

Wykorzystanie tuszu testowego do opanowania technik drukarskich oraz wstępnej kalibracji procesu wytwarzania układów elektroniki drukowanej

Streszczenie. Technologia druku strumieniowego wykorzystywana jest coraz częściej do wytwarzania elastycznych struktur elektronicznych. W tym celu stosowane są specjalne tusze o różnych własnościach elektrycznych. Są to z reguły materiały bardzo drogie i ich wykorzystanie na etapie przygotowania procesu technologicznego pociąga za sobą ogromne koszty. W wielu przypadkach parametry realizowanego elementu elektronicznego, a zatem i osiągalne parametry urządzenia, mocno zależą od rozmiarów geometrycznych drukowanych struktur, więc prace przygotowawcze muszą być zrealizowane ze szczególną starannością. Dlatego też poszukiwane są tanie tusze testowe niezbędne do wstępnego oszacowania osiągalnej dokładności dla odwzorowania komponentu układu elektronicznego oraz opanowania technik drukarskich. Dokładność ta jest zależna od wielu parametrów, a przede wszystkim od współczynnika rozplywu dla zastosowanego podłoża oraz poprawnej kalibracji urządzeń linii technologicznej.

Abstract. Ink-jet printing technology is more frequently used for manufacturing flexible electronic structures. Special inks with different electric properties are used in this purpose. Since, they are usually extremely expensive their use in preliminary stages of the technology process generates huge costs. These initial steps of device manufacturing have to be prepared with special care, because in many cases, the parameters of realized component and then also parameters of final devices strongly depend on geometrical dimensions of printed structures. Therefore cheap test inks are developed for preliminary estimating achievable accuracy of printed electronic components and understanding printing techniques. The accuracy is depended on different kinds of parameters but especially on liquid spread factor for utilized substrate and correct calibration of technological devices. (*The use of test inks for understanding printing techniques and calibrating processes in printed electronics*).

Słowa kluczowe: druk strumieniowy, elektronika elastyczna, elektronika drukowana, tusz testowy

Keywords: ink-jet printing, flexible electronics, printable electronics, test ink

doi:10.12915/pe.2014.09.51

Wstęp

W technologii druku strumieniowego (ink-jet), stosowanej do wytwarzania drukowanych układów elektronicznych, wykorzystywane są specjalne tusze, głównie przewodzące na bazie nanocząstek srebra lub złota, ale także dielektryczne jak i półprzewodnikowe. Wzór poszczególnych elementów obwodu elektrycznego jest tworzony z dużą dokładnością w wyniku osadzania strumienia piko-kropli (kropli o objętości piko-litrów) materiału funkcjonalnego na odpowiednim podłożu, spełniającym wymagania układów elektronicznych. Należy bardzo wyraźnie podkreślić, że w wielu przypadkach dokładność odwzorowania wydruku decyduje o osiągniętych parametrach danego komponentu obwodu elektrycznego i ostatecznie również o parametrach końcowych powstałego urządzenia. Dlatego też istnieje konieczność bardzo starannego doboru składników niezbędnych do uzyskania tuszu funkcjonalnego, przy czym muszą one być selekcjonowane zarówno pod kątem zgodności z zastosowanym podłożem jak i podzespołami urządzeń linii technologicznej.

Główną zaletą druku strumieniowego jest eliminacja konieczności wykorzystywania litografii i procesów trawienia, gdyż jest to proces całkowicie addytywny. Ponadto istnieje duża łatwość jego skalowania do procesów poligraficznych, a więc wytwarzania tanich układów elektronicznych w produkcji masowej. Jest on zwykle utożsamiany z elektroniką elastyczną, na którą w ostatnim czasie, istnieje coraz większe zapotrzebowanie. Największe zastosowanie tej technologii upatruje się w aplikacjach związanych z radiową identyfikacją obiektów (RFID), ogniwami fotowoltaicznymi do pozyskiwania energii, organicznymi tranzystorami cienkowarstwowymi, różnego rodzaju czujnikami i wyświetlaczami [1-3].

W technologii związanej z elektroniką elastyczną, metodami drukarskimi nanosi się różnego rodzaju materiały, najczęściej zawierające nanocząstki (NPs), związki metaloorganiczne (MC), sole metali i inne związki

chemiczne. Są to materiały, które z jednej strony muszą spełniać wymogi, jakie są stawiane tradycyjnym tuszom drukarskim, a z drugiej strony ich użyteczność w docelowej aplikacji elektronicznej powinna być jak największa. W wypadku tuszów zawierających w swoim składzie cząstki metalu, tą użyteczność warunkuje dobra przewodność elektryczna, kompatybilność ze sprzętem drukarskim i podłożem oraz typowe czynniki, mające wpływ na proces dawkowania strumienia kropli (lepkość, gęstość, napięcie powierzchniowe) i funkcjonalizację warstw (temperatura utwardzania, spiekania, rozszerzalność termiczna) [4]. Od przewidywalności tych parametrów zależy dokładność zaprojektowania i wykonania określonego obwodu elektrycznego oraz późniejszego funkcjonowania powstałego urządzenia w środowisku docelowym (np. na parametry obwodu antenowego identyfikatora RFID ma wpływ nie tylko rezystancja ścieżek, lecz także ich kształt [5], a przewidywalność parametrów wyjściowych decyduje o poprawności założeń projektowych aplikacji docelowej i jej prawidłowości funkcjonowania w środowisku pracy [6]).

Mimo, że zagadnienia związane z techniką druku strumieniowego poruszane są w literaturze od kilku lat, to wytwarzanie elektroniki elastycznej jest jeszcze w początkowej fazie i do realizacji funkcjonalnie użytecznych struktur konieczne jest rozwiązanie wielu praktycznych problemów [7].

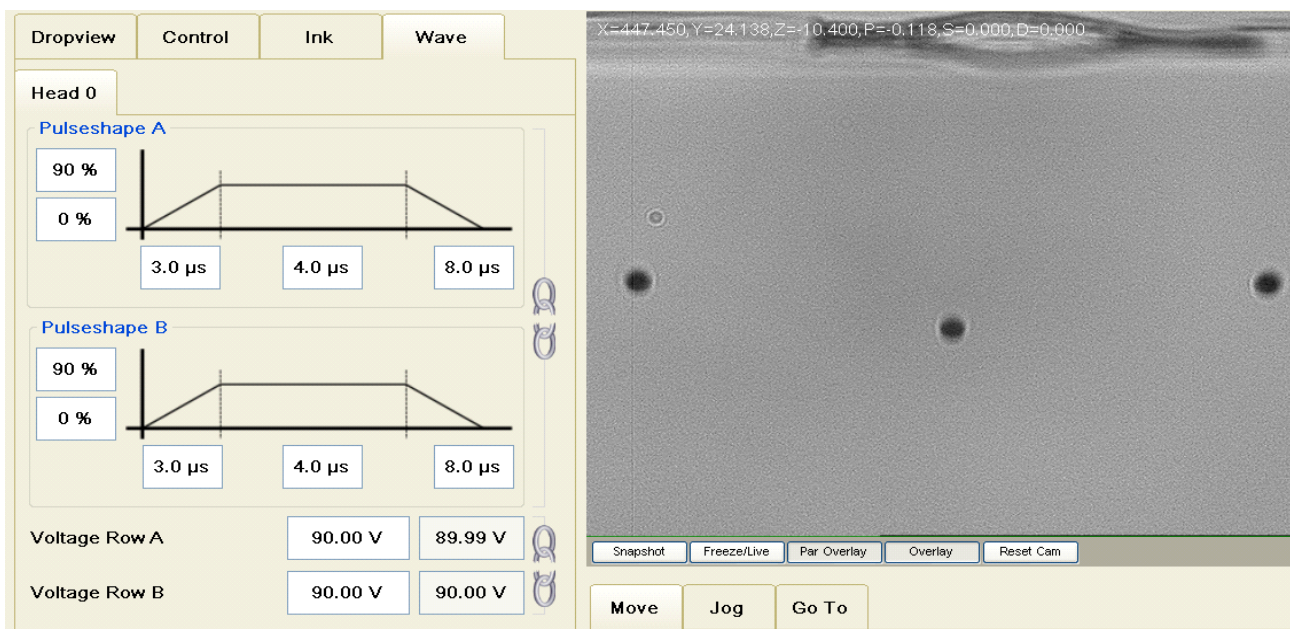
Wytwarzanie wzorów w procesach druku strumieniowego

Mozna wyróżnić dwie podstawowe metody druku strumieniowego: ciągła (ang. continuous) oraz kropla na żądanie (ang. drop-on-demand DOD). W obu metodach materiał jest nanoszony na podłoże w postaci sekwencyjnie generowanych kropli tuszu elektronicznego o odpowiednich parametrach reologicznych. W większości przypadków rozwiązań urządzeń drukujących, głowica z dyszami pozostaje nieruchoma (czasami istnieje możliwość regulacji wysokości nad podłożem, w osi Z), natomiast podłoże

umieszczane jest na stoliku mogącym się obracać oraz przemieszczać w dwóch osiach X i Y (w warunkach przemysłowych jest stosowany proces roll-to-roll). Dysze są sterowane z systemu komputerowego, a impulsy inicjujące wytwarzanie kropli są tak generowane, aby dokładnie został odwzorowany zaprojektowany obraz. Najczęściej spotykane są głowice z dyszami piezoelektrycznymi, rzadziej termicznymi (ang. thermal buckling) lub elektrostatycznymi.

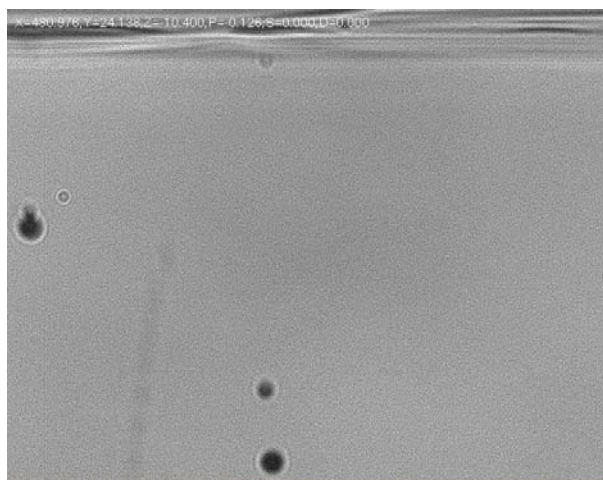
Dysza piezoelektryczna zbudowana jest na bazie ceramiki piezoelektrycznej, która może zmieniać kształt wskutek oddziaływania pola elektrycznego. Gdy komora z

atramentem jest pobudzana impulsami elektrycznymi, następuje zmniejszenie jej objętości, co skutkuje wyrzucaniem kropli tuszu. Dysze piezoelektryczne są o wiele droższe od termicznych, jednak umożliwiają wykorzystywanie większej różnorodności tuszów oraz wykazują większą trwałość. Ponadto, drukowany tusz nie jest nagrzewany, a więc nie tworzą się opary, które mogłyby spowodować zmianę jego składu i właściwości. Dlatego też może on zawierać łatwo odparowujący rozpuszczalnik, co ułatwia wytwarzanie coraz to nowych kompozycji materiałowych [8].



Rys.1. Przykładowe nastawy dla impulsu sterującego głowicą piezoelektryczną i obraz poprawnie uformowanej kropli tuszu testowego (drukarka strumieniowa PixDro LP50)

W ujęciu ogólnym, proces nanoszenia materiału na podłoże składa się z 5 etapów: wyrzut, lot, uderzenie, rozpląt, odparowanie części lotnej tuszu [4, 9]. Dobór odpowiednich parametrów procesu technologicznego ma krytyczne znaczenie dla poprawności jego przebiegu. W zależności od właściwości reologicznych tuszu dąży się do takich nastaw napięcia i czasu trwania impulsu sterującego dyszami piezoelektrycznymi, aby uzyskać krople o określonym kształcie (rys.1).



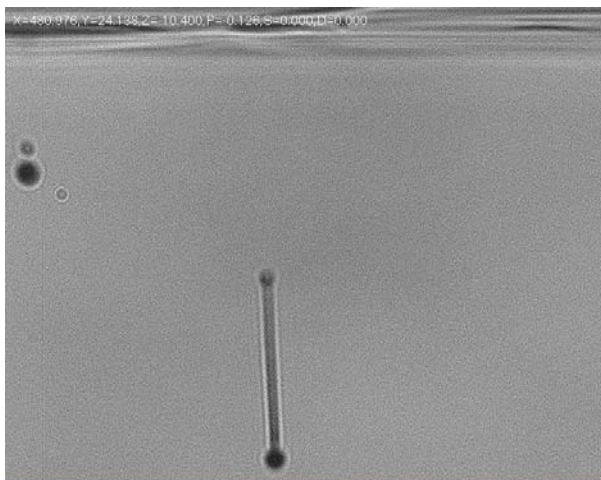
Rys.2. Błędnie uformowane krople tuszu testowego – satelity.

Nastawy te mają pośredni wpływ na jakość uzyskiwanych wzorów, a w odniesieniu do pojedynczej kropli na prędkość jej upadania oraz objętość. Prędkość ta dla procesów druku strumieniowego powinna być nie mniejsza niż 1 m/s i nie większa niż 30 m/s, zależnie od właściwości tuszu oraz powierzchni podłoża. Niewłaściwy dobór tego parametru może skutkować błędem pozycjonowania lub też nadmiernym rozpryskiem porcji tuszu, w momencie uderzenia o podłoże.

Objętościowa wielkość kropli uzależniona jest z jednej strony od specyfiki materiału (tj. gęstość, lepkość, napięcie powierzchniowe), a z drugiej od fizycznych właściwości głowicy drukującej (tj. średnica dyszy, parametry przebiegów sterujących). Użycie głowicy o określonych parametrach jest uwarunkowane od aplikacji docelowej. Dla przykładu proces, w którym używa się kropli o większej objętości przebiega dużo szybciej, lecz uzyskuje się mniejsze dokładności w wypadku realizacji precyzyjnych wzorów. Jest on, zatem bardziej odpowiedni do aplikacji, w której powierzchnia nadruku jest stosunkowo duża, a dokładność odwzorowania nie jest parametrem krytycznym. Istotnie negatywny wpływ na jakość osiąganych kształtów wzoru komponentu elektronicznego mogą mieć również satelity (rys.2) lub długie ogony (rys.3) pojawiające się przy złym doborze nastaw przebiegów sterujących zespołem dysz piezoelektrycznych [9, 10].

Naniesienie na podłoże określonej liczby kropli tuszu funkcjonalnego tworzy ścieżkę lub inny element całkowitego obwodu elektrycznego. Odstęp pomiędzy kroplami, zapewniony poprzez dobór odpowiedniej rozdzielczości

urządzenia drukującego, musi być na tyle mały, aby umieszczony na podłożu materiał uformował się w warstwę ciąglą realizowanej struktury elektronicznej, np. ścieżkę przewodzącą – odpowiednio dobrana rozdzielczość gwarantuje uzyskanie małej rezystancji na kwadrat (wynoszącej np. około 50 mΩ dla komercyjnego tuszu przewodzącego NPS-J firmy Harima i wydruku jednowarstwowego z rozdzielczością 400 dpi).



Rys.3. Błędnie uformowane krople tuszu testowego – ogony.

Przygotowując proces produkcyjny należy mieć na uwadze, że tusze funkcjonalne (np. przewodzące, a w szczególności nietypowe półprzewodnikowe) są niezwykle drogie (np. ~1500zł/50g dla tuszu przewodzącego na bazie srebra, ~1500zł/5g dla tuszu na bazie złota) i tym samym nie nadają się do prowadzenia procesów kalibracji urządzenia drukującego jak i parametryzacji procesu technologicznego. W tym celu można byłoby wykorzystać typowe tusze barwiące do tworzenia obrazów rastrowych. Niestety materiały te mają często odmienne parametry reologiczne, bowiem są one dostosowane zarówno do używanych w tradycyjnych drukach głowic drukujących, jak i podłoży papierowych czy też innych, nie zaś elastycznych stosowanych w elektronice.

Ponadto piezoelektryczne metody generacji kropeł, pomimo że są powszechnie stosowane, charakteryzują się stosunkowo małą powtarzalnością [8]. Uzyskanie odpowiedniej morfologii ścieżki wymaga nie tylko wiedzy na temat właściwości reologicznych materiałów (tuszków), lecz także praktycznego przetestowania w konkretnym procesie technologicznym i przy ściśle określonych warunkach środowiskowych. Dlatego też całkowite wyeliminowanie stosowania tuszu funkcjonalnego na etapie przygotowywania procesu technologicznego nie jest możliwe. Niemniej jednak można znacznie ograniczyć konieczność jego wykorzystania poprzez użycie odpowiednio dobranych materiałów testowych. Im parametry reologiczne tuszu testowego są bardziej zbliżone do wartości odpowiadających materiałowi docelowemu, tym większe oszczędności mogą zostać poczynione w tym zakresie. Niestety, ze względu na różnorodność właściwości produktów oferowanych przez różnych producentów, nie można w tym przypadku polegać tylko na rozwiązaniach komercyjnych i umiejętność modyfikacji parametrów reologicznych jest tutaj niezmiernie istotna, szczególnie w pracach badawczych, laboratoryjnych – ogólnie niezwiązanych z produkcją wielkoseryjną.

Przygotowanie eksperymentu

Do przygotowania tuszów testowych został wykorzystany glikol polietylenowy (PEG 400) oraz substancja powierzchniowo-czynna (surfaktant) Triton™ X-100. Eksperyment przeprowadzono dla typowych podłoży stosowanych w przemyśle elektronicznym – tj. Kapton HN 500 (PI) oraz Mylar® (PET) firmy DuPont o grubości 125 μm, a także papier fotograficzny Epson Photo Paper (FP). W celu wykonania testów porównawczych użyto również tuszu Dimatix Fujifilm XL30 Blue (BI), stosowanego przez producentów drukarek na etapie kalibracji urządzeń. W nawiasach podano skrótowe oznaczenia wykorzystanych materiałów, które wprowadzono w celu zwiększenia przejrzystości dalszych opisów przeprowadzanych eksperymentów.

Wzory testowe zrealizowano za pośrednictwem drukarki strumieniowej Pixdro LP50 z głowicą Spectra SE-128 AA. Głowica ta ma 128 dysz o średnicy 35 μm, rozmieszczonych względem siebie w jednej linii prostej, w odległości co 508 μm. Takie parametry umożliwiają osiągnięcie rozdzielczości do 50 dpi. Dwa niezależne zespoły składające się z 64 piezoelektrycznych dysz (jeden o numerach parzystych i drugi – nieparzystych) mogą być sterowane dwoma niezależnymi przebiegami napięciowymi, których parametry ($A\%$ - amplituda, t_r – czas narastania, t_w – czas trwania t_f – czas opadania) są modyfikowane poprzez oprogramowanie drukarki.

Tusz testowy (TI) przygotowano jako binarny roztwór glikolu polietylenowego (s_1) o masie molowej 400 g/mol zmieszanego z wodą destylowaną (s_2) [11]. Ułamek molowy PEG 400 w roztworze wynosił $x_1 = 0,0291$. Objęściową ilość składników ustalono na podstawie zależności (1):

$$(1) \quad V_1 = \frac{1}{\rho_1} \frac{M_1}{M_2} \rho_2 V_2 x_1 \frac{1}{1 - x_1}$$

gdzie: x_i jest ułamkiem molowym dla i -tego składnika, M_i – masą molową wyrażoną w g/mol, ρ_i – gęstością, g/cm³, V_i – objętością składnika i , cm³.

Do obliczeń przyjęto, że w temperaturze 30°C $\rho_{s2} = 0,996$ g/cm³; $\rho_{s1} = 1,128$ g/cm³, $M_{s2} = 400$ g/mol; $M_{s1} = 18$ g/mol.

Oba składniki (s_1 i s_2) mieszano 10 minut w temperaturze 40°C. Po wymieszaniu cieczy, uzyskany roztwór zabarwiono poprzez dodanie niewielkiej ilości barwnika w proszku (0,5 g/100 ml), a następnie zmierzono jego lepkość w temperaturze 23°C (Brookfield DV II, wrzeczono nr 1). Tak uzyskaną mieszaninę podzielono na dwie części. Do jednej z nich dodano (3% wagowo) surfaktantu Triton™ X-100 celem zmniejszenia napięcia powierzchniowego, natomiast drugiej nie modyfikowano. W ten sposób otrzymano tusz testowy bez surfaktantu ($TI_{0,0291PEG}$) oraz z jego dodatkiem ($TI_{S_{0,0291PEG}}$). Oba roztwory przefiltrowano używając filtra hydrofilowego o porowatości 0,2 μm w celu usunięcia dużych cząstek, które mogłyby zatkać dysze głowicy drukującej.

Gęstość dla trzech tuszów testowych (BI, $TI_{0,0291PEG}$, $TI_{S_{0,0291PEG}}$) zmierzono metodą piknometryczną, a napięcie powierzchniowe metodą stalagmometryczną. Oba pomiary wykonano w temperaturze 20°C. Zmierzone parametry reologiczne dla tuszów wykorzystywanych podczas eksperymentu pokazano w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry reologiczne tuszów

Temp.: 20°C	ρ , g/cm ³	γ , dyn/cm	η , cP	Oh , -	$Z(Oh^{-1})$, -
BI	1,07	29	15	0,46	2,20
$TI_{0,0291PEG}$	1,06	46	17	0,42	2,43
$TI_{S_{0,0291PEG}}$	1,06	26	17	0,55	1,83

Na podstawie zmierzonych wartości wyznaczono liczbę Ohnesorge (Oh). Określa ona stosunek sił lepkości cieczy (η , cP) do sił napięcia powierzchniowego (γ , dyn/cm) [10] i uwzględnia gęstość (ρ , g/cm³) oraz rozmiar charakterystyczny (L , μ m), określony przez średnicę dyszy [9]:

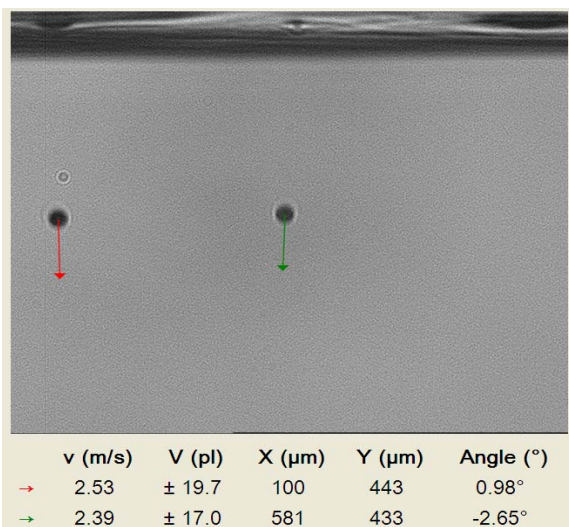
$$(2) \quad Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho\gamma L}}$$

Do przeprowadzenia dalszych eksperymentów użyto trzech tuszów: BI , $TI_{0291PEG}$, $TI_S_{0291PEG}$. Dla każdego z nich dobrano optymalne wartości parametrów przebiegów sterujących ($A\%$, t_r , t_w , t_f), a także podciśnienie dla utrzymania właściwego menisku cieczy przy wylocie z dyszy. Wydruki prowadzono na 3 różnych podłożach (FP , PI , PET) stosując wcześniej przygotowany wzór testowy (pojedyncze linie ze zwiększającym się rozsunieniem), jednostronny kierunek drukowania, stałą prędkość (200 m/s) i temperaturę dla podgrzewania głowicy 30°C.

W eksperymencie wykorzystano podłoża polimerowe (PET i PI), które przed użyciem zostały oczyszczone z zanieczyszczeń i tłuszczu w myjce ultradźwiękowej, w temperaturze 40°C przy użyciu kolejno: acetonu, wody destylowanej z detergentem oraz wody destylowanej.

Dyskusja wyników

Na podstawie uzyskanych wyników można zauważyć, że we wszystkich przypadkach lepkość tuszu η miała zbliżoną wartość. Największą wartość napięcia powierzchniowego wykazywał tusz $TI_{0291PEG}$. Krople, jakie udało się wygenerować po odpowiednim doborze nastaw dla przebiegów sterujących pracą głowicy miały wprawdzie zadowalające parametry (kształt kuli bez satelit i ogonów), jednak z uwagi na małą stabilność (w tym głównie duże napięcie powierzchniowe) tuszu $TI_{0291PEG}$, nie udroźniono większości dysz, mimo stosowania długotrwałej procedury preczyszczenia. Około 10% dysz aktywowano metodami preczyszczenia i wytryskiwania, przy czym ich ilość stosunkowo szybko się zmniejszała wraz z upływem czasu liczonego od momentu wykonania czynności konserwacyjnych. Substancja powierzchniowo-czynna, która została dodana do otrzymanej wcześniej mieszaniny, zmieniła jej napięcie powierzchniowe do 26 dyn/cm. Jej ilość ustalono tak, aby dla tuszu $TI_S_{0291PEG}$ osiągnąć zalecaną przez producenta głowicy wartość napięcia powierzchniowego [12]. Konieczność taka zwykle zachodzi dla tuszów, które sporządza się na bazie wody [13].



Rys.4. Generowane krople tuszu $TI_S_{0291PEG}$

Opisane postępowanie umożliwiło udroźnienie około 90% dysz, przy czym stosując $TI_S_{0291PEG}$ nie zaobserwowano tak szybkiego ich zatykania, jak w wypadku $TI_{0291PEG}$. Generowane krople dla wybranych dysz pokazano na rysunku 4.

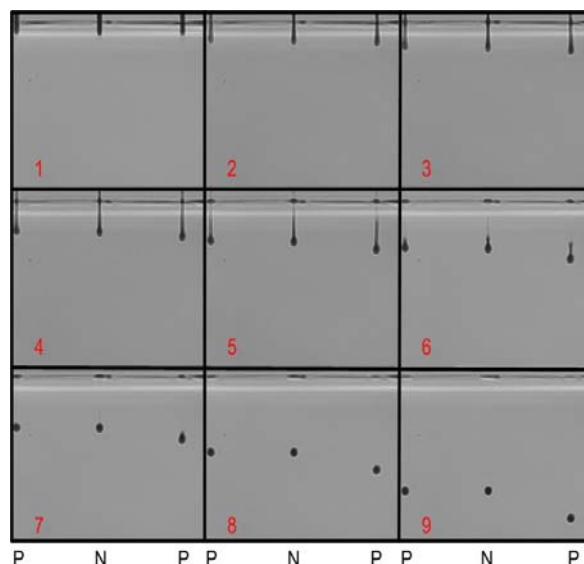
Parametry przebiegów sterujących dla tuszu $TI_S_{0291PEG}$ ustawiono następująco: $A_{90\%} = 90$ V, $t_r = 3$ μ s, $t_w = 5$ μ s; $t_f = 10$ μ s. Podobne efekty uzyskano stosując tusz testowy BI pochodzący od producenta głowicy, jednak przy nieco innych parametrach przebiegów sterujących (tab.3).

Właściwości reologiczne stosowanego płynu są jednym z czynników warunkujących dobór odpowiednich parametrów przebiegów sterujących. Wpływ poszczególnych czasów oraz amplitudy, na jakość generowanych kropeł, został omówiony w literaturze [10], gdzie procesy były modelowane przy użyciu mieszaniny wody z glikolem etylenowym. Generalnie, w celu zapewnienia odpowiedniej jakości wydruku, należy dążyć do tego, aby unikać nastaw dających długie ogony lub satelity dla generowanych kropli [9], dbając jednocześnie o ich możliwie szybkie formowanie.

Krople, jakie udało się wygenerować stosując tusz testowy $TI_S_{0291PEG}$, w kolejnych fazach ich lotu, pokazano na rysunku 5. Z uwagi na to, że nie wszystkie dysze generują jednakowe krople, powstają niewielkie różnice w ich parametrach, co można zaobserwować szczególnie w wypadku parzystego (P) i nieparzystego (N) zespołu stosowanej głowicy, analizując prędkości dla poszczególnych jednostek.

Oceny reologicznych właściwości tuszu testowego dokonano w oparciu o liczbę Ohnesorge (Oh), współczynnik rozplywu (d_r), a także morfologię ścieżek uzyskanych w procesie wydruku.

Mechanizm generacji kropli może być oceniony przy użyciu liczby Z , będącej odwrotnością liczby Ohnesorge. Uznaje się, że stabilność zostaje osiągnięta dla $1 < Z < 10$. Jeśli $Z < 1$ rozproszenie lepkości uniemożliwia poprawną formację kropeł, natomiast dla $Z > 10$ uformowanym kroplom towarzyszą satelity [9, 14]. Dla wszystkich stosowanych tuszów Z było poprawne (tab.1). Należy również zaznaczyć, że parametr Z w dużej mierze jest zależny od temperatury, która istotnie wpływa na reologiczne parametry tuszu [15].



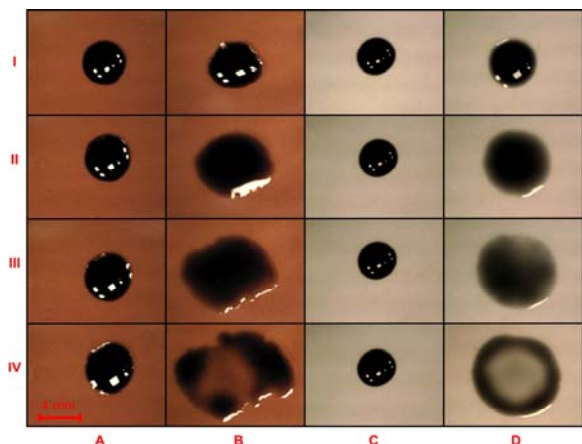
Rys.5. Krople dla tuszu $TI_S_{0291PEG}$ w kolejnych fazach ich lotu

Współczynnik rozplywu (d_r) dla tuszów testowych $TI_{0291PEG}$ oraz $TI_S_{0291PEG}$ oceniono na podstawie obserwacji kropli na podłożu PI (eksperyment A i B) oraz PET

(eksperyment *C i D*) (rys.6). Na oba typy podłoży nałożono małą objętość kropli. W każdym przypadku obserwowano w czasie zmianę średnicy kropli po jej nałożeniu na podłoże. Współczynnik d_r (tab.2) dla poszczególnych faz (I-IV) wyznaczono jako stosunek maksymalnej średnicy kropli w danej fazie obserwacji (d_i) do średnicy początkowej (d_0).

Tabela 2. Współczynnik rozplywu dla poszczególnych faz obserwacji kropeł na podłożu

	A (PI, $TI_{S, 0291PEG}$)	B (PI, $TI_{S, 0291PEG}$)	C (PET, $TI_{S, 0291PEG}$)	D (PET, $TI_{S, 0291PEG}$)
d_{rI} (0 min)	1,00	1,00	1,00	1,00
d_{rII} (2 min)	1,01	1,52	1,00	1,46
d_{rIII} (5 min)	1,07	1,85	1,02	1,72
d_{rIV} (10 min)	1,08	2,35	1,05	1,92



Rys.6. Obserwowana kropla na podłożu (A-D) w czasie (I-IV)

Największą wartość współczynnika d_r otrzymano dla kropli tuszu $TI_{S, 0291PEG}$ nałożonej na podłoże *PI*, co wskazuje na najlepszą zwilżalność. Zarówno na podłożu *PET*, jak i *PI* rozplyw tuszu uległ znacznemu zwiększeniu po dodaniu substancji powierzchniowo-czynnej, która obniżyła napięcie powierzchniowe dla nałożonej kropli. Substancja ta nie tylko zwiększyła zwilżalność, ale także zwiększyła liczbę uzyskiwanych kropeł, o czym wzmiankowano wcześniej. Dla obu przypadków (A, C), w których na dwóch różnych podłożach umieszczono kroplę tuszu $TI_{S, 0291PEG}$ rozplyw praktycznie nie był obserwowalny, o czym świadczy mała zmiana lub jej brak dla współczynnika rozplywu.

Inną metodą prowadzącą do znacznej poprawy zwilżania jest zwiększenie swobodnej energii powierzchniowej w procesie plazmowej lub koronowej obróbki podłoża. Aktywacja polimerowego podłoża zmniejsza nie tylko kąt zwilżania, ale także poprawia jego właściwości adhezyjne, co jest szczególnie istotne w wypadku nanoszenia materiałów funkcjonalnych np. tuszów nano-srebrowych [15, 16].

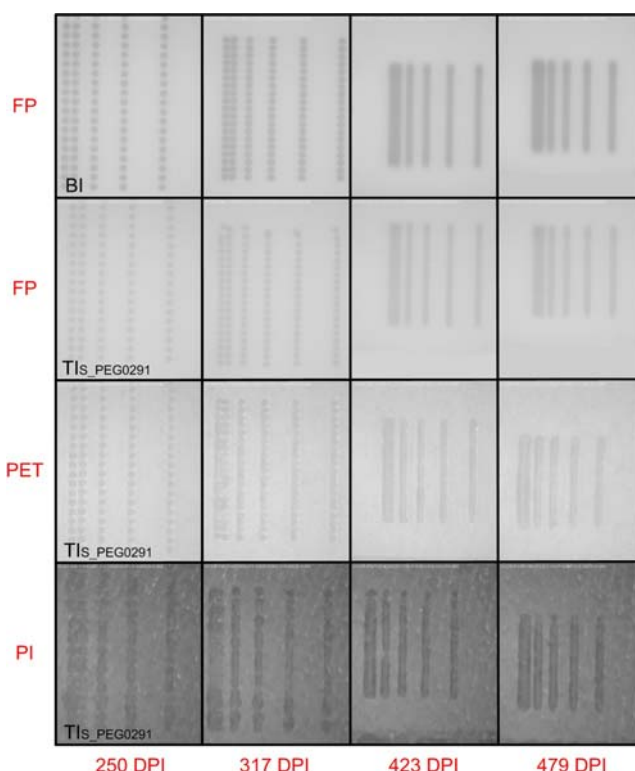
Implementacja testowa

Wydruki prowadzono w oparciu o wcześniej przygotowany wzór hipotetycznej ścieżki przewodzącej, utworzony z pojedynczych linii. Każda linia stworzona została z pojedynczych kropeł, które rozmieszczono względem siebie w określonej rozdzielczości odległości. Do wydruku zastosowano tusz *BI* w połączeniu z podłożem *FP* oraz tusz $TI_{S, 0291PEG}$ dla wszystkich trzech materiałów podłożowych: *FP*, *PET*, *PI*. Tuszu $TI_{S, 0291PEG}$ nie stosowano z uwagi na małą stabilność i problem z generacją kropeł.

Parametry użyte w procesie drukowania zestawiono w tabeli 3. Dla obu zastosowanych tuszów, średnica plamki (*D*) uzyskanej z położenia jednej kropli, wynosiła $80 \mu\text{m} \pm 5 \mu\text{m}$.

Wydruki (rys.7) przeprowadzono przy 4 różnych rozdzielczościach, wynikających z założonych odstępów (Δx) pomiędzy kolejnymi punktami. Odstęp Δx ustalono następująco: 53, 60, 80, 100 μm , co przy $D = 80 \mu\text{m}$ odpowiada zakładce (*O*) równej: $-1/4 D$, $-1/3 D$, 0 , $1/4 D$, i rozdzielczości: 479, 423, 317, 250 dpi.

Dla obu tuszów, ciągłą ścieżkę otrzymano na wszystkich wykorzystywanych materiałach podłożowych przy zastosowaniu rozdzielczości 423 dpi lub większej. Tusz *BI* oraz $TI_{S, 0291PEG}$ wykazywał bardzo dobre właściwości na podłożu *FP*, niezależnie od zastosowanej rozdzielczości. Wszystkie wydruki na polimerowym podłożu prowadzono przy użyciu tuszu $TI_{S, 0291PEG}$. W każdym przypadku, po uzyskaniu ciągłej ścieżki, zwiększenie rozdzielczości powodowało jej poszerzenie, przy czym na podłożu *PET* oraz *PI* zaobserwowano charakterystyczne przewężenia, spowodowane migracją tuszu w inne obszary. Zjawisko to było szczególnie widoczne przy drukowaniu większych powierzchni z rozdzielczością zapewniającą całkowite jej pokrycie, gdyż tworzyły się aglomeraty.



Rys.7. Morfologia ścieżek wydrukowanych na podłożu *FP*, *PET*, *PI* tuszem *BI* oraz $TI_{S, 0291PEG}$

Tabela 3. Parametry przebiegów sterujących

Tusz/Parametry	$A_{90\%}, V$	$t_r, \mu\text{s}$	$t_w, \mu\text{s}$	$t_f, \mu\text{s}$
<i>BI</i>	90	3	4	8
$TI_{S, 0291PEG}$	90	3	5	10

Zastosowanie mniejszych rozdzielczości (317 dpi) prowadzi do wydruków, dla których ścieżka nie ma charakteru ciągłego. Płynięcie tuszu jest szczególnie widoczne na podłożu *PI* (317 dpi), gdzie zastosowanie $O=0$, powoduje zanikanie punktów styczności, przez co tworzy się ścieżka, przy czym niektóre jej fragmenty są wyraźnie szersze, a inne węższe. Mniejsza intensywność tego zjawiska występuje w wypadku podłoża *PET*, co może mieć związek z inną wartością swobodnej energii powierzchniowej, od której zależy hydrofilowość materiału. Opisująca sytuacja jest szczególnie widoczna przy

wydrukach z rozdzielczością 250 dpi ($O=1/4 D$), gdzie na podłożu *FP* oraz *PET* widać wyraźne odstępy pomiędzy punktami, natomiast na materiale *PI* odstępy te nie są widoczne.

Najbardziej regularne kształty otrzymano na podłożu *FP*. Uzyskane ścieżki miały ostre i wyraźne krawędzie. Na tej podstawie można stwierdzić, że stosowane tusze były najbardziej kompatybilne z wzmiankowanym podłożem stosowanym w elastycznych układach elektronicznych.

Podsumowanie

W procesach drukowania układów elektronicznych na podłożach elastycznych używa się drogich materiałów funkcjonalnych. Dobór właściwych parametrów procesu technologicznego oraz zdefiniowanie właściwego współczynnika rozplywu dla zastosowanego podłoża, wymaga zużycia dużych ilości tuszu funkcjonalnego i jest zadaniem niewątpliwie trudnym. Kluczowe do tego staje się poznanie zjawisk i czynników mających istotny wpływ na jakość druku strumieniowego, zwłaszcza wtedy, gdy wykorzystuje się zróżnicowane materiały podłożowe. Często we wstępnym etapie zachodzi potrzeba właściwej konfiguracji sprzętu lub weryfikacji niektórych parametrów procesu (np. temperatury tuszu, podłoża, szybkości wydruku itp.). To zadanie może być częściowo wykonane w oparciu o znacznie tańsze materiały, których właściwości są zbliżone do parametrów rynkowych produktów funkcjonalnych stosowanych do wytworzenia docelowego układu elektronicznego. W tym zakresie można wykorzystywać tusze komercyjne, lecz także stosując ogólnie dostępne materiały można przygotować własne rozwiązanie, bardziej odpowiadające stawianym wymaganiom.

W przedmiotowym artykule przedstawiono sposób przygotowania tuszu testowego, który może posłużyć do opanowania procesu technologicznego drukowanych struktur elektronicznych oraz zastąpić drogie (np. ~500zł/l), a przede wszystkim mało dostępne rozwiązania komercyjne. Dla obu rodzajów zastosowanych tuszów (komercyjnego i opracowanego we własnym zakresie) dokonano pomiarów podstawowych parametrów reologicznych, a także określono ich przydatność do druków testowych. Wydruki testowe na 3 różnych podłożach wykonano przy użyciu dwóch tuszów $TI_{S-0291PEG}$ oraz *BI*. Przydatność tych materiałów, a także czynniki istotne dla procesu technologicznego określono na podstawie obserwacji morfologii wydrukowanych ścieżek.

Część przedmiotowych prac została zrealizowana w ramach projektu pt. „Synteza autonomicznego identyfikatora półpasywnego, dedykowanego do pracy w wielokrotnych, dynamicznych systemach RFID”, finansowanego przez NCBIR w ramach I PBS (nr PBS1/A3/3/2012). W pracach badawczych wykorzystano także aparaturę zakupioną w wyniku realizacji projektów: a) „Rozbudowa infrastruktury naukowobadawczej Politechniki Rzeszowskiej”, nr POPW.01.03.00-18-012/09, współfinansowanego ze środków UE w ramach PO RPW 2007-2013, Priorytet I, Nowoczesna Gospodarka, Działanie 1.3, Wspieranie Innowacji; b) „Budowa, rozbudowa i modernizacja bazy naukowo-badawczej Politechniki Rzeszowskiej”, nr UDA-RPPK.01.03.00-18-003/10-00, współfinansowanego ze środków UE w ramach RPO WP 2007-2013

LITERATURA

- [1] Shen W., Zhang X., Huang Q., Xu Q., Song W., Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity, *Nanoscale*, Jan 16; 6(3) (2014), 1622-8, doi: 10.1039/c3nr05479a
- [2] Huang D., Liao F., Molesa S., Redinger D., Subramanian V., Plastic-Compatible Low Resistance Printable Gold Nanoparticle Conductors for Flexible Electronics, *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (2003), July 1, G412-G417
- [3] Menicanin A., Zivanov L., Damjanovic M., Maric A., Samardzic N., Ink-jet printed CPW inductors in flexible technology, *MIPRO, Proceedings of the 35th International Convention* (2012), 233-236
- [4] Kamysnyy A., Steinke J., Magdassi S., Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics, *The Open Applied Physics Journal*, 4 (2011), 19-36
- [5] Jankowski-Miśkiewicz P., Kalita W., Skoczylas M., Węglarski M.: Modelling and Design of HF RFID Passive Transponders with Additional Energy Harvester, *International Journal of Antennas and Propagation*, (2013), doi:10.1155/2013/242840.
- [6] Jankowski-Miśkiewicz P., Kalita W., Pawłowicz B. - Problem of dynamic change of tags location in anticollision RFID systems, *Microelectronics Reliability*, 48(6) (2008), 911-918, doi:10.1016/j.microrel.2008.03.006
- [7] Futera K., Kozioł G., Janeczek K., Serzysko T., Stęplewski W., Morfologia linii nanoszonych metodą druku strumieniowego i wpływ temperatury na jakość wzorów, *Elektronika: Konstrukcje, Technologie, Zastosowania*, 52/7 (2011), 121-123
- [8] Kim C. S., Park S.-J., Sim W., Kim Y.-J., Yoo Y., Modeling and characterization of an industrial inkjet head for micro-patterning on printed circuit boards, *Computers & Fluids*, 38 (2009), 602-612
- [9] Cummins G., Kay R., Terry J., Desmulliez M. P. Y., Walton A. J., Optimization and characterization of Drop-on-Demand inkjet printing process for platinum organometallic inks, *IEEE 13th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, (2011), 256-261
- [10] Pyungho S., Jaeyong S., The effect of driving waveforms on droplet formation in a piezoelectric inkjet nozzle, *11th Electronics Packaging Technology Conference (EPTC)*, (2009), 158-162
- [11] Han F., Zhang J., Chen G., Wei X., Density, Viscosity, and Excess Properties for Aqueous Poly(ethylene glycol) Solutions from (298.15 to 323.15) K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53 (2008), 2598-2601
- [12] Dimatix, S-Class Jetting Assembly, Doc. No PM000035 Rev.01 Jan. 20 (2006)
- [13] Lichtenberger M., Inks-Water-Based, CE 527 04/08/ (2004)
- [14] Derby B., Inkjet printing ceramics: From drops to solid, *Journal of the European Ceramic Society*, 31 (2011), 2543-2550
- [15] Lim Y. Y., Goh Y. M., Liu C., Surface Treatments for Inkjet Printing onto a PTFE-Based Substrate for High Frequency Applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, (2013) 11564-11574
- [16] Kalczyńska M., Opalińska T., Modification of polyimide surface with the use of atmospheric pressure cold plasma method, *Elektronika: konstrukcje, technologie, zastosowania*, 52/7 (2011) 152-158

Autorzy: dr hab. inż. Jerzy Potencki, prof. PRz, Politechnika Rzeszowska, Zakład Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, e-mail: jurpot@prz.edu.pl; dr inż. Mariusz Węglarski, Zakład Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, e-mail: wmar@prz.edu.pl; mgr inż. Grzegorz Tomaszewski, Zakład Systemów Elektronicznych i Telekomunikacyjnych, ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów, e-mail: gtom@prz.edu.pl; mgr inż. Anna Ryczek, Politechnika Rzeszowska, Katedra Technologii i Materiałoznawstwa Chemicznego, al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów, e-mail: aryczek@prz.edu.pl.