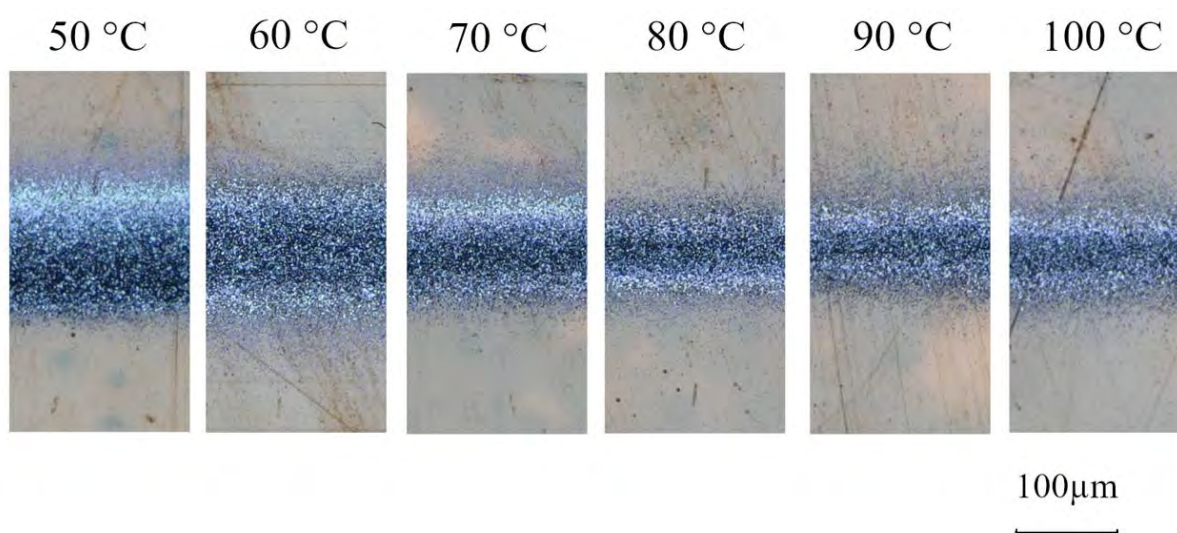


Rys. 105. Zdjęcia mikroskopowe odkształconych próbek na materiałach a) PE b) PET



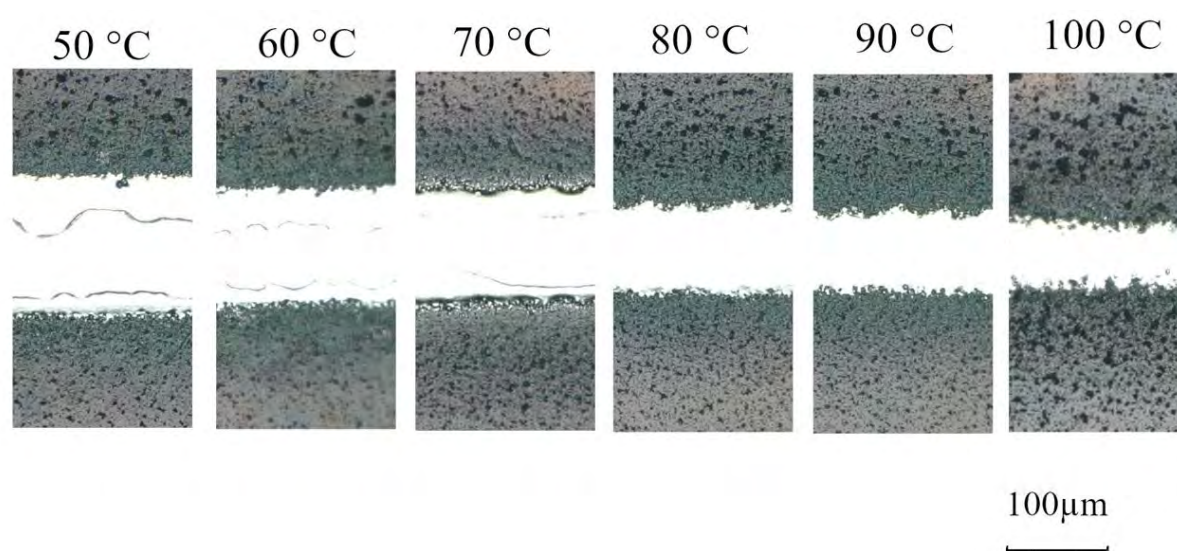
Rys. 106. Zdjęcia makroskopowe odkształconych materiałów a) PE b) PET c) PVC

W kolejnym etapie badań przeanalizowano wpływ temperatury grzanego stołu na proces tworzenia się ścieżek. Do testów wykorzystano dwa tusze: 6n oraz 60n, przy założeniu, że tusz 600n wykazuje właściwości zbliżone do tuszu 60n. Wszystkie próbki zostały przygotowane na podłożu poliimidowym. W pierwszej kolejności przeprowadzono eksperymenty z tuszem 6n. Zwiększenie temperatury grzanego stołu z 50°C do 100°C pozwoliło na znaczące zmniejszenie szerokości ścieżek – z 106 µm do 48 µm. Wszystkie próbki charakteryzowały się ciemnym kolorem, co wskazuje na zmianę właściwości tuszu pod wpływem wysokiej temperatury. Jednak wzrost temperatury wiązał się również z niekorzystnymi efektami, takimi jak zapychanie dyszy oraz nanoszenie mniejszej ilości tuszu na podłoże. Zdjęcia próbek przygotowanych przy temperaturach rosnących w odstępach co 10°C przedstawiono na Rys. 107.



Rys. 107. Wpływ grzanego stołu na tusz 6n

Analogiczne testy przeprowadzono dla tuszu 60n, analizując wpływ temperatury grzanego stołu na szerokość ścieżek. Wyniki pokazały, że szerokość ścieżki zmniejszyła się z 112 μm do 42 μm wraz ze wzrostem temperatury. Charakterystyczną cechą tuszu 60n jest jasny kolor ścieżek, który pojawiał się już na tym etapie druku. Nie zaobserwowano pęknięć w próbkach, jednak badania przeprowadzono bez procesu spiekania, koncentrując się wyłącznie na wpływie temperatury grzanego stołu. Zdjęcia wykonane za pomocą mikroskopu cyfrowego (DM), przedstawiające próbki w temperaturach zwiększających się w odstępach co 10°C, zaprezentowano na Rys. 108.



Rys. 108. Wpływ grzanego stołu na tusz 60n

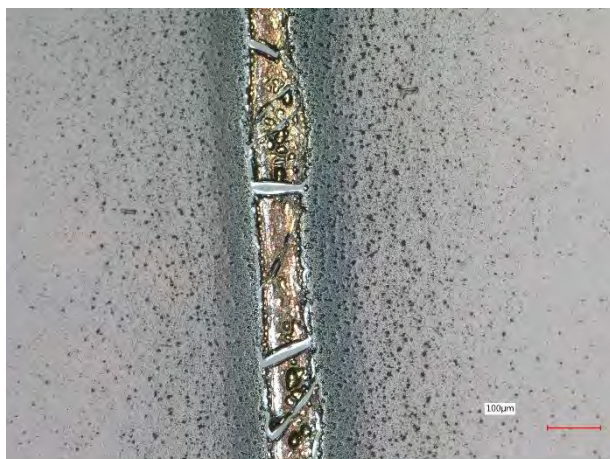
Kolejnym etapem badań było przetestowanie możliwości spiekania tuszu przy użyciu lampy flash. Do tego celu wykorzystano układ sterujący opisany w rozdziale poświęconym budowie stanowiska badawczego. System ten został wyposażony w żarówkę ksenonową typu

Kwarc CFQ (Clear Fused Quartz), która, po naładowaniu kondensatorów, generuje błysk o energii 400 J. W testach zastosowano żarówkę w kształcie tuby, wspartą specjalnie zaprojektowanym odbłyśnikiem, który zoptymalizowano w celu maksymalizacji efektywności spiekania (Rys. 109). Cały układ został zamontowany na statywie, który umożliwia precyzyjną regulację wysokości, co pozwala na kontrolowanie parametrów procesu spiekania.



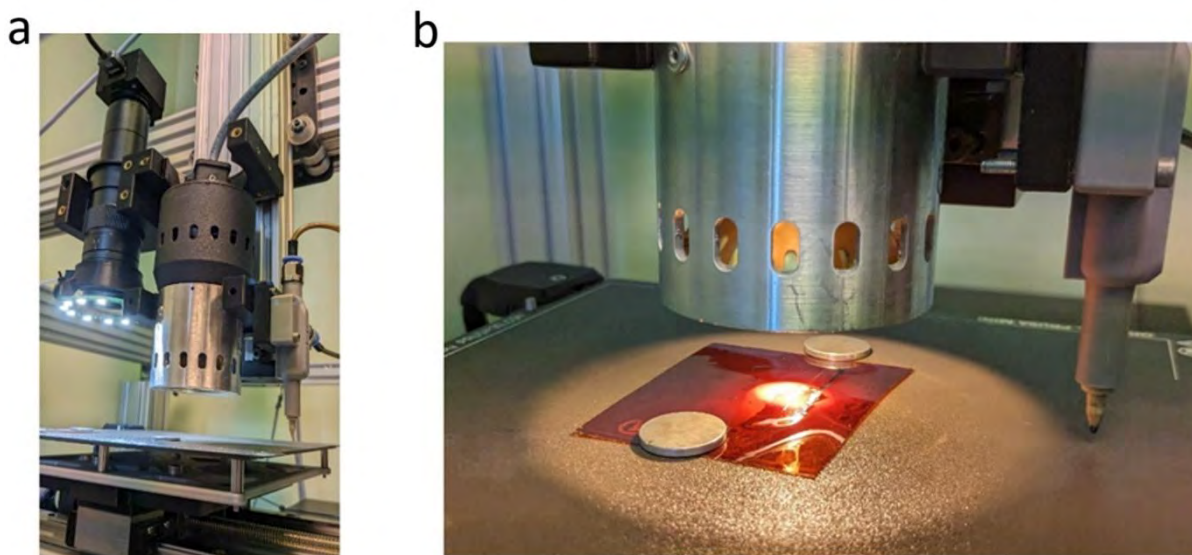
Rys. 109. Widok lampy flash z odbłyśnikiem

Kolejnym etapem badań było przetestowanie możliwości spiekania tuszu za pomocą lampy flash, analizując wysokości od 15 do 100 mm oraz liczbę błysków w zakresie od 1 do 10. Mimo pewnych zalet tej metody, takich jak możliwość spiekania dużych powierzchni oraz stosunkowo niskie koszty układu, napotkano wiele wyzwań technicznych. Jednym z głównych problemów było precyzyjne ustawienie parametrów procesu, co okazało się trudne w praktyce. Dodatkowym utrudnieniem jest szerokie spektrum emitowanego światła świetłówki, które prowadzi do nadmiernego przekazywania ciepła na całe podłoże zamiast skoncentrowania go wyłącznie na spiekanej ścieżce. Przykład ścieżki spiekanej tą metodą przedstawiono na Rys. 110. Kolejnym istotnym wyzwaniem jest wykorzystanie wysokiego napięcia oraz kondensatorów, które wymagają znacznego czasu na rozładowanie w przypadku przerwania procesu. Aby zwiększyć bezpieczeństwo i efektywność układu, konieczne byłoby dodanie odpowiedniego rezystora umożliwiającego szybsze rozładowanie kondensatorów oraz stworzenie bardziej zabudowanej osłony sterownika, co ochroniłoby układ przed niekontrolowanymi czynnikami zewnętrznymi. Dla pełnej optymalizacji procesu spiekania konieczne jest przeprowadzenie dalszych, czasochłonnych badań w celu dobrania odpowiednich parametrów operacyjnych. Z wyżej wymienionych powodów na tym etapie badań zdecydowano się na rezygnację z dalszych testów lampy IPL.



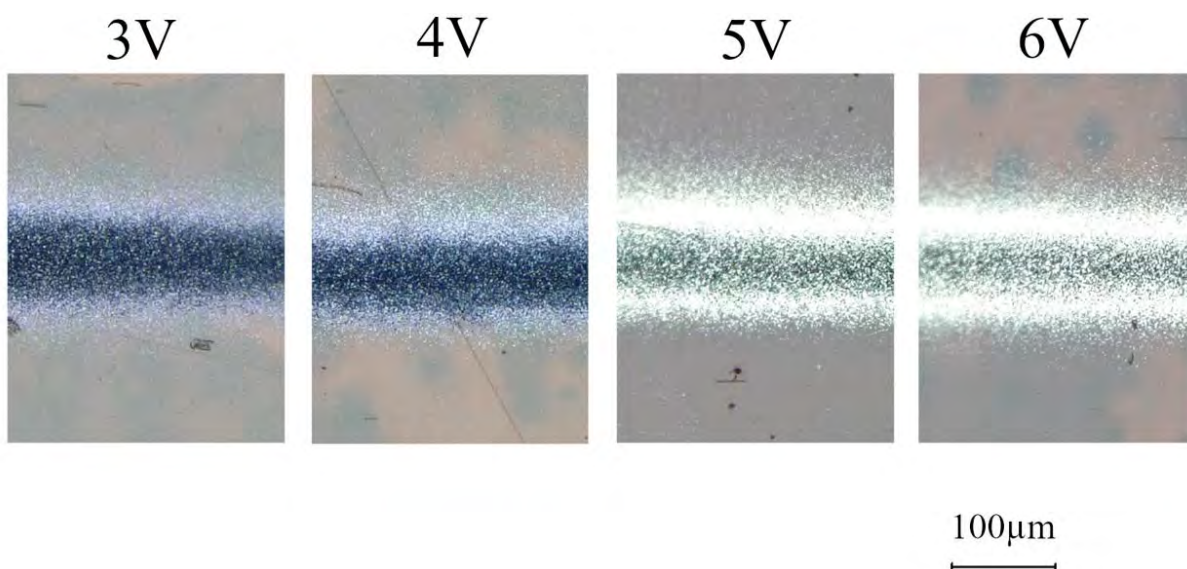
Rys. 110. Spiekanie lampą flash

W kolejnym etapie rozpoczęto testy lampy NIR, wykorzystując sterownik opisany w rozdziale dotyczącym budowy stanowiska badawczego. Na Rys. 111 przedstawiono lampę NIR zamontowaną na stanowisku badawczym oraz jej działanie podczas procesu spiekania. Lampa została umiejscowiona w taki sposób, aby próbka znajdowała się w ogniskowej promieniowania w momencie, gdy dysza znajdowała się na odpowiedniej wysokości do natryskiwania ścieżek. Dzięki precyzyjnemu określeniu odległości między dyszą a lampą możliwe było spiekanie próbek natychmiast po procesie natryskiwania, bez konieczności ich przemieszczania ze stołu roboczego. Dodatkowo, istnieje możliwość równoczesnego grzania stołu w trakcie procesu spiekania. Jednak zbyt intensywne promieniowanie lampy powodowało znaczne zmiany temperatury, które aktywowały zabezpieczenie termiczne drukarki – szczególnie w przypadku pracy stołu przy wyższych temperaturach. System zabezpieczający został zaprojektowany w celu eliminacji nieprawidłowych odczytów z termistora stołu. Wprowadzono pewne korekty parametrów, które pozwoliły na korzystanie z lampy NIR, jednak tylko w ograniczonym zakresie intensywności. Dalsze zmiany parametrów zabezpieczenia są technicznie możliwe, jednak wiążą się z ryzykiem. W przypadku rzeczywistej awarii, na przykład usterki termistora, brak ograniczenia mógłby prowadzić do niekontrolowanego nagrzewania stołu, co stwarza ryzyko pożaru.

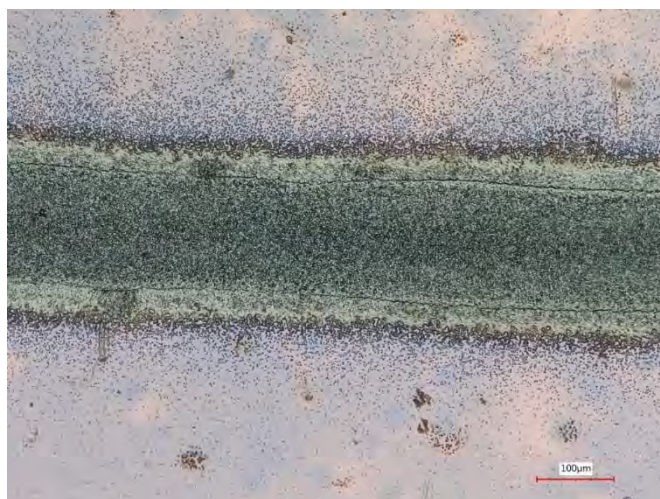


Rys. 111. Widok lampy NIR a) zamontowana na stanowisku b) w trakcie procesu

W kolejnych testach przeanalizowano wpływ napięcia sterującego lampy NIR na proces spiekania ścieżek. Na Rys. 112 przedstawiono wyniki spiekania tuszu 6n. Ze względu na fakt, że ogniskowa lampy obejmuje jedynie fragment przygotowanych próbek, w trakcie spiekania konieczne było poruszanie stołem roboczym. Wszystkie próbki testowano przy stałej prędkości przesuwu wynoszącej 15 mm/s, co zwiększało szansę na równomierne spieknięcie całej objętości próbki, a nie jedynie powierzchniowe działanie na jej wierzchnią warstwę. Zastosowanie lampy znacząco skraca czas spiekania w porównaniu do metody piecowej – z 1–2 godzin w 200°C w piecu do zaledwie kilku minut, co stanowi istotną zaletę tego podejścia. Szczególnie zauważalna różnica występuje między napięciami 4 V i 5 V. W przypadku tuszu 6n wyraźnie widać różnicę między materiałem niespieczonym a tym, który został poddany spiekaniu. W środkowej części próbki nadal widoczne są ciemniejsze obszary, jednak ich kolorystyka jest bliższa czarnej niż granatowej, charakterystycznej dla niespieczonych próbek. Różnice te mogą wynikać z chropowatości powierzchni, która wpływa na efektywność spiekania. Dodatkowo na Rys. 113 przedstawiono efekt zbyt intensywnego spiekania powodującego spalenie próbki.

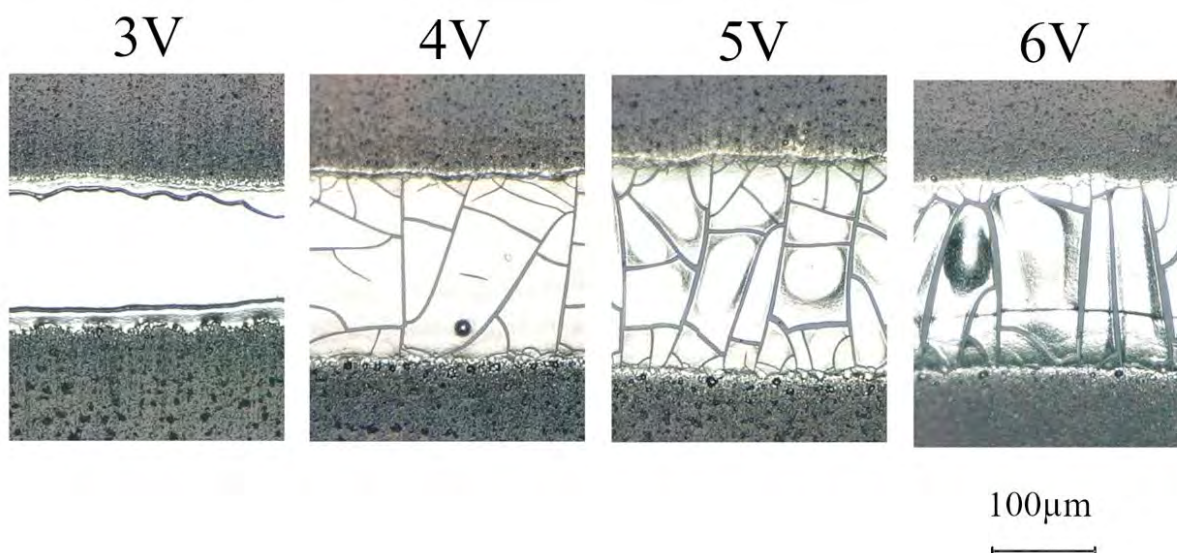


Rys. 112. Spiekanie lampą NIR próbek wykonanych tuszem 6n dla zmiennych wartości napięcia sterującego



Rys. 113. Zdjęcie z mikroskopu optycznego ścieżki po spiekaniu ze zbyt dużą mocą

W następnym etapie przeprowadzono analogiczną procedurę przy użyciu tuszu 60n, a rezultaty przedstawiono na Rys. 114. W przeciwieństwie do tuszu 6n, w przypadku tuszu 60n nie jest możliwe wizualne odróżnienie próbek niespieczonych na podstawie ich kolorystyki. Podczas testów stwierdzono, że próbki zaczynają pękać przy napięciu sterującym na poziomie 4 V, co wskazuje na występowanie uszkodzeń już w trakcie procesu spiekania. Zjawisko to prawdopodobnie wynika z naprężeń wewnętrznych w materiale próbki, które powstają pod wpływem szybkiego nagrzewania i wymaga dalszych badań. Przyszłe testy będą koncentrować się na optymalizacji parametrów spiekania w celu minimalizacji ryzyka pęknięć i poprawy jakości uzyskiwanych próbek.



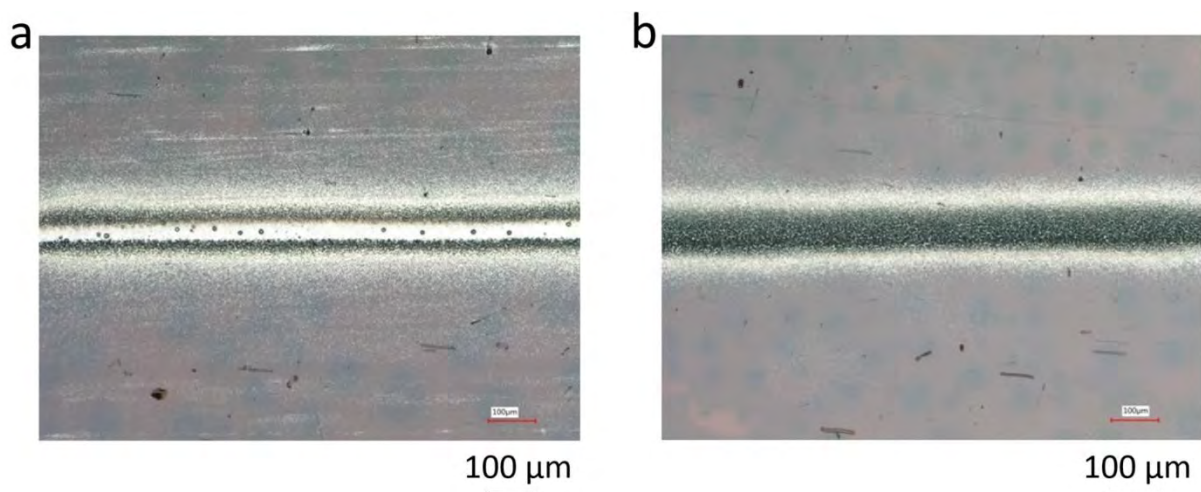
Rys. 114. Spiekanie lampą NIR próbek wykonanych tuszem 60n dla zmiennych wartości napięcia sterującego

Guyll et al. wskazuje, że podwyższenie temperatury stołu z 30°C do 80°C pozwoliło na zmniejszenie szerokości ścieżki z 200 µm do 100 µm i pozwala na poprawę profilu ścieżki. Dla niższych temperatur widać kumulację materiału z jednej strony ścieżki. [211] W literaturze częściej spotkać można się ze spiekaniem ścieżek za pomocą lampy IPL [212–214]. Spiekanie lampą NIR opisane jest w jednej pracy dotyczącej spiekania ścieżek wykonanych za pomocą techniki IJP, badacze wskazują jedynie porównanie do spiekania w piecu uzyskując lepsze parametry elektryczne [215]. Z tego powodu w dalszej części pracy zdecydowano się na wykorzystanie mniej rozlegle opisaney metody pozwalając na poszerzenie wiedzy w tym zakresie.

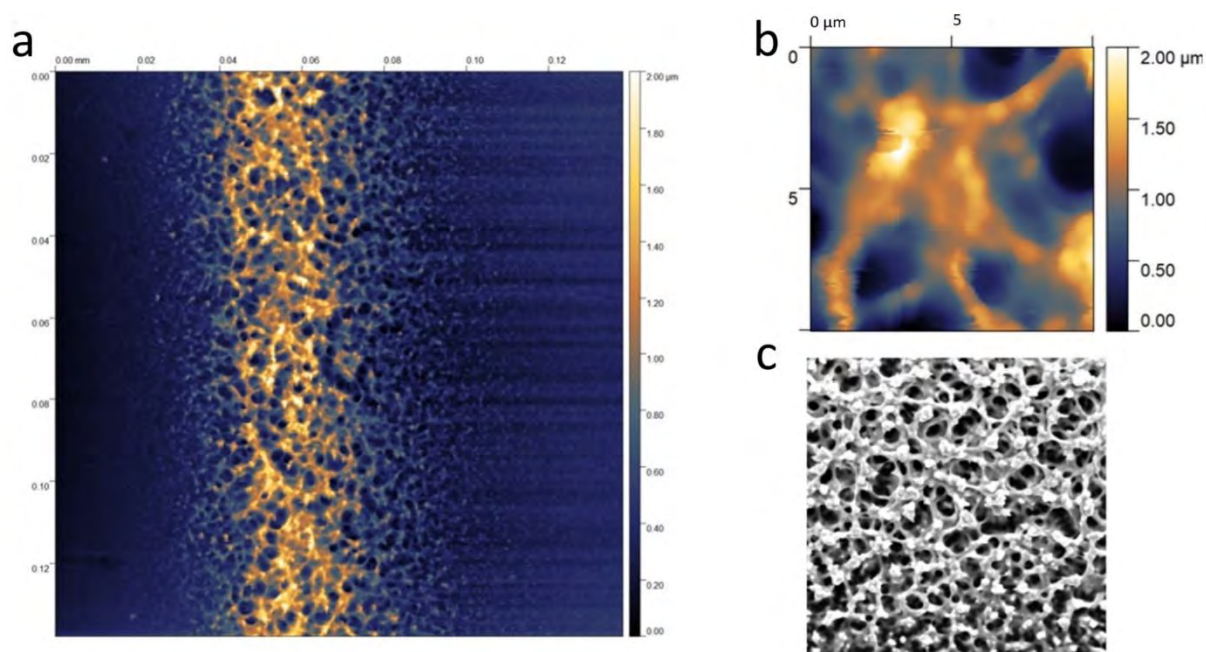
5.3 Badanie morfologii ścieżek dla tuszu 6n

Kolejno wykonano serię próbek w celu zbadania rodzaju spiekania oraz wpływu grzanego stołu na morfologię ścieżek. Dla części próbek, szczególnie dla temperatur stołu powyżej 80° Celsjusza wygląd ścieżki zmieniał się z koloru srebrnego (Rys. 115. *a*) na kolor czarny (zwłaszcza w centralnej części) (Rys. 115 *b*). Dla tego typu próbek trudne jest również zbadanie wielkości oporu, a w wielu przypadkach jest to wręcz niemożliwe do wykonania. W celu dalszego zbadania tej struktury wykonano również badania mikroskopem AFM (Rys. 116 *a,b*) oraz SEM (Rys. 116 *c*). W obszarze widocznym jako kolor czarny dla mikroskopu świetlnego wykryto występowanie struktury gąbczastej (*ang. Lattice structure*). Powstawanie tego typu struktur opisano szerzej we wstępie. Najprawdopodobniej jest to związane z zaburzeniem relacji udziału procentowego poszczególnych składników tuszu. Parują one z różną prędkością,

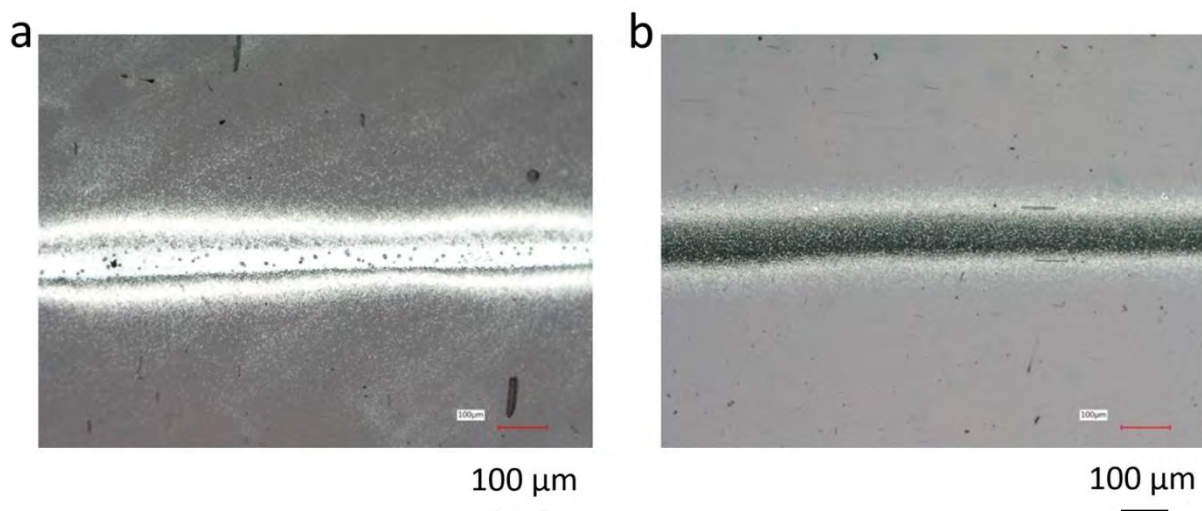
szczególnie w przypadku występowania wyższej temperatury (powyżej 70° C) dochodzi do zaburzenia udziału procentowego danych składników. W tym kontekście w podobny sposób zachowują się próbki wykonane za pomocą spiekania w piecu (Rys. 115) oraz dla spiekania za pomocą lampy NIR (Rys. 117).



Rys. 115. Zdjęcia próbek po spiekaniu w piecu a) bez zastosowania grzanego stołu b) z zastosowaniem grzanego stołu

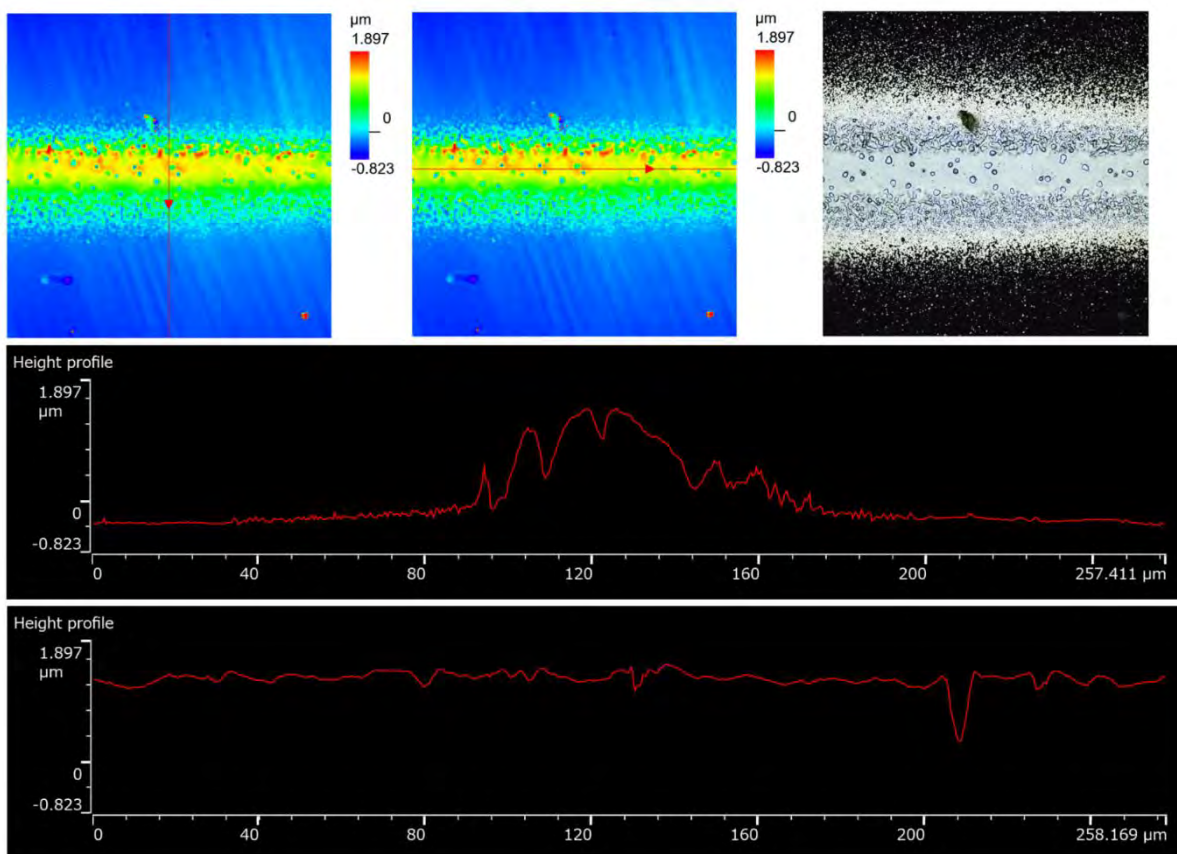


Rys. 116. Obrazy a), b) AFM c) SEM struktury chropowatej

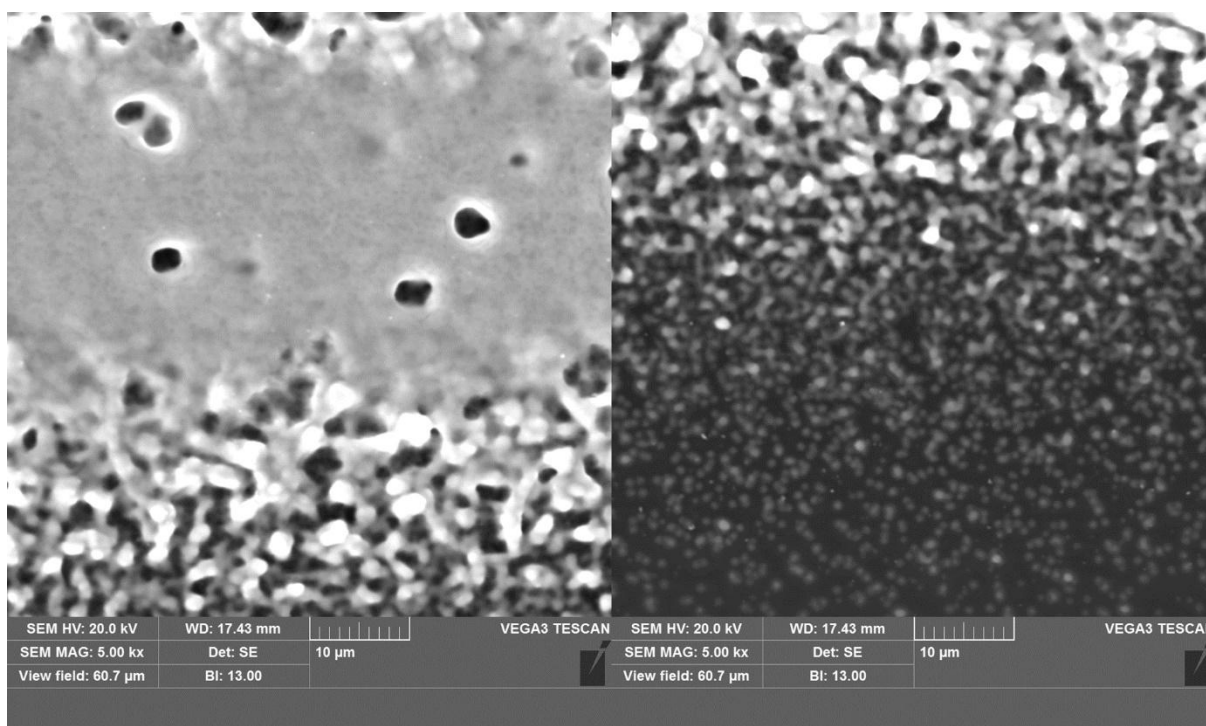


Rys. 117. Zdjęcia z mikroskopu świetlnego próbek spiekanych za pomocą lampy NIR a) bez grzanego podłoża b) z grzanym podłożem

Przeprowadzono również badania serii próbek z wykorzystaniem obrazowania SEM oraz mikroskopii konfokalnej. Wyniki analizy próbki spiekanej lampą NIR, bez użycia podgrzewanego stołu, uzyskane za pomocą mikroskopu konfokalnego, przedstawiono na Rys. 118. Próbka wykazuje wysoką porowatość widoczną na jej powierzchni. Mapa kolorystyczna oraz przekrój ujawniają nierównomierność wysokości ścieżki. Materiał koncentruje się w środku ścieżki, gdzie osiąga wysokość około $2\text{ }\mu\text{m}$ w odniesieniu do podłoża. Porównując mapę kolorystyczną do zdjęcia mikroskopowego widać również, że na obrzeżach w okolicach rozprysku ilość materiału jest pomijalnie niska. Analiza obrazowania SEM (Rys. 119) potwierdza występowanie porowatości na powierzchni próbki. Na brzegach próbki zaobserwowano strukturę o wysokiej chropowatości z występowaniem agregatów srebra.

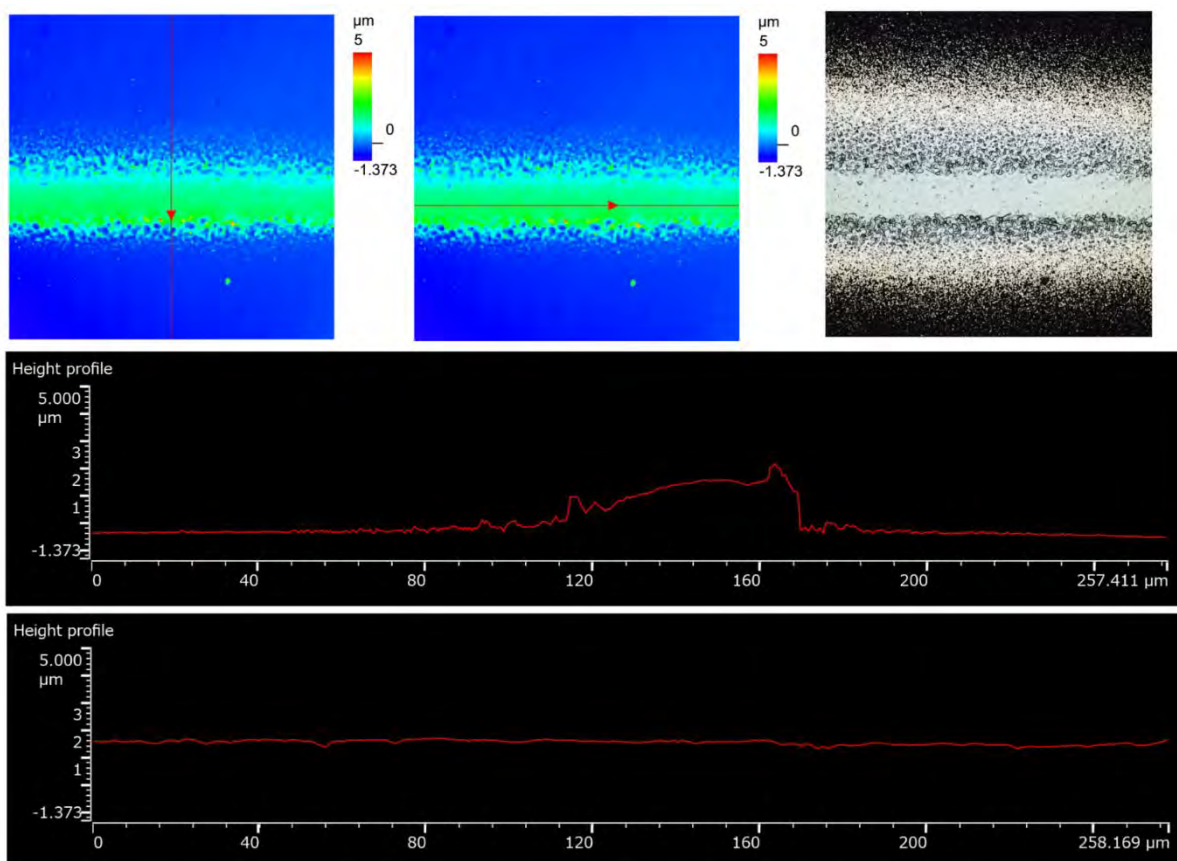


Rys. 118. Analiza z mikroskopu konfokalnego próbek spiekanych za pomocą lampy NIR bez grzanego podłoża

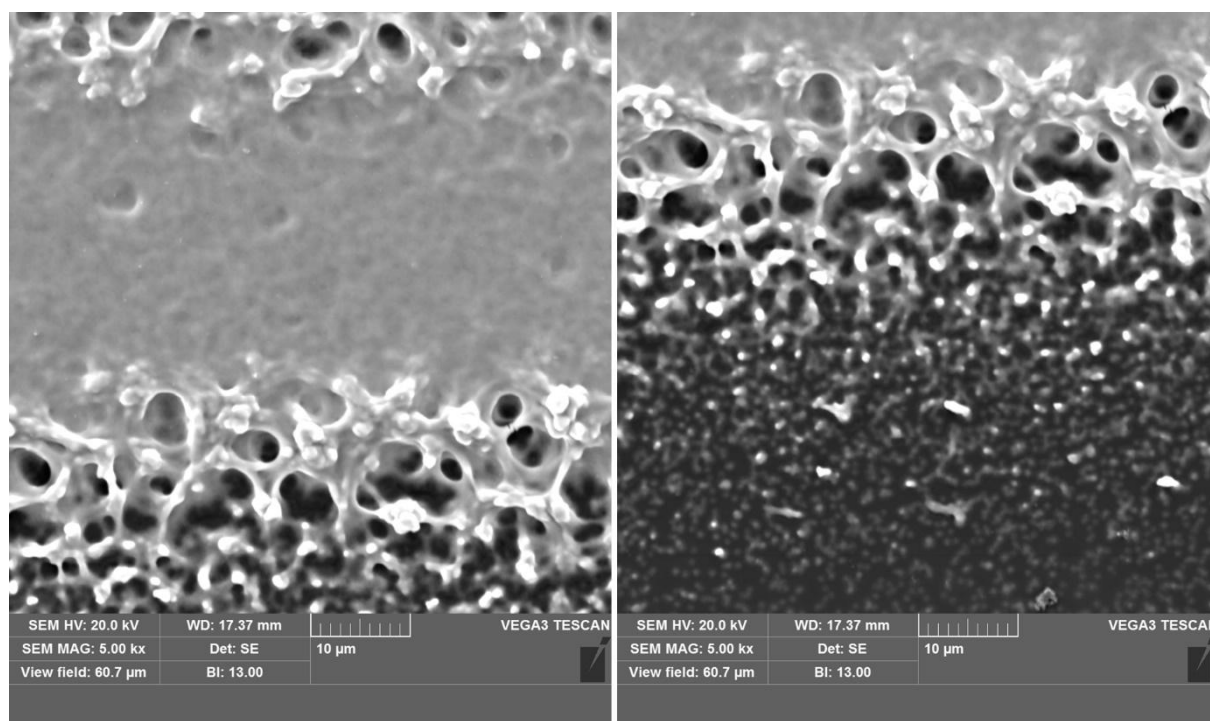


Rys. 119. Obrazy SEM próbki spiekanej lampą NIR bez grzanego podłoża

Dla części próbek wykonanych z użyciem grzanego stołu nie stwierdzono występowania chropowatej struktury, wskazując na możliwość optymalizacji parametrów procesu w taki sposób by uzyskać ścieżki o wysokiej jakości. Przykład takiej próbki wykonanych za pomocą spiekania lampą NIR z wykorzystaniem grzanego stołu przedstawiono na Rys. 120. Obszar centralny próbki nie wykazuje występowania porowatości. Przekrój wzdłużny wskazuje równomierną wysokość na całej długości ścieżki, natomiast przekrój poprzeczny wskazuje natomiast występowanie obszaru akumulacji materiału na obrzeżach centralnej części ścieżki. Porównując różnicę mapy kolorystycznej oraz zdjęcia mikroskopowego widoczny jest większy obszar rozprysku, w którym znajduje się znikoma ilość materiału. Na obrzeżach środkowej części ścieżki można zaobserwować gromadzenie się materiału, co widoczne jest na przekroju poprzecznym. Rozbudowa tego obszaru najprawdopodobniej związana jest z ruchami cząstek wewnątrz schnącego tuszu i efektu plamy kawy [105,216]. Maksymalna wysokość ścieżki, znajduje się właśnie w tym obszarze i wynosi niewiele ponad 2 μm . Zaobserwowano także przechylenie ścieżki na jedną stronę, co może wynikać z nierównego umieszczenia próbki, deformacji spowodowanej działaniem ciepła lub przemieszczenia próbki przed zakończeniem procesu jej całkowitego wysychania. Obrazowanie SEM (Rys. 121) wykazuje zbieranie się nanocząstek i agregatów w okolicach granicy części środkowej ścieżki. Region ten charakteryzuje się jednak inną budową niż w przypadku próbki bez grzanego stołu i zbliżony jest do wcześniej obserwowanej gąbczastej struktury.

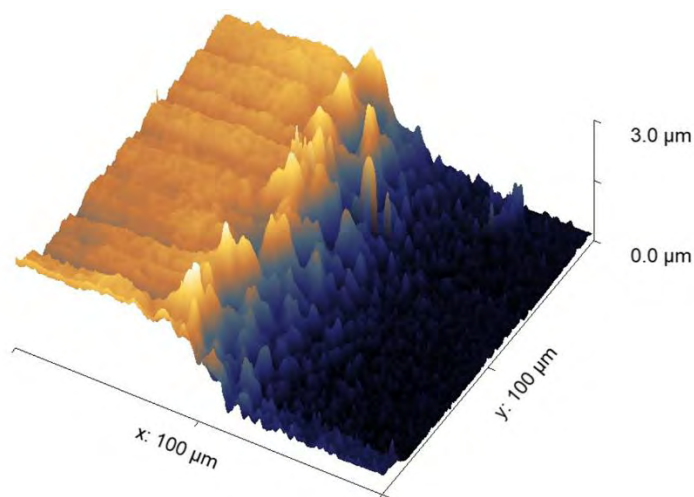


Rys. 120. Analiza z mikroskopu konfokalnego dla próbki spiekanej lampą NIR oraz grzanym podłożem



Rys. 121. Obraz SEM próbki spiekanej lampą NIR z wykorzystaniem grzanego podłoża

Skan wykonany za pomocą AFM (Rys. 122) jednoznacznie wskazuje na obecność regionu cechującego się większą wysokością od środkowej części ścieżki. Struktura ta cechują się również lokalnością regionów o wyższej wysokości w postaci stromych punktowych wzniesień.



Rys. 122. Skan AFM obszaru frontowego ścieżki

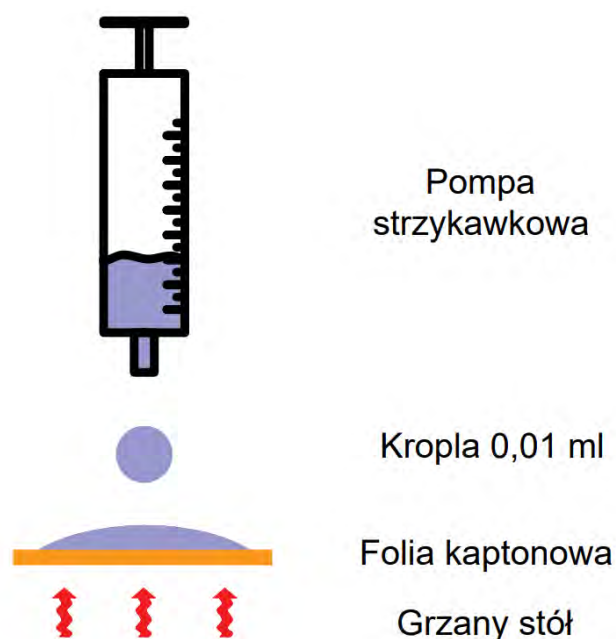
Formowanie gradientów funkcji parowania w tuszach z nanocząstkami srebra jest kluczowym czynnikiem wpływającym na morfologię ścieżek. Gradient ten, szczególnie intensywny przy brzegach ciekłego atramentu, prowadzi do lokalnych różnic w wysokości ścieżki. W tych obszarach gwałtowniejsze odparowywanie powoduje zawieszenie się nanocząstek srebra i formowanie struktur gąbczastych. Choć w całej objętości tuszu ilość nanocząstek jest zbliżona, ich migracja ku obrzeżom i zakleszczenie koloidalne odgrywają istotną rolę w ich końcowym rozmieszczeniu.

Seifert et al. badali wpływ szerokości ścieżek na ich wysokość, uzyskując maksymalną wysokość $0,6\ \mu\text{m}$ przy szerokości $30\ \mu\text{m}$ na podłożu z dwutlenku krzemu (SiO_2) [217]. Wyniki te podkreślają znaczenie geometrii ścieżek i właściwości podłoża dla formowania ich struktury. Z kolei Jeong et al. zaprezentowali wyniki w zakresie od $0,2\ \mu\text{m}$ do $0,6\ \mu\text{m}$ dla szerokości ścieżek wynoszących od $40\ \mu\text{m}$ do $130\ \mu\text{m}$. Badania te wykazały, że wysokość ścieżki jest wyraźnie zależna od jej szerokości. Przekroje poprzeczne badanych ścieżek charakteryzowały się kształtem półksiężyca, z największą koncentracją materiału w centralnym punkcie. Eksperymenty przeprowadzono na podłożach z SiO_2 i poliimidu [218]. Podobne wyniki dotyczące kształtu przekrojów uzyskali Zhang et al., którzy wskazali, że nierównomierność w obszarze międzyfazowym może być związana z nieoptymalnym współczynnikiem skupienia (*ang. focusing factor*). W ich badaniach przekroje również przyjmowały kształt półksiężyca,

a jako podłoże wykorzystano poliimid [219]. Inne efekty morfologiczne zaobserwowali Hoerber i współautorzy, badając ścieżki osadzone na podłożu szklanym. W tym przypadku materiał był bardziej skoncentrowany na obrzeżach ścieżki, a przekrój wykazywał asymetryczne uniesienie po jednej ze stron [220]. Różnice między wynikami literaturowymi a badaniami przedstawionymi w niniejszej pracy doktorskiej wynikają z zastosowania różnych podłoży, tuszy oraz parametrów procesu. W przeprowadzonych eksperymentach szerokości ścieżek w kluczowych obszarach przewodzenia mieściły się w zakresie od 50 μm do 80 μm , a wysokość osiągała wartość 1,5 μm . W niektórych przypadkach wysokości przekraczały 5 μm , szczególnie dla próbek o wyraźnie chropowatej strukturze. Różnice te można tłumaczyć tym, że ta sama ilość nanocząstek srebra formuje materiał zajmujący większą objętość, co prowadzi do wzrostu wysokości. Wpływ warunków procesowych, takich jak zastosowanie grzanego podłoża, również jest istotny. Próbki wykonane na ogrzewanych podłożach charakteryzowały się mniejszą chropowatością i brakiem porowatości w obszarach kluczowych dla przewodności. Z kolei część próbek, w których nie zastosowano grzanego podłoża, wykazywała strukturę całkowicie gąbczastą, co skutkowało brakiem przewodności. Podsumowując, morfologia ścieżek i ich właściwości przewodzące zależą od wielu czynników, takich jak rodzaj podłoża, geometria ścieżek, kąt zwilżenia, a także warunki procesu, w tym gradient parowania i zakleszczenie koloidalne. Różnorodność wyników w literaturze odzwierciedla złożoność procesów fizykochemicznych zachodzących podczas osadzania i spiekania nanocząstek srebra.

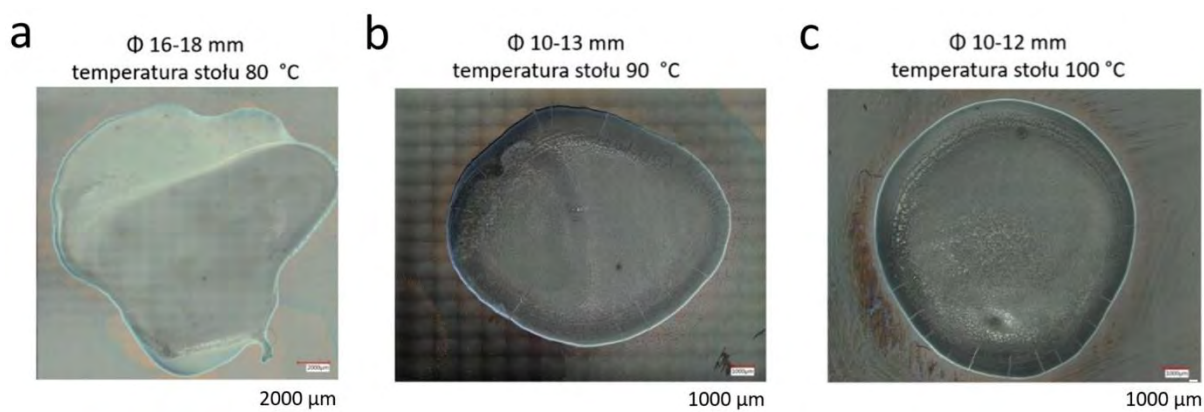
5.4 Badanie na większej objętości tuszu

W celu określenia procesów zachodzących w tuszu zdecydowano się na wykorzystanie pompy strzykawkowej w celu naniesienia kropli o tej samej objętości na folię poliimidową. Do suszenia wykorzystano temperatury stołu z interwałem co 10 °C. Schemat badań przedstawiono na Rys. 123. W celach porównawczych przeprowadzono również suszenie bez wykorzystania grzanego stołu, w trakcie suszenia wykorzystano mikroskop optyczny to wykonywania zdjęć przez ponad 24h z interwałem czasu co 20 minut.



Rys. 123. Grafika przedstawiająca przebieg badań

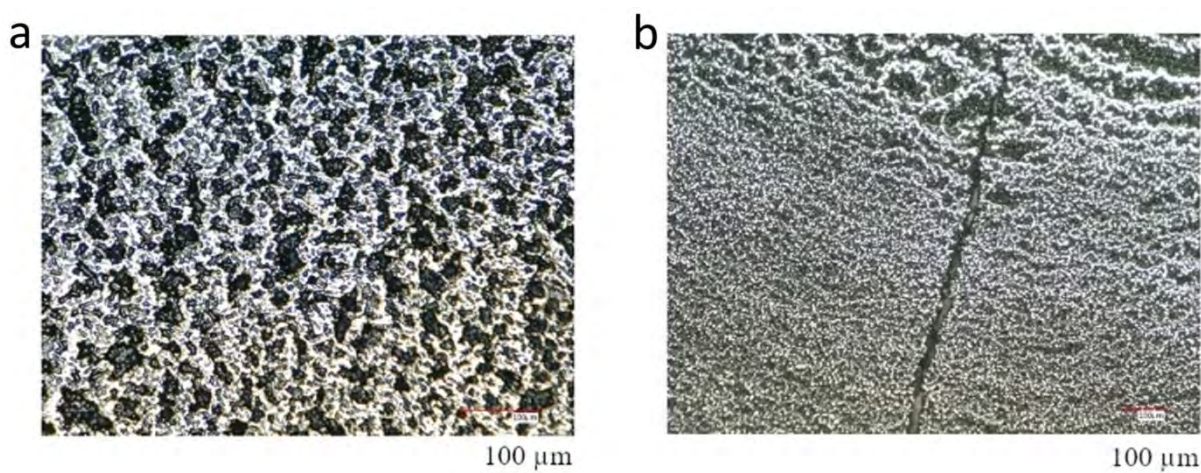
Złożenie zdjęć mikroskopowych uzyskanych kropli przedstawiono na Rys. 124. Zgodnie z przewidywaniami zwiększanie temperatury stołu powoduje zmniejszenie średnicy kropli. Krople stają się również bardziej równomierne, a ich kształt bliższy jest okręgowi. Jest to najprawdopodobniej związane z nagłym odparowaniem cieczy w regionie frontowym powodując zablokowanie przemieszczania się tuszu.



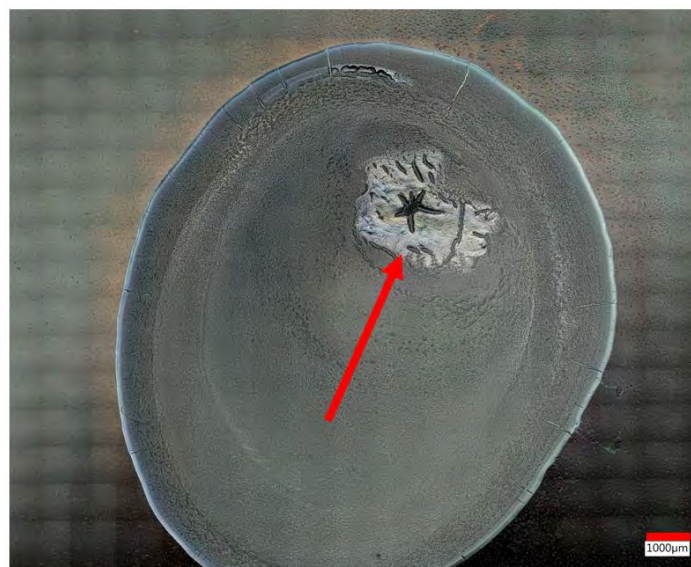
Rys. 124. Złożenie zdjęć z mikroskopu optycznego dla temperatur a) 80°C b) 90°C c) 100°C

Krople po procesie schnięcia cechują się strukturą gąbczastą (Rys. 125 a), a w przypadku temperatur 90 oraz 100 °C pojawiają się również pęknięcia (Rys. 125 b). W przypadku tuszu suszonego w temperaturze 70°C po upływie 24h w środkowej części nadal pozostał tusz w formie ciekłej. W tym momencie wykorzystano lampę NIR w celu spiekania próbki. W obszarze, w którym znajdował się tusz w formie ciekłej po spiekaniu powstał rejon, w którym

widoczna jest gładka powierzchnia o małej chropowatości, zaznaczone czerwoną strzałką na Rys. 126.



Rys. 125. Zbliżenie na a) strukturę gąbczystą b) pęknięcie



Rys. 126. Kropla dla temperatury stołu 70°C

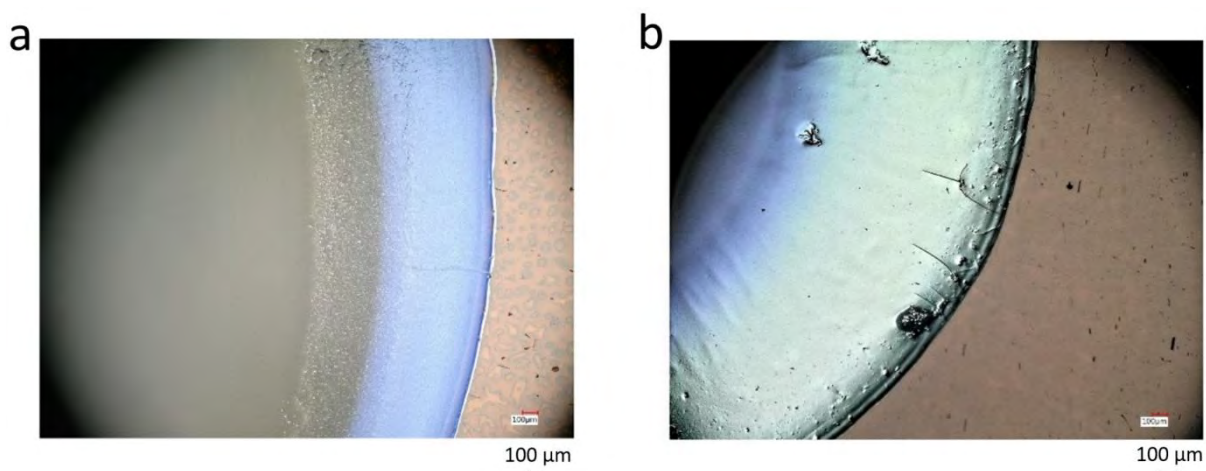
Na podstawie przeprowadzonych testów stworzono schemat postępowania w przypadku wykonywania ścieżek za pomocą tuszu 6n (Rys. 127). Wykorzystanie grzanego stołu pozwala na zmniejszenie rozptywania się tuszu oraz zawężenie ścieżki, jednak ważne jest by temperatura została dobrana w taki sposób by nie doszło do całkowitego wyschnięcia tuszu przed procesem spiekania. W tym względzie czas między nałożeniem ścieżki, a późniejszym spiekaniem jest kluczowy. Lampa NIR lub IPL znajdująca się bezpośrednio na drukarce pozwala na zniwelowanie tego czasu. Jest to też odpowiedź, dlaczego, co do zasady, próbki spiekane w konwencjonalnym piecu wykazywały się bardziej rozbudowanym obszarem gąbczastym. Analogiczny efekt zaobserwowano również w przypadku stosowania wyższych temperatur

grzanego stołu w poprzednich testach. Dla wykonanych testów określono optymalną temperaturę grzanego stołu na 60°C, pozwalając na zachowanie korzyści ze wstępnego odparowania w obszarze przygranicznym, nie powodując tym samym wysuszenia tuszu i wpływu na strukturę w obszarze, który w głównej mierze odpowiedzialny jest za przewodzenie prądu.



Rys. 127. Schemat postępowania w przypadku spiekania tuszu 6n

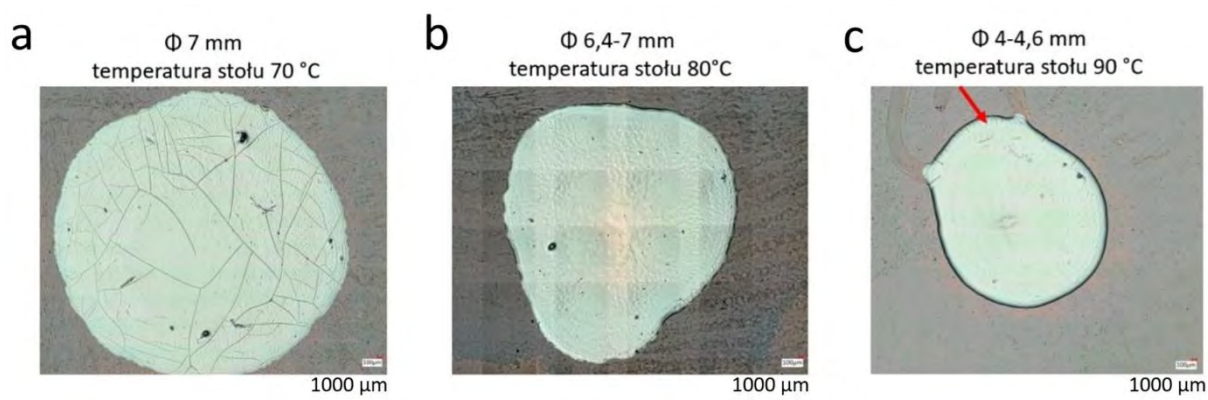
Dla tuszu 60n w pierwszym etapie przygotowano zdjęcia z mikroskopu optycznego w trakcie schnięcia kropli w temperaturze pokojowej (Rys. 128). Zaobserwowano w pierwszym etapie migrację cząstek w kierunku czoła obszaru przygranicznego, cechującego się zmianą koloru (Rys. 128 a). Postępujący proces schnięcia końcowo powodował powstanie pierścienia wokół materiału ciekłego wewnątrz kropli (Rys. 128 b). Zaobserwowano również powstawanie pęknięć.



Rys. 128. Zdjęcia z mikroskopu optycznego próbki schnącej w temperaturze pokojowej

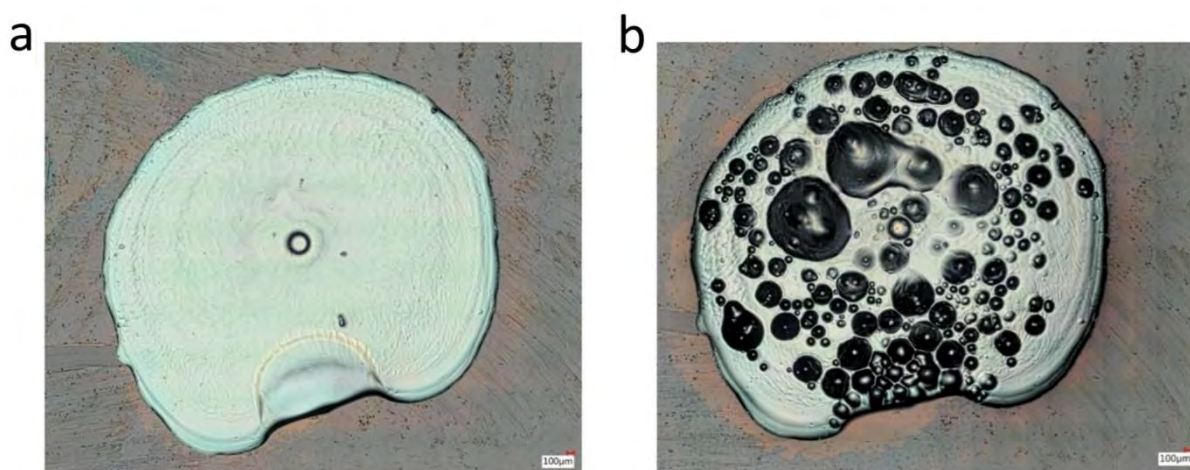
Dalszy schemat badań przyjęto w sposób zbliżony do tuszu 6n. Próbkę wykonano dla temperatur 70, 80 i 90°C przedstawiono na Rys. 129. Dla próbki wykonanej dla temperatury

stołu 70°C zaobserwowano pęknięcia w całej kropli (Rys. 129 a). Dalsze zwiększanie temperatury spowodowało zmniejszenie występowania pęknięć oraz zmniejszenie średnicy kropli. Dla próbki wykonanej dla temperatury stołu 90°C (Rys. 129 c) widoczne są pęknięcia w obszarze zaznaczonym czerwoną strzałką.



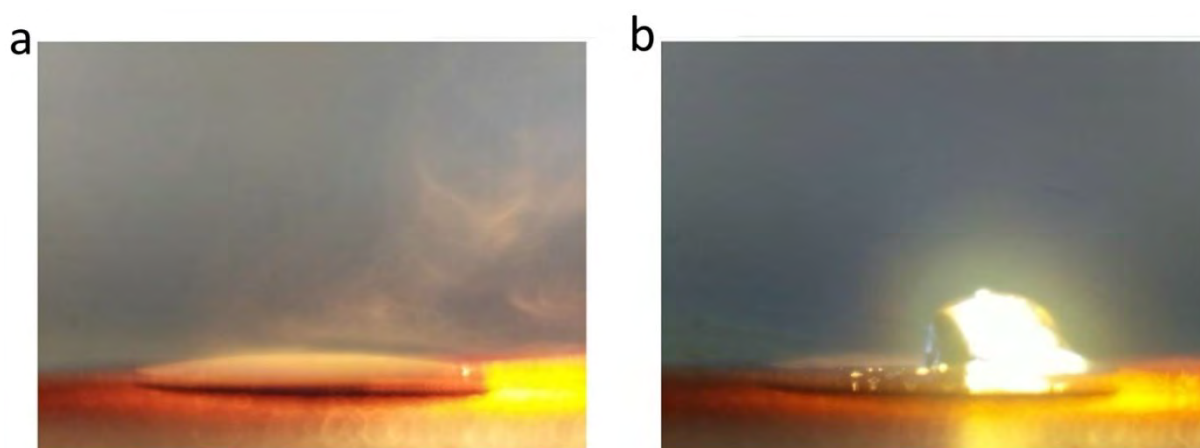
Rys. 129. Złożenie zdjęć z mikroskopu optycznego dla kropli wykonanych za pomocą tuszu 60n dla temperatur a) 70°C b) 80°C c) 90°C

Dalsze zwiększenie temperatury spowodowało zapadnięcie się środkowej części kropli (Rys. 130 a), natomiast po wykonaniu spiekania zaobserwowano występowanie pęcherzy na całej powierzchni kropli (Rys. 130 b). Jest to najprawdopodobniej spowodowane gwałtownym odparowaniem tuszu w przestrzeni międzyfazowej, gdzie tusz w formie płynnej uwięziony jest wewnątrz kropli, który w momencie spiekania powoduje powstawanie pęcherzy, gdy pary nie mają przestrzeni by wydostać się ze środka materiału.



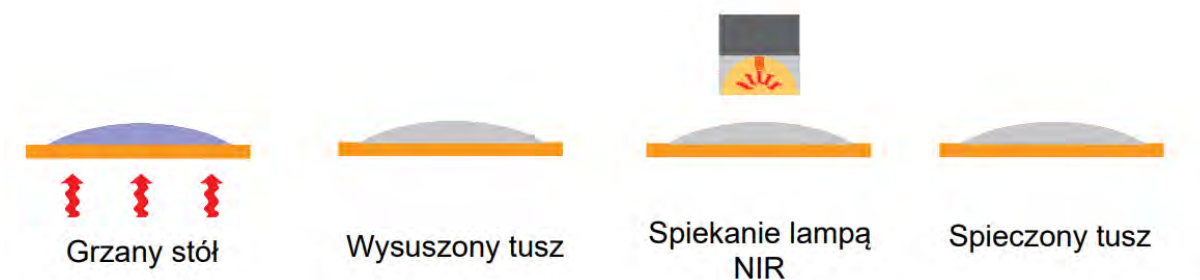
Rys. 130. Złożenie zdjęć z mikroskopu optycznego wykonanych za pomocą tuszu 60n dla temperatury 100°C a) przed spiekaniem b) po spiekaniu

Dla próbki wykonanej dla temperatury 60°C tusz w środkowej części kropli nadal znajdował się w formie płynnej, zdjęcie w trakcie procesu przedstawiono na Rys. 131 *a*. Nad kroplą widoczne są pary, które wydzielają się w trakcie odparowania rozpuszczalnika. W trakcie spiekania zauważono powstawanie pęcherzy, w tym wypadku również większego pęcherza (Rys. 131 *b*), który w końcowej fazie pęka. W trakcie spiekania największa ilość energii dostarczona jest w obszar międzyfazowy powodując powstawanie skorupy otaczającej płynny materiał wewnątrz kropli. Pary z procesu spiekania nie mając ujścia tworzą pęcherz, który następnie zapada się po osiągnięciu krytycznej wartości.



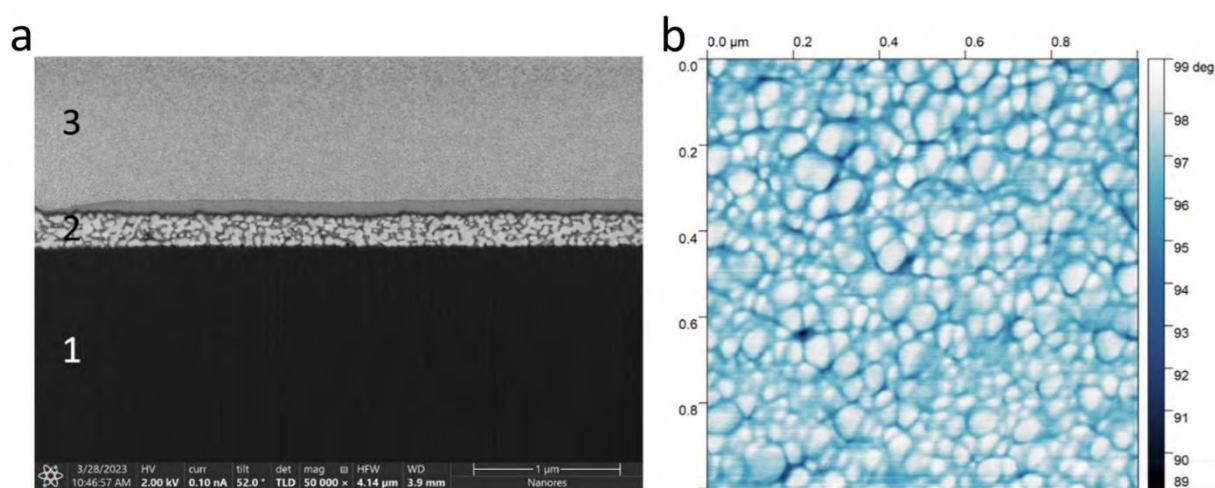
Rys. 131. Zdjęcia wykonane w trakcie procesu *a*) schnięcia tuszu *b*) spiekania tuszu w formie płynnej

Na podstawie doświadczeń zebranych za pomocą powyższych badań przedstawiono schemat działania w przypadku tuszu 60n (Rys. 132). W odróżnieniu do tuszu 6n, w tym przypadku, należy całkowicie wysuszyć tusz przed przystąpieniem do spiekania. Optymalną temperaturą grzanego stołu w tym przypadku wyznaczono na 80°C dając odpowiedni czas na odparowanie materiału i minimalizując warunki do powstania pęcherzy, jednocześnie pozwalając na zwężenie deponowanych ścieżek oraz zapobieganie powstawania pęknięć wewnątrz materiału.



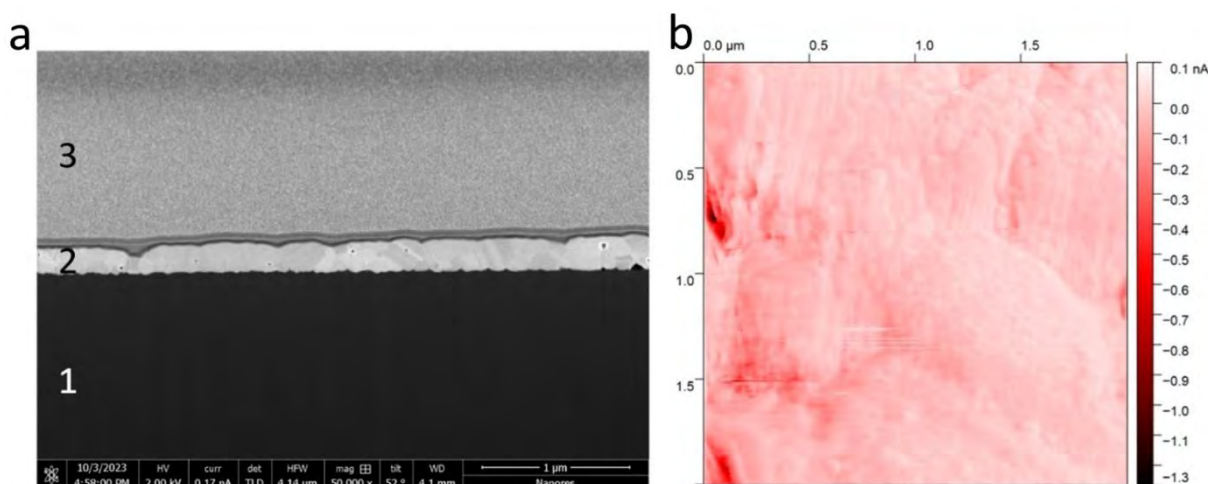
Rys. 132. Schemat działania w przypadku spiekania ścieżek wykonanych za pomocą tuszu 60n

Przeprowadzenie odpowiedniego procesu suszenia i spiekania są kluczowe w celu uzyskania optymalnej mikrostruktury ścieżki, a co za tym idzie również przewodności. Wykonano serię próbek, które w pierwszej kolejności suszono w temperaturze 60° C przez okres 5 minut, oraz drugą serię, która spiekana była bezpośrednio po procesie drukowania. Obrazowanie FIB SEM oraz AFM ścieżki, która nie uległa odpowiedniemu spiekaniu przedstawiono na Rys. 133. Dla próbki, gdzie proces zaszedł w sposób optymalny, przedstawiono na Rys. 134. Dla obrazów Rys. 133 a oraz Rys. 134 a obszar zaznaczono kolejno jako: 1 – podłoże, 2 – ścieżka, 3 – materiał dociskający. Zaobserwowano znaczne różnice, w przypadku pierwszego obrazu różnice w kolorze wynikają z występowania porowatości. Na obrazie AFM (Rys. 133 b) widoczne są osobne agregaty srebra, a materiał nie cechuje się wewnętrzną spójnością.



Rys. 133. Obrazowanie a) FIB SEM b) AFM ścieżki po nieprawidłowym spiekaniu

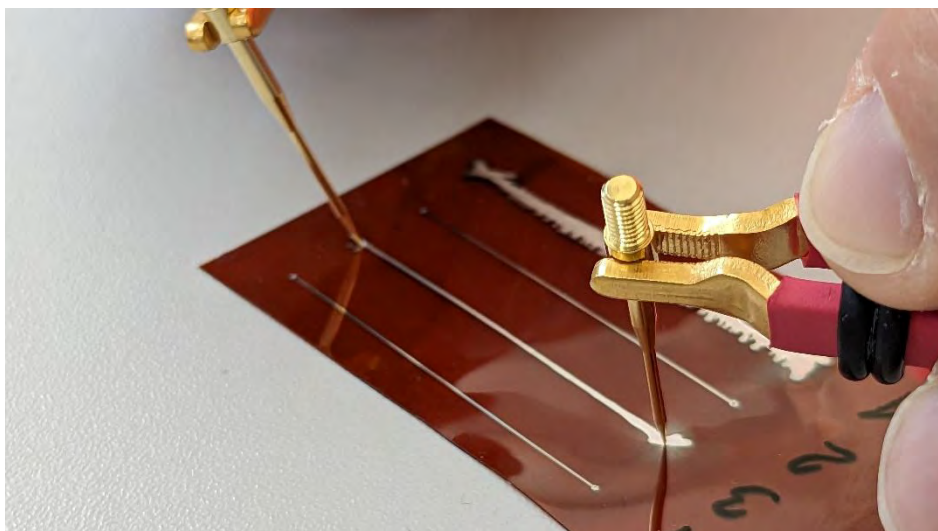
Dla próbki przedstawionej na Rys. 134 obserwuje się mikrostrukturę krystaliczną wewnątrz ścieżki. Wewnątrz próbki widoczne są pojedyncze porowatości. Na obrazowaniu AFM powierzchni próbki zaobserwowano również wewnętrzną spójność materiału, gdzie granice między kolejnymi agregatami nie są widoczne.



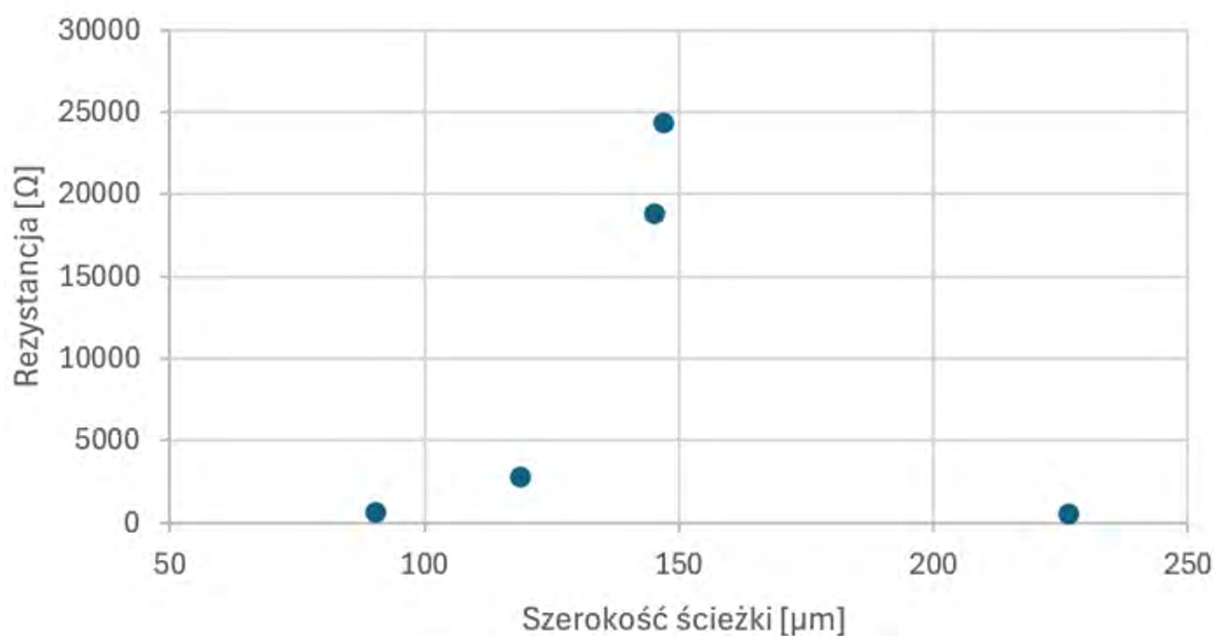
Rys. 134. Obrazowanie a) FIB SEM b) AFM ścieżki po prawidłowym spiekaniu

5.5 Zależność oporności do szerokości ścieżek

Dla wykonanej serii próbek z grzanym stołem temperatura 60°C i spiekanych lampą NIR sterując napięciem 5V oraz w celach porównawczych spiekane w piecu. wykonano pomiary szerokości ścieżki. W tym celu wykonano serię zdjęć na całej długości próbek, a następnie wyznaczono średnią z pomiarów. Zdecydowano się na wykorzystanie pomiarów w środkowej części ścieżki głównie odpowiadającego za przewodność ścieżki. Następnie wykonano pomiary metodą czteropunktową precyzyjnym multimetrem Keysight. Widok przykładowego pomiaru rezystancji przedstawiono na Rys. 135. Pomiary wykonano dla całej długości ścieżki równej 40 mm, oraz dla 10 mm, natomiast dla próbek wykonanych w piecu dla 10 mm, 5 mm i 2 mm, co spowodowane jest problemem z otrzymaniem pomiarów dla próbek wykonanych w piecu. Największą liczbę wiarygodnych pomiarów uzyskano dla tuszu 6n, podczas gdy dla tuszy 60n i 600n liczba danych była niewystarczająca do przeprowadzenia analizy porównawczej. Wyniki dla tuszu 6n spiekanego w piecu przedstawiono na Rys. 136.

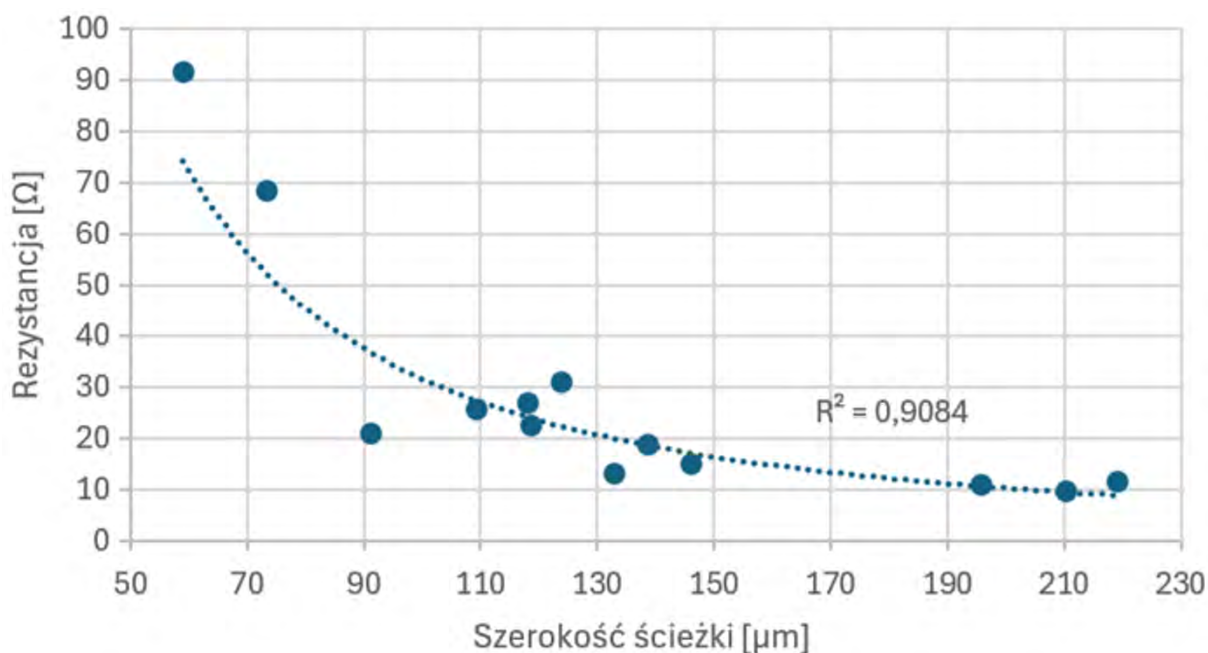


Rys. 135. Widok przeprowadzanego pomiaru rezystancji



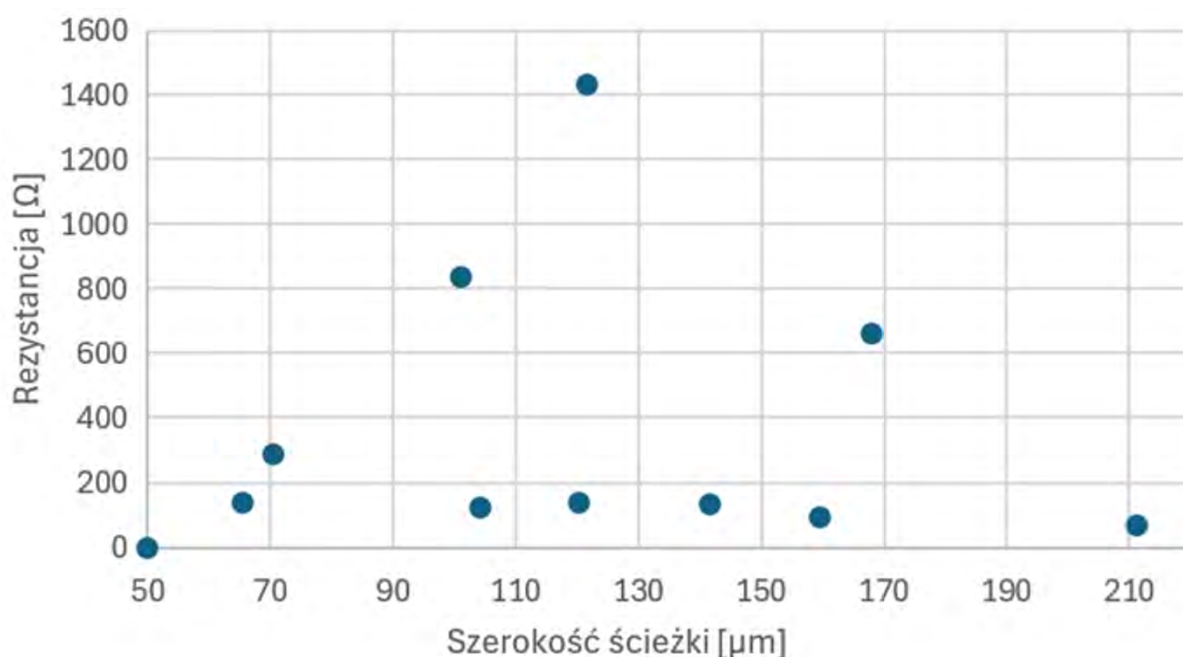
Rys. 136. Pomiar oporu od szerokości ścieżki dla tuszu 6n spiekanego w piecu

Wyniki dla próbek wykonanych tuszem 6n przedstawione zostały na Rys. 137. Najlepsze dopasowanie wykazuje linia trendu z przebiegiem potęgowym z $R^2=0,9084$, Dane przedstawiają zgodnie z przewidywaniami, że wraz ze wzrostem szerokości ścieżki zmniejsza się rezystancja ścieżki. Największy spadek obserwowany jest między pomiarami wykonanymi dla szerokości 73,5 μm i 91,25 μm , dla wartości odpowiednio 91,34 Ω i 68,32 Ω .



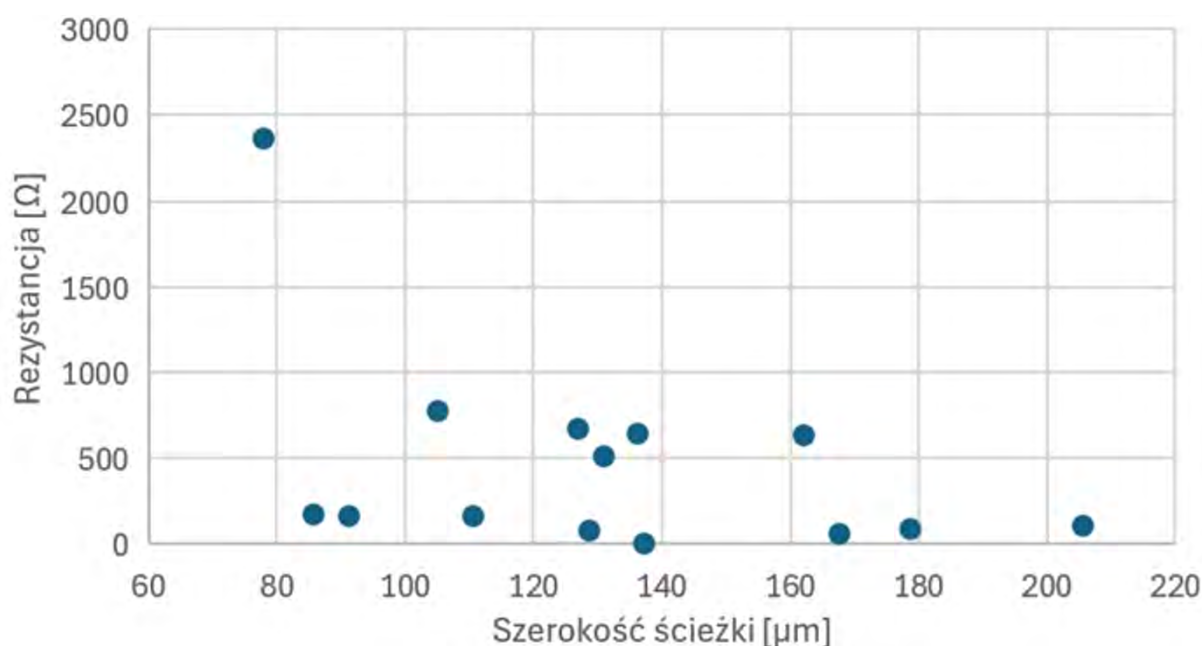
Rys. 137. Zależność rezystancji ścieżki od jej szerokości dla tuszu 6n spiekanych lampą NIR

Dane zebrane dla tuszu 60n przedstawiono na Rys. 138. Najlepsze dopasowanie wykazuje linia trendu z przebiegiem wielomianowym z $R^2=0,1902$. Przebieg linii trendu wybrano ze względu na najwyższą wartość współczynnika determinacji, podczas gdy dla innych analizowanych wariantów była ona niższa. Dane nie cechują się tendencją, która pozwalałaby określić wpływ szerokości na rezystancję. Obecność pomiarów rezystancji będących znacznie wyższe i odbiegające od całości próbek może być spowodowane obecnością wad wewnątrz ścieżki. Dodatkowo widoczne różnice w oporze między tuszami mogą być spowodowane porowatością wewnątrz materiału, nieciągłościami, czy różnicami w przekroju ścieżki, które związane są z różnicami w składzie tuszy.



Rys. 138. Zależność rezystancji ścieżki do jej szerokości dla tuszu 60n spiekanych lampą NIR

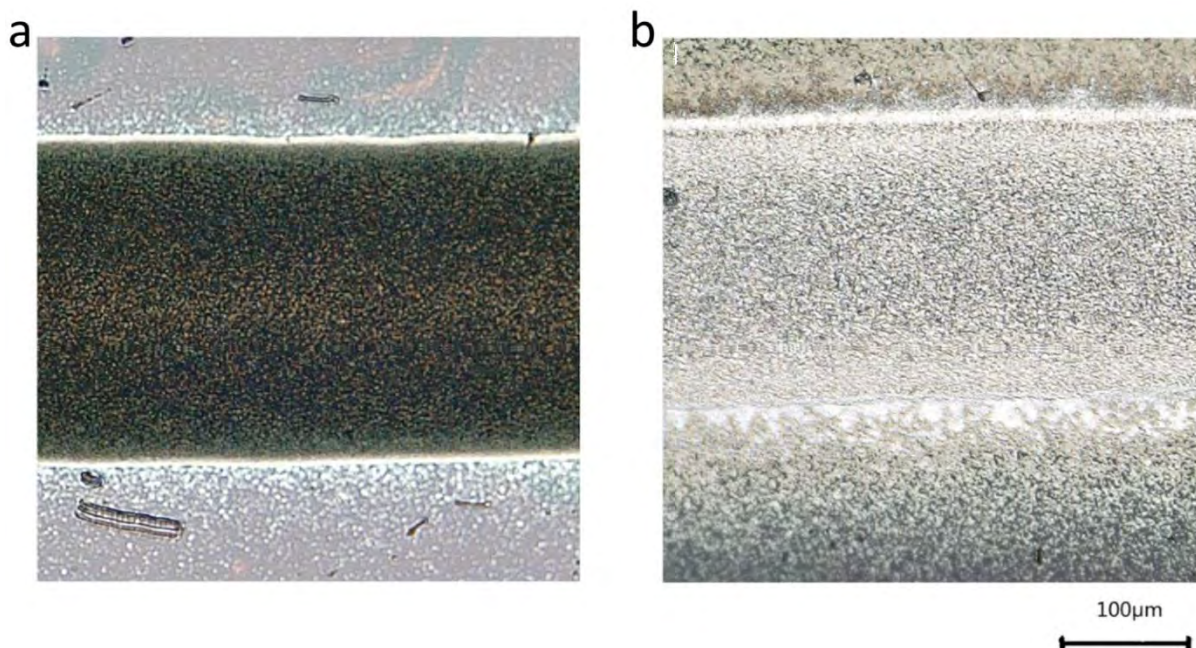
W wypadku tuszu 600n (Rys. 139) najlepsze dopasowanie wykazuje linia trendu wielomianowa z $R^2 = 0,0748$ co oznacza, że linia trendu zupełnie nie oddaje przebiegu danych. Zebrane pomiary nie cechują się korelacją szerokości ścieżki z oporem. Wartość odbiegająca dla szerokości 78 μm, której odpowiada rezystancja 2360 Ω, jednak z zebranych wyników nie da się określić, czy wysoka rezystywność jest bezpośrednim wynikiem szerokości ścieżki, czy wad wewnątrz materiału. Z wykresu dla czytelności usunięto pomiar dla szerokości 104,5 μm dla odpowiadającej wartości rezystancji 12630 Ω w celu zapewnienia czytelności wykresu. W następnej kolejności wyniki wahają się od wartości niższych koło 100 Ω oraz powyżej 500 Ω. Dla badanych próbek nie da się określić wpływu szerokości ścieżki na rezystywność.



Rys. 139. Zależność rezystancji ścieżki od jej szerokości dla tuszu 600n spiekanego lampą NIR

5.6 Testy klimatyczne

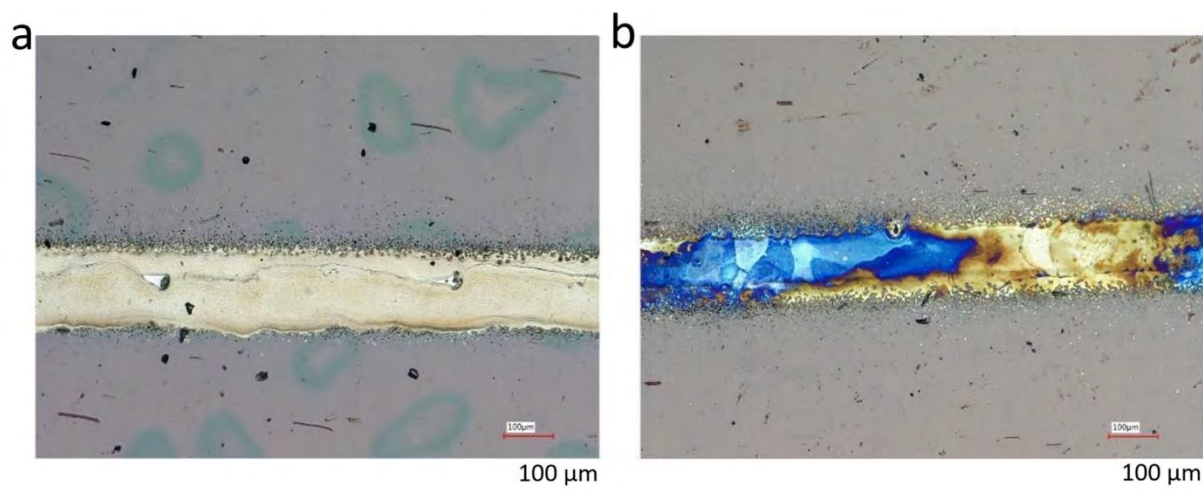
Wykonano serię próbek dla każdego z tuszy, następnie wykonano zdjęcia przed testami klimatycznymi oraz zmierzono przewodność ścieżek. Dla próbek wykonanych w piecu jedynie dla tuszu 6n większość wykazywała się przydatnymi do badań własnościami elektrycznymi jednak wartości były wielokrotnie wyższe. Dla porównania, próbka z najniższym oporem na odcinku 10 mm dla spiekania lampą NIR wyniosła 3,06 Ω , natomiast dla spiekania w piecu 533 Ω , wizualną różnicę między tymi próbkami przedstawiono na Rys. 140. Obie próbki cechują się zbliżoną szerokością, próbki różnią się znacząco kolorem. Może to sugerować, że próbki spiekane w piecu nie zostały spieczone w odpowiedni sposób, jednak należy zwrócić uwagę, że próbka zachowuje integralność w stopniu pozwalającym na przepływ prądu.



Rys. 140. Zdjęcia z mikroskopu optycznego próbek o najniższym oporze dla tuszu 6n spiekanych w a) piecu b) za pomocą lampy NIR

Dla większości próbek wykonanych z tuszy 60n oraz 600n i spiekanych w piecu nie wykryto przewodności w ścieżkach. Najniższe zaobserwowane wyniki na długości 10 mm to kolejno 784 Ω dla tuszu 60n oraz 1113 Ω dla tuszu 600n. W ocenie wizualnej na podstawie zdjęć z mikroskopu świetlnego nie dostrzeżono znaczących różnic między poszczególnymi próbkami, które mogłyby być indykatozem, które próbki będą cechowały się lepszą przewodnością. Dla próbek spiekanych za pomocą lampy NIR najniższe zanotowane wartości wynosiły 19 Ω dla tuszu 60n oraz 15 Ω dla tuszu 600n. W celu wyznaczenia odporności na korozję wykonano testy w komorze solnej zgodnie z normą ASTM B117-19, kondensacji zgodnie z normą ISO 6270-1 oraz ISO 6270-2 oraz cykli temperatury zgodnie z normą ASTM D6944 – 15. Dodatkowo wykonano testy dla temperatur 80°C oraz -29°C w celu wyznaczenia odporności na wysoką oraz niską temperaturę. Po przeprowadzonych testach wykonano zdjęcia za pomocą mikroskopu cyfrowego (DM) oraz ponownie zmierzono opór w celach porównawczy. W Tabl. 5 przedstawiono wyniki testów stosując trzystopniową skalę kolorystyczną, gdzie zielony kolor oznacza mało znaczące zmiany, kolor pomarańczowy oznacza pogorszenie się właściwości w sposób znaczny (zwiększenie oporu elektrycznego o co najmniej 50%), a kolor czerwony oznacza krytyczne zmiany, które powodują utratę możliwości przewodzenia. Dla części przypadków wyodrębniono dwa wyniki, które zaobserwowano z jednego zestawu. Przykład próbek, w których widoczne jest utlenienie powierzchni oraz

nastąpiło pogorszenie właściwości elektrycznych przedstawiono na Rys. 141. Opór w obydwu przypadkach zwiększył się o około 50%. Wskazuje to na trudności z oceną jedynie na podstawie zdjęć. W niektórych przypadkach test dla 80°C spowodował wręcz polepszenie właściwości elektrycznych. Może to być spowodowane niedostatecznym poziomem spiekania w pierwotnym procesie.



Rys. 141. Przykładowe zdjęcia dla próbek utlenionych na powierzchni dla tuszu 60n spiekanych lampą NIR a) test 80°C b) test -29°C

Próbki wytworzone z wykorzystaniem pieca wykazują ogólnie niższą odporność na niekorzystne warunki środowiskowe. Może to wynikać z kilku czynników, takich jak opóźnienie między procesem nakładania ścieżki a jej spiekaniem, niewystarczające scalenie wewnętrznej struktury, powstawanie naprężeń kapilarnych czy inicjacja pęknięć sprzyjających penetracji korozji. Największe problemy tego typu zaobserwowano w próbkach poddanych działaniu komory solnej. Krytycznych wad uniknęły jedynie próbki wykonane z tuszu 600n i spiekane lampą NIR. Odporność wykazała próbka przebywająca w komorze solnej przez 120 godzin, w przeciwieństwie do tej eksponowanej przez 48 godzin, gdzie nastąpiła utrata przewodności, co może wskazywać na punkty inicjacji korozji. W literaturze naukowej brakuje jednak przekrojowych badań dotyczących procesów degradacji w takich warunkach. Dla stałej temperatury 80°C największą odporność wykazał tusz 60n, niezależnie od metody spiekania – zarówno w piecu, jak i lampą NIR. W przypadku tuszu 600n również odnotowano wysoką stabilność przy spiekaniu lampą NIR. Tusz 6n cechował się niższą odpornością, jednak w metodzie NIR obserwowano jedynie pogorszenie właściwości, a nie ich całkowitą utratę. W warunkach -29°C najwyższą odpornością charakteryzował się tusz 6n, niezależnie od metody spiekania. Natomiast tusze 60n i 600n, spiekane lampą NIR, wykazały pogorszenie

właściwości, choć bez ich całkowitej utraty. Dla cykli temperaturowych próbki spiekane w piecu ulegały krytycznemu pogorszeniu właściwości niezależnie od rodzaju tuszu. W przypadku spiekania lampą NIR wyniki były niejednoznaczne – dla tuszy 6n i 600n niektóre próbki zachowały właściwości, podczas gdy inne wykazywały ich istotne pogorszenie. Najlepszą odporność na badane warunki wykazały próbki wykonane z tuszu 60n i spiekane lampą NIR, natomiast w testach kondensacji najlepiej sprawdził się tusz 6n, niezależnie od metody spiekania. Uzyskane wyniki wskazują, że zarówno rodzaj tuszu, jak i parametry procesu spiekania mają istotny wpływ na końcową odporność ścieżek na warunki środowiskowe, co należy uwzględnić przy doborze materiałów do konkretnych zastosowań.

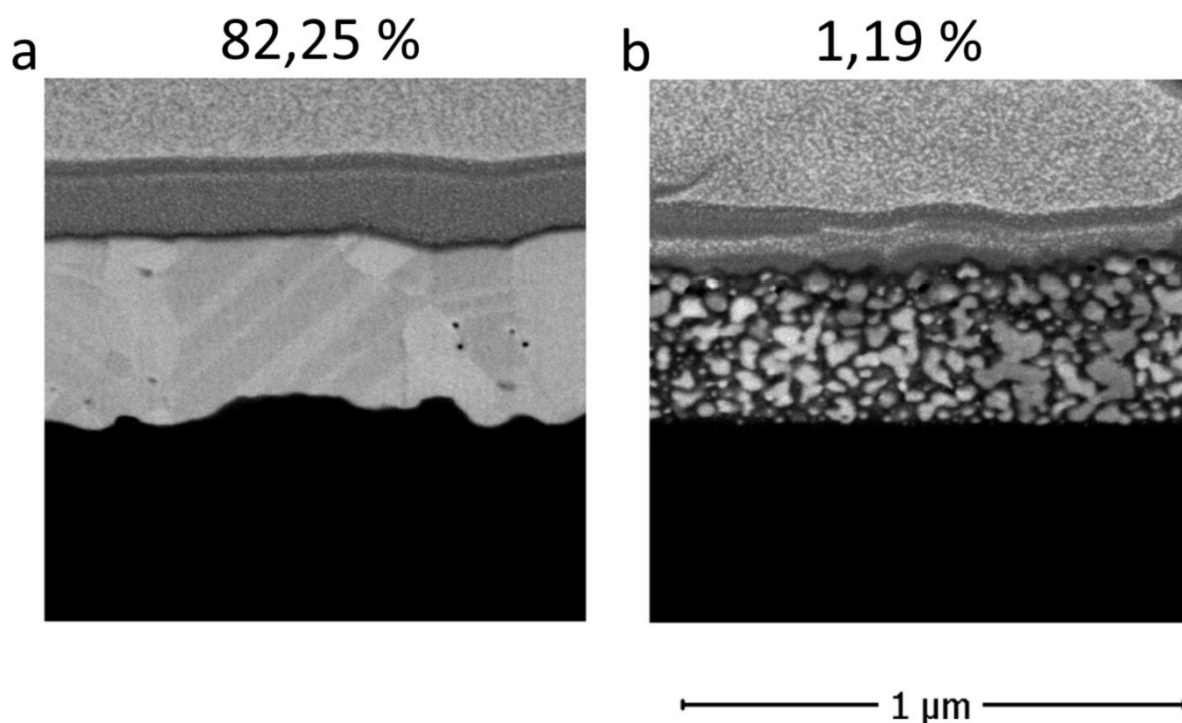
Kiliszkiewicz et al. przeprowadzili badania starzeniowe na ścieżkach wykonanych metodą druku atramentowego (*ang. inkjet printing*) i spiekanych w piecu. Wyniki wykazały pogorszenie właściwości elektrycznych próbek o około 20%. Eksperyment przeprowadzono w warunkach temperaturowych wynoszących -10°C oraz 50°C , przy całkowitym czasie starzenia równym 125 godzin [221]. Gu et al. zastosowali test przyczepności za pomocą taśmy klejącej (*ang. Scotch tape test*) oraz przeprowadzili cykle temperaturowe na próbkach wykonanych na podłożu FR4. W badaniach zastosowano zakres temperatur od 25°C do 150°C , gdzie temperaturę maksymalną utrzymywano przez 30 minut, po czym następował 15-minutowy proces chłodzenia. Cykle powtórzono pięciokrotnie. Wyniki wykazały poprawę przewodności elektrycznej próbek, a test taśmą klejącą potwierdził ich dobrą przyczepność do podłoża [222]. Hoerber et al. przeprowadzili badania na próbkach osadzonych na termoplastycznych podłożach wykonanych z trzech typów PA6 oraz ASA, które zostały wypełnione włóknami szklanymi i kulkami szklanymi. Proces spiekania przeprowadzono w temperaturze 180°C przez 60 minut. Następnie próbki poddano 1000 cyklom temperaturowym w zakresie od -40°C do 125°C , przy czasie utrzymania temperatury wynoszącym 15 minut dla każdego cyklu. Po zakończeniu tych prób przeprowadzono dodatkowe badania w temperaturze 85°C przy względnej wilgotności powietrza (RH) wynoszącej 85%. Opór próbek zmienił się jedynie w minimalnym stopniu, co wskazuje na stabilność właściwości elektrycznych. Test przyczepności taśmą klejącą wykazał, że przed procesem starzenia jedynie 5% powierzchni zostało oderwane od podłoża, natomiast po przeprowadzonych próbach odsetek ten wzrósł do 65%. Różnice w wynikach były szczególnie widoczne pomiędzy materiałami ASA i PA6 [220].

Tabl. 5. Defekty po badaniach klimatycznych

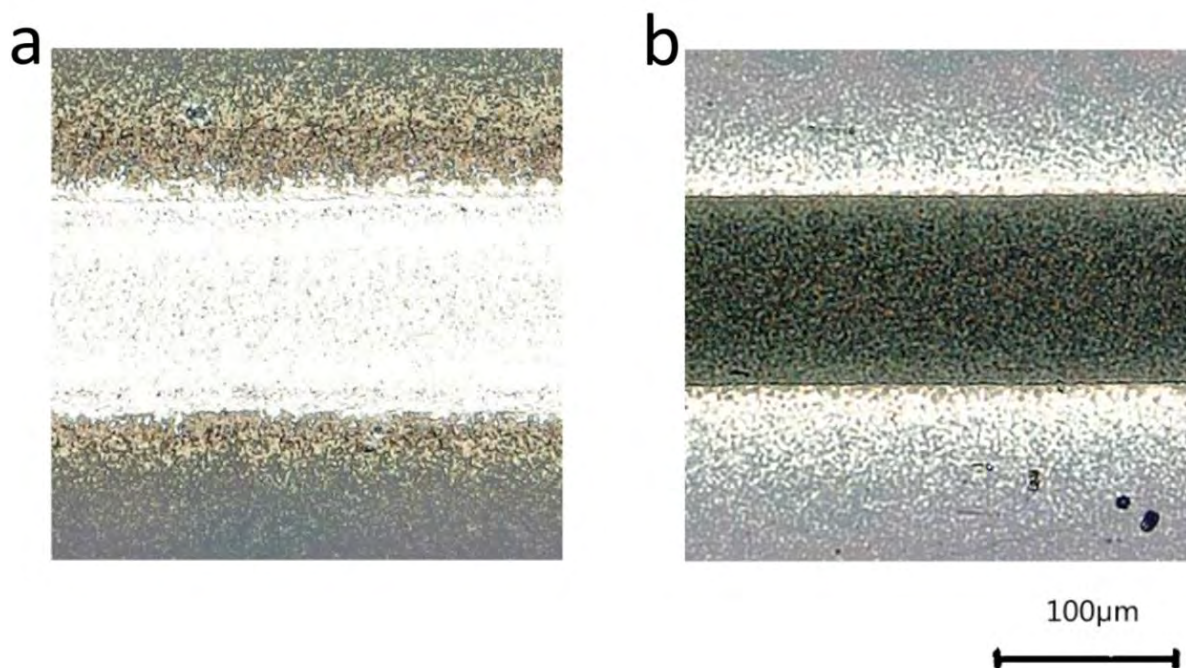
Proces	6n			60n			600n		
	Piec	NIR		Piec	NIR		Piec		NIR
80°C	Utrata przewodności	Pogorszenie właściwości elektrycznych		Widoczne utlenienie powierzchni	I	Brak widocznych zmian	Brak przewodności, widoczne utlenienie powierzchni	I	Widoczne utlenienie powierzchni
					II	Pogorszenie właściwości elektrycznych, widoczne pęknięcia		II	Pogorszenie właściwości elektrycznych, widoczne pęknięcia
-29°C	Widoczne utlenienie powierzchni	I	Widoczne utlenienie powierzchni	Częściowe odspojenie próbki	Pogorszenie właściwości elektrycznych, widoczne utlenienie powierzchni		Brak przewodności, widoczne utlenienie powierzchni	I	Częściowe pogorszenie właściwości elektrycznych
		II	Pogorszenie właściwości elektrycznych					II	Pogorszenie właściwości elektrycznych
Cykle temperatur	Utrata przewodności	I	Widoczne utlenienie powierzchni	Częściowe odspojenie próbki	I	Widoczne utlenienie powierzchni	Brak przewodności, widoczne utlenienie powierzchni	I	Widoczne utlenienie powierzchni
		II	Całkowite odspojenie próbki		II	Pogorszenie właściwości elektrycznych		II	Utrata przewodności
Komora solna (48h)	Utrata przewodności	Częściowe odspojenie próbki		Całkowite odspojenie próbki	Utrata przewodności		Intensywne utlenienie próbki	Częściowa utrata przewodności	
Komora solna (120h)	Utrata przewodności	Częściowe odspojenie próbki		Całkowite odspojenie próbki	Pogorszenie właściwości elektrycznych		Częściowe odspojenie próbki	Częściowa utrata przewodności	
Kondensacja	Widoczne utlenienie powierzchni	Widoczne utlenienie powierzchni		Całkowite odspojenie próbki	Pogorszenie właściwości elektrycznych		Częściowe odspojenie próbki	Pogorszenie właściwości elektrycznych	

5.7 Przewodność elektryczna

W celu określenia oporności wykonano obrazowanie przekrojów FIB SEM oraz zdjęć wykorzystując mikroskop optyczny. Dokonano uśrednienia wyników wysokości oraz szerokości ścieżek, a następnie dokonano aproksymacji przekroju poprzecznego ścieżki. Na podstawie zebranych danych wyprowadzono przewodność. Wiedząc, że rezystywność srebra wynosi $1,59 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ [223], wyznaczono przewodność srebra, a następnie porównano do siebie uzyskane wyniki. Na Rys. 142 przedstawiono przykładowe przekroje dla próbek wykonanych z tuszu 6n, dla spiekania lampą NIR oraz w piecu oraz odsetek uzyskanej przewodności elektrycznej w odniesieniu do srebra. Na Rys. 143 przedstawiono natomiast odpowiadające im zdjęcia z mikroskopu optycznego. Wynik przewodności elektrycznej uzyskany dla próbki przygotowanej przy użyciu lampy NIR wynosi 82,25%, co stanowi wartość wyjątkowo wysoką, przewyższającą dane dostępne w literaturze. Tak dobre właściwości można tłumaczyć strukturą materiału, który wyróżnia się krystaliczną budową oraz wysoką gęstością, niespotykaną w innych badaniach. Natomiast próbka wykonana w piecu charakteryzuje się niską przewodnością elektryczną na poziomie 1,19%, niską gęstością oraz wysoką porowatością struktury.

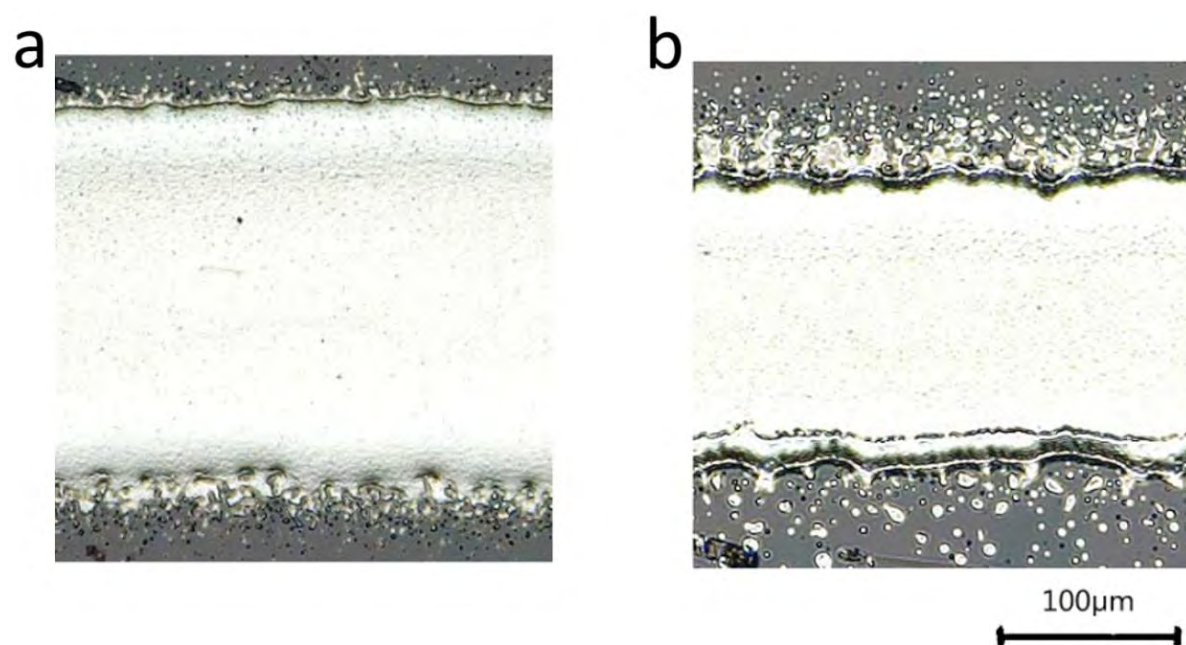


Rys. 142. Przekroje FIB SEM oraz % przewodności elektrycznej w odniesieniu do czystego srebra dla tuszu 6n spiekanych za pomocą a) lampy NIR b) pieca

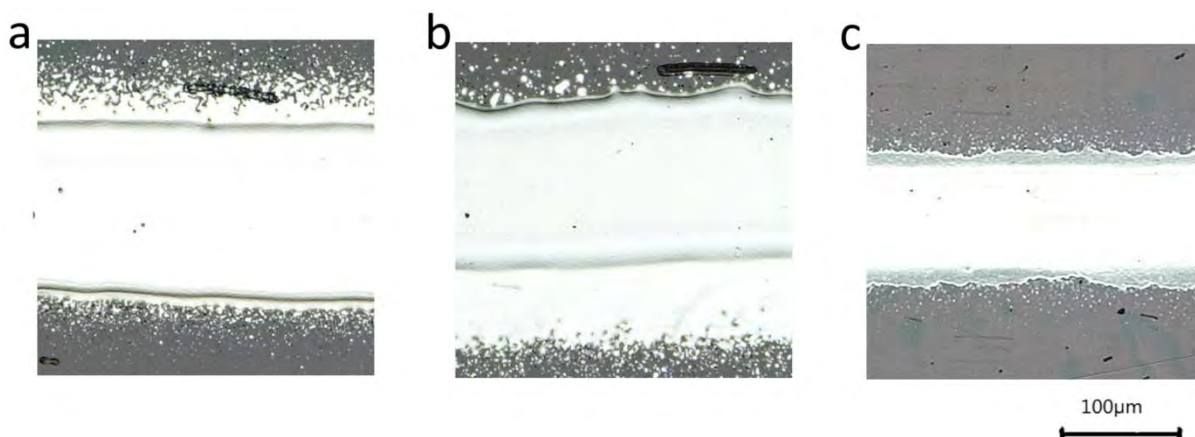


Rys. 143. Zdjęcia z mikroskopu optycznego dla tuszu 6n dla ścieżki spiekanej za pomocą a) lampy NIR b) pieca

Zdjęcie mikroskopem optycznym dla tuszy 60 i 600n i spiekania za pomocą lampy NIR oraz pieca, przedstawiono na Rys. 144 oraz Rys. 145. Na podstawie tak wykonanych zdjęć nie dostrzeżono znaczącej różnicy jedna już w trakcie pomiarów oporności zauważono znacznie gorsze wyniki dla próbek spiekanych w piecu.

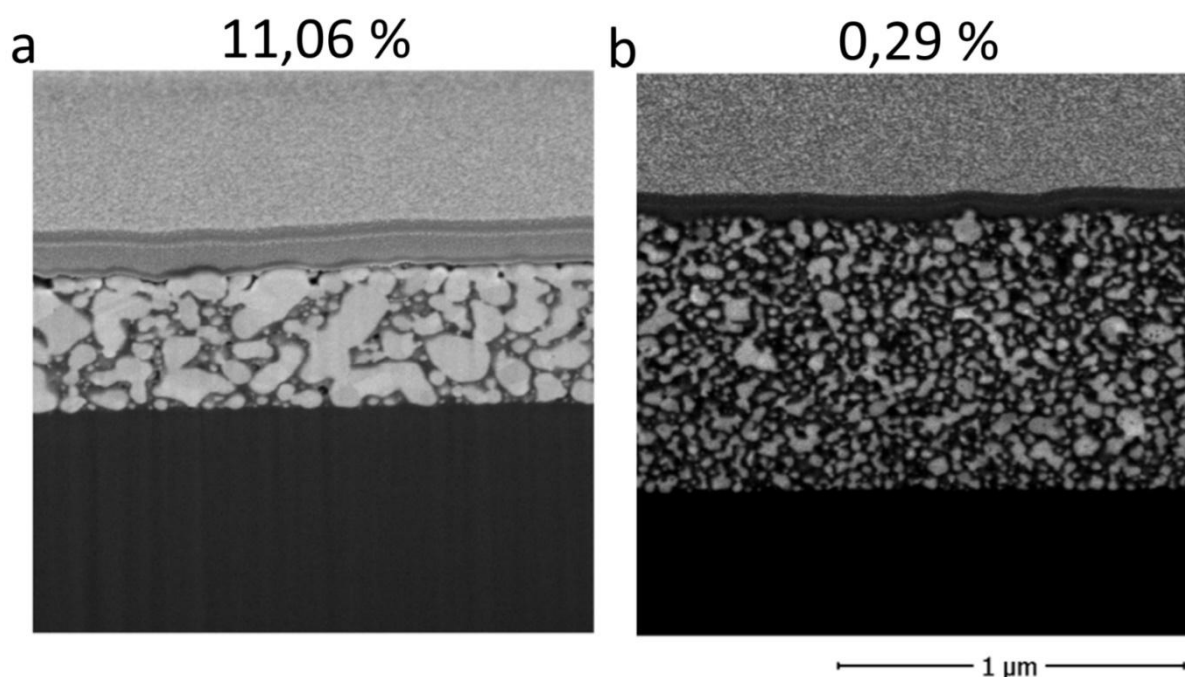


Rys. 144. Zdjęcia z mikroskopu optycznego dla tuszu 60n dla ścieżki spiekanej za pomocą a) lampy NIR b) pieca

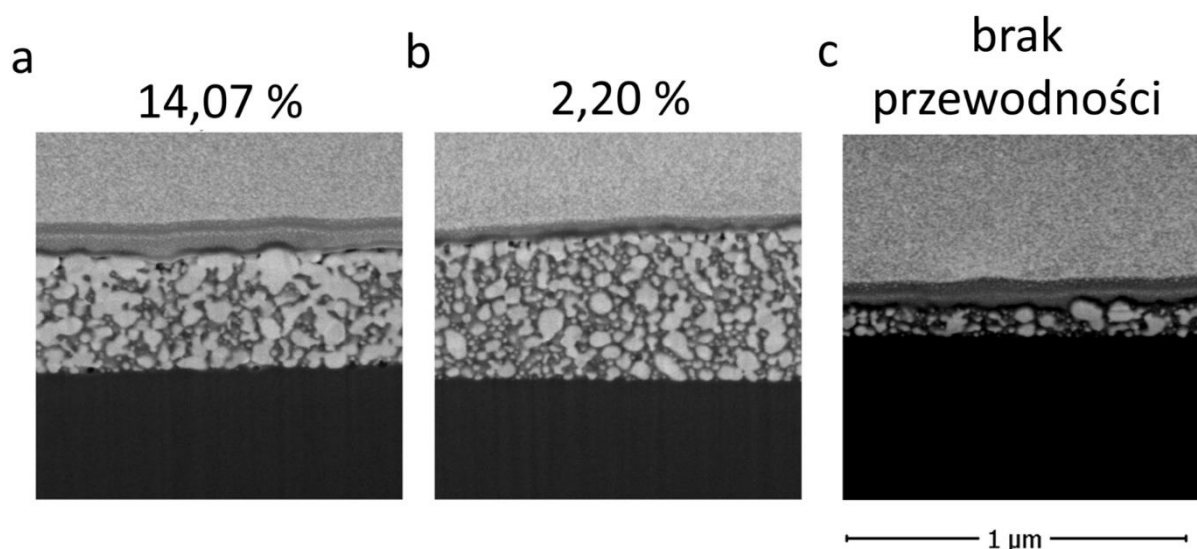


Rys. 145. Zdjęcia z mikroskopu optycznego dla tuszu 600n dla ścieżki spiekanych za pomocą lampy NIR dla a) 5V b) 4V oraz c) pieca

Na Rys. 146 przedstawiono obrazowanie FIB SEM przekrojów odpowiadających próbek dla tuszu 60n. Przewodność dla spiekania lampą NIR wynosi 11,06%, natomiast spiekanej w piecu 0,29% przewodności srebra. Widoczne są również różnice w strukturze obydwu próbek, gdzie próbka wykonana za pomocą lampy NIR cechuje się większymi ziarnami oraz większą gęstością struktury, co końcowo najprawdopodobniej wpływa na możliwości przewodzenia prądu elektrycznego. Dla próbek wykonanych za pomocą tuszu 600n dodano również porównanie między spiekaniem lampą NIR przy 4V DC oraz 5 VDC. Wartości napięcia wybrane zostały na podstawie wcześniejszych badań. Dla tuszu 6n widoczna jest zmiana koloru świadcząc o tym, czy nastąpiło spiekanie. Dla tuszy 60n i 600n na zdjęciach mikroskopowych zmiana nie jest widoczna. Z tego powodu wybrano próbkę dla tuszu 600n w celu sprawdzenia zmian następujących wewnątrz materiału między tymi wartościami. Obrazowanie FIB SEM przekrojów dla tuszu 600n przedstawiono na Rys. 147. Dla próbki wykonanej za pomocą pieca nie uzyskano przewodności, a mikrostruktura ścieżki jasno pokazuje duże porowatości pomimo większych ziaren niż w przypadku tuszu 60n, co jednak w końcowym efekcie może uniemożliwiać przewodzenie prądu. Widoczna jest również różnica zarówno w przewodzeniu, ale też strukturze dla próbek spiekanych dla różnego napięcia lampy NIR. Przewodność dla spiekania 5VDC wyniosła 14,07%, a dla 4 VDC 2,20% srebra. Próbka spiekana 5VDC cechuje się również większą gęstością struktury. Test ten jednoznacznie wskazuje na wpływ parametrów spiekania na właściwości końcowe próbek, ich strukturę, a co za tym idzie przewodność.



Rys. 146. Przekroje FIB SEM oraz % przewodności elektrycznej w odniesieniu do czystego srebra dla tuszu 60n spiekanych za pomocą a) lampy NIR b) pieca



Rys. 147. Przekroje FIB SEM oraz % przewodności elektrycznej w odniesieniu do czystego srebra dla tuszu 600n spiekanych za pomocą lampy NIR dla a) 5V b) 4V oraz c) pieca

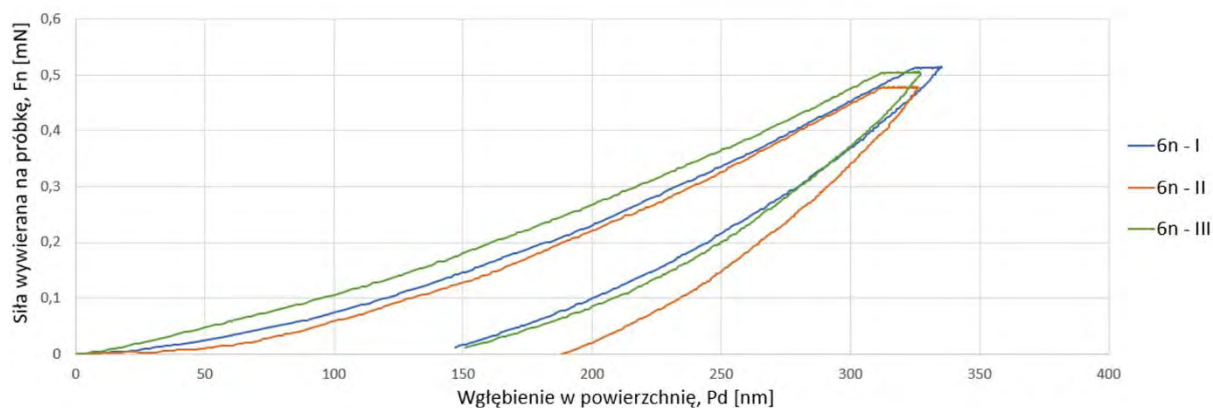
Badania nad procesami spiekania tuszów srebrnych wykazały znaczące różnice w przewodności elektrycznej, w zależności od zastosowanej metody i warunków spiekania. Tan i współpracownicy przeanalizowali spiekanie indukcyjne oraz piecowe, przy czym najwyższą przewodność równą 81% przewodności masywnego srebra uzyskano dla metody indukcyjnej [224]. Z kolei spiekanie piecowe w temperaturze 200°C przez 40 minut pozwoliło osiągnąć jedynie 40% przewodności srebra. Oba rodzaje próbek, wykonane na podłożu poliimidowym, wykazywały różnice morfologiczne: w przypadku spiekania indukcyjnego materiał

charakteryzował się strukturą ziarnistą z dużymi ziarnami, natomiast spiekanie piecowe prowadziło do powstania bardziej monolitycznej struktury. W innym badaniu Halonen et al. przeanalizowali wpływ temperatury i czasu spiekania na uzyskiwaną przewodność [225]. Wykazano, że zastosowanie wyższych temperatur znacząco skraca czas procesu, pozwalając osiągnąć niższą oporność. Dla temperatury 150°C zauważalny spadek oporności następuje już po około 60 minutach, co podkreśla znaczenie optymalizacji warunków spiekania. Alternatywne metody spiekania badali Maekawa i współpracownicy, którzy wykorzystali lasery do obróbki próbek wykonanych metodą druku atramentowego na podłożu poliimidowym [226]. Zastosowanie lasera ND:YAG pozwoliło uzyskać przewodność na poziomie 15% przewodności srebra, natomiast użycie lasera półprzewodnikowego zwiększyło ten wynik do 30%. Pabst i współautorzy przeanalizowali proces spiekania plazmowego dla próbek naniesionych techniką druku atramentowego na podłożu PET [227]. Stosując plazmę o mocy 300 W przez 30 minut, uzyskali przewodność równą 25% przewodności srebra. W badaniach przeprowadzonych przez Jung i współpracowników analizowano spiekanie piecowe w temperaturze 250°C na podłożu kwarcowym, które cechuje się wysoką odpornością termiczną [228]. Uzyskano przewodność równą 28% przewodności srebra, co potwierdza istotny wpływ temperatury i właściwości podłoża na wyniki końcowe. Z kolei Keller i współpracownicy zastosowali spiekanie przy użyciu grzałki NIR dla próbek osadzonych na szklanym podłożu [229]. Uzyskana przewodność wyniosła 8% przewodności srebra, co wskazuje na potencjalne ograniczenia tej metody. Autorzy wykorzystali podobnie jak w tej rozprawie doktorskiej rozwiązanie firmy Adphos jednak w tym przypadku wykorzystano grzałkę do spiekania większych powierzchni, autorzy nie wykorzystali również odbłyśnika znacząco zmniejszając ilość energii przekazywanej do próbki. Jak wykazano w tej pracy możliwe jest otrzymanie wysokich przewodności dla tego rozwiązania.

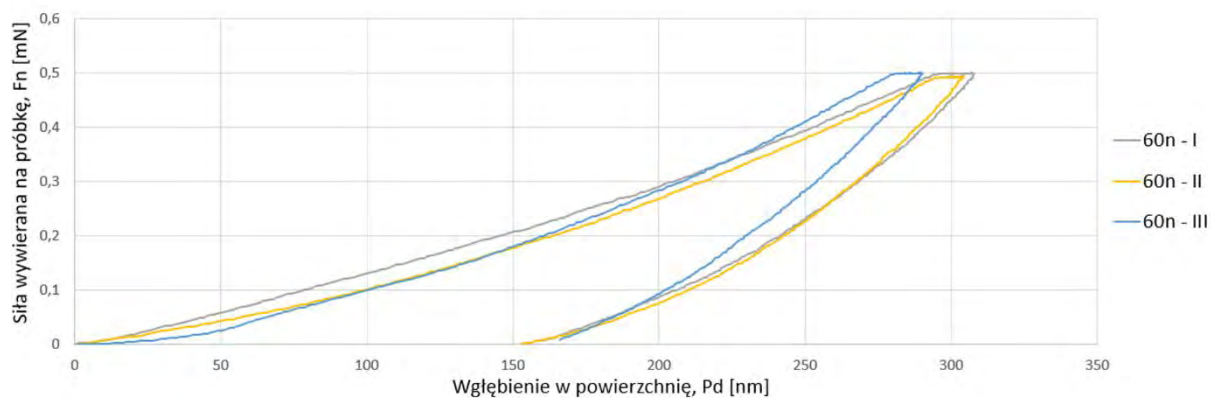
5.8 Indentancja

Na Rys. 148-151 przedstawiono charakterystyczne krzywe zależności siły od wgłębienia dla badanych próbek. Dla każdego rodzaju tuszu przygotowano po trzy próbki. Taśma kaptonowa zamocowana została za pomocą znajdującej się na niej warstwy klejącej, co zapewniało równomierne przyleganie próbek i miało niwelować wpływ połączenia na pomiary twardości. Na tak przygotowanym podłożu osadzono ścieżki przewodzące. Analiza procesu spiekania wykazała jednak, że zastosowana metoda była nieefektywna. Obecność stalowego

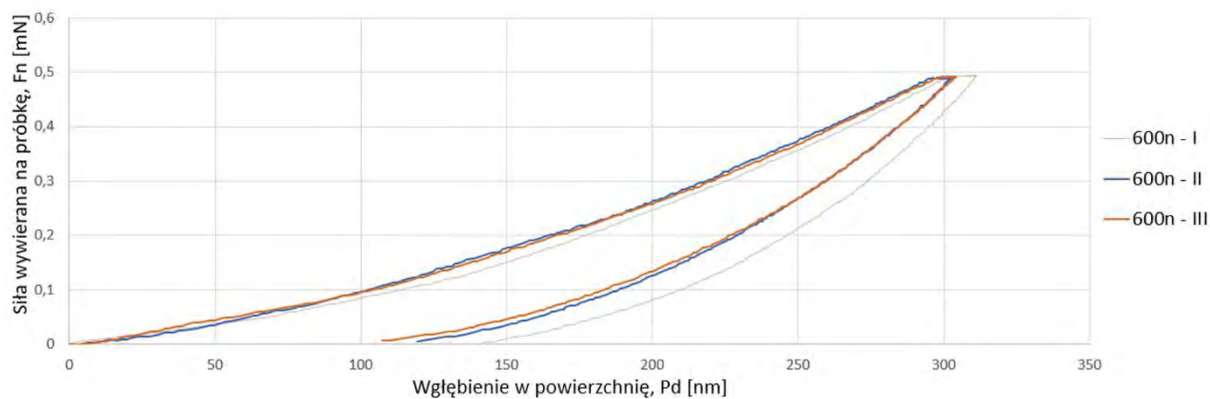
podłoża powodowała znaczną absorpcję energii emitowanej przez lampę NIR, co skutkowało niedostatecznym stopniem spiekania. W związku z tym podjęto decyzję o przeprowadzeniu procesu spiekania w piecu. Na podstawie uzyskanych danych, z wykorzystaniem metody Olivera i Pharra [230,231], wyznaczono twardość instrumentalną w MPa (H_{IT}) oraz intrumentalny moduł sprężystości w GPa (E_{IT}). Wyniki zostały zaprezentowane na Rys. 151 oraz Rys. 152. Próbkki przygotowane przy użyciu tuszy 60n i 600n charakteryzują się wyższą twardością. Najniższą twardość, wynoszącą 278 MPa, odnotowano dla próbki 6n II, natomiast najwyższą, 370 MPa, dla próbki 60n I. Wartości twardości dla próbek z tuszu 6n wykazują najwyższe odchylenie standardowe, w granicach 5,5–22,5%, podczas gdy próbki z tuszu 600n charakteryzują się najniższym odchyleniem, wynoszącym 1,6–3,5%. Rozbieżności te mogą wynikać z niejednorodnego spiekania ścieżek lub obecności porowatości w materiale tuszu 6n. Z punktu widzenia zastosowań w elastycznej elektronice istotnym parametrem jest moduł Younga. Najniższą wartość tego parametru, wynoszącą 2,6 GPa, zaobserwowano dla próbki 6n I, a najwyższą, 3,9 GPa, dla próbki 60n I. Najmniejsze odchylenie standardowe, na poziomie 2%, odnotowano dla próbki 6n I, natomiast najwyższe, wynoszące 8,6%, dla próbki 6n III. Wyniki te wskazują na znaczną zmienność między poszczególnymi próbkami tuszu 6n, co może sugerować wpływ warunków spiekania na ostateczne właściwości materiału.



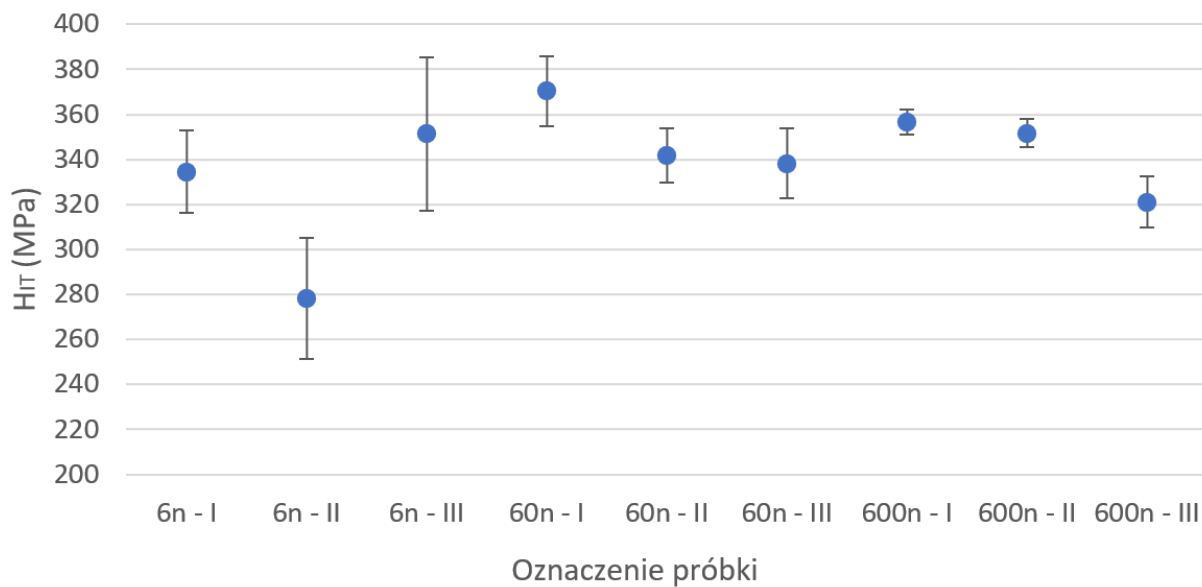
Rys. 148. Reprezentatywne krzywe siła-wgłębienie dla 3 próbek wykonanych tuszem 6n



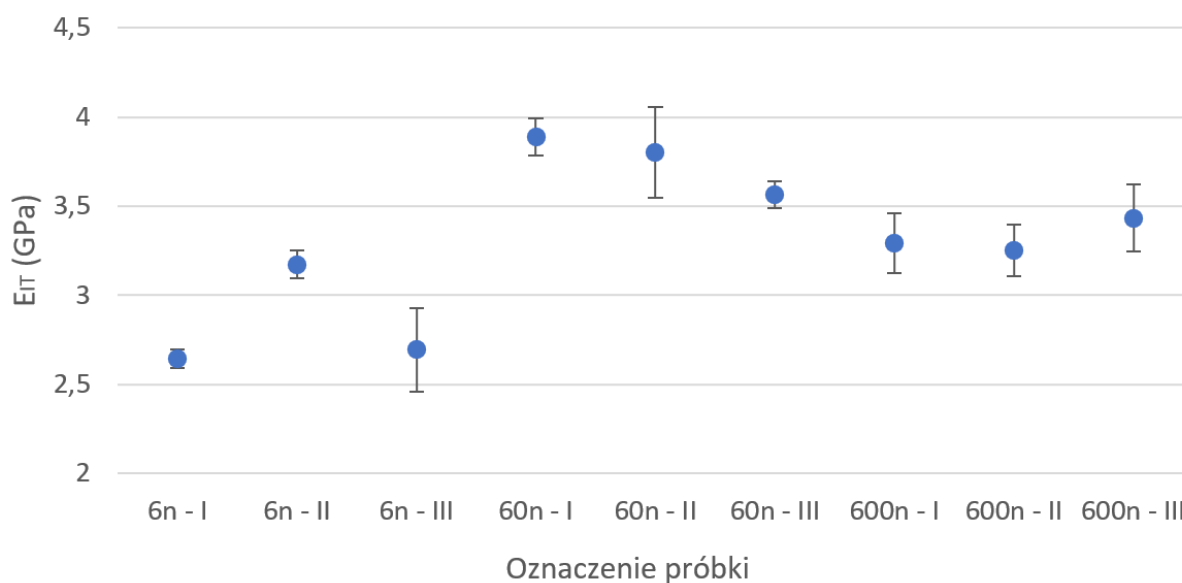
Rys. 149. Reprezentatywne krzywe siła-wgłębienie dla 3 próbek wykonanych tuszem 60n



Rys. 150. Reprezentatywne krzywe siła-wgłębienie dla 3 próbek wykonanych tuszem 600n

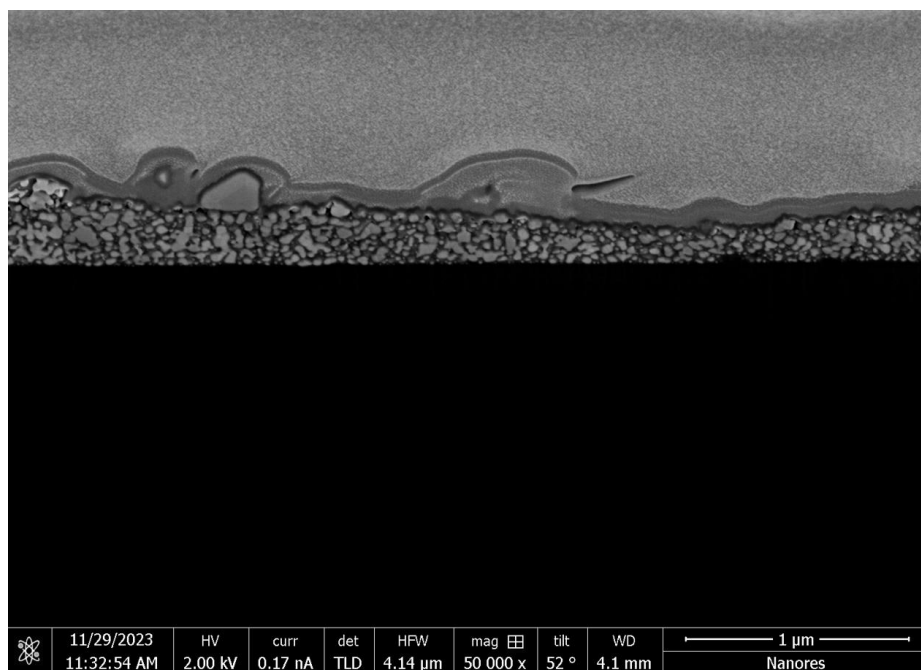


Rys. 151. Wykres wartości twardości dla krzywych, wyznaczone metodą Oliver&Pharr

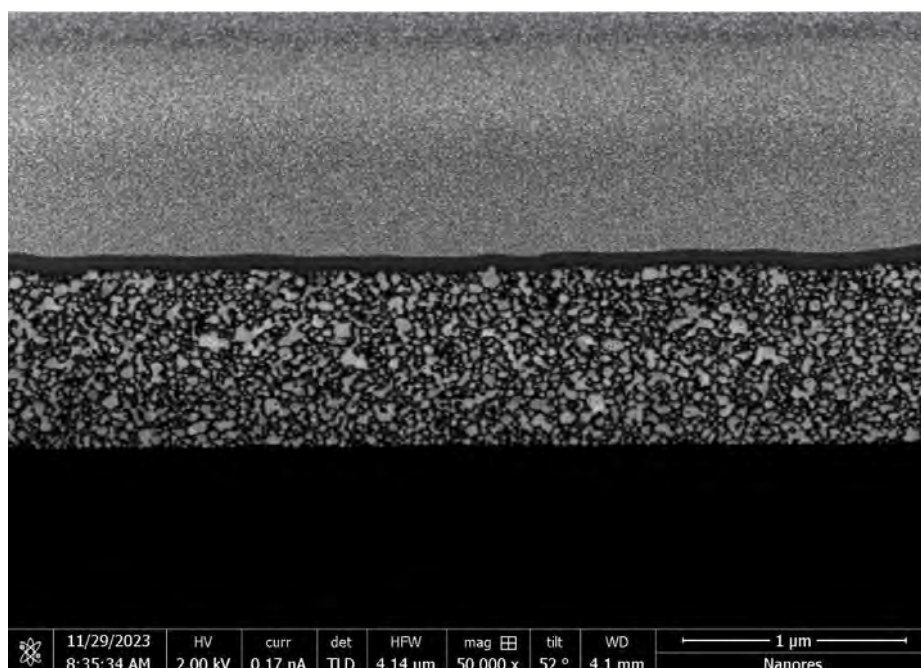


Rys. 152. Wykres wartości modułu Younga dla krzywych wyznaczone metodą Oliver&Pharr

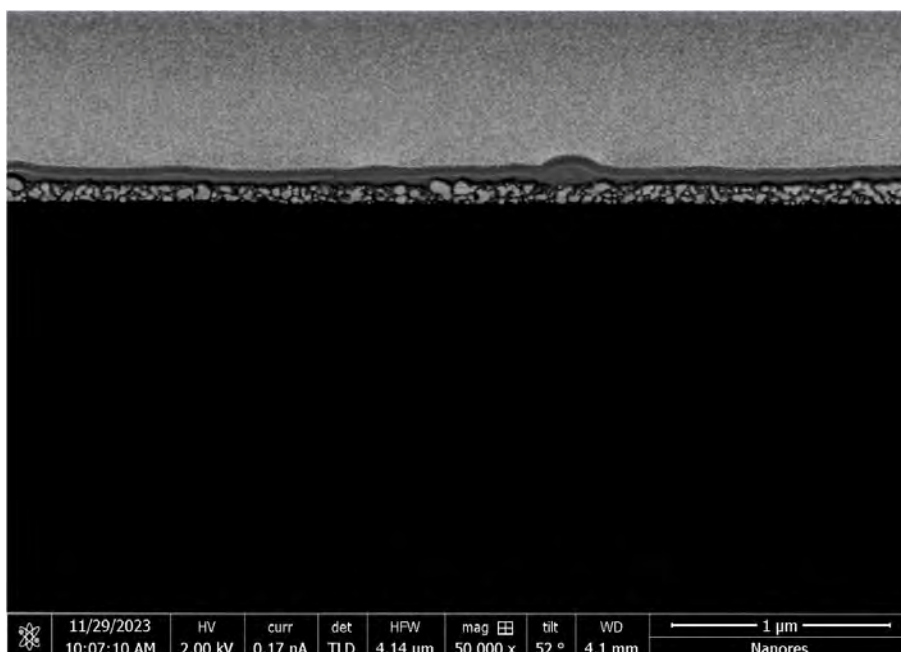
W literaturze wartości twardości dla powłok z czystego srebra o grubości 100–2000 nm wynoszą około 1,5 GPa, a moduł Younga waha się w granicach 85–112 GPa [232]. Dla ścieżek wykonanych metodą IJP, R. Dou et al. raportuje twardość w zakresie 23–74 MPa oraz moduł Younga na poziomie 4,6–6,4 GPa, w zależności od temperatury spiekania [233]. Vasiljevic et al. również raportuje wartości dla metody IJP, z twardością w przedziale 1,25–1,74 GPa oraz modułem Younga wynoszącym 8,24–11,96 GPa na podłożu poliimidowym. Autorzy wskazują również na wpływ rodzaju podłoża, raportując dla szkła moduł wynoszący 95,5 GPa, przy czym twardość pozostała bez istotnych zmian [234]. Wartości twardości i modułu Younga dla poliimidu wynoszą odpowiednio 172–256 MPa i 3,2–3,75 GPa [235]. Zależność twardości od wielkości ziaren materiału jest podkreślana przez A.V. Panin et al., którzy wskazują, że większe ziarna prowadzą do obniżenia twardości [236]. Kluczowym aspektem wpływającym na właściwości mechaniczne materiału jest jego struktura po spiekaniu. Obecność porowatości, zwłaszcza w dużych ilościach i przy niskiej gęstości, znacząco zmienia zachowanie materiału w porównaniu do materiału litego. W przypadku nanoporowatych metali, takich jak srebro, złoto czy miedź, obserwuje się tendencję do tworzenia bliźniaków oraz miejscowych dyslokacji [237]. Ze względu na te czynniki wykonano obrazowanie FIB SEM przekrojów próbek, co przedstawiono na Rys. 153-156. Stwierdzono obecność dużych porowatości, co wpływa na pogorszenie właściwości mechanicznych badanych próbek.



Rys. 153. Obrazowanie FIB SEM przekroju próbki wykonanej tuszem 6n



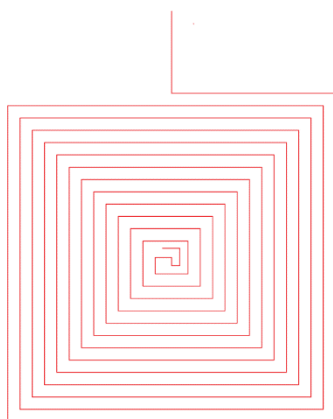
Rys. 154. Obrazowanie FIB SEM przekroju próbki wykonanej tuszem 60n



Rys. 155. Obrazowanie FIB SEM przekroju próbki wykonanej tuszem 600n

5.9 Test adhezji taśmowej

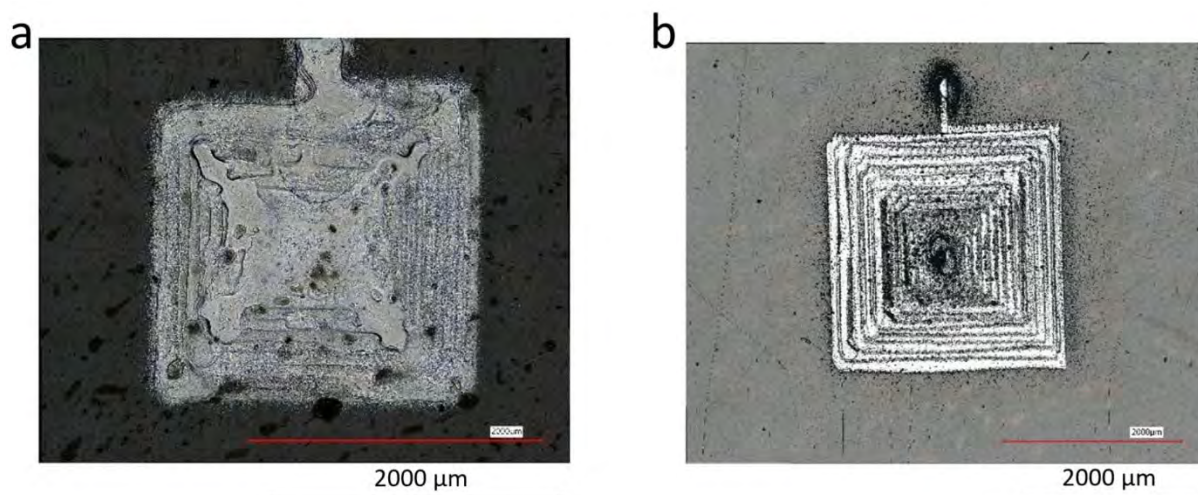
Aby przeprowadzić badanie przyczepności do podłoża metodą siatki nacięć zgodnie z normą ISO 2409, konieczne jest przygotowanie próbek o odpowiednich wymiarach i właściwościach geometrycznych. W ramach tego procesu wykonano wzór w kształcie kwadratu, zgodny z wymaganiami metodyki badawczej. W tym wypadku należało wykonać wzór o kształcie kwadratu. W pierwszym kroku wykorzystano metodę serpentynową, wzór ruchu wykonany w programie CAD przedstawia Rys. 156.



Rys. 156. Rysunek CAD wypełnienia serpentynowego wykorzystany do wygenerowania ścieżki ruchu maszyny

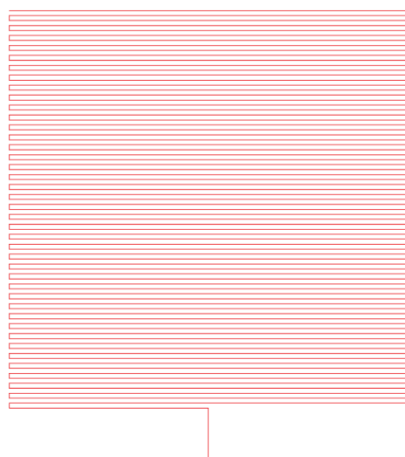
W następnym kroku wykorzystując plik dxf wygenerowano plik gcode służący do kontrolowania urządzenia. Przed projektowaniem odpowiedniego wzoru wypełnienia należało przeprowadzić test szerokości ścieżki w taki sposób by wzór został wypełniony w całości,

jednocześnie by kolejne linie nie nachodziły na siebie w zbyt dużym stopniu. Następnie wykonano próby z wykorzystaniem wypełnienia serpentynowego, w przypadku wzoru kwadratowego. Z tym typem wypełnienia wiąże się powstawanie dwóch głównych problemów w przypadku Rys. 157 a) w związku ze zwalnianiem maszyny przed zmianą kierunku, ale też związanych z cechami tuszu tworzy się struktura w kształcie krzyża przechodząca przez przekątne kwadratu, gdzie znajduje się więcej materiału niż w innych obszarach. W przypadku gdy parametry podawania materiału zostaną dopasowane do wzoru i pierwszy z problemów zostaje zniwelowany pojawić się może problem wydmuchiwanie materiału ze środka wzoru (Rys. 157 b) w końcowej fazie ruchu.



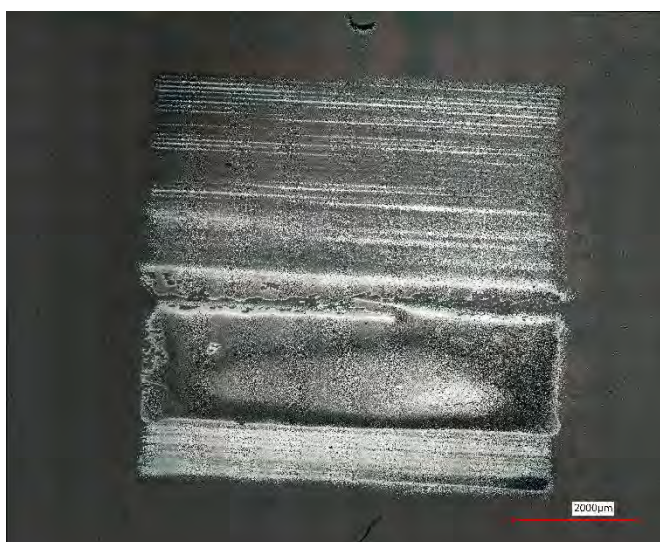
Rys. 157. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego wypełnienia serpentynowego a) gromadzenie się materiału w kształt krzyża b) materiał wydmuchany ze środka wzoru

Z tego względu zdecydowano się na przygotowanie próbek za pomocą wypełnienia perymetrycznego. Rysunek CAD ścieżki przedstawiono na Rys. 158.



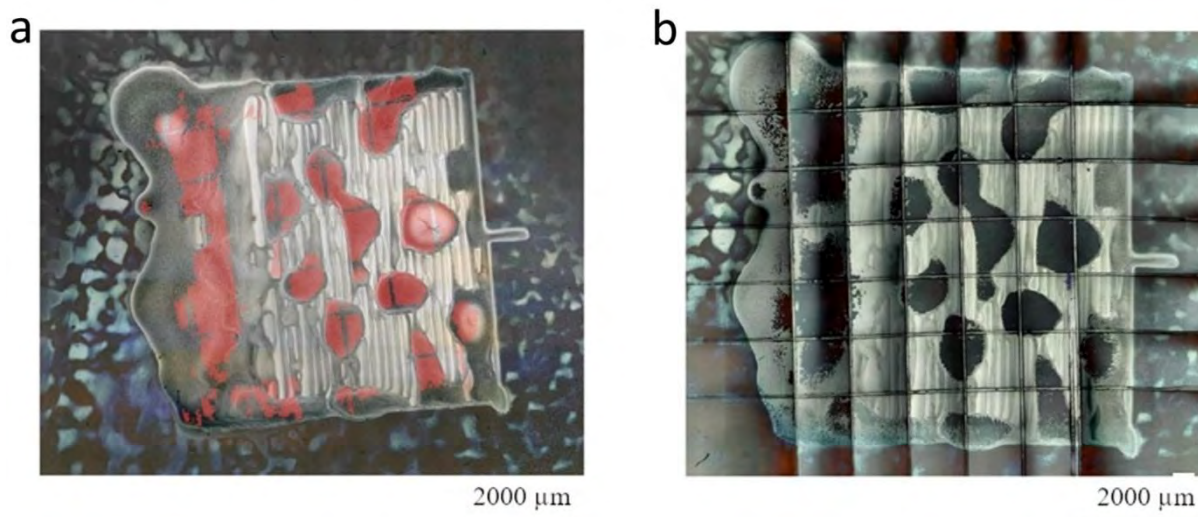
Rys. 158. Rysunek CAD wypełnienia perymetrycznego

Podobnie jak w poprzednim sposobie przed rozpoczęciem i przygotowaniem odpowiedniej odległości między kolejnymi liniami należy przeprowadzić testy dla pojedynczej ścieżki. W tym wypadku również zauważono kłopoty, jednak nie były one związane z samym wypełnieniem, a jedynie z ilością podawanego materiału i wydolnością generatora ultradźwiękowego. W zależności od ułożenia próbki z tuszem ilość generowanego materiału nie zawsze jest na tym samym poziomie. Nierównomierne nałożenie materiału na podłoże przedstawiono na Rys. 159. W pierwszym etapie ilość tuszu jest niewystarczająca, po czym w drugiej połowie ilość materiału jest zbyt duża. Może to być również związane z czasem między rozpoczęciem generacji tuszu, a transporcie do dyszy. W końcowej fazie ilość tuszu jest optymalna i właściwa.



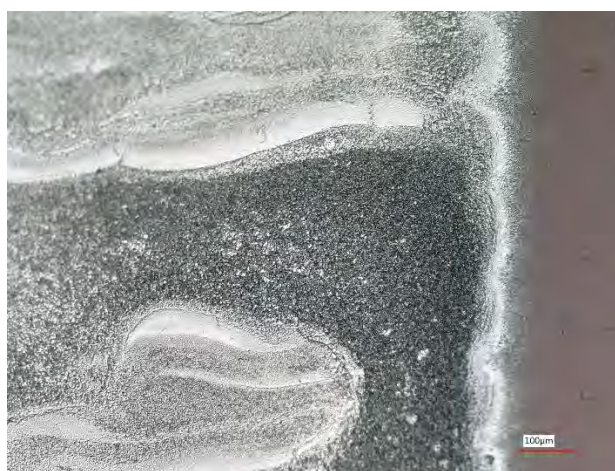
Rys. 159. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego próbki o nierównomiernym rozłożeniu materiału

Dla części wykonanych próbek już w momencie nacięcia następowało odspojenie się materiału od powierzchni. W innych przypadkach odspojenie następowało dopiero po wykorzystaniu taśmy klejącej. Przykład takiej sytuacji przedstawiono na Rys. 160. W pierwszym przypadku (Rys. 160 *a*) przedatwiono próbkę przed badaniem, na czerwono oznaczone zostały obszary, w których nastąpiło odspojenie się od podłoża. Natomiast Rys. 160 *b* przedstawia próbkę po wykonanym teście.

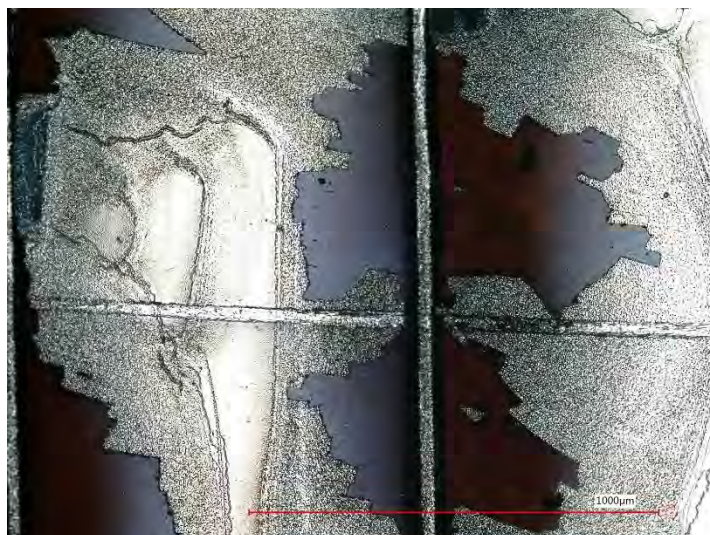


Rys. 160. Próba tape test a) przed testem b) po wykonanym teście

Obszary, w których nastąpiło odspojenie mają strukturę, którą można rozpoznać za pomocą zdjęcia z mikroskopu świetlnego. Przykład takiej struktury przedstawiono na Rys. 161. Są to głównie obszary, w których naniesiona została zbyt duża ilość tuszu lub gdzie tusz zbierał się w większych ilościach. Nawet jeśli nie następowało całkowite oderwanie się materiału od podłoża oderwana została górna warstwa, która cechuje się chropowatą powierzchnią. Może być to spowodowane problemem z odpowiednim spiekaniem miejsc, gdzie znajduje się więcej materiału. Inną możliwością jest również inny charakter schnięcia i spiekania w przypadku większej ilości materiału. Przybliżenie na miejsce, w którym doszło do odspojenia materiału przedstawiono na Rys. 162. Widoczne są charakterystyczne prostoliniowe miejsca kontaktu stref.

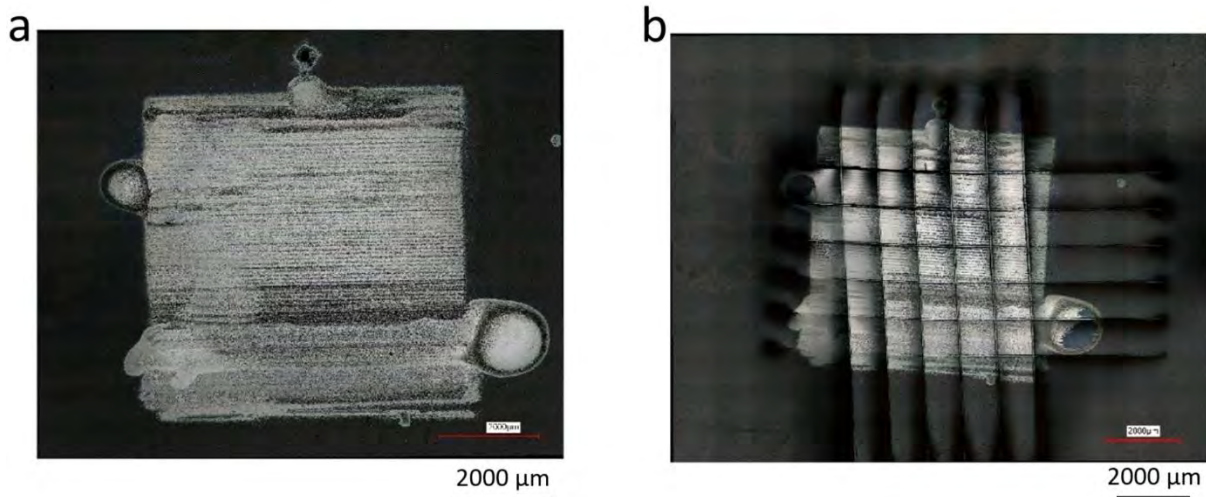


Rys. 161. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego na obszar cechujący się niską przyczepnością do podłoża

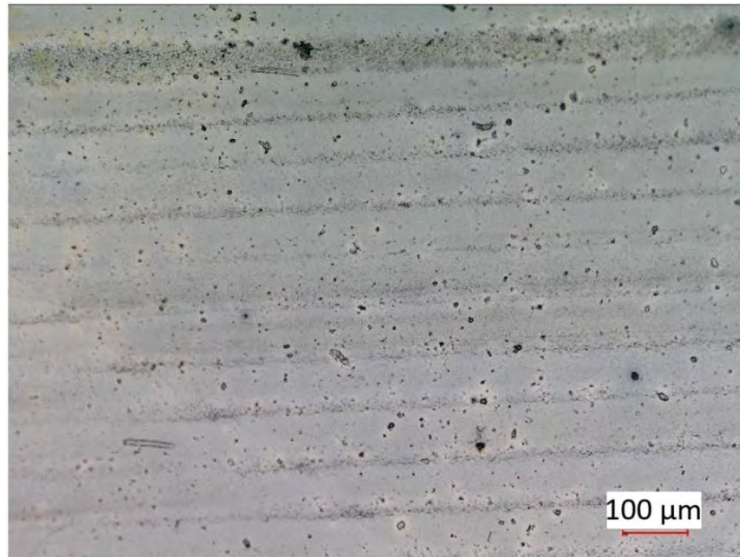


Rys. 162. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego przybliżenia na obszar, w którym nastąpiło odspojenie materiału od podłoża

Próbkę o dobrej przyczepności do podłoża przedstawiono na Rys. 163. Do oderwania materiału doszło jedynie w obszarach nagromadzenia większej ilości materiału poza badaną strefą. Ciemniejsze obszary związane są z większą chropowatością. W obszarze badania próbka cechuje się jednolitą wysokością. Zbliżenie na materiał o dobrej przyczepności do podłoża przedstawiono na Rys. 164.



Rys. 163. Próba tape test a) przed testem b) po wykonanym teście



Rys. 164. Zdjęcie z mikroskopu świetlnego obszaru cechującego się dobrą przyczepnością do podłoża

Z przeprowadzonych badań wynika, że ilość naniesionego materiału jest kluczowym parametrem odpowiadającym za odpowiednią przyczepność do podłoża. Jest to szczególnie ważny element w przypadku pokrywania większej powierzchni przewodzącym tuszem, który ma tendencję do tworzenia obszarów, w którym występuje więcej materiału. W celu zapewnienia odpowiedniej przyczepności ważne jest by pojedyncza warstwa materiału miała odpowiednią grubość. W przypadku, gdy dana aplikacja wymaga większej wysokości należałoby wykonać kilka osobnych warstw, z procesem spiekania między nimi. W przypadku spiekania za pomocą pieca mogłoby to trwać bardzo dużo czasu, w takim wypadku wykorzystanie lampy zintegrowanej z urządzeniem znacząco oszczędza czas.

6. Podsumowanie wyników badań i wnioski

6.1 Podsumowanie wyników badań

Eksperymenty przeprowadzone w tej rozprawie doktorskiej miały na celu ustalenie wpływu rodzaju i parametrów spiekania na właściwości ścieżek przewodzących na podłożach polimerowych. Pierwszy etap prac skupiał się na budowie poszczególnych komponentów urządzenia i pozwolił na określenie parametrów i dobór odpowiedniego sposobu generacji aerozolu zapewniającej stabilność pracy urządzenia. W tym celu przeprowadzono analizę zbioru danych zebranych za pomocą algorytmu odczytującego średnice kropli z podłoża polimerowego. W kolejnym etapie przedstawiono koncepcję i rozwój dysz, pozwalając na wypracowanie odpowiedniej geometrii dyszy, która pozwalała na realizację hipotezy badawczej.

Następnie wykonano dobór parametrów pozwalających na określenie optymalnego współczynnika skupienia. W kolejnym kroku dokonano analizę dla trzech sposobów spiekania biorąc pod uwagę również wpływ grzanego stołu. Na tej podstawie zdecydowano się na kontynuację dalszych badań z wykorzystaniem lampy NIR oraz pieca jako punktu odniesienia. Zdecydowano się również na kontynuację dalszych badań na podłożu poliimidowym, które cechuje się wysoką odpornością temperaturową. W toku przeprowadzonych badań wykazano dla tuszy 60n oraz 600n problemy z pękaniem, podobnego typu problemy opisane są również w literaturze. Tusz 6n pomimo braku pękania wykazywał się wysoką chropowatością. W celu dalszej analizy powstałej struktury wykonano obrazowanie SEM oraz mikroskopem konfokalnym ścieżek wykonanych za pomocą tuszu 6n. Wykazano powstawanie gąbczastej struktury, która miała bezpośredni wpływ na parametry elektryczne ścieżek. Dla części próbek udało się otrzymać zwartą strukturę w obszarze środkowym ścieżki.

Kolejnym krokiem była analiza na większych kroplach tuszu, która pozwoliła na określenie optymalnej strategii dla tuszy 6n i 60n. Zdecydowano się na wybór jednego z tuszy 60n i 600n w wyniku podobnego zachowania obydwu tuszy. Wykazano, że zwiększanie temperatury grzanego stołu pozwala na zmniejszenie średnicy kropli. Dla tuszu 60n wykazano, że możliwe jest dobranie temperatury stołu w taki sposób by nie pojawiały się pęknięcia. Strategia dla tego tuszu odpowiada tej dostępnej w literaturze, to znaczy w pierwszym etapie tusz powinien zostać wysuszony, a dopiero później powinno nastąpić spiekanie. Zbyt wysoka temperatura stołu może również powodować tworzenie się skorupy na wierzchu materiału,

w środku pozostawiając płynny materiał. W przypadku tuszu 60n spiekanie w formie płynnej powodowało powstawanie pęcherzy, wskazując również na spiekanie powierzchniowe, a pęcherze tworzone są na podstawie gazów, które nie znajdują ujścia z wnętrza materiału. Na podstawie tych wyników wyznaczono temperaturę optymalną stołu na 80 stopni. W przypadku tuszu 6n wyniki okazały się całkowicie inne. W tym przypadku inaczej niż w literaturze, wysuszenie całkowite tuszu powodowało powstawanie chropowatej struktury, która widoczna była we wcześniejszym etapie. Okazało się, że na powstanie stałej struktury pozwala spiekanie w formie płynnej. Biorąc pod uwagę, że temperatura stołu wpływa bezpośrednio na szybkość procesu suszenia, ale jednocześnie pozwala na zmniejszenie średnicy kropli należy dobrać temperaturę w taki sposób by otrzymać obydwie z nich. W wyniku badań określono temperaturę optymalną dla tego tuszu na 60 stopni.

Przeprowadzono również testy przyczepności do podłoża wykazując, że ilość materiału, ale przede wszystkim to czy został spieczony w dostateczny sposób bezpośrednio wpływa na przyczepność tuszu to folii poliimidowej.

Przeanalizowano również wpływ szerokości ścieżki na opór i w tym wypadku nie znaleziono korelacji. Należy mieć na uwadze, że ścieżki mogły mieć różną wysokość, a do całościowej analizy należy zapewnić również przekrój ścieżki.

Wykonano również obrazowanie przekrojów FIB-SEM, które pozwoliły na estymację pola przekroju próbek, na podstawie, którego oszacowano przewodność próbek. Wykazano, że spiekanie lampą NIR wykazuje lepsze efekty niż spiekanie w piecu. Dla próbek wykonanych z tuszu 6n przewodność osiągnęła ponad 80% będąc wartością niespotykaną w literaturze. Na tak wysoką przewodność wpływa mikrostruktura materiału, który cechował się krystaliczną budową.

Wykonano również badania odporności na warunki atmosferyczne, dla każdego z tuszu lampa NIR pozwalała na otrzymanie lepszych wyników. Próbki spiekane lampą największą odporność wykazywały na stałą temperaturę 80°C oraz -29° oraz kondensacji. Cykle temperatury w zależności od ilości cykli mogą spowodować krytyczne pogorszenie parametrów. Próbki najgorzej radziły sobie z warunkami komory solnej, co wskazuje, że bez dodatkowego zabezpieczenia tego typu elastyczna elektronika nie powinna być wystawiana na działanie warunków cechujących się zasoleniem.

W końcowym etapie przeanalizowano nanotwardość za pomocą nanoindentera. Przygotowanie próbek na stalowym krążku spowodowało problemy z odpowiednim

spiekaniem próbek za pomocą lampy NIR, próbki zostały wykonane z wykorzystaniem pieca. Wskazuje to na potrzebę wykorzystania jakiegoś rodzaju odbłyśnika za spiekaną próbką, który w przypadku urządzenia przedstawionego w tej rozprawie był stół pokryty PEI, który odbija większość promieniowania generowanego przez lampę. Ten wniosek może również wskazywać na odpowiedź niższych parametrów elektrycznych literaturowych dla lampy NIR. Wyniki twardości dla próbek są niejednoznaczne, a porównanie z wartościami literaturowymi wskazuje na znaczący wpływ podłoża na wyniki tego typu badań, stawiając w wątpliwość przeprowadzanie tego typu badań w innym zakresie niż porównanie serii próbek wykonanej na jednym urządzeniu dla stałego podłoża.

6.2 Wnioski

Uzyskane wyniki potwierdzają słuszność postawionej tezy badawczej i prowadzą do następujących wniosków poznawczych:

1. Zaprojektowano i wykonano układ generacji aerozolu dedykowany do miniaturyzacji elastycznej elektroniki
2. Wykazano, że możliwe jest uzyskanie wysokiej przewodności elektrycznej z wykorzystaniem lampy NIR
3. Opisano mechanizm powstawania nietypowych struktur dla tuszu 6n oraz przedstawiono metodę obróbki pozwalającą na uzyskanie ścieżek o wysokiej przewodności
4. Opisano mechanizm powstawania pęknięć i pęcherzy dla tuszu 60n i 600n oraz przedstawiono metodę obróbki pozwalającą na eliminację niezgodności
5. Przeprowadzono testy klimatyczne, które wykazały nieznaczny spadek przewodności elektrycznej

Przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków użytkowych:

1. Wykonano funkcjonalny prototyp pozwalający na integrację procesu drukowania, suszenia i spiekania bez potrzeby przemieszczania próbki
2. Wykazano możliwości adaptacji stanowiska do materiałów o różniących się właściwościach fizykochemicznych

3. Wykazano możliwość aplikacji technologii do zastosowań w różnych warunkach eksploatacyjnych

6.3 Perspektywy dalszych badań

Analizując wyniki niniejszej pracy jasno widać wpływ tuszy i ich składu na parametry ścieżek, ale nawet na strategię suszenia i spiekania próbek. Z powodu niechęci producenta do ujawnienia dokładnego składu tuszy wykorzystywanych w tej pracy należałoby przeprowadzić analizę z wykorzystaniem spektroskopii Remana w celu ustalenia składu tuszy i analizę wpływu poszczególnych składników tuszu na jego późniejsze zachowanie. W wyniku tej analizy można przeprowadzić późniejsze testy ze zmianą ilości lub rodzajem dodatków do tuszu oraz późniejsze zachowanie tuszu pod wpływem tych zmian.

Rozwijając badania należałoby również wykonać pomiary przewodności z wykorzystaniem obrazowania AFM oraz konfokalnego badając również wpływ ilości warstw, czy ilości ściegów położonych obok siebie.

W przypadku rodzaju spiekania można również przeprowadzić dalsze badania z wykorzystaniem lampy flash oraz ustawienie parametrów lampy w taki sposób by uzyskiwać podobne parametry do tych otrzymanych z wykorzystaniem lampy NIR.

W przypadku konstrukcji urządzenia dalsze prace przeprowadzone mogą być dla wykorzystanego pneumatycznego generatora aerozolu oraz stworzenia geometrii wirtualnego impaktora pozwalającego na otrzymanie jakości zbliżonej do ścieżek otrzymywanych za pomocą generatora ultradźwiękowego.

Biorąc pod uwagę, że tworzone ścieżki tworzone są z myślą o elastycznej elektronice można przeprowadzić również badania rozciągania i zmęczeniowe zginania oraz wpływu na przewodność próbek.

Bibliografia

- [1] Stretchable Electronics Market Size, Share, Opportunities, COVID-19 Impact, And Trends By Component (Circuit, Polymer, Battery, Others), By End-User Industry (Consumer Electronics, Healthcare, Aerospace And Defense, Communication And Technology, Automotive, Others), And By Geography - Forecasts From 2023 To 2028. 2023.
- [2] Stretchable Electronics Market by Component (Display, Battery, Conductor, Circuit, Electroactive Polymers and Others), Application (Healthcare, Consumer Electronics, Automotive Electronics, Textile, Aerospace & Defense Others) and Region, trends and forecast from 2022 to 2029. 2022.
- [3] Bandodkar AJ, Jeerapan I, You JM, Nuñez-Flores R, Wang J. Highly Stretchable Fully-Printed CNT-Based Electrochemical Sensors and Biofuel Cells: Combining Intrinsic and Design-Induced Stretchability. *Nano Lett* 2016;16:721–7. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04549>.
- [4] Krzemiński J, Dominiczak J, Baraniecki D, Janczak D, Raczyński T, Ostapko J, et al. Printability of collecting electrode using ajp for new construction of photovoltaic device. *Crystals (Basel)* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/cryst11101184>.
- [5] Choi MK, Yang J, Kang K, Kim DC, Choi C, Park C, et al. Wearable red-green-blue quantum dot light-emitting diode array using high-resolution intaglio transfer printing. *Nat Commun* 2015;6. <https://doi.org/10.1038/ncomms8149>.
- [6] Carey T, Cacovich S, Divitini G, Ren J, Mansouri A, Kim JM, et al. Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics. *Nat Commun* 2017;8. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01210-2>.
- [7] Chelliah R, Wei S, Daliri EBM, Rubab M, Elahi F, Yeon SJ, et al. Development of nanosensors based intelligent packaging systems: Food quality and medicine. *Nanomaterials* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/nano11061515>.
- [8] Cheng H, Xu H, Julian McClements D, Chen L, Jiao A, Tian Y, et al. Recent advances in intelligent food packaging materials: Principles, preparation and applications. *Food Chem* 2022;375. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131738>.
- [9] Wang Y, Yan C, Cheng SY, Xu ZQ, Sun X, Xu YH, et al. Flexible RFID Tag Metal Antenna on Paper-Based Substrate by Inkjet Printing Technology. *Adv Funct Mater* 2019;29. <https://doi.org/10.1002/adfm.201902579>.
- [10] Wei C, Zhuang J, Zhang D, Guo W, Yang D, Xie Z, et al. Pyridine-Based Electron-Transport Materials with High Solubility, Excellent Film-Forming Ability, and Wettability for Inkjet-Printed OLEDs. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:38716–27. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12190>.

- [11] Nathan A, Ahnood A, Cole MT, Lee S, Suzuki Y, Hiralal P, et al. Flexible electronics: The next ubiquitous platform. *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.; 2012, p. 1486–517.
<https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190168>.
- [12] Lin WH, Ouyang FY. Electromigration Behavior of Screen-Printing Silver Nanoparticles Interconnects. *JOM* 2019;71:3084–93. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03627-0>.
- [13] Wu K, Hong J, Qi X, Ye H, Li Z, Cong C, et al. Screen printing of silver nanoparticles on the source/drain electrodes of organic thin-film transistors. *Org Electron* 2022;106.
<https://doi.org/10.1016/j.orgel.2022.106524>.
- [14] Park J, Kang HJ, Shin KH, Kang H. Fast sintering of silver nanoparticle and flake layers by infrared module assistance in large area roll-to-roll gravure printing system. *Sci Rep* 2016;6. <https://doi.org/10.1038/srep34470>.
- [15] Park JD, Lim S, Kim H. Patterned silver nanowires using the gravure printing process for flexible applications. *Thin Solid Films* 2015;586:70–5.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.055>.
- [16] Lopes AJ, Lee IH, Macdonald E, Quintana R, Wicker R. Laser curing of silver-based conductive inks for in situ 3D structural electronics fabrication in stereolithography. *J Mater Process Technol* 2014;214:1935–45.
<https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2014.04.009>.
- [17] Lopes AJ, MacDonald E, Wicker RB. Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication. *Rapid Prototyp J* 2012;18:129–43.
<https://doi.org/10.1108/13552541211212113>.
- [18] Zhang Y, Liu C, Whalley D. Direct-write techniques for maskless production of microelectronics: A review of current state-of-the-art technologies. 2009 International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging, ICEPT-HDP 2009, 2009, p. 497–503. <https://doi.org/10.1109/ICEPT.2009.5270702>.
- [19] Hon KKB, Li L, Hutchings IM. Direct writing technology-Advances and developments. *CIRP Ann Manuf Technol* 2008;57:601–20. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2008.09.006>.
- [20] Jason A. Paulsen, Michael Renn, Kurt Christenson, Richard Plourde. Printing Conformal Electronics on 3D Structures with Aerosol Jet Technology. 2012 Future of Instrumentation International Workshop (FIIW) Proceedings, Gatlinburg, TN, USA: IEEE; 2012, p. 142.
<https://doi.org/10.1109/FIIW.2012.6378343>.
- [21] Goth Christian, Putzo Sonja, Franke Joerg. Aerosol Jet Printing on Rapid Prototyping Materials for Fine Pitch Electronic Applications. 2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC), Lake Buena Vista, FL, USA: IEEE; 2011, p. 1211–6.
<https://doi.org/10.1109/ECTC.2011.5898664>.

- [22] Riemer DE. The Theoretical Fundamentals of the Screen Printing Process. *Microelectronics International: An International Journal* 1989;6:8–17. <https://doi.org/10.1108/eb044350>.
- [23] Zhang Y, Zhu Y, Zheng S, Zhang L, Shi X, He J, et al. Ink formulation, scalable applications and challenging perspectives of screen printing for emerging printed microelectronics. *Journal of Energy Chemistry* 2021;63:498–513. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.08.011>.
- [24] Mei J, Lovell MR, Mickle MH. Formulation and processing of novel conductive solution inks in continuous inkjet printing of 3-D electric circuits. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing* 2005;28:265–73. <https://doi.org/10.1109/TEPM.2005.852542>.
- [25] Martin GD, Hoath SD, Hutchings IM. Inkjet printing - The physics of manipulating liquid jets and drops. *J Phys Conf Ser* 2008;105. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/105/1/012001>.
- [26] Dong H, Carr WW, Morris JF. Visualization of drop-on-demand inkjet: Drop formation and deposition. *Review of Scientific Instruments* 2006;77. <https://doi.org/10.1063/1.2234853>.
- [27] Fuller SB, Wilhelm EJ, Jacobson JM. Ink-Jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems. *Journal of Microelectromechanical Systems* 2002;11:54–60. <https://doi.org/10.1109/84.982863>.
- [28] Wilkinson NJ, Smith MAA, Kay RW, Harris RA. A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 2019;105:4599–619. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03438-2>.
- [29] Secor EB. Guided ink and process design for aerosol jet printing based on annular drying effects. *Flexible and Printed Electronics* 2018;3. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aadffd>.
- [30] Ramesh S, Mahajan C, Gerdes S, Gaikwad A, Rao P, Cormier DR, et al. Numerical and experimental investigation of aerosol jet printing. *Addit Manuf* 2022;59. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103090>.
- [31] Mosa MA, Jo JY, Kwon KS. Fast on-off jet control of aerosol jet printing (AJP) using internal rotary valve. *Addit Manuf* 2023;67. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103466>.
- [32] Verheecke W, Dyck V, Vogeler M, Voet F; Optimizing aerosol jet printing of silver interconnects on polyimide film for embedded electronics applications. 8th International DAAAM Baltic Conference ", Tallin: 2012, p. 373–9.
- [33] Łapa W, Winnicki M, Orłowska K. Investigation of aerosol droplets diameter generated in aerosol jet printing. *Materials Science- Poland* 2022;40:78–90. <https://doi.org/10.2478/msp-2022-0046>.

- [34] Zikanov OY. On the instability of pipe Poiseuille flow. *Physics of Fluids* 1996;8:2923–32. <https://doi.org/10.1063/1.869071>.
- [35] Chughtai SS, Rusnakova G, Werner H, Lukacova M. Validation of a spatially interconnected model for plane poiseuille flow transition control. 2009 European Control Conference, ECC 2009, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc.; 2014, p. 1239–44. <https://doi.org/10.23919/ecc.2009.7074575>.
- [36] De La Mora JF, Riesco-Chueca P. Aerodynamic focusing of particles in a carrier gas. *J Fluid Mech* 1988;195:1–21. <https://doi.org/10.1017/S0022112088002307>.
- [37] Asmolov ES. The inertial lift on a spherical particle in a plane poiseuille flow at large channel Reynolds number. *J Fluid Mech* 1999;381:63–87. <https://doi.org/10.1017/S0022112098003474>.
- [38] Connolly S, Newport D, McGourty K. The mechanical responses of advecting cells in confined flow. *Biomicrofluidics* 2020;14. <https://doi.org/10.1063/5.0005154>.
- [39] Saffman PG. The lift on a small sphere in a slow shear flow. *J Fluid Mech* 1965;22:385–400. <https://doi.org/10.1017/S0022112065000824>.
- [40] Marshall JS. Discrete-element modeling of particulate aerosol flows. *J Comput Phys* 2009;228:1541–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcp.2008.10.035>.
- [41] Johnson RW. *Handbook of Fluid Dynamics*. CRC Press; 1998.
- [42] Chan PC-H, Leal LG. The motion of a deformable drop in a second-order fluid. *J Fluid Mech* 1979;92(1):131–70. <https://doi.org/10.1017/S0022112079000562>.
- [43] Ioannou N, Liu H, Zhang YH. Droplet dynamics in confinement. *J Comput Sci* 2016;17:463–74. <https://doi.org/10.1016/j.jocs.2016.03.009>.
- [44] Takemura F. Adsorption of surfactants onto the surface of a spherical rising bubble and its effect on the terminal velocity of the bubble. *Physics of Fluids* 2005;17. <https://doi.org/10.1063/1.1879712>.
- [45] Cuenot B, Magnaudet J, Spennato B. The effects of slightly soluble surfactants on the flow around a spherical bubble. *J Fluid Mech* 1997;339:25–53. <https://doi.org/10.1017/S0022112097005053>.
- [46] Gao Y. Inertial migration of particles in microchannel flows. n.d.
- [47] Gupta Anubha A, Bolduc Antoine, Cloutier Sylvain G., Izquierdo Ricardo. Aerosol Jet Printing for Printed Electronics Rapid Prototyping. *IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS)* 2016:866–9. <https://doi.org/10.1109/ISCAS.2016.7527378>.
- [48] Chen G, Gu Y, Tsang H, Hines DR, Das S. The Effect of Droplet Sizes on Overspray in Aerosol-Jet Printing. *Adv Eng Mater* 2018;20. <https://doi.org/10.1002/adem.201701084>.

- [49] Mahajan A, Frisbie CD, Francis LF. Optimization of aerosol jet printing for high-resolution, high-aspect ratio silver lines. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:4856–64. <https://doi.org/10.1021/am400606y>.
- [50] Smith M, Choi YS, Boughey C, Kar-Narayan S. Controlling and assessing the quality of aerosol jet printed features for large area and flexible electronics. *Flexible and Printed Electronics* 2017;2. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aa5af9>.
- [51] Otsu Nobuyuki. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. *IEEE Trans Syst Man Cybern* 1979;9.
- [52] Smith M, Choi YS, Boughey C, Kar-Narayan S. Controlling and assessing the quality of aerosol jet printed features for large area and flexible electronics. *Flexible and Printed Electronics* 2017;2. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aa5af9>.
- [53] Salary R, Lombardi JP, Samie Tootooni M, Donovan R, Rao PK, Borgesen P, et al. Computational Fluid Dynamics Modeling and Online Monitoring of Aerosol Jet Printing Process. *Journal of Manufacturing Science and Engineering, Transactions of the ASME* 2017;139. <https://doi.org/10.1115/1.4034591>.
- [54] Eckstein Ralph. *Aerosol Jet Printed Electronic Devices and Systems*. 2016.
- [55] Seifert T, Sowade E, Roscher F, Wiemer M, Gessner T, Baumann RR. Additive manufacturing technologies compared: Morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:769–79. <https://doi.org/10.1021/ie503636c>.
- [56] G. Gramlich, J. Hebel, C. Bohn, U. Lemmer, T. Zwick. Aerosol Jet Printed Microstrip Lines on Polyimide for D-Band. 2021 51st European Microwave Conference (EuMC), London, United Kingdom: 2022, p. 551–4. <https://doi.org/10.23919/EuMC50147.2022.9784303>.
- [57] Panreck B, Hild M. Fully Printed Strain Gauges: A Comparison of Aerosoljet-Printing and Micropipette-Dispensing. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation* 2018;12:678–84.
- [58] Navratil Jiri, Hamacek Ales, Reboun Jan, Soukup Radek. Perspective Methods of Creating Conductive Paths by Aerosol Jet Printing Technology. 38th Int. Spring Seminar on Electronics Technology, Eger, Hungary: 2015, p. 36–9. <https://doi.org/10.1109/ISSE.2015.7247957>.
- [59] Seifert T, Baum M, Roscher F, Wiemer M, Gessner T. Aerosol Jet Printing of Nano Particle Based Electrical Chip Interconnects. *Mater Today Proc*, vol. 2, Elsevier Ltd; 2015, p. 4262–71. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.09.012>.
- [60] Cooper C, Hughes B. *Aerosol Jet Printing of Electronics: An Enabling Technology for Wearable Devices*. Pan Pacific Microelectronics Symposium (Pan Pacific), HI, USA: 2020, p. 1–11. <https://doi.org/10.23919/PanPacific48324.2020.9059444>.

- [61] Hines DR, Gu Y, Martin AA, Li P, Fleischer J, Clough-Paez A, et al. Considerations of aerosol-jet printing for the fabrication of printed hybrid electronic circuits. *Addit Manuf* 2021;47. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102325>.
- [62] Cai Fan, Pavlidis Spyridon, Papapolymerou John, Chang Yung Hang, Wang Kan, Zhang Chuck, et al. Aerosol Jet Printing for 3-D Multilayer Passive Microwave Circuitry. *Proceedings of the 44th European Microwave Conference* 2014.
- [63] Mosa MA, Jo JY, Kwon KS. Fast on-off jet control of aerosol jet printing (AJP) using internal rotary valve. *Addit Manuf* 2023;67. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103466>.
- [64] Lall P, Goyal K, Kothari N, Leever B, Miller S. Effect of process parameters on aerosol jet printing of multi-layer circuitry. *ASME 2019 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems, InterPACK 2019, American Society of Mechanical Engineers (ASME);* 2019. <https://doi.org/10.1115/IPACK2019-6574>.
- [65] Lano RJ. *Ultrasonic Atomization of Liquids*. vol. 34. 1962.
- [66] Rajan R, Pandit AB. Correlations to predict droplet size in ultrasonic atomisation. *Ultrasonics* 2001;39:235–55. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0041-624X\(01\)00054-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0041-624X(01)00054-3).
- [67] Mette A, Richter PL, Hörteis M, Glunz SW. Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2007;15:621–7. <https://doi.org/10.1002/pip.759>.
- [68] Chen BT, Yeh HC. An improved virtual impactor: Design and performance. *J Aerosol Sci* 1987;18:203–14. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(87\)90056-5](https://doi.org/10.1016/0021-8502(87)90056-5).
- [69] Reitelshöfer S, Göttler M, Schmidt P, Treffer P, Landgraf M, Franke J. Aerosol-Jet-Printing silicone layers and electrodes for stacked dielectric elastomer actuators in one processing device. *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2016*, vol. 9798, SPIE; 2016, p. 97981Y. <https://doi.org/10.1117/12.2219226>.
- [70] Kooij S, Astefanei A, Corthals GL, Bonn D. Size distributions of droplets produced by ultrasonic nebulizers. *Sci Rep* 2019;9. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42599-8>.
- [71] Nikolopoulos N, Nikas KS, Bergeles G. A numerical investigation of central binary collision of droplets. *Comput Fluids* 2009;38:1191–202. <https://doi.org/10.1016/j.compfluid.2008.11.007>.
- [72] Orme M. Experiments on droplet collisions, bounce, coalescence and disruption. *Prog Energy Combust Sci* 1997;23:65–79. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(97\)00005-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00005-1).
- [73] Ashgriz Nasser, editor. *Handbook of Atomization and Sprays*. Springer Science & Business Media; 2011. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7264-4>.

- [74] Rieber M, Frohn A. Three-dimensional Navier-Stokes simulation of binary collisions between droplets of equal size. *J Aerosol Sci* 1995;26:S929–30. [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(95\)97372-L](https://doi.org/10.1016/0021-8502(95)97372-L).
- [75] Xu L, Barcos L, Nagel SR. Splashing of liquids: Interplay of surface roughness with surrounding gas. *Phys Rev E* 2007;76. <https://doi.org/10.1103/physreve.76.066311>.
- [76] Ashida T, Watanabe M, Kobayashi K, Fujii H, Sanada T. Hidden prompt splashing by corona splashing at drop impact on a smooth dry surface. *Phys Rev Fluids* 2020;5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevFluids.5.011601>.
- [77] Šikalo Š, Ganić EN. Phenomena of droplet-surface interactions. *Exp Therm Fluid Sci* 2006;31:97–110. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2006.03.028>.
- [78] Xu L, Zhang WW, Nagel SR. Drop splashing on a dry smooth surface. *Phys Rev Lett* 2005;94. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.184505>.
- [79] Yarin A.L. Drop Impact Dynamics: Splashing, Spreading, Receding, Bouncing... *Annu Rev Fluid Mech* 2006;38:159–92. <https://doi.org/10.1146/annurev.fluid.38.050304.092144>.
- [80] Pan KL, Chou PC, Tseng YJ. Binary droplet collision at high Weber number. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys* 2009;80. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.036301>.
- [81] Rott N. Note on the history of the Reynolds number. *Annu Rev Fluid Mech* 1990;22:1–12.
- [82] McKinley GH, Renardy M. Wolfgang von Ohnesorge. *Physics of Fluids* 2011;23. <https://doi.org/10.1063/1.3663616>.
- [83] Almohammadi H, Amirfazli A. Droplet impact: Viscosity and wettability effects on splashing. *J Colloid Interface Sci* 2019;553:22–30. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.05.101>.
- [84] Aziz SD, Chandra S. Impact, recoil and splashing of molten metal droplets. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 2000;43:2841–57. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0017-9310\(99\)00350-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0017-9310(99)00350-6).
- [85] Agarwala S, Goh GL, Yeong WY. Optimizing aerosol jet printing process of silver ink for printed electronics. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 191, Institute of Physics Publishing; 2017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/191/1/012027>.
- [86] Nguyen PQM, Yeo LP, Lok BK, Lam YC. Patterned surface with controllable wettability for inkjet printing of flexible printed electronics. *ACS Appl Mater Interfaces* 2014;6:4011–6. <https://doi.org/10.1021/am4054546>.
- [87] Caputo D, De Cesare G, Lo Vecchio N, Nascetti A, Parisi E, Scipinotti R. Polydimethylsiloxane material as hydrophobic and insulating layer in electrowetting-on-dielectric systems. *Microelectronics J* 2014;45:1684–90. <https://doi.org/10.1016/j.mejo.2014.05.016>.

- [88] Liang ST, Liu J. Colorful liquid metal printed electronics. *Sci China Technol Sci* 2018;61:110–6. <https://doi.org/10.1007/s11431-017-9116-9>.
- [89] Material property data <https://www.matweb.com/> (accessed August 23, 2024).
- [90] Mark JE. *Polymer Data Handbook*. 2009.
- [91] Li C, Yang W, Wang M, Yu X, Fan J, Xiong Y, et al. A review of coating materials used to improve the performance of optical fiber sensors. *Sensors (Switzerland)* 2020;20:1–24. <https://doi.org/10.3390/s20154215>.
- [92] Kobayashi S, Müllen K. *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer Berlin Heidelberg; 2015.
- [93] Young Thomas. *An essay on the cohesion of fluids* 1804:171–2.
- [94] Woźniak M, Derkachov G, Kolwas K, Archer J, Wojciechowski T, Jakubczyk D, et al. Formation of Highly Ordered Spherical Aggregates from Drying Microdroplets of Colloidal Suspension. *Langmuir* 2015;31:7860–8. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b01621>.
- [95] Hartley P. A., Parfitt G.D., Pollack L.B. The Role of the Van Der Waals Force in the Agglomeration of Powders Containing Submicron Particles. *Powder Technol* 1985;42:35–46.
- [96] Cetinbas FC, Ahluwalia - RK, Ahluwalia RK, Kariuki NN, Kendall K, Weihs TP. Adhesion of nanoparticles within spray dried agglomerates. *J Phys D: Appl Phys* 25 A3 *J Phys D: Appl Phys* 1992;25:3.
- [97] Kendall K, Stainton C. Adhesion and aggregation of fine particles. *Powder Technol* 2001;121:223–9. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00386-2](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00386-2).
- [98] Koga H, Inui T, Miyamoto I, Sekiguchi T, Nogi M, Suganuma K. A high-sensitivity printed antenna prepared by rapid low-temperature sintering of silver ink. *RSC Adv* 2016;6:84363–8. <https://doi.org/10.1039/c6ra19687j>.
- [99] Merilampi S, Laine-Ma T, Ruuskanen P. The characterization of electrically conductive silver ink patterns on flexible substrates. *Microelectronics Reliability* 2009;49:782–90. <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2009.04.004>.
- [100] Yang Y, Li Z, Yang S, Li Y, Huang J. Multiscale simulation study of laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticle inks. *Int J Heat Mass Transf* 2020;159. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120110>.
- [101] Burelbacht JP. Nonlinear stability of evaporating/condensing liquid films. *J Fluid Mech* 1988;195:463–94. <https://doi.org/10.1017/S0022112088002484>.
- [102] Perelaer J, De Gans BJ, Schubert US. Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Advanced Materials* 2006;18:2101–4. <https://doi.org/10.1002/adma.200502422>.

- [103] Kopola P, Zimmermann B, Filipovic A, Schleiermacher HF, Greulich J, Rousu S, et al. Aerosol jet printed grid for ITO-free inverted organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2012;107:252–8. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.06.042>.
- [104] Espín L, Kumar S. Sagging of Evaporating Droplets of Colloidal Suspensions on Inclined Substrates. *Langmuir* 2014;30:11966–74. <https://doi.org/10.1021/la503229z>.
- [105] Deegan Robert D., Bakajin Olgica, Dupont Todd F., Huber Greb, Nagel Sidney R., Witten Thomas A. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops. *Nature* 1997;389:827–9. <https://doi.org/10.1038/39827>.
- [106] Larson RG. Re-shaping the coffee ring. *Angewandte Chemie - International Edition* 2012;51:2546–8. <https://doi.org/10.1002/anie.201108008>.
- [107] Phuah EWC, Hart WL, Sumer H, Stoddart PR. Patterning of biomaterials by aerosol jet printing: A parametric study. *Bioprinting* 2020;18. <https://doi.org/10.1016/j.bprint.2020.e00081>.
- [108] Nguyen TAH, Biggs SR, Nguyen A V. Manipulating colloidal residue deposit from drying droplets: Air/liquid interface capture competes with coffee-ring effect. *Chem Eng Sci* 2017;167:78–87. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.04.001>.
- [109] Bonadiman R, Salazar MMP. Reliability of Ag Ink Jet Printed Traces on Polyimide Substrate. 3rd Electronics System Integration Technology Conference ESTC, Berlin, Germany,; 2010, p. 1–5. <https://doi.org/10.1109/ESTC.2010.5642996>.
- [110] Chen Z, Pan W, Yao D, Gao M, Gao Y, Chen X, et al. Crack evolution during the film drying process of fuel cell microporous layer ink. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2022;650. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129283>.
- [111] Bollström R, Pettersson F, Dolietis P, Preston J, Österbacka R, Toivakka M. Impact of humidity on functionality of on-paper printed electronics. *Nanotechnology* 2014;25. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/9/094003>.
- [112] Bockmeyer M, Löbmann P. Crack formation in TiO₂ films prepared by sol-gel processing: Quantification and characterization. *Thin Solid Films* 2007;515:5212–9. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.193>.
- [113] Li Y, Yang Q, Li M, Song Y. Rate-dependent interface capture beyond the coffee-ring effect. *Sci Rep* 2016;6. <https://doi.org/10.1038/srep24628>.
- [114] Willett CD, Adams MJ, Johnson SA, Seville JPK. Capillary bridges between two spherical bodies. *Langmuir* 2000;16:9396–405. <https://doi.org/10.1021/la000657y>.
- [115] Krut NP, Millet O. An analytical theory for the capillary bridge force between spheres. *J Fluid Mech* 2017;812:129–51. <https://doi.org/10.1017/jfm.2016.790>.
- [116] Scheel M, Seemann R, Brinkmann M, Di Michiel M, Sheppard A, Herminghaus S. Liquid distribution and cohesion in wet granular assemblies beyond the capillary bridge regime.

- Journal of Physics Condensed Matter 2008;20. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/49/494236>.
- [117] Lehmann M, Panzer H, Kolb CG, Zaeh MF. Influence of the Pore Radius on the Penetration Depth of Inks in Binder Jetting—A Modification of the Washburn Equation. *Journal of Manufacturing and Materials Processing* 2022;6. <https://doi.org/10.3390/jmmp6050101>.
 - [118] Van Der Kooij HM, Van De Kerkhof GT, Sprakel J. A mechanistic view of drying suspension droplets †. *Soft Matter* 2016;12:2858–67. <https://doi.org/10.1039/b000000x/stability>.
 - [119] Zhang Y, Qian Y, Liu Z, Li Z, Zang D. Surface wrinkling and cracking dynamics in the drying of colloidal droplets. *European Physical Journal E* 2014;37:1–7. <https://doi.org/10.1140/epje/i2014-14084-3>.
 - [120] Bou Zeid W, Brutin D. Influence of relative humidity on spreading, pattern formation and adhesion of a drying drop of whole blood. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2013;430:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.03.019>.
 - [121] Lee WP, Routh AF. Why do drying films crack? *Langmuir* 2004;20:9885–8. <https://doi.org/10.1021/la049020v>.
 - [122] Routh AF, Zimmerman WB. Distribution of particles during solvent evaporation from films. *Chem Eng Sci* 2004;59:2961–8. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.04.027>.
 - [123] Cuk T, Troian SM, Hong CM, Wagner S. Direct printing of fine copper lines by self-organized convective flow. *Appl Phys Lett* 2000;77:2063–5.
 - [124] Bakhishev T, Subramanian V. Investigation of gold nanoparticle inks for low-temperature lead-free packaging technology. *J Electron Mater* 2009;38:2720–5. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-0918-9>.
 - [125] Venkata Krishna Rao R, Venkata Abhinav K, Karthik PS, Singh SP. Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. *RSC Adv* 2015;5:77760–90. <https://doi.org/10.1039/c5ra12013f>.
 - [126] Haynes W.M. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press; 2014. <https://doi.org/https://doi.org/10.1201/9781315380476>.
 - [127] Wachtman John B., Haber Richard A. *Ceramic films and coatings*. 1997.
 - [128] Liu Z, Su Y, Varahramyan K. Inkjet-printed silver conductors using silver nitrate ink and their electrical contacts with conducting polymers. *Thin Solid Films* 2005;478:275–9. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.077>.
 - [129] Walker SB, Lewis JA. Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures. *J Am Chem Soc* 2012;134:1419–21. <https://doi.org/10.1021/ja209267c>.
 - [130] Chang Y, Wang DY, Tai YL, Yang ZG. Preparation, characterization and reaction mechanism of a novel silver-organic conductive ink. *J Mater Chem* 2012;22:25296–301. <https://doi.org/10.1039/c2jm34569b>.

- [131] Lee JJ, Park JC, Kim MH, Chang TS, Kim ST, Koo SM, et al. Ceramic Processing Research Silver complex inks for ink-jet printing: the synthesis and conversion to a metallic particulate ink. vol. 8. 2007.
- [132] Dong Y, Li X, Liu S, Zhu Q, Li JG, Sun X. Facile synthesis of high silver content MOD ink by using silver oxalate precursor for inkjet printing applications. *Thin Solid Films* 2015;589:381–7. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.06.001>.
- [133] Nie X, Wang H, Zou J. Inkjet printing of silver citrate conductive ink on PET substrate. *Appl Surf Sci* 2012;261:554–60. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.08.054>.
- [134] Fuller SB, Wilhelm EJ, Jacobson JM. Ink-Jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems. *Journal of Microelectromechanical Systems* 2002;11:54–60. <https://doi.org/10.1109/84.982863>.
- [135] Mashhoun S, Hou Y, Chen H, Tajabadi F, Taghavinia N, Egelhaaf HJ, et al. Resolving a Critical Instability in Perovskite Solar Cells by Designing a Scalable and Printable Carbon Based Electrode-Interface Architecture. *Adv Energy Mater* 2018;8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802085>.
- [136] Titkov AI, Bukhanets OG, Gadirov RM, Yukhin YM, Lyakhov NZ. Conductive inks for inkjet printing based on composition of nanoparticles and organic silver salt. *Inorganic Materials: Applied Research* 2015;6:375–81. <https://doi.org/10.1134/S2075113315040243>.
- [137] Krutyakov YA, Kudrinskiy AA, Olenin AY, Lisichkin G V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russian Chemical Reviews* 2008;77:233–57. <https://doi.org/10.1070/rc2008v077n03abeh003751>.
- [138] Zhou X, Li W, Wu M, Tang S, Liu D. Enhanced dispersibility and dispersion stability of dodecylamine-protected silver nanoparticles by dodecanethiol for ink-jet conductive inks. *Appl Surf Sci* 2014;292:537–43. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.006>.
- [139] Kamyshny A, Steinke J, Magdassi S. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics. *The Open Applied Physics Journal* 2011;4:19–36.
- [140] Nanda KK, Maisels A, Kruis FE, Fissan H, Stappert S. Higher Surface Energy of Free Nanoparticles. *Phys Rev Lett* 2003;91. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.106102>.
- [141] Volkman SK, Yin S, Bakhishev T, Puntambekar K, Subramanian V, Toney MF. Mechanistic studies on sintering of silver nanoparticles. *Chemistry of Materials* 2011;23:4634–40. <https://doi.org/10.1021/cm202561u>.
- [142] Zhang J, Ahmadi M, Fargas G, Perinka N, Reguera J, Lanceros-Méndez S, et al. Silver Nanoparticles for Conductive Inks: From Synthesis and Ink Formulation to Their Use in Printing Technologies. *Metals (Basel)* 2022;12. <https://doi.org/10.3390/met12020234>.
- [143] Hu H, Larson RG. Marangoni effect reverses coffee-ring depositions. *Journal of Physical Chemistry B* 2006;110:7090–4. <https://doi.org/10.1021/jp0609232>.

- [144] Miller GJ. Metal-Rich Compounds of the d-Metals. *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Second Edition): From Elements to Applications, vol. 2, Elsevier Ltd; 2013, p. 311–57. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00214-X>.
- [145] Arslan I, Yates TJV, Browning ND, Midgley PA. Materials science: Embedded nanostructures revealed in three dimensions. *Science* (1979) 2005;309:2195–8. <https://doi.org/10.1126/science.1116745>.
- [146] Koos E. Capillary suspensions: Particle networks formed through the capillary force. *Curr Opin Colloid Interface Sci* 2014;19:575–84. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.004>.
- [147] Du Z, Zhou H, Yu X, Han Y. Controlling the polarity and viscosity of small molecule ink to suppress the contact line receding and coffee ring effect during inkjet printing. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2020;602. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125111>.
- [148] Yang Z, Chen N, Qin X. Fabrication of porous Al₂O₃ ceramics with submicron-sized pores using a water-based gel casting method. *Materials* 2018;11. <https://doi.org/10.3390/MA11091784>.
- [149] Naviroj M, Voorhees PW, Faber KT. Suspension- and solution-based freeze casting for porous ceramics. *J Mater Res* 2017;32:3372–82. <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.133>.
- [150] Kraft T, Riedel H. Numerical simulation of solid state sintering; model and application. *J Eur Ceram Soc* 2004;24:345–61. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00222-X](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00222-X).
- [151] Eda G, Fanchini G, Chhowalla M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nat Nanotechnol* 2008;3:270–4. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.83>.
- [152] Moon K-S, Dong H, Maric R, Pothukuchi S, Hunt A, Li YI, et al. Thermal Behavior of Silver Nanoparticles for Low-Temperature Interconnect Applications. *J Electron Mater* 2005;34:168–75. [https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11664-005-0229-8](https://doi.org/10.1007/s11664-005-0229-8).
- [153] Yang CC, Li S. Size-dependent phase stability of silver nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry C* 2008;112:16400–4. <https://doi.org/10.1021/jp806225p>.
- [154] Wang J, Duan HL, Huang ZP, Karihaloo BL. A scaling law for properties of nano-structured materials. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 2006;462:1355–63. <https://doi.org/10.1098/rspa.2005.1637>.
- [155] Magdassi S, Grouchko M, Berezin O, Kamysny A. Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature. *ACS Nano* 2010;4:1943–8. <https://doi.org/10.1021/nn901868t>.
- [156] Halonen E, Viiru T, Östman K, Cabezas AL, Mantysalo M. Oven sintering process optimization for inkjet-printed Ag Nanoparticle ink. *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 2013;3:350–6. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2012.2226458>.
- [157] Polzinger B, Schoen F, Matic V, Keck J, Willeck H, Eberhardt W, et al. UV-Sintering of Inkjet-Printed Conductive Silver Tracks. 11th IEEE International Conference on

- Nanotechnology, Portland, OR, USA: 2011, p. 201–4.
<https://doi.org/10.1109/NANO.2011.6144541>.
- [158] Saleh E, Zhang F, He Y, Vaithilingam J, Fernandez JL, Wildman R, et al. 3D Inkjet Printing of Electronics Using UV Conversion. *Adv Mater Technol* 2017;2.
<https://doi.org/10.1002/admt.201700134>.
 - [159] Kim MK, Kang H, Kang K, Lee SH, Hwang JY, Moon SJ. Laser sintering of inkjet-printed silver lines on glass and PET substrates. *Transactions of the Korean Society of Mechanical Engineers, B* 2010;34:975–82. <https://doi.org/10.3795/KSME-B.2010.34.11.975>.
 - [160] Kim HS, Dhage SR, Shim DE, Hahn HT. Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics. *Appl Phys A Mater Sci Process* 2009;97:791–8.
<https://doi.org/10.1007/s00339-009-5360-6>.
 - [161] Krzeminski J, Blicharz B, Skalski A, Wroblewski G, Jakubowska M, Sloma M. Photonic curing of silver paths on 3D printed polymer substrate. *Circuit World* 2019;45:9–14.
<https://doi.org/10.1108/CW-11-2018-0084>.
 - [162] Perelaer J, Klokkenburg M, Hendriks CE, Schubert US. Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates. *Advanced Materials* 2009;21:4830–4.
<https://doi.org/10.1002/adma.200901081>.
 - [163] Denneulin A, Blayo A, Neuman C, Bras J. Infra-red assisted sintering of inkjet printed silver tracks on paper substrates. *Journal of Nanoparticle Research* 2011;13:3815–23.
<https://doi.org/10.1007/s11051-011-0306-2>.
 - [164] Allen ML, Aronniemi M, Mattila T, Alastalo A, Ojanperä K, Suhonen M, et al. Electrical sintering of nanoparticle structures. *Nanotechnology* 2008;19.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/17/175201>.
 - [165] Kirkpatrick S. Percolation and Conduction. *Rev Mod Phys* 1973;45:574–88.
<https://doi.org/10.1103/RevModPhys.45.574>.
 - [166] Roberson DA, Wicker RB, Murr LE, Church K, MacDonald E. Microstructural and process characterization of conductive traces printed from Ag particulate inks. *Materials* 2011;4:963–79. <https://doi.org/10.3390/ma4060963>.
 - [167] Huang C, Becker MF, Keto JW, Kovar D. Annealing of nanostructured silver films produced by supersonic deposition of nanoparticles. *J Appl Phys* 2007;102.
<https://doi.org/10.1063/1.2776163>.
 - [168] Yang W, List-Kratochvil EJW, Wang C. Metal particle-free inks for printed flexible electronics. *J Mater Chem C Mater* 2019;7:15098–117.
<https://doi.org/10.1039/c9tc05463d>.

- [169] Li W, Sun Q, Li L, Jiu J, Liu XY, Kanehara M, et al. The rise of conductive copper inks: challenges and perspectives. *Appl Mater Today* 2020;18. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100451>.
- [170] Printing – Function of the adphosNIR® technology n.d. <https://www.adphos.com/technology/adphosnir-technology/> (accessed November 10, 2024).
- [171] Singh S, Bharti A, Meena VK. Green synthesis of multi-shaped silver nanoparticles: optical, morphological and antibacterial properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 2015;26:3638–48. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-2881-y>.
- [172] Kim D, Shen YR. Study of wet treatment of polyimide by sum-frequency vibrational spectroscopy. *Appl Phys Lett* 1999;74:3314–6. <https://doi.org/10.1063/1.123329>.
- [173] Reenaers D, Marchal W, Biesmans I, Nivelles P, D’haen J, Deferme W. Layer morphology and ink compatibility of silver nanoparticle inkjet inks for near-infrared sintering. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10050892>.
- [174] Ashby MF. A first report on sintering diagrams. *Acta Metallurgica* 1974;22:275–89. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160\(74\)90167-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0001-6160(74)90167-9).
- [175] Levine HS, MacCallum CJ. Grain boundary and lattice diffusion in polycrystalline bodies. *J Appl Phys* 1960;31:595–9. <https://doi.org/10.1063/1.1735634>.
- [176] Somiya Shigeyuki, Moriyoshi Yusuke. *Sintering Key Papers*. Springer Netherlands; 1990. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-0741-6>.
- [177] Greer JR, Street RA. Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks. *Acta Mater* 2007;55:6345–9. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.040>.
- [178] Myapati S, Dhanushkodi SR, McLaren M, Docoslis A, Peppley BA, Barz DPJ. Optimized inkjet-printed silver nanoparticle films: Theoretical and experimental investigations. *RSC Adv* 2018;8:19679–89. <https://doi.org/10.1039/c8ra03627f>.
- [179] Penn RL, Banfield JF. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science* (1979) 1998;281:969–71. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.969>.
- [180] Huang F, Zhang H, Banfield JF. Two-Stage Crystal-Growth Kinetics Observed during Hydrothermal Coarsening of Nanocrystalline ZnS 2003. <https://doi.org/10.1021/nl025836>.
- [181] Sim GD, Won S, Lee SB. Tensile and fatigue behaviors of printed Ag thin films on flexible substrates. *Appl Phys Lett* 2012;101. <https://doi.org/10.1063/1.4766447>.
- [182] Qin XY, Zhang W, Zhang LD, Jiang LD, Liu XJ, Jin D. Low-temperature resistance and its temperature dependence in nanostructured silver. *Phys Rev B* 1997;56:10596–604. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.10596>.

- [183] Gerard+ DA, Koss DA. Porosity and crack initiation during low cycle fatigue. *Materials Science and Engineering: A* 1990;129:77–85.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093\(90\)90346-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0921-5093(90)90346-5).
- [184] Kim S, Won S, Sim GD, Park I, Lee SB. Tensile characteristics of metal nanoparticle films on flexible polymer substrates for printed electronics applications. *Nanotechnology* 2013;24. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/8/085701>.
- [185] Roshanghias A, Krivec M, Baumgart M. Sintering strategies for inkjet printed metallic traces in 3D printed electronics. *Flexible and Printed Electronics* 2017;2.
<https://doi.org/10.1088/2058-8585/aa8ed8>.
- [186] Cherrington M, Claypole TC, Deganello D, Mabbett I, Watson T, Worsley D. Ultrafast near-infrared sintering of a slot-die coated nano-silver conducting ink. *J Mater Chem* 2011;21:7562–4. <https://doi.org/10.1039/c1jm10630a>.
- [187] Wen T, Qu F, Li NB, Luo HQ. A facile, sensitive, and rapid spectrophotometric method for copper(II) ion detection in aqueous media using polyethyleneimine. *Arabian Journal of Chemistry* 2017;10:S1680–5. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.013>.
- [188] Nema23 2024. https://m.media-amazon.com/images/I/61oLmPGzd6L._AC_UF1000,1000_QL80_.jpg (accessed November 16, 2024).
- [189] marlin n.d. <https://marlinfw.org/assets/images/logo/marlin/small.png> (accessed November 26, 2024).
- [190] Octoprint n.d.;12. https://i.etsystatic.com/22273803/r/il/445908/3145135840/il_570xN.3145135840_57gn.jpg (accessed November 26, 2024).
- [191] Raspberry Pi n.d.;12. https://botland.com.pl/img/art/inne/14645_3.jpg (accessed November 26, 2024).
- [192] Sterowinik leadshine n.d. <https://images.nexusapp.co/assets/52/dc/6e/242585599.jpg> (accessed November 26, 2024).
- [193] Octopus Pro n.d. https://3d.nice-cdn.com/upload/image/product/large/default/18549_b217b28c.1024x1024.jpg (accessed November 26, 2024).
- [194] Samokhin AS. Syringe Pump Created using 3D Printing Technology and Arduino Platform. *Journal of Analytical Chemistry* 2020;75:416–21.
<https://doi.org/10.1134/S1061934820030156>.
- [195] Wijnen B, Hunt EJ, Anzalone GC, Pearce JM. Open-source syringe pump library. *PLoS One* 2014;9. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0107216>.

- [196] Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564–83. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>.
- [197] Feng JQ, Renn MJ. Aerosol Jet® Direct-Write for Microscale Additive Manufacturing. *J Micro Nanomanuf* 2019;7. <https://doi.org/10.1115/1.4043595>.
- [198] Secor EB. Principles of aerosol jet printing. *Flexible and Printed Electronics* 2018;3. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aace28>.
- [199] Skarżyński K, Krzemiński J, Jakubowska M, Słoma M. Highly conductive electronics circuits from aerosol jet printed silver inks. *Sci Rep* 2021;11. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97312-5>.
- [200] Seifert T, Sowade E, Roscher F, Wiemer M, Gessner T, Baumann RR. Additive manufacturing technologies compared: Morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:769–79. <https://doi.org/10.1021/ie503636c>.
- [201] Mosa MA, Jo JY, Kwon KS. Fast on-off jet control of aerosol jet printing (AJP) using internal rotary valve. *Addit Manuf* 2023;67. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103466>.
- [202] Dalal N, Gu Y, Hines DR, Dasgupta A, Das S. Cracks in the 3D-printed conductive traces of silver nanoparticle ink. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2019;29. <https://doi.org/10.1088/1361-6439/ab2f25>.
- [203] Williams BA, Mahajan A, Smeaton MA, Holgate CS, Aydil ES, Francis LF. Formation of copper zinc tin sulfide thin films from colloidal nanocrystal dispersions via aerosol-jet printing and compaction. *ACS Appl Mater Interfaces* 2015;7:11526–35. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02484>.
- [204] Lee DJ, Oh JH, Bae HS. Crack formation and substrate effects on electrical resistivity of inkjet-printed Ag lines. *Mater Lett* 2010;64:1069–72. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.02.014>.
- [205] Gokhale P, Mitra D, Sowade E, Mitra KY, Gomes HL, Ramon E, et al. Controlling the crack formation in inkjet-printed silver nanoparticle thin-films for high resolution patterning using intense pulsed light treatment. *Nanotechnology* 2017;28. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9238>.
- [206] Park SH, Jang S, Lee DJ, Oh J, Kim HS. Two-step flash light sintering process for crack-free inkjet-printed Ag films. *Journal of Micromechanics and Microengineering* 2013;23. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/23/1/015013>.
- [207] Muralidharan R, Raj A, Sivasubramony RS, Yadav M, Alhendi M, Nilsson M, et al. Effect of substrate properties on isothermal fatigue of aerosol jet printed nano-Ag traces on flex. *J Mater Res* 2019;34:2903–10. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.226>.

- [208] Jeong H, Lee JH, Kim S, Han S, Moon H, Song JY, et al. Optimization of process parameters in micro-scale pneumatic aerosol jet printing for high-yield precise electrodes. *Sci Rep* 2023;13. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47544-4>.
- [209] Tafoya RR, Secor EB. Understanding effects of printhead geometry in aerosol jet printing. *Flexible and Printed Electronics* 2020;5. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/aba2bb>.
- [210] Mahajan A, Frisbie CD, Francis LF. Optimization of aerosol jet printing for high-resolution, high-aspect ratio silver lines. *ACS Appl Mater Interfaces* 2013;5:4856–64. <https://doi.org/10.1021/am400606y>.
- [211] Guyll BI, Petersen LD, Pint CL, Secor EB. Enhanced Resolution, Throughput, and Stability of Aerosol Jet Printing via In Line Heating. *Adv Funct Mater* 2024;34. <https://doi.org/10.1002/adfm.202316426>.
- [212] Lee JY, Choi CS, Hwang KT, Han KS, Kim JH, Nahm S, et al. Optimization of hybrid ink formulation and ipl sintering process for ink-jet 3d printing. *Nanomaterials* 2021;11. <https://doi.org/10.3390/nano11051295>.
- [213] Crump C, Gjokaj V, Wright B, Papapolymerou J, Albrecht JD, Chahal P. UV Flash Sintering of Aerosol Jet Printed Silver Conductors for Microwave Circuit Applications. *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 2021;11:342–50. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2020.3047055>.
- [214] El Hajjaji C, Delhote N, Verdeyme S, Piechowiak M, Boyer L, Durand O. Optimization of the conductivity of microwave components printed by inkjet and aerosol jet on polymeric substrates by IPL and laser sintering. *Int J Microw Wirel Technol* 2021;13:652–62. <https://doi.org/10.1017/S175907872100043X>.
- [215] Reenaers D, Marchal W, Biesmans I, Nivelles P, D’haen J, Deferme W. Layer morphology and ink compatibility of silver nanoparticle inkjet inks for near-infrared sintering. *Nanomaterials* 2020;10. <https://doi.org/10.3390/nano10050892>.
- [216] Deegan RD, Bakajin O, Dupont TF, Huber G, Nagel SR, Witten TA. Contact line deposits in an evaporating drop. *Phys Rev E* 2000;62. <https://doi.org/https://doi.org/10.1103/PhysRevE.62.756>.
- [217] Seifert T, Sowade E, Roscher F, Wiemer M, Gessner T, Baumann RR. Additive manufacturing technologies compared: Morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing. *Ind Eng Chem Res* 2015;54:769–79. <https://doi.org/10.1021/ie503636c>.
- [218] Jeong H, Lee JH, Kim S, Han S, Moon H, Song JY, et al. Optimization of process parameters in micro-scale pneumatic aerosol jet printing for high-yield precise electrodes. *Sci Rep* 2023;13. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-47544-4>.
- [219] Zhang H, Choi JP, Moon SK, Ngo TH. A hybrid multi-objective optimization of aerosol jet printing process via response surface methodology. *Addit Manuf* 2020;33. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101096>.

- [220] Hoerber J, Goth C, Franke J, Hedges M. Electrical Functionalization of Thermoplastic Materials by Aerosol Jet Printing. 13th Electronics Packaging Technology Conference, Singapore: IEEE; 2011, p. 813–8. <https://doi.org/10.1109/EPTC.2011.6184525>.
- [221] Kiliszkiwicz M, Jasińska L, Dziedzic A. The ink-jet printed flexible interdigital capacitors: manufacturing and ageing tests. *Flexible and Printed Electronics* 2023;8. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/acf773>.
- [222] Gu Y, Hines DR, Yun V, Antoniak M, Das S. Aerosol-Jet Printed Fillets for Well-Formed Electrical Connections between Different Leveled Surfaces. *Adv Mater Technol* 2017;2. <https://doi.org/10.1002/admt.201700178>.
- [223] Kim JY, Oh MW, Lee S, Cho YC, Yoon JH, Lee GW, et al. Abnormal drop in electrical resistivity with impurity doping of single-crystal Ag. *Sci Rep* 2014;4. <https://doi.org/10.1038/srep05450>.
- [224] Tan HW, Saengchairat N, Goh GL, An J, Chua CK, Tran T. Induction Sintering of Silver Nanoparticle Inks on Polyimide Substrates. *Adv Mater Technol* 2020;5. <https://doi.org/10.1002/admt.201900897>.
- [225] Halonen E, Viiru T, Östman K, Cabezas AL, Mantysalo M. Oven sintering process optimization for inkjet-printed Ag Nanoparticle ink. *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 2013;3:350–6. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2012.2226458>.
- [226] Maekawa K, Yamasaki K, Niizeki T, Mita M, Matsuba Y, Terada N, et al. Drop-on-demand laser sintering with silver nanoparticles for electronics packaging. *IEEE Trans Compon Packaging Manuf Technol* 2012;2:868–77. <https://doi.org/10.1109/TCPMT.2011.2178606>.
- [227] Pabst O, Perelaer J, Beckert E, Schubert US, Eberhardt R, Tünnermann A. All inkjet-printed piezoelectric polymer actuators: Characterization and applications for micropumps in lab-on-a-chip systems. *Org Electron* 2013;14:3423–9. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.09.009>.
- [228] Jung I, Jo YH, Kim I, Lee HM. A simple process for synthesis of Ag nanoparticles and sintering of conductive ink for use in printed electronics. *J Electron Mater* 2012;41:115–21. <https://doi.org/10.1007/s11664-011-1761-3>.
- [229] Keller DJ, Jochem KS, Suszynski WJ, Francis LF. Near-IR sintering of conductive silver nanoparticle ink with in situ resistance measurement. *J Coat Technol Res* 2019;16:1699–705. <https://doi.org/10.1007/s11998-019-00268-5>.
- [230] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7:1564–83. <https://doi.org/10.1557/jmr.1992.1564>.
- [231] Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. 2004.

- [232] Cao Y, Allameh S, Nankivil D, Sethiaraj S, Otiti T, Soboyejo W. Nanoindentation measurements of the mechanical properties of polycrystalline Au and Ag thin films on silicon substrates: Effects of grain size and film thickness. *Materials Science and Engineering: A* 2006;427:232–40. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.04.080>.
- [233] Dou R, Xu B, Derby B. High-strength nanoporous silver produced by inkjet printing. *Scr Mater* 2010;63:308–11. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.021>.
- [234] Vasiljevic DZ, Menicanin AB, Zivanov LD. Mechanical Characterization of Ink-Jet Printed Ag Samples on Different Substrates 2013:133–41. https://doi.org/10.1007/978-3-642-37291-9_15i.
- [235] Ji S, Yang J, Zhao J, Hu Y, Gao H. Study about mechanical property and machinability of polyimide. *Polymers (Basel)* 2018;10. <https://doi.org/10.3390/polym10020173>.
- [236] Panin A V., Shugurov A. R., Oskomov K. V. Mechanical Properties of Thin Ag Films on a Silicon Substrate Studied Using the Nanoindentation Technique. *Physics of the Solid State* 2005;47:2055–9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1134/1.2131144>.
- [237] Dou R, Xu B, Derby B. High-strength nanoporous silver produced by inkjet printing. *Scr Mater* 2010;63:308–11. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.04.021>.