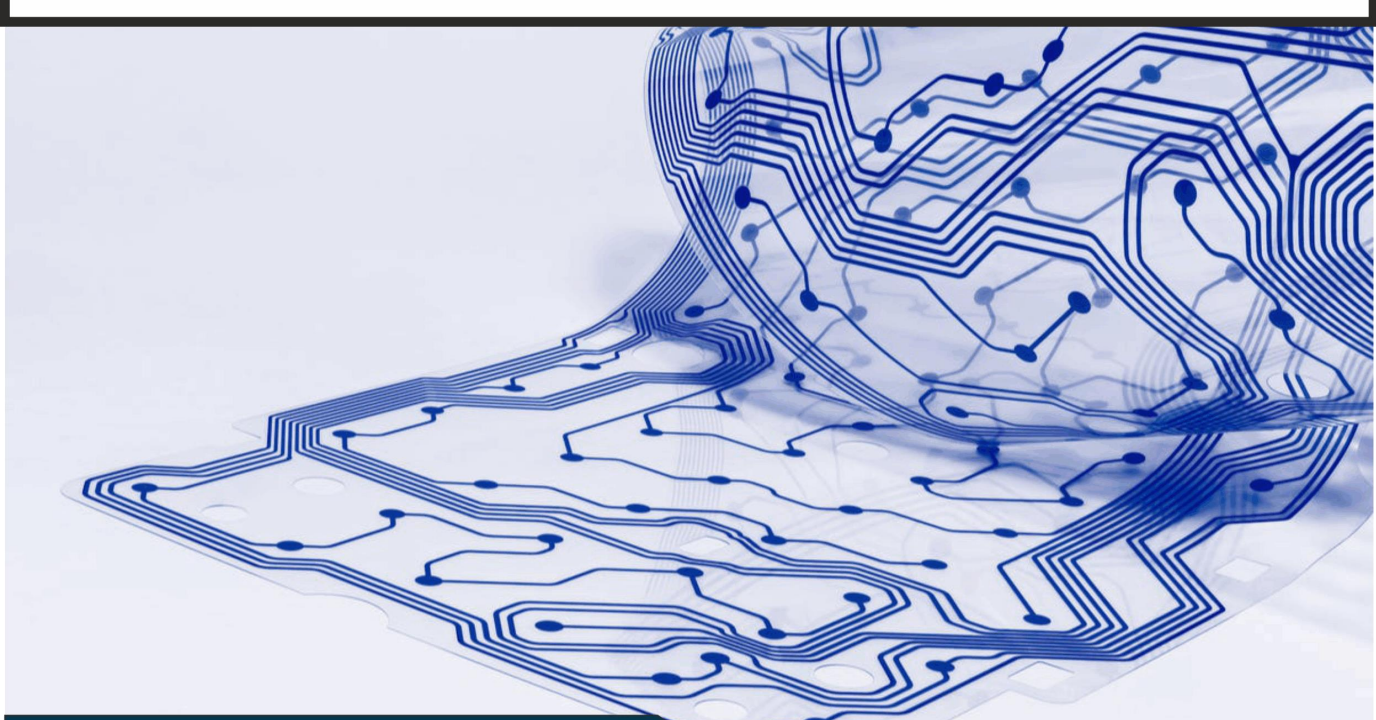




FLEXIBILNÁ ELEKTRONIKA



Publikácia vznikla s podporou projektu KEGA 011TUKE-4/2023 „Synergia edukačného procesu, výskumu, inovácií a priemyselného sveta v kontexte prestavby študijného programu automobilová elektronika.“ a Grantu FEI TUKE FEI-2023-99.

Žiadna časť tejto publikácie nesmie byť reprodukováaná v písomnej, elektronickej alebo inej forme bez písomného súhlasu autora.

Neprešlo jazykovou úpravou.

Copyright© 2023, Ing. Peter Lukács, PhD.

ISBN: 978-80-553-4334-1

Obsah

Predslov	5
1. Materiály vo flexibilnej elektronike.....	6
1.1 Polymérne materiály pre flexibilné substráty	6
1.2 Substráty používané vo flexibilnej elektronike	7
1.2.1 Polyester.....	8
1.2.2 Polyimid.....	10
1.2.3 Polyetylén naftalát	12
1.2.4 Papierové substráty.....	13
1.2.5 Substráty z tenkého skla.....	15
1.2.6 Substráty z kovu	16
1.2.7 Substráty s nanosenou vodivou vrstvou.....	17
1.3 Organické polyméry	18
1.3.1 Vodivé polyméry.....	18
1.3.2 Polovodiče na báze polymérov.....	18
1.3.3 Izolanty na báze polymérov.....	19
1.3.4 Materiály na báze grafénu.....	19
2. Teória nano-častíc	20
2.1 Mechanické vlastnosti nano-častíc.....	23
2.2 Elektrické vlastnosti nano-častíc	24
2.3 Vodivé nano-častice na báze kovov	25

2.3.1	Nano-častice striebra	25
2.4	Rizikové faktory nano-častíc.....	27
2.5	Metódy výroby nano-častíc.....	30
2.6	Tvary nano-častíc.....	33
2.7	Proces spekania nano-častíc.....	33
2.7.1	Spekanie vplyvom tepla.....	40
2.7.2	Spekanie laserom	41
2.7.3	Mikrovlnné spekanie	41
2.7.4	Spekanie plazmou.....	42
2.7.5	Spekanie nano-častíc elektrickým prúdom	43
2.7.6	Spekanie prostredníctvom chemických látok.....	43
3.	Technológie nanášania vrstiev na flexibilné substráty.....	44
3.1	Nanášanie materiálov v plynnom skupenstve.....	46
3.1.1	Technológia vákuovej metalizácie.....	46
3.1.1.1	Proces metalizácie	46
3.1.1.2	Metóda tepelného naparovania.....	46
3.1.1.3	Metóda naparovania pomocou elektrónového lúča.....	47
3.1.1.4	Metóda katódového naprašovania	48
3.1.1.5	Plynná epitaxia organických zlúčenín.....	49
3.2	Nanášanie materiálov v kvapalnom skupenstve	49
3.2.1	Metóda Langmuir-Blodgett	49
3.2.2	Rotačné nanášanie (Spin Coating).....	50
3.2.3	Nanášanie ponorom (Dip Coating).....	51

3.3	Kontaktné metódy nanášania vrstiev	52
3.3.1	Sieťotlačová technológia	52
3.3.2	Hĺbkotlačová technológia (Gravure Printing)	53
3.3.3	Flexografia	55
3.4	Bezkontaktné metódy nanášania vrstiev	56
4.	Technológia InkJet Printing	57
4.1	Spojité metóda generovania kvapiek atramentu	58
4.1.1	Binárny systém	59
4.1.2	Viacnásobný systém	59
4.1.3	Hertzov systém	60
4.2	Drop-on-Demand metóda generovania kvapiek atramentu.....	61
4.2.1	Tepelný spôsob generovania kvapiek atramentu	61
4.2.2	Piezoelektrický spôsob generovania kvapiek atramentu.....	64
4.2.2.1	Mód priškrtenia laminárneho toku kvapaliny pomocou piezoelementov.....	65
4.2.2.2	Šmykový mód	65
4.2.2.3	Tlakový mód	65
4.2.2.4	Mód pracujúci na princípe ohybu piezoelementu	65
4.2.3	Elektrostatický spôsob generovania kvapiek atramentu	65
4.2.4	Akustický spôsob generovania kvapiek atramentu	66
4.2.5	Piezo-akustický spôsob generovania kvapiek atramentu	67
4.2.5.1	Modulácia rozmerov kvapky	67
4.3	Faktory nanášania atramentov na flexibilné substráty technológiou InkJet Printing	70

5.	Praktické aspekty technológie InkJet Printing.....	79
5.1	Optimalizácia ovládacieho signálu piezo-elementu v tryske zariadenia ...	80
5.2	Vplyv rýchlosti tlače na kvalitu natlačenej štruktúry.....	84
5.3	Analýza vplyvu teploty substrátu na kvalitu natlačenej štruktúry	86
	Zoznam použitej literatúry	89

Predslov

Táto učebná pomôcka je určená študentom Fakulty elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, ako aj širokej verejnosti zaoberajúcej sa elektronikou a technológiami v elektronike a vznikla na základe dlhodobej vedeckej a pedagogickej činnosti autora. Skriptá sa v úvodnej časti zaoberajú materiálmi používanými vo flexibilnej elektronike v podobe tak substrátov, ako aj polymérov využívaných v atramentoch a pastách. Práca sa ďalej detailne venuje teórii nanočastíc a poskytuje dostatočný fyzikálny základ nevyhnutný na aplikáciu nanočastíc vo flexibilnej elektronike. V ďalších kapitolách sú uvedené kontaktné a bezkontaktné metódy tlače s primárnym zameraním na technológiu InkJet Printing. V závere práce sú uvedené praktické aspekty technológie InkJet Printing.

Nezastaviteľný rozvoj všadeprítomnej modernej „flexibilnej“ elektroniky posúva jej hranice aplikovateľnosti do nepoznaných oblastí. Bez toho, aby si to človek uvedomoval, je obklopený flexibilnou a organickou elektronikou. Táto skutočnosť podnecuje rapidný vývoj nových materiálov a technológií v oblasti výroby elektronických obvodov a štruktúr. Flexibilná a organická elektronika postupne vytláča klasické dosky plošných spojov z trhu, z dôvodu možnosti použitia širokej škály polymérnych materiálov.

Rapidný vývoj nano-technológií prináša nové možnosti nanášania vodivých, polovodičových a izolačných vrstiev na flexibilné substráty v podobe špeciálnych atramentov na báze nano-častíc ušľachtilých kovov a organických materiálov. Technológia InkJet Printing je známa už mnoho desaťročí ako technológia tlače v kancelárskych tlačiarňach. Technológia InkJet Printing prináša nové možnosti efektívnej a progresívnej a digitálnej tlače nano-atramentov na flexibilné substráty vo forme veľmi tenkej vrstvy nanoseného atramentu na substráte, vysokého rozlíšenia tlače a malej šírky čiar. Práve tieto aspekty umožňujú tlačiť aj veľmi jemné štruktúry, kde vysoká presnosť tlače zohráva kľúčovú úlohu.

autor

1. Materiály vo flexibilnej elektronike

Vo všeobecnosti sa elektronika založená na flexibilných materiáloch skladá z flexibilného substrátu, elektronických súčiastok a vodivých prepojení. Aby bol celý substrát flexibilný, je potrebné, aby celá elektronická štruktúra zvládala ohyb. Flexibilná štruktúra sa vyrába dvoma spôsobmi a to lepením jednotlivých komponentov na hotovom flexibilnom substráte alebo výrobou obvodov priamo na flexibilnom substráte.

Väčšina materiálov, ktoré sa používajú v oblasti flexibilnej a organickej elektroniky, sú na báze polymérov. Polyméry sú vyrábané z opakujúcich sa chemických jednotiek alebo molekúl, ktoré sa nazývajú monoméry. Polyméry môžu vykazovať rôzne mechanické, elektrické a optické vlastnosti v závislosti od podmienok syntézy a chemických vlastností hlavného reťazca kovalentnej väzby.

Táto kapitola sa venuje substrátom a nano-atramentom, ktoré sa najčastejšie používajú vo flexibilnej elektronike. Opisuje polymérne materiály z teoretického hľadiska, poskytuje prehľad najčastejšie používaných polymérnych materiálov v oblasti flexibilnej elektroniky, ich charakteristiku a praktické príklady použitia týchto materiálov.

1.1 Polymérne materiály pre flexibilné substráty

Polymérne materiály pre flexibilné substráty predstavujú najčastejšie používaný materiál pre účely substrátov v oblasti organickej elektroniky. Rozvoj moderných vedeckých a výskumných nástrojov umožnil skúmanie molekulárnych štruktúr polymérov a vývoj nových polymérov, ktoré sú syntetizované z malých organických molekúl. Takéto polyméry sa nazývajú ako syntetické polyméry a väčšina dnes používaných plastov, gúm a vlákien sú práve na báze syntetických polymérov. Výrobné náklady syntetických polymérov sú nízke, ich vlastnosti je možné modifikovať podľa konkrétnej aplikácie a v mnohých prípadoch bolo použitie

anorganických materiálov nahradené práve syntetickými polymérmi. Rovnako, ako v prípade kovov alebo keramik, vlastnosti polymérov závisia od ich štruktúry. V oblasti flexibilnej elektroniky majú polyméry svoje nenahraditeľné miesto najmä v prípade substrátov, ale taktiež aj v prípade vodivých polymérov.

1.2 Substráty používané vo flexibilnej elektronike

Medzi najčastejšie používané polyméry, z ktorých sa vyrábajú fólie (substráty) pre elektronikú, patria najmä [1]:

- polyetylén (PE),
- polypropylén (PP),
- polyvinylchlorid (PVC),
- polystyrén (PS),
- polyamid (PA),
- polyetyléntereftalát (PET),
- polyetylénnaftalát (PEN),
- polyimid (PI).

Z dôvodu, že ku spekaniu nano-častíc kovov dochádza približne pri teplote 200°C, je nutné nanosený atrament na substrát podrobiť tepelnému procesu. Z tohto dôvodu je možné použiť len tie polymérne fólie, ktoré majú vyššiu tepelnú odolnosť, než je teplota spekania použitého atramentu. PE, PP, PVC a PS majú tepelnú odolnosť nižšiu, než 200°C, čím v prípade tepelného spôsobu spekania prechádzajú do stavu viskóznej pseudoplastickej kvapaliny. Pre účely použitia rôznych technológií nanášania vrstiev vyhovujú ako substráty aj lacnejšie polymérne fólie, ktoré znesú vyššiu teplotu hoci len krátkodobo, počas procesu spekania nano-častíc, príp. v procese spájkovania.

Tento problém je možné eliminovať použitím atramentu, na ktorý je možné aplikovať iný spôsob spekania, než tepelný. Komerčne dostupné atramenty na báze

striebra avšak vyžadujú podmienky spekania založené na tepelnom spôsobe, zvyčajne pri teplote 200°C na dobu 30-60 min.

Pri výbere polymérneho flexibilného substrátu je potrebné zohľadniť aj jeho tepelnú stabilitu už v samotnom procese nanášania vrstiev.

Okrem polymérnych substrátov sa vo flexibilnej elektronike používajú aj substráty na báze impregnovaného papiera, ktoré sú hlavnými predstaviteľmi tzv. „jednorazovej“ elektroniky. Ich výhodou je najmä nízka cena a možnosť úpravy ich vlastností pomocou vyplnenia pórov špeciálnym materiálom.

Medzi základné požiadavky na polymérne substráty používané vo flexibilnej elektronike patria:

- flexibilita a vhodné mechanické vlastnosti,
- malá drsnosť povrchu a optimálna zmáčavosť substrátu,
- odolnosť voči teplotnému namáhaniu a v tej súvislosti malý koeficient tepelnej rozťažnosti,
- nízka cena, resp. dostupnosť u výrobcov.

1.2.1 Polyester

Polyestery tvoria veľkú skupinu polymérov, ktorých spoločným znakom je prítomnosť esterových väzieb v hlavnom makromolekulárnom reťazci. Polyestery je možné klasifikovať dvoma základnými typmi [1]:

- polyestery termoplastické, lineárne,
- polyestery reaktoplastické, rozvetvené.

Najvýznamnejším z termoplastických polyesterov je v súčasnosti polykondenzát kyseliny tereftalovej a etylénglykolu, polyetyléntereftalát (PET). PET je surovina určená hlavne na výrobu vlákien a taktiež na výrobu fólií [1].

Polyesterová fólia Mylar® sa často používa ako substrát v oblasti flexibilnej elektroniky vďaka svojim výhodným mechanickým, elektrickým a teplotným vlastnostiam. PET fólia Mylar® ponúka výhodné fyzikálne vlastnosti v širokom teplotnom rozsahu od -70 po 150°C, pričom pri krátkodobej teplotnej záťaži od -250 až po 200°C a viac, v závislosti od konkrétneho typu fólie. Vybrané mechanické a teplotné vlastnosti tejto fólie sú uvedené v Tab. 1.1 [2].

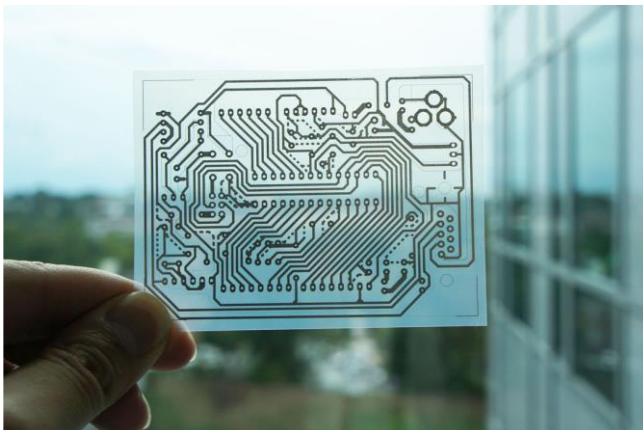
Tab. 1.1 Vybrané fyzikálne parametre PET fólií Mylar® [2]

Vlastnosť	Hodnota
Drsnosť povrchu R_a [nm]	38
Hustota [g/cm ³]	1,39
Viskozita	0,56
Teplota tavenia [°C]	254
Koeficient tepelnej rozťažnosti [cm/cm/°C]	43,18.10 ⁻⁶

Vybrané elektrické parametre PET fólií Mylar® sú uvedené v Tab. 1.2.

Tab. 1.2 Vybrané elektrické parametre PET fólií Mylar® [3]

Vlastnosť	Hodnota
Relatívna permitivita pri 25°C a 1 MHz	3,0
Relatívna permitivita pri 25°C a 1 GHz	2,8
Stratový činiteľ pri 25°C a 1 MHz	0,016
Stratový činiteľ pri 25°C a 1 GHz	0,008
Povrchový odpor pri 23°C a 30 % relatívnej vlhkosti [Ω/□]	10 ¹⁶
Povrchový odpor pri 23°C a 80 % relatívnej vlhkosti [Ω/□]	10 ¹²
Objemový odpor pri 25°C [Ω/cm]	10 ¹⁸
Objemový odpor pri 150°C [Ω/cm]	10 ¹³



Obr. 1.1 Príklad použitia PET fólie Mylar® [4]

Hlavnou výhodou PET fólie Mylar® je jej priehľadnosť, vďaka čomu sa najčastejšie používa pre aplikácie, kde sa vyžaduje priehľadnosť substrátu, napr. výroba displejov. Príklad použitia PET fólie Mylar®, na ktorý je nanosený motív technológiou InkJet Printing, je znázornený na Obr. 1.1 [4].

1.2.2 Polyimid

Polyimid je kondenzačný polymér, ktorý obsahuje imidovú štruktúru $-CO-N-CO-$ ako lineárnu alebo heterocyklickú jednotku pozdĺž hlavného reťazca polyméru. Polyimidy vykazujú mimoriadnu tepelnú, termooxidačnú a chemickú odolnosť, tvarovú stálosť a vynikajúcu rovnováhu mechanických a elektrických vlastností [5].

Polyimidová fólia Kapton® od spoločnosti DuPont™ je jedna z najčastejšie používaných materiálov pre substráty v oblasti flexibilnej elektroniky. Kapton® je syntetizovaná polymerizáciou aromatického dianhydridu a aromatického diamínu. Má výbornú teplotnú stabilitu, odolnosť voči rozpúšťadlám a adhéziu. Kapton® sa používa taktiež na výrobu filmov potiahnutých vodivou fóliou, ako napr. meď. Takéto fólie sa nazývajú Pyralux® [6].

Spoločnosť DuPont™ ponúka rôzne typy polyimidových fólií Kapton®, ktoré sa líšia od seba mechanickými, elektrickými, chemickými a povrchovými vlastnosťami.

Za najčastejšie používanú polyimidovú fóliu Kapton® v technológií InkJet Printing sa používa Kapton® HN.

Kapton® HN je univerzálna polyimidová fólia, ktorá sa vyznačuje výbornou tepelnou stabilitou v rozmedzí od -269 až do 400°C. Kapton® HN môže byť laminovaný, metalizovaný, formovaný alebo potiahnutý lepidlom. Vybrané fyzikálne vlastnosti opisovanej fólie sú uvedené v Tab. 1.3 [7]. Nevýhodou polyimidovej fólie je jej vysoká cena, ktorá zohráva často krát dôležitú úlohu pri výbere vhodného substrátu. Lacnejšiu variantu predstavujú polymérne substráty PET a PEN. Ďalšou možnosťou je použitie papierových substrátov, ktoré sú opísané nižšie.

Tab. 1.3 Vybrané fyzikálne parametre fólie DuPont™ Kapton® HN [7]

Vlastnosť	25 μm	50 μm	75 μm	125 μm
Modul pružnosti v ťahu pri 23 °C [GPa]	2,5	2,5	2,5	2,5
Modul pružnosti v ťahu pri 200 °C [GPa]	2,0	2,0	2,0	2,0
Medza pevnosti v ťahu pri 23 °C [MPa]	231	231	231	231
Medza pevnosti v ťahu pri 200 °C [MPa]	139	139	139	139
Hustota [g/ cm ³]	1,42	1,42	1,42	1,42
Zmrštenie pri 150 °C – 30 min [%]	0,17			
Zmrštenie pri 400 °C – 120 min [%]	1,25			
Koeficient tepelnej rozťažnosti [ppm/°C]	20			
Maximálne predĺženie pri 23 °C [%]	72	82	82	82
Maximálne predĺženie pri 200 °C [%]	83	83	83	83

Vybrané elektrické parametre fólie Kapton® HN sú uvedené v Tab. 1.4.

Tab. 1.4 Vybrané elektrické parametre fólie DuPont™ Kapton® HN [7]

Vlastnosť	25 μm	50 μm	75 μm	125 μm
Dielektrická pevnosť [kV/mm]	303	240	205	154
Relatívna permitivita pri 1 kHz	3,4	3,4	3,5	3,5
Stratový činiteľ pri 1 kHz	0,0018	0,0020	0,0020	0,0026
Objemový odpor [Ω/cm]	1,5.10 ¹⁷	1,5.10 ¹⁷	1,4.10 ¹⁷	1,0.10 ¹⁷

Obr. 1.2 znázorňuje UWB anténu vyrobenú technológiou InkJet Printing na polyimidovom substráte Kapton® HN [8].



Obr. 1.2 Príklad použitia fólie Kapton® HN v podobe UWB antény [8]

1.2.3 Polyetylén naftalát

PEN je po chemickej stránke podobný PET. Jeho výhodou je vyššia teplotná odolnosť. Vyššia teplotná odolnosť zabezpečuje vyššiu pracovnú teplotu až do 155°C. Avšak je možné tento materiál krátkodobo vystaviť aj vyšším teplotám až do 190°C, pričom sa materiál už môže začať zmršťovať. PET fólia sa začína zmršťovať už pri teplote 150°C. PEN je aj odolnejšia voči UV žiareniu a má vynikajúce elektrické vlastnosti, oveľa nižšie tepelné zmrštenie, dobrú optickú čírosť a vysoký lesk. Nevýhodou je vyššia cena oproti PET, vyššia absorpcia vlhkosti a kratšia životnosť (hlavne v tom zmysle, že zvládne menej deformačných cyklov). PEN je krištáľovo čistý termoplast vyrobený z kyseliny naftalén-2,6-dikarboxylovej (2,6-NDA) a etylén glykolu. Jeho výroba pozostáva z dvoch krokov. Esterifikácia medzi 2,6-NDA a etylén glykolom na získanie esterifikovanej zlúčeniny s nízkou molekulovou hmotnosťou a polykondenzačná reakcia esterifikovanej zlúčeniny na získanie PEN s vyššou molekulovou hmotnosťou. Pretože PEN má v molekulárnej štruktúre naftalénové prvky a má vyššiu viskozitu taveniny ako PET, preto vyžaduje vyššiu polymerizačnú teplotu.

PEN prekonáva PET v náročných aplikáciách a je často dobrou a lacnejšou alternatívou k drahším polymérnym fóliám. Vďaka svojej nízkej priepustnosti kyslíka a veľmi nízkemu tepelnému zmršťovaniu je obzvlášť vhodný pre výroby, ktoré sú náchylné na oxidáciu. Využíva sa napríklad aj na polymérne pivové fľaše a na fľaše pre detskú stravu [9].

1.2.4 Papierové substráty

Papierové substráty aplikované v technológii InkJet Printing patria v oblasti elektroniky medzi lukratívne novinky. Tieto materiály nájdu v budúcnosti pravdepodobne široké uplatnenie. Medzi základné požiadavky, ktoré substráty pre tlačnú elektroniku musia spĺňať, patrí malá drsnosť povrchu a minimálna nasiakavosť. Vo všeobecnosti má papier veľkú drsnosť povrchu a kvôli celulóze, z ktorej sa vyrába, aj dobrú schopnosť nasiakavosti. Napriek týmto vlastnostiam sa papier čoraz častejšie používa ako substrát v oblasti flexibilnej elektroniky. Nanesením špeciálnych vrstiev na papier sa eliminujú opisované nežiaduce vlastnosti materiálu. Na tento účel sa používa nanášanie vrstiev polyetylénu, polypropylénu, PET, vosku príp. hliníka. Iný spôsob úpravy povrchových vlastností papiera, ako je povrchová energia, drsnosť a pórovitosť spočíva v použití kriedového papiera, príp. fotopapiera. Okrem toho tento materiál spĺňa nároky na odolnosť voči zvýšeným teplotám, pri ktorých sa spekajú nano-častice. Ich nevýhodou je anizotropia fyzikálnych vlastností [10].

Ďalšou možnosťou je použitie aramidového papiera pre účely substrátu. Existuje niekoľko výrobcov, ktorí ponúkajú aramidový papier pre elektrotechnický priemysel. Za najčastejšie používaný aramidový papier vo flexibilnej elektronike sa považuje Nomex® od spoločnosti DuPont™.

Nomex® 410 je kalandrovaný izolačný aramidový papier, ktorý ponúka vysokú dielektrickú pevnosť, mechanickú odolnosť, flexibilitu a pružnosť. Nomex® 411 je nekalandrovaný predchodca aramidového papiera Nomex® 410. Vlastnosti oboch typov substrátov sú uvedené v Tab. 1.5.

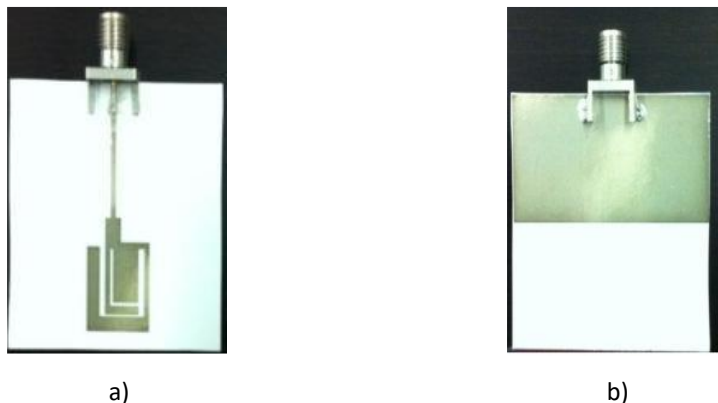
Medzi najviac skúmané elektrické vlastnosti papiera patrí objemová a povrchová rezistivita, relatívna permitivita a stratový činiteľ. Tieto vlastnosti závisia od relatívnej vlhkosti, teploty, elektrického poľa, frekvencie a morfológie substrátu. Objemová a povrchová rezistivita papierových substrátov pri relatívnej vlhkosti 20-40% predstavujú hodnotu 10^{10} - 10^{14} Ω .cm [10].

Relatívna permitivita suchého papiera sa pohybuje okolo 1,3-4 pri frekvencii 1 MHz, čo je nižšia hodnota, než v prípade celulózy ($\epsilon_r \approx 6-8$). K tomu dochádza z dôvodu pórovitosti papiera a nízkej relatívnej permitivity vzduchu ($\epsilon_r \approx 1$). Relatívnu permitivitu papiera je možné zvyšovať vyplnením pórov materiálom s vyššou relatívnou permitivitou [10].

Tab. 1.5 Vlastnosti aramidových papierov Nomex® 410 a 411 [11], [12]

Parameter	Nomex® 410					Nomex® 411				
Hrúbka [mm]	0,13	0,18	0,25	0,38	0,51	0,13	0,18	0,25	0,38	0,58
Hustota [g/cm ³]	0,88	0,95	0,96	1,02	1,06	0,30	0,31	0,31	0,31	0,31
Pevnosť v ťahu [N/cm] MD	141	227	296	462	610	18	27	35	55	71
Pevnosť v ťahu [N/cm] XD	71	116	161	252	374	9	14	20	33	47
Predĺženie [%] MD	16	20	22	20	21	3,6	3,8	3,4	3,7	3,2
Predĺženie [%] XD	13	15	18	16	17	4,8	5,6	5,2	5,3	3,9
Relatívna permitivita– 60 Hz	2,4	2,7	2,7	3,2	3,4	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3
Stratový činiteľ – 60 Hz	0,006	0,006	0,006	0,007	0,007	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003

MD – pozdĺžny smer, XD – priečny smer



Obr. 1.3 UWB anténa na papierovom substráte a) pohľad z hora b) pohľad zdola [13]

Obr. 1.3 znázorňuje UWB anténu vyrobenú technológiou InkJet Printing na papierovom substráte [13].

V porovnaní s polyimidovou fóliou Kapton® má papierový substrát niekoľko násobne nižšiu cenu, čo je často krátko dôležitým faktorom pri výbere substrátu. Ďalšou výhodou papiera je možnosť úpravy jeho vlastností vyplnením pórov. Týmto spôsobom je možné upraviť napr. jeho relatívnu permitivitu, vďaka čomu sa často krát používa vo VF oblasti pre výrobu antén, kde tento parameter zohráva kľúčovú úlohu.

1.2.5 Substráty z tenkého skla

Sklenené pláty sú štandardným substrátom pre ploché displeje. Sklenený substrát sa stáva flexibilným, keď sa jeho hrúbka zmenší na veľkosť niekoľko 100 μm . Sklenené fólie sa vyrábajú s hrúbkou menej ako 30 μm . Sklenená fólia si zachová všetky kladné vlastnosti ako tabuľa skla: optická priepustnosť >90%, hladkosť povrchu s drsnosťou 1 nm a aj menej, teplotná odolnosť až 600°C, nízky koeficient tepelnej rozťažnosti, ktorý sa zhoduje s teplotnou rozťažnosťou kremíkových substrátov. Sklenené fólie majú aj vysokú chemickú odolnosť, neprepúšťajú kyslík a ani vodu, odolnosť proti poškrabaniu a poskytujú elektrickú izoláciu. Flexibilné sklo je však krehké a ťažko sa s ním manipuluje. Riziko mechanického poškodenia pri

manipulácii sa dá znížiť tým, že sa sklenená fólia laminuje s polymérou vrstvou, alebo sa na sklenenú fóliu naniesie vrstva tvrdého polyméru, pričom to môže byť tenká alebo hrubá vrstva [14].

1.2.6 Substráty z kovu

Kovové substráty pre flexibilné účely sa využívajú v hrúbke približne 125 μm . Využíva sa hlavne nehrdzavejúca oceľ, pretože má vysokú odolnosť voči korózii a chemickým látkam pri spracovaní. Kovové substráty z nehrdzavejúcej ocele dokážu pracovať aj pri teplotách 1000°C. Vytvárajú dokonalú nepriepustnú bariéru proti vzduchu a vode. Sú tvarovo stále a môžu slúžiť ako chladič a dokážu poskytovať aj elektromagnetické tienenie. Kovové flexibilné substráty sú odolnejšie ako sklenené a polymérne substráty. Typický flexibilný substrát z nehrdzavejúcej ocele má na povrchu znaky po valcovaní z procesu výroby a môžu sa nachádzať aj nerovnosti a diery s rozmermi mikrometrov. Takéto nerovnosti môžu spôsobiť chybu v substráte. Valcovaná oceľ má drsnosť povrchu približne 100 nm. Pre porovnanie sklenené substráty majú drsnosť povrchu 1 nm a môžu mať aj menej. Pre zabezpečenie elektrickej integrity sa oceľ musí dôkladne leštiť alebo potiahnuť filmom s hladkým povrchom. Filmy, ktoré sa používajú na potiahnutie ocele sú anorganické, organické alebo ich kombinácia. Materiály, ktoré sa komerčne používajú sú: organické polyméry, metylsiloxánové sklo (methylsiloxane spin-on-glass) a kremičité sklo. Čím väčší je obsah organickej zložky v nanášanom materiáli, tým je silnejší film nanesený na daný materiál. Materiály nanášané s vyšším obsahom organickej zložky vytvárajú celistvejší povlak, bez vzniku trhlín a vytvárajú aj hladší povrch. Nevýhoda organického povlaku je, že znižuje maximálnu pracovnú teplotu materiálu [1].

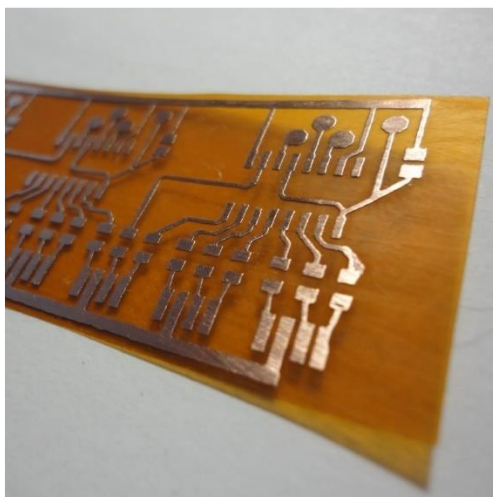
Kovové substráty sú elektricky vodivé. Pri aplikáciách musí byť kov pokrytý izolačnou vrstvou, aby sa zabezpečila izolácia obvodu. Ako izolácia sa používa SiN_x alebo SiO_2 . Elektrická izolácia funguje aj ako bariéra proti chemickým látkam ale aj ako adhézna vrstva. Pre elektrickú izoláciu sa využívajú vrstvy o hrúbke 0,2 – 0,4 μm [14].

1.2.7 Substráty s nanesenou vodivou vrstvou

Pyralux fólie sú flexibilné fólie vyrábané pomocou polyimidových fólií DuPont Kapton, ktoré sú na jednej alebo oboch stranách potiahnuté medeným filmom. Tento medený film je na základný materiál buď nanesený pomocou lepidla alebo v prípade bezlepidlových flexibilných fólií, je medená vrstva na nosný materiál nalisovaná. Nevýhodou nelepených Pyralux fólií je ich väčšia hrúbka a zdĺhavosť lepenia. Navyše lepidlá sú menej šetrné k životnému prostrediu a majú horšiu rozmerovú stabilitu. Všetky Pyralux fólie sú dostupné s valcovanou, žíhanou alebo s elektrolytickou meďou. Okrem toho je meď oboch typov tiež k dispozícii v dvojitej aplikácii (na oboch stranách medenej fólie sú nanesené čiastočky elektrolytickej medi).



Obr. 1.4 Substrát s nanesenou medenou vrstvou na jednej strane - Pyralux.



Obr. 1.5 Príklad využitia substrátu Pyralux.

1.3 Organické polyméry

Organické materiály predstavujú neoddeliteľnú súčasť flexibilnej elektroniky. Majú mnoho výhod, ako napr. nízka cena, flexibilita, široký rozsah aplikovateľnosti a dostatočné elektrické parametre, ktoré sa využívajú najmä pri výrobe RFID elementov, displejov, LED diód a inej „jednorazovej“ elektroniky. Pojem organická elektronika znamená použitie vodivých polymérov, plastov a malých molekúl.

1.3.1 Vodivé polyméry

Vodivé polyméry predstavujú konjugované oligoméry a polyméry ako polypyrol, polytiofén, poly (para-fenylén-vinylén), poly (3, 4-etyléndioxytiofén)-poly (styrénsulfonát) (PEDOT:PSS), pentacén a polyanilín (PANI) [15]–[17]. Napriek výhodným vlastnostiam vodivých polymérov, je ich vodivosť niekoľko násobne nižšia, než v prípade kovov [14].

PEDOT:PSS je najpoužívanejší vodivý polymér, ktorý sa vyrába kombináciou dvoch ionomérov, a to PEDOT: poly (3, 4-etyléndioxytiofén) a PSS: sulfonát polystyrénu sodného. Spojením týchto dvoch nabitých makromolekúl vzniká vodivý polymér, ktorý je priehľadný a v prípade tenkých vrstiev vykazuje známky plasticity. Nevýhodou PEDOT:PSS je jeho malá vodivosť, ktorá je 104 krát nižšia, než vodivosť väčšiny kovových materiálov. Pridaním vhodným organických rozpúšťadiel je možné zvýšiť jeho vodivosť. Ďalším spôsobom zvýšenia vodivosti tohto polyméru je pridanie oxidu zinočnatého (ZnO), vplyvom čoho je možné jeho vodivosť až zdvojnásobiť [14], [17]–[19].

1.3.2 Polovodiče na báze polymérov

Ďalšou skupinou polymérov, ktoré sa používajú vo flexibilnej elektronike, sú polyméry na báze polovodičov. Sú to najmä poly(3,3- didodecylquaterthiophene) (PQT-12), poly(3-hexyltiofén) (P3HT) a pentacén. Vybrané výrobné technológie umožňujú vytvárať nanášaním týchto atramentov tlačené OFET (Organic Field-Effect Transistor – organický poľom riadený tranzistor) a TFT (Thin-Film Transistor – tenko-

vrstvový tranzistor). Ďalšou možnosťou je použitie materiálov na báze uhlíka, ako je grafén alebo uhlíkové nanorúrky (Nanotubes), príp. kombinácia organických polovodičových materiálov (PQT-12, P3HT) a grafénu [15], [20].

1.3.3 Izolanty na báze polymérov

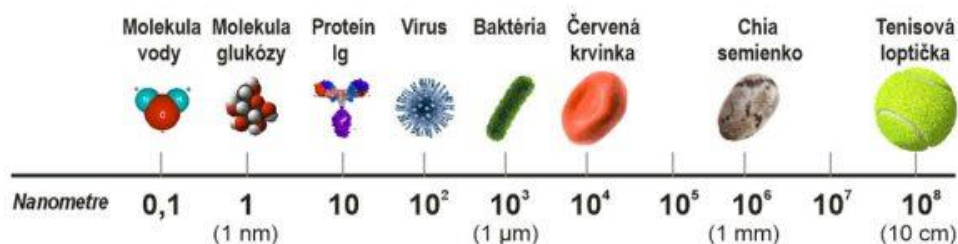
Pre výrobu elektronických štruktúr, príp. prvkov vybranými výrobnými technológiami sa často krát vyžaduje nanosenie izolačnej vrstvy na substrát, príp. na už nanosenú vodivú alebo polovodičovú vrstvu. Pre tieto účely sa používajú materiály na anorganickej ale aj organickej báze. Anorganické izolačné atramenty sú na báze nano-častíc zirkónia (Zr), oxidu titaničitého (TiO_2), titaničitanu bárnateho (BaTiO_3), oxidu kremičitého (SiO_2) a oxidu hlinitého (Al_2O_3). Medzi izolačné atramenty na báze organických materiálov je možné zaradiť Poly(4-vinylfenol) (PVP), Polyvinyl alkohol (PVA), Polyakrylát (PMMA), Polystyrén (PS) [15], [21], [22].

1.3.4 Materiály na báze grafénu

Populárnym materiálom v dnešnej dobe v oblasti elektroniky sú nano-atramenty na báze grafénu. Grafén je názov jednoatómovej planárnej 2D vrstvy, ktorú vytvárajú atómy uhlíka v hybridnom stave sp^2 , usporiadané do pravidelných šesťuholníkov. Dĺžka väzieb medzi jednotlivými atómami je 0,142 nm. Je základnou štruktúrou grafitu, fullerénov a uhlíkových nanorúrok. Nano-atramenty na báze grafénu sa vyznačujú vysokou vodivosťou a elimináciou oxidácie. Využívajú sa predovšetkým v oblasti výroby senzorov, biomedicíny ako aj oznamovacej a zobrazovacej techniky [23], [24], [25], [26]–[30].

2. Teória nano-častíc

Technológie nanášanie vrstiev na substráty podnecujú neustály vývoj nano-častíc aplikovaných pri výrobe atramentov a využívajú ich hlavnú výhodu, ktorá spočíva v nízkej teplote spekania, čo umožňuje nanášanie týchto nano-častíc aj na teplo citlivé flexibilné substráty. Za nano-častice je možné považovať častice s rozmerom menším než 100 nm [31]. Nanotechnológia je samostatná vedná oblasť zaoberajúca sa analýzou správania sa materiálov na ich atómovej úrovni.

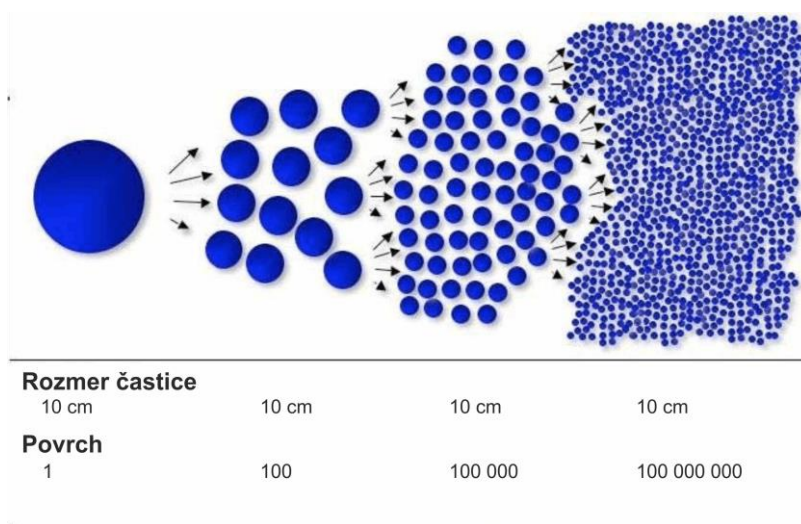


Obr. 2.1 Ilustratívne zobrazenie a porovnanie veľkosti vybraných častíc.

Každá častica pozostáva z molekúl alebo atómov. Zmenšovaním rozmerov častíc dochádza k tomu, že sú ovplyvnené správaním sa atómov alebo molekúl a vykazujú odlišné vlastnosti, než častice väčších rozmerov. Priemer najmenšieho atómu vodíka je $0,074$ nm, priemer atómu medi je $0,2556$ nm, atómu zlata $0,2884$ nm, atómu striebra $0,289$ nm a priemer relatívne veľkého atómu olova je $0,35$ nm. Z toho vyplýva, že nano-častica rozmerov 2 nm obsahuje niekoľko desiatok až stoviek atómov [10], [32].

Frakcia atómov na povrchu nano-častíc je zvýšená v porovnaní s mikročasticami alebo s materiálom veľkých rozmerov. V porovnaní s mikročasticami, nano-častice majú veľký povrch a veľký počet častíc na jednotku hmotnosti. Napríklad mikročastica uhlíka s priemerom $60 \mu\text{m}$ má hmotnosť $0,3 \mu\text{g}$ a povrch $0,01 \text{ mm}^2$. Rovnaké množstvo uhlíka v prípade nano-častíc, kde každá nano-častica má priemer 60 nm a povrch $11,3 \text{ mm}^2$, sa skladá z 1 biliónu nano-častíc. Pomer plochy povrchu a

objemu v prípade častíc s priemerom 60 nm je 1000 krát väčší, než v prípade častíc s priemerom 60 μm . Vzhľadom k tomu, že materiál vo forme nano-častíc predstavuje oveľa väčšiu plochu pre chemické reakcie, reaktivita sa zvyšuje približne 1000 krát. Ilustratívne znázornenie pomeru plochy povrchu a veľkosti častice je na Obr. 2.2. Kým chemická reaktivita sa vo všeobecnosti zvyšuje so znižovaním rozmerov častíc, povrchové úpravy a iné modifikácie môžu spôsobiť komplikácie, príp. môžu znížiť reaktivitu s klesajúcou veľkosťou častíc [33], [34].



Obr. 2.2 Pomer plochy povrchu a rozmeru častice.

Atómy nachádzajúce sa na povrchu nano-častíc majú menej susediacich atómov, než je to v prípade častíc väčších rozmerov, čo má za následok zníženie energetickej väzby na atóm s klesajúcimi rozmermi častíc. Z dôvodu zníženia energetickej väzby sa so znižovaním rozmerov častíc znižuje a treba podotknúť, že výrazne, aj teplota spekania. Podľa Gibbs-Thomsonovho vzťahu je možné určiť teplotu spekania nasledovne [33]:

$$T = T_{bulk} - \frac{C}{d_p} \quad (2.1)$$

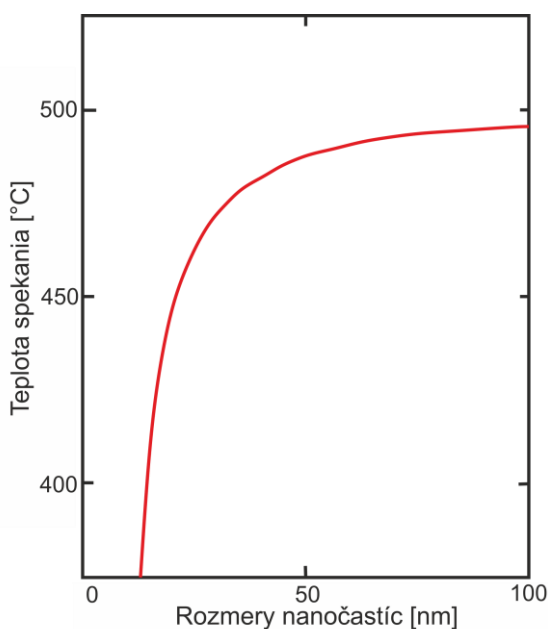
kde

T_{bulk} je teplota tavenia materiálu,

C je materiálová konštanta,

d_p je priemer častíc.

Z Obr. 2.3 vyplýva, že poklesom rozmeru častíc pod určitú „kritickú“ hodnotu, dochádza k radikálnemu poklesu teploty spekania. Z tohto dôležitého poznatku vychádzajú všetky spôsoby spekania, ktoré sa aplikujú pre spracovanie nano-atramentov.



Obr. 2.3 Vplyv rozmerov nano-častíc na teplotu spekania [34].

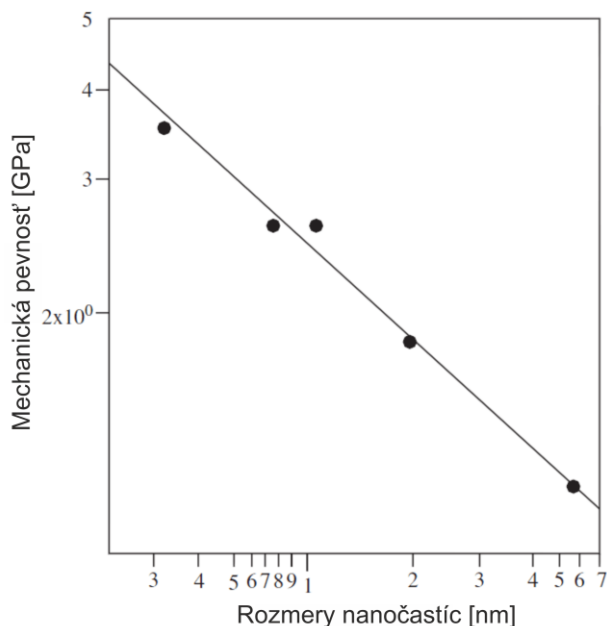
Použitie nano-častíc v oblasti technológií v elektronike prináša nové možnosti výroby flexibilnej elektroniky. Rozmery nano-častíc zvyšujú pomer povrchu a objemu častice. Práve z dôvodu malých rozmerov nano-častíc sa teplota spekania vodivých častíc, ako sú napr. striebro a zlato, znižuje v porovnaní s ich objemovým stavom. Je to z dôvodu, že atómy a molekuly nachádzajúce sa na povrchu nano-častíc majú tendenciu sa pohybovať už pri nižších teplotách. Napríklad teplota tavenia zlata je 1063°C v objemovom stave, pričom teplota tavenia zlata drasticky klesá s rozmermi nano-častíc, ako je to znázornené na Obr. 2.3. Nízka teplota tavenia nano-častíc

predstavuje hlavnú výhodu použitia nano-technológie v oblasti flexibilnej elektroniky [15], [31], [34].

Medzi základné nevýhody nano-častíc je možné zaradiť najmä dlhodobú sedimentáciu, ktorá zapríčiňuje zhlukovanie nano-častíc aj pri nízkych teplotách a potrebu zabezpečenia stability nano-častíc pri izbových teplotách. Nano-častice kovov sú zvyčajne obalené organickou vrstvou z dôvodu zabránenia zhlukovaniu nano-častíc [15], [31], [34].

2.1 Mechanické vlastnosti nano-častíc

Tvrdosť kryštalických materiálov sa zvyšuje s klesajúcou veľkosťou rozmerov kryštálov, vplyvom čoho sa zmenšovaním rozmerov materiálu na nano úrovne zvyšuje mechanická pevnosť materiálov, ako je to znázornené na Obr. 2.4 [15], [31], [34].

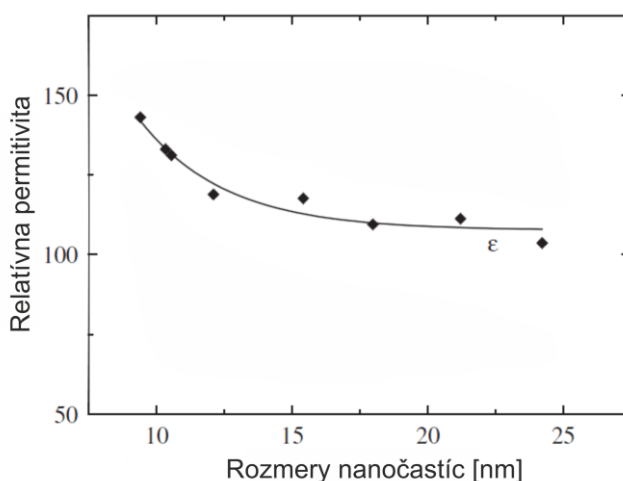


Obr. 2.4 Vplyv rozmerov častíc na mechanickú pevnosť materiálu [34].

Navyše v prípade keramických materiálov rozmerov menších než niekoľko 100 nm dochádza ku „super plastickému“ efektu, ktorý spočíva vo zvýšení plastických vlastností materiálu niekoľko 1000 násobne v porovnaní s pôvodnými rozmermi. K tomuto javu dochádza, ak je zvýšená teplota o viac ako 50%, než je teplota tavenia, čo ponúka možnosť tvarovania keramických nano-častíc [34].

2.2 Elektrické vlastnosti nano-častíc

Vo všeobecnosti platí, že elektrické vlastnosti materiálov nie sú závislé na fyzikálnych rozmeroch daného materiálu. Napriek tomu platí, že určenie elektrických vlastností nano-častíc je mimoriadne náročný proces. Napr. v prípade merania dielektrických vlastností materiálov sa používa proces, ktorý spočíva v určení kapacitnej reaktancie pomocou impedančného analyzátoru a v následnom odmeraní hrúbky vzorky a plochy elektród. Relatívna permitivita materiálu je následne vypočítaná z odmeraných hodnôt. Tento spôsob určovania dielektrických parametrov je nerealizovateľný prakticky v prípade nano-častíc z dôvodu ich malých rozmerov [34]. Relatívnu permitivitu nano-častíc je možné odhadnúť analýzou fonónových módov Ramanovho spektra. Pri tejto metóde sa relatívna permitivita určuje pomocou Lyddane-Sachs-Tellerovho vzťahu [34].



Obr. 2.5 Závislosť relatívnej permitivity od rozmerov nano-častíc platiny [34].

Na Obr. 2.5 je znázornená závislosť relatívnej permitivity platiny od rozmerov nano-častíc.

2.3 Vodivé nano-častice na báze kovov

Rozvoj nano-technológií v poslednom období poskytuje možnosť spekania a modifikácie nano-častíc kovov, ktoré sú rozpustené v rôznych rozpúšťadlách, ako sú toluén, xylén ale aj voda. Takáto možnosť spracovania nano-častíc kovov poskytuje jednoduchú a efektívnu technológiu nanášania vodivých vrstiev na rôzne povrchy. Nano-častice na báze striebra, zlata a medi patria medzi najviac skúmané kovy, ktoré sa používajú pre výrobu vodivých atramentov a pást [6], [15].

2.3.1 Nano-častice striebra

Atramenty určené pre tlač vodivých štruktúr sú zvyčajne na báze ušľachtilých kovov nano rozmerov z dôvodu ich chemickej inertnosti vo vonkajšom prostredí a dobrej elektrickej vodivosti. Z tohto dôvodu sa najčastejšie pre účely vodivých atramentov používa striebro [35].

Atramenty pre tlač vodivých štruktúr vo všeobecnosti pozostávajú z dvoch zložiek, a to z nano-častíc kovu a rozpúšťadla, v ktorom sú nano-častice rozptýlené. V skutočnosti ale atrament pozostáva aj z iných zložiek, ktoré slúžia na úpravu viskozity, stabilizáciu chemických vlastností a zabezpečenie adhézie medzi natlačenou vrstvou a substrátom [35]. Vo všeobecnosti platí, že ako dispergent sa používa zväčša polárne rozpúšťadlo, napr. tetradekan alebo toluén, viskozita atramentov sa pohybuje od 1 do 15 mPa.s, teplota spekania nano-atrumentov je v rozpätí od 200 do 350°C pri dobe spracovania približne 30 min. Rezistivita po procese spekania sa pohybuje od $32 \cdot 10^{-6}$ do $2,6 \cdot 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$.

Pre nanášanie atramentu na substráty sú dôležité najmä parametre a vlastnosti atramentu, ako sú viskozita, povrchové napätie, zmáčanie, rezistivita a podmienky

spekania nano-častíc. Viskozita a povrchové napätie atramentu majú výrazný vplyv na rozmery kvapky a ich stabilitu [35].

Rezistivita ρ_r [$\Omega \cdot \text{cm}$] nanosenej štruktúry sa určuje na základe nasledovného vzťahu [35]:

$$\rho_r = \frac{R d_l h_l}{l_l} \quad (2.2)$$

kde

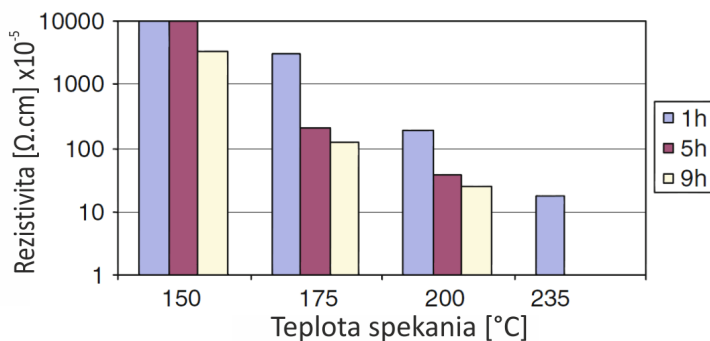
R je odpor,

d_l je šírka čiary,

h_l je hrúbka nanosenej vrstvy,

l_l je dĺžka čiary.

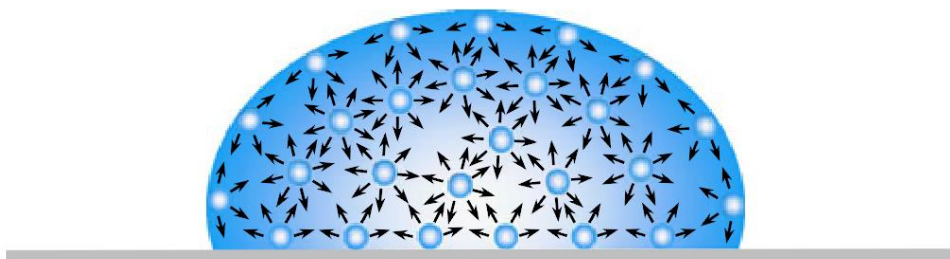
Štruktúra má po nanosení na substrát vysokú rezistivitu z dôvodu obalenia nano-častíc kovu izolačnou vrstvou. Nízka hodnota rezistivity sa dosiahne až po procese spekania. Vo všeobecnosti je žiaduce, aby teplota a čas spekania boli čo najnižšie, avšak atramenty s nano-časticami kovu vyžadujú teplotu vyššiu než 200°C počas niekoľko desiatok minút. Táto teplota a doba spekania zabezpečí dokonalú elimináciu ochrannej vrstvy z okolia nano-častíc a pripraví termodynamicky vhodné podmienky pre zabezpečenie dokonalého procesu spekania. Obr. 2.6 znázorňuje vplyv podmienok spekania (teplota a čas) na rezistivitu nanosenej štruktúry [35].



Obr. 2.6 Vplyv podmienok spekania na rezistivitu nanosenej štruktúry [35].

2.4 Rizikové faktory nano-častíc

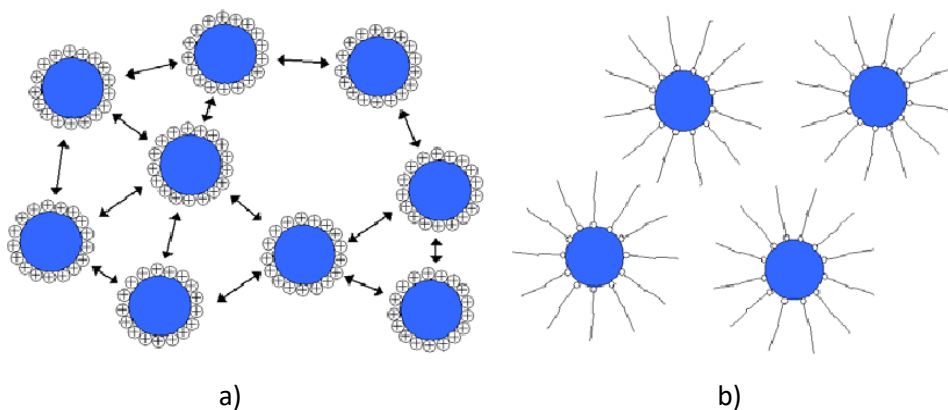
Nano-častice v atramente sa pohybujú Brownovým pohybom, vplyvom čoho sa zrážajú, čo môže mať za následok ich zoskupenie a to vedie k vytvoreniu nezvratných zrazenín a sedimentácií nano-častíc, pretože hustota kovových častíc je vyššia, než hustota kvapalného média. Najlepší spôsob, ako zabrániť zrážaniu a zhlukovaniu nano-častíc je prevencia agregácie nano-častíc kovu v počiatkových fázach ich vzniku vhodným prekursorom (ochranou vrstvou). Výber vhodného stabilizátora, kvapalného média a organických rozpúšťadiel je dôležitým krokom pri výrobe atramentov na báze nano-častíc kovov. Princíp Brownovho pohybu nano-častíc v kvapke atramentu je znázornený na Obr. 2.7 [36].



Obr. 2.7 Princíp Brownovho pohybu nano-častíc v kvapke atramentu [37].

Za veľmi dôležitý sa považuje problém sedimentácie a zrážania nano-častíc v atramentoch, ktoré sú príčinou krátkej životnosti aktuálne vyrábaných atramentov. Sú známe dve metódy na zabránenie vzniku zrážania nano-častíc kovu v atramente: **elektrostatická** a **sférická metóda**, ktoré sú znázornené na Obr. 2.8. Elektrostatická stabilizácia nano-častíc kovu je výsledkom elektrostatického odpudzovania medzi elektrickými dvojrstvami okolo nano-častíc. Dôležitou podmienkou pre zabezpečenie stabilnej disperzie nano-častíc je hodnota elektrického potenciálu nano-častíc. Vyššia hodnota elektrického potenciálu znamená väčšie elektrostatického odpudzovanie nano-častíc. Na vyjadrenie elektrického potenciálu sa používa tzv. zeta potenciál ξ . Disperzia koloidných častíc vo vode sa považuje za stabilné, ako $|\xi| > 35-40$ mV. Nevýhoda elektrostatickej stabilizácie spočíva v jej

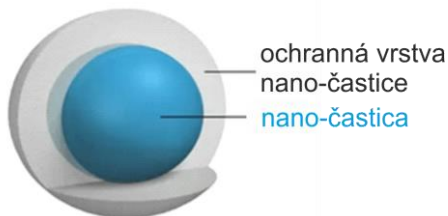
citlivosti na koncentráciu elektrolytov, čo výrazne ovplyvňuje hrúbku elektrickej dvojvrstvy okolo nano-častíc a taktiež je náročné zabezpečenie stabilnej disperzie nano-častíc kovu v polárnych médiách pri vysokej koncentrácii iónov. Navyše elektrostatická stabilizácia nano-častíc kovu je málo efektívna v prípade použitia organických rozpúšťadiel [36].



Obr. 2.8 Spôsoby stabilizácie nano-častíc: a) elektrostatický, b) sférický [38].

Riešenie opisovaného problému spočíva v použití sférickej stabilizácie, ktorá je častejšie používaná, než elektrostatická stabilizácia. Sférická stabilizácia nano-častíc sa dosahuje tým, že sa nano-častica obklopí vrstvou priestorových objemových molekúl, ako sú polyméry [36].

Veľmi efektívnym stabilizátorom pre disperziu nano-častíc kovu, ktoré sa používajú pre výrobu atramentov, sú neiónové amfifilické polyméry obsahujúce aj hydrofóbne aj hydrofilné zložky. Ich molekuly sú schopné vytvoriť väzbu na povrchu nano-častíc kovu. Najčastejšie sa pre účely sférickej stabilizácie nano-častíc používa poly (N-viny-2-pyrolidón) (PVP) rôznych molekulárnych hmotností, ktorý ponúka vysoko efektívnu ochrannú vrstvu v organických aj vodných rozpúšťadlách [36]. Obr. 2.9 znázorňuje nano-časticu obalenú ochrannou vrstvou.



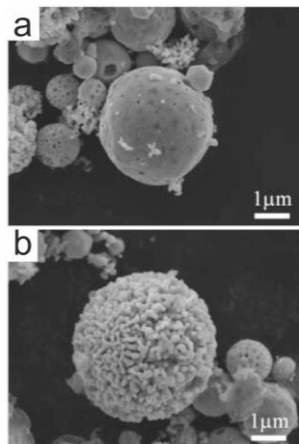
Obr. 2.9 Model nano-častice obalenej ochrannou vrstvou.

Ďalší problém vzniká v prípade použitia nano-častíc kovov náchylných na oxidáciu, ako sú napr. meď alebo hliník, kde aj tenká vrstva oxidu môže výrazným spôsobom ovplyvniť fyzikálne a chemické vlastnosti nano-častíc. Z toho dôvodu je potrebné v prípade použitia takýchto nano-častíc zamedziť nielen ich zhlukovaniu, ale aj ich oxidácií [36].

Stabilizačné činidlá, ktoré chránia nano-častice medi pred zrážaním a zhlukovaním, tiež výrazne spomaľujú proces oxidácie na povrchu týchto nano-častíc. V prípade použitia PVP ako stabilizačného činidla taktiež dochádza k spomaleniu oxidácie na povrchu nano-častíc medi z dôvodu vytvorenia ochrannej polymérnej vrstvy. Pridaním antioxidantov do atramentu, ako sú kyselina askorbová, sa výrazným spôsobom spomaľuje proces oxidácie nano-častíc medi [36].

Vytvorenie organických vrstiev na povrchu nano-častíc kovov proces oxidácie len spomaľujú, avšak nezabraňujú procesu oxidácie definitívne. Na tento účel sa používa proces obalenia nano-častíc kovu, ktorý je náchylný na oxidáciu, ušľachtilým kovom, čím sa vytvorí nano-častica, ktorá odoláva procesu oxidácie. Vytvárajú sa napr. nano-častice, kde jadro je vyrobené z medi a obal zo striebra. Tento nanokompozit vzniká pridaním deodekanátu striebra do dispergentu medených nano-častíc [36].

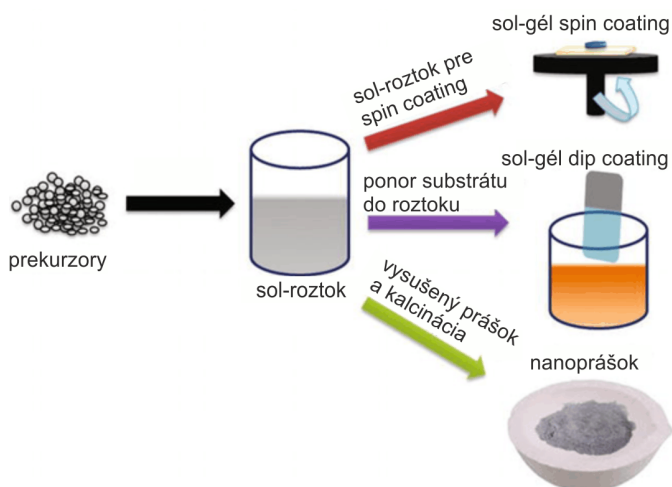
Na Obr. 2.10 je znázornená mikroskopická snímka častice medi bez a s pridanou vrstvou striebra, čím vzniká nanokompozit Ag-Cu.



Obr. 2.10 Častica medi: a) bez pridanej vrstvy na zabránenie oxidácie, b) pridaná vrstva striebra.

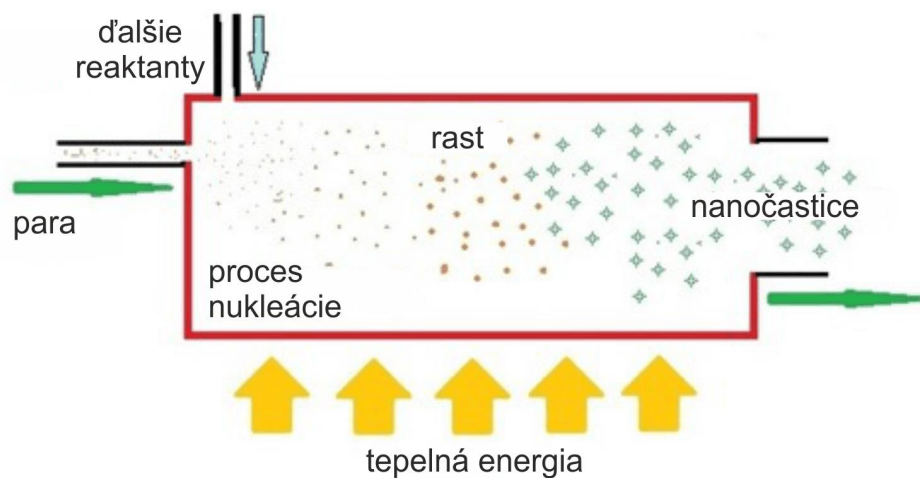
2.5 Metódy výroby nano-častíc

Vo všeobecnosti existujú dva spôsoby výroby nano-častíc. Prvý spôsob výroby nano-častíc spočíva vo využití mechanickej alebo chemickej energie na štiepenie materiálu na menšie časti. Druhý spôsob výroby nano-častíc spočíva v budovaní nano-častíc z menších častíc na molekulárnej úrovni (napr. sol- gél metóda – Obr. 2.11) [31], [36].



Obr. 2.11 Sol-gél metóda.

Medzi najpoužívanejšie metódy výroby nano-častíc striebra patria najmä štiepenie materiálu pomocou plazmy, využitie chemických reakcií, elektrochemické procesy, proces tepelného rozkladu materiálu, kondenzácia pár a iné. Vytvorená nano-častica musí byť chránená pred možnosťou aglomerácie. Z tohto dôvodu je možné použiť na výrobu nano-častíc iba tie metódy, ktoré poskytujú výrobu nano-častíc samostatne, bez možnosti ich zrážania a zhlukovania. Z vyššie vymenovaných metód výroby nano-častíc striebra len málo z nich pracuje na takomto princípe. Jedna z metód, ktorá vyrába nano-častice jednotlivo, je metóda na báze odparovania plynu (Obr. 2.12). Medzi hlavné výhody tejto metódy patrí úzka distribúcia veľkosti nano-častíc a široká selektivita kovov. Nano-častice sú stabilizované a chránené disperzným činidlom, pričom vykazujú vlastnosti tekutiny z dôvodu stabilnej disperzie pri izbovej teplote. Je nutné, aby každá nano-častica bola obalená disperzným činidlom [35].

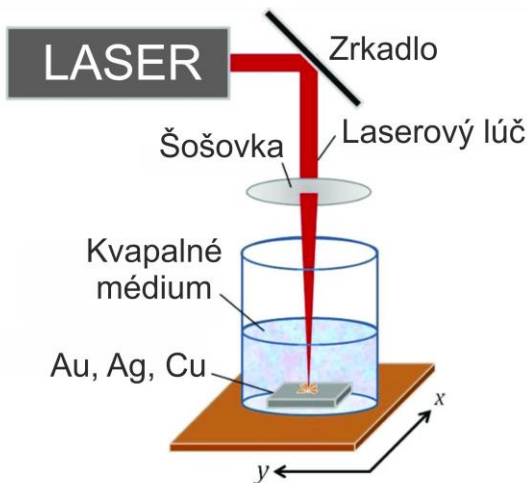


Obr. 2.12 Metóda odparovania plynu.

Jeden zo známych spôsobov získavania strieborného prášku s časticami atómovej veľkosti je uvoľňovanie striebra z nasýtených kyselín soli striebra v priebehu ich tepelnej dekompozície v bez kyslíkatej atmosfére. Počas získavania prášku nano

rozmerov je potrebné zamedziť ich zrážaniu, napr. ochrannou vrstvou mastných kyselín [35].

Ďalší spôsob získavania nano-častíc striebra spočíva v ablácii kovu laserom (Obr. 2.13). Očistené striebro sa umiestni na dno sklenenej nádoby vyplnenej etanolom, deionizovanou vodou alebo acetónom, ktoré vytvára ako kvapalné prostredie. Použitá kvapalina zohráva kľúčovú úlohu v technologickom procese. Vysoko polárne molekuly poskytujú silnú okolitú elektrickú dvojité vrstvy, ktorá bráni rastu, zhlukovaniu a zrážaniu nano-častíc. Zmenou charakteru kvapalného prostredia je možné jednoducho ovládať distribúciu veľkosti a stabilitu koloidných strieborných nano-častíc [35].



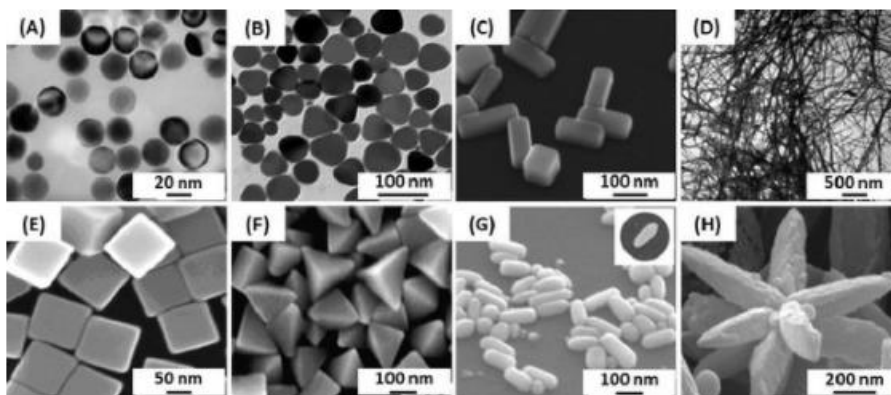
Obr. 2.13 Laserova ablácia.

Chemické metódy získavania nano-častíc striebra sú založené na báze chemických redukcií solí striebra použitím rôznych redukčných činidiel, ako napr. redukcia použitím bórohydrátu v kvapalnej forme, redukcia acetylacetonátu striebra použitím dimetylamínu boránu v prítomnosti fluorovaných činidiel v oxide uhličitého alebo redukcia jodidu striebra pomocou alkalického kovu v amoniaku. Nano-častice striebra môžu byť získané aj aplikáciou iných elektrochemických metód, mikrovlnným ožarovaním alebo sonochemickou syntézou [35].

Metódy získavania nano-častíc striebra sa môžu líšiť v efektívite, nákladoch alebo vplyvu na životné prostredie, avšak cieľom týchto metód je získanie čistých nano-materiálov, ktoré môžu byť použité v technológií InkJet Printing. Je potrebné spomenúť, že výrobca nano-častíc často krát uvádza len ich rozmery a chýbajú informácie o ich tvare a štruktúre, ktoré sú taktiež potrebné pre vytváranie stabilných tlačných štruktúr [35].

2.6 Tvary nano-častíc

Nano-častice môžu mať rôzne tvary v závislosti od technológie výroby (získania) samotných nano-častíc (Obr. 2.14).

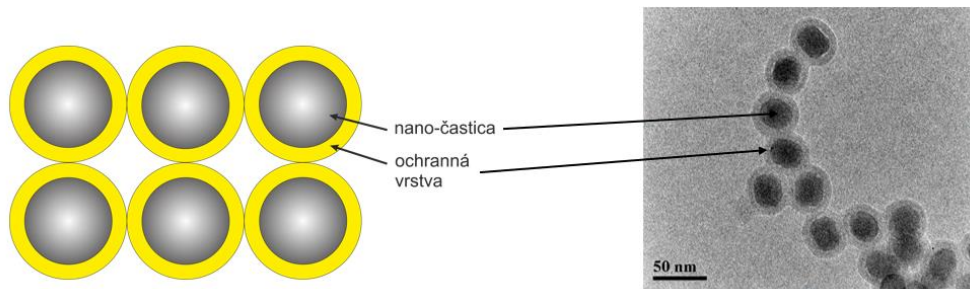


Obr. 2.14 Tvary nano-častíc a ich označenie, a) sférický tvar, b) tvar hranola, c) tvar tyče, d) nanodrôty, e) tvar kociek, f) tvar pyramíd, g) tvar ryžových zŕn, h) tvar kvetu.

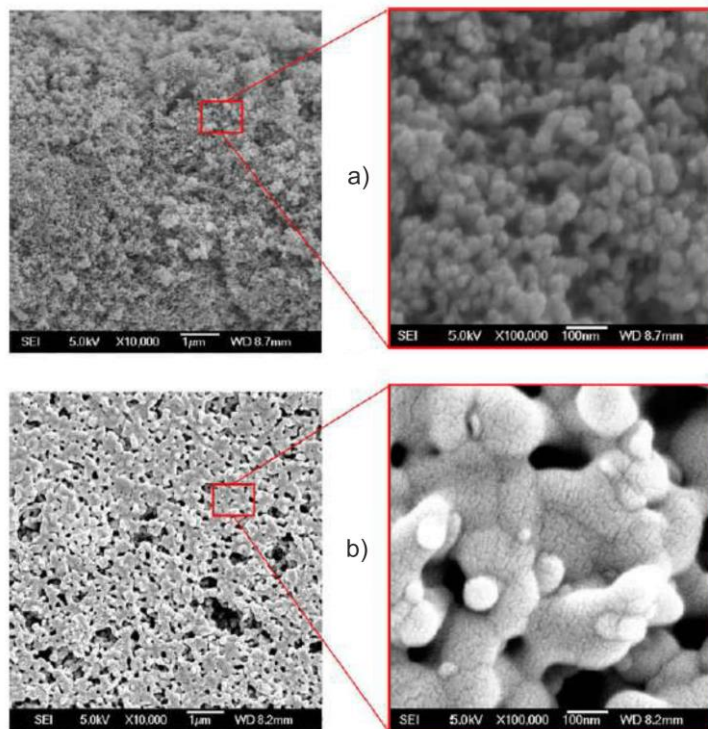
2.7 Proces spekania nano-častíc

Nano-častice kovov sú elektricky nevodivé, keďže každá nano-častica kovu je obalená špeciálnou vrstvou z elektricky nevodivého materiálu, ako je to znázornené na Obr. 2.15. Organická vrstva, ktorou sú obalené nano-častice kovu, s hrúbkou

niekoľkých nanometrov, bráni pohybu elektrónov z jednej častice na inú [35], [39].



Obr. 2.15 Nano-častice kovov pred procesom spekania obalené ochrannou vrstvou.



Obr. 2.16 Atrament s obsahom nano-častíc kovu a) pred procesom spekania, b) po procese spekania.

Po zasúšení nanoseného atramentu na substrát, prítomnosť stabilizačných látok a ďalších látok obsiahnutých v atramentoch, bráni vytvoreniu vodivých prepojení

medzi nano-časticami navzájom. Na vytvorenie vodivých prepojení nano-častíc kovov v atramente je nutné nanosený atrament na substrát podrobiť procesu spekania. Proces spekania spočíva vo vytvorení trvalého spojenia nano-častíc kovu pri teplotách nižších, ako je ich teplota tavenia [36]. Pri tomto procese dochádza k eliminácii nevodivých obalov z nano-častíc a vytváraniu krkov medzi časticami, ako je to detailne znázornené na Obr. 2.16.

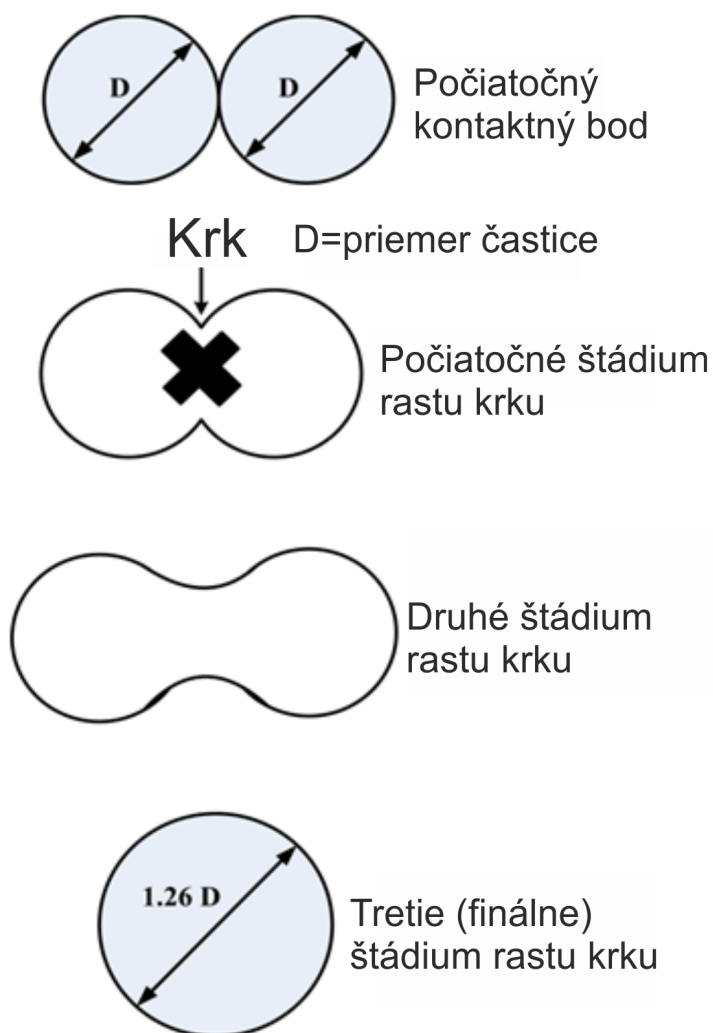
V prípade použitia nano-častíc na báze neušľachtilých kovov vzniká problém, ktorý spočíva v rýchlej oxidácii nano-častíc týchto kovov pri okolitých podmienkach [36].

V súčasnosti je väčšina vodivých atramentov na báze nano-častíc striebra, nakoľko striebro má najvyššiu elektrickú vodivosť v porovnaní s ostatnými kovmi, ktoré sa využívajú pre účely výroby nano-častíc pre vodivé atramenty a je odolná voči procesom oxidácie. Z dôvodu vysokej ceny striebra je možné tento kov nahradiť lacnejšími materiálmi, ako je meď (Cu) alebo hliník (Al), prípadne uhlík. Hlavná nevýhoda týchto materiálov však spočíva v oxidácii týchto kovov v okolitom prostredí, čo vyžaduje pomerne sofistikované podmienky, ako je použitie uhľovodíkových rozpúšťadiel, nízkej koncentrácie prekursorov a inertnej atmosféry [36].

Proces spekania sa z hľadiska prebiehajúcich dejov rozdeľuje do troch štádií (Obr. 2.17):

- Počiatočné štádium, kedy dochádza k vytváraniu styčných plôch (krkov) a ich rast.
- Stredné štádium – oblasť rýchleho zmršťovania. Dosiahnutím určitej veľkosti krčkov, pôvodné častice strácajú svoju identitu a v tomto štádiu dochádza k najväčšiemu zmršteniu.
- V konečnom štádiu nastáva pomalé približovanie k teoretickej hustote.

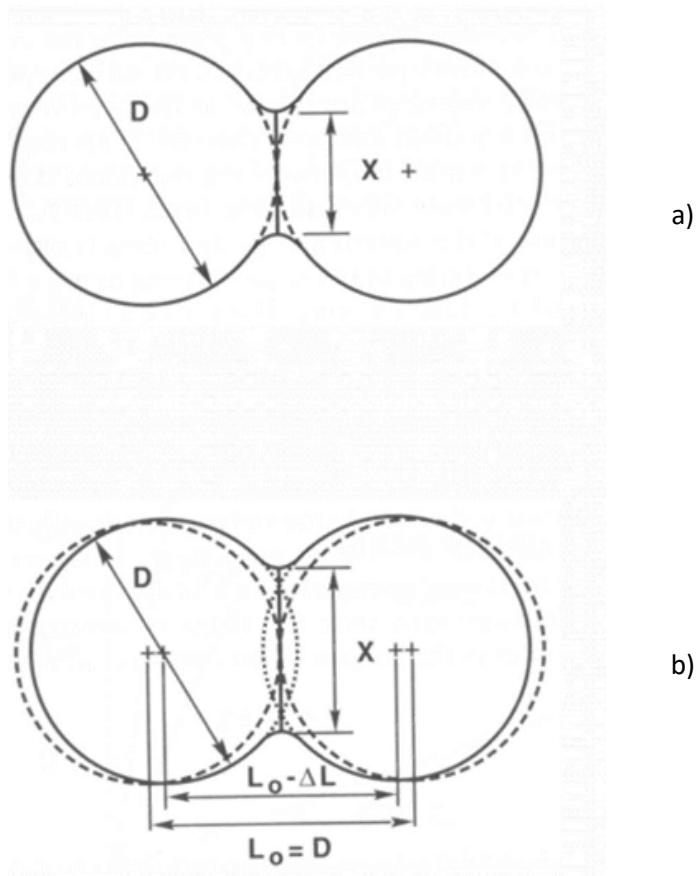
Dva najdôležitejšie mechanizmy spekania riadené povrchovým prenosom sú povrchová difúzia a procesy evaporácie. Povrchový aj objemový prenos materiálu podporuje rast krčkov. Povrchové transportné procesy spôsobujú rast krčkov, bez zmeny zhustenia alebo zmrštenia. Na to, aby nastalo zhustenie, hmota musí prechádzať z objemu častice s následným uložením v krčku. Objemový prenos zahŕňa objemovú difúziu, difúziu po hraniciach zrn, plastický a viskózný tok.



Obr. 2.17 Proces spekania sa z hľadiska prebiehajúcich dejov.

Prenos materiálu v procese spekania sa uskutočňuje dvoma spôsobmi (Obr. 2.18):

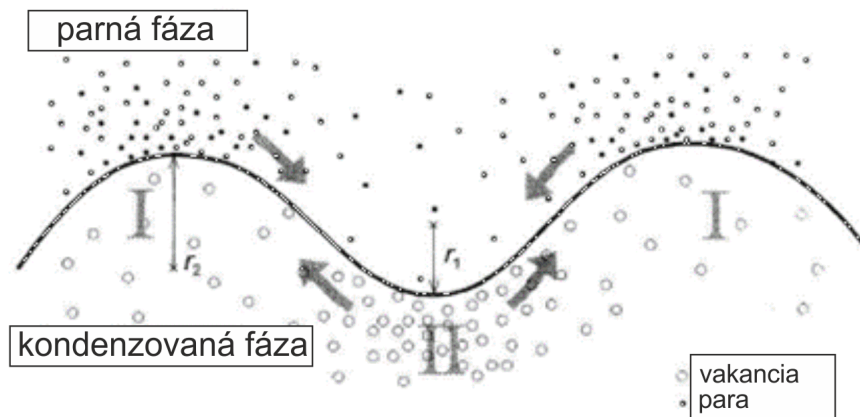
- **Povrchový prenos materiálu**
 - materiál sa presúva z povrchu do krku,
 - šírka krku narastá,
 - nedochádza k zmršteniu (zmene vzdialenosti medzi časticami).
- **Objemový prenos materiálu**
 - materiál sa presúva z objemu materiálu do krku,
 - šírka krku narastá,
 - dochádza k zmršteniu (zmene vzdialenosti medzi časticami).



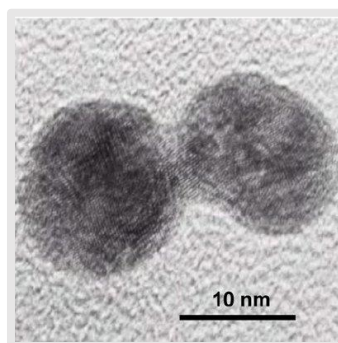
Obr. 2.18 a) Povrchový, b) objemový prenos materiálu v procese spekania.

Sily potrebné pre začatie procesu spekania sú spôsobené (Obr. 2.19):

- rozdielnym tlakom v objeme materiálu,
- rozdielnou koncentráciou vakancií,
- rozdielnym tlakom pár spôsobeným rozdielmi v tvare povrchu častíc.



Obr. 2.19 Sily potrebné pre začatie procesu spekania.



Obr. 2.20 Vytvorený vodivý krk v procese spekania.

Pre spekanie nano-častíc je nutné splniť 2 dôležité podmienky:

- prvá podmienka súvisí s elimináciou ochrannej vrstvy v okolí nano-častíc s cieľom potlačenia vysokého odporu natlačeného motívu pri čo najnižšej možnej teplote,

- druhá podmienka spočíva vo vytvorení krkov pri čo najnižšej teplote, pri ktorej sa vytvorí vodivý materiál spečením nano-častíc (štruktúra sa stáva vodivou). Táto podmienka je ovplyvnená najmä organickými zložkami nachádzajúcimi sa v atramente, spôsob spekania a druhom a veľkosťou nano-častíc.

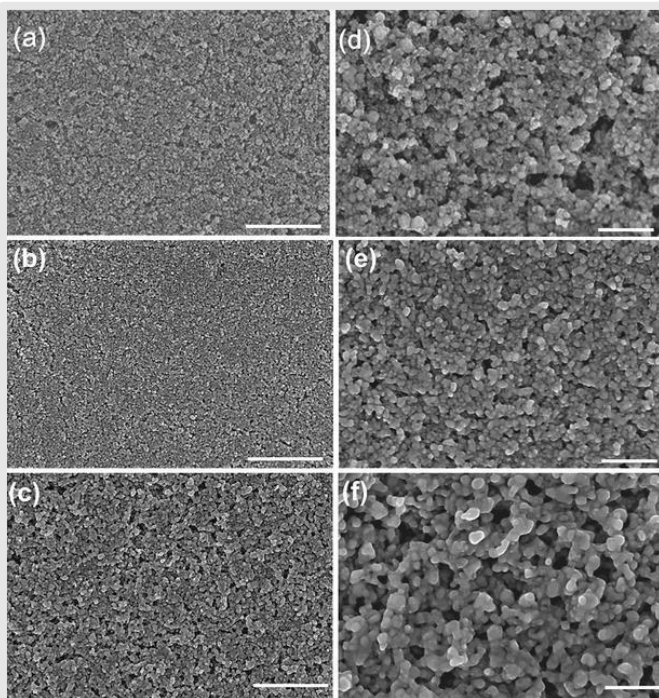
Zabezpečenie uvedených dvoch podmienok spekania atramentov na báze nano-častíc sa v oblasti technológií v elektronike zabezpečuje viacerými spôsobmi [36], [39]–[45]:

- teplom,
- mikrovlnným žiarením,
- laserom,
- UV svetlom,
- plazmou,
- elektrickým prúdom,
- chemickými látkami.

Najčastejšie používaná metóda spekania nano-častíc kovu je tepelná metóda. Z dôvodu vysokého pomeru plochy k objemu nano-častíc kovu sú nano-častice charakteristické zníženou teplotou tavenia [36]. Napríklad v prípade nano-častíc striebra alebo zlata s priemerom nano-častíc 2,5 nm, je ich bod tavenia pri teplote okolo 400 a 500°C. V prípade nano-častíc zlata s priemerom 1,5 nm bolo experimentálne zistené, že teplota tavenia je nižšia ako 380°C, pričom teplota tavenia zlata vo všeobecnosti je 1063°C. Teplota tavenia je nižšia aj v prípade nano-častíc s priemerom 20 nm, než je všeobecná teplota tavenia materiálu. Zníženie teploty tavenia nano-častíc kovov spôsobuje, že nano-častice sú mäkkšie. Zvýšená vlastná difúzia atómov indukuje počiatočnú tvorbu krkov medzi nano-časticami kovu, čo spôsobuje spájanie nano-častíc. Vplyvom difúzie dochádza tiež k rastu zrn a celkovému zmršteniu štruktúry [36].

2.7.1 Spekanie vplyvom tepla

Vystavenie natlačenej vrstvy atramentu pôsobeniu procesu teplotného spekania má za následok odparenie kvapalných látok zo štruktúry, ako aj vytvorenie trvalého spojenia (zvarenia) nano-častíc kovu. Hlavným problémom pre dosiahnutie požadovanej hodnoty vodivosti natlačenej vrstvy spočíva v prítomnosti izolačných vrstiev zložených z organických stabilizátorov, ktoré obklopujú nano-častice kovov. Pre úplné vypálenie všetkých organických nečistôt z atramentu je zvyčajne potrebné natlačenú vrstvu podrobiť teplote 300°C a viac, pričom len veľmi zriedka dochádza k vytvoreniu vodivého spoja pri teplote nižšej, než 150°C [36]. Pri tomto postupe je potrebné v závislosti od použitých atramentov zväziť aj dĺžku spekania, ktorá sa môže pohybovať v rozmedzí od 10 až po 90 minút, pričom je potrebné zväziť aj samotnú kvalitu použitého substrátu. V prípade použitia substrátu na báze polymérov sa najviac pre tento spôsob spekania používajú polyimidové ohybné fólie [36].

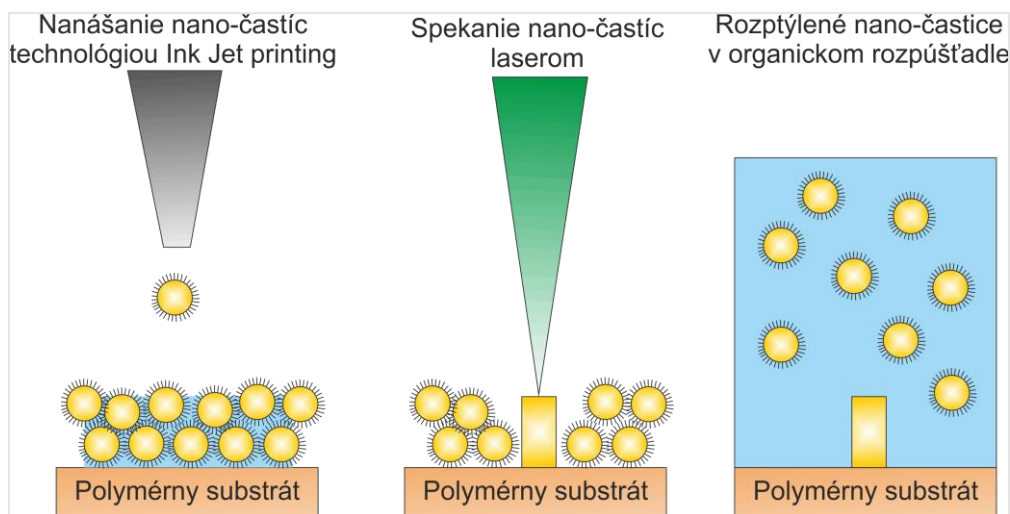


Obr. 2.21 Priebeh rastu vodivých krkov v procese spekania.

Na Obr. 2.21 je možné vidieť priebeh rastu vodivých krkov v procese spekania nano-častíc kovu.

2.7.2 Spekanie laserom

Mechanizmus spekania laserom nano-častíc kovov je veľmi podobný mechanizmu spekania teplom. Absorpcia laserovej energie nad natlačenou vodivou vrstvou má za následok odparenie kvapalných látok a trvalé spájanie nano-častíc kovu pomocou krkov. Hlavnou výhodou lokálneho ohreву laserom je redukcia zón postihnutých vysokou teplotou, vyššia efektívnosť, selektívny prenos energie, čo je veľmi dôležité pre oblasť plastickej elektroniky. Zvyšné nano-častice, ktoré neboli podrobené procesu spekania laserom, je možné pomocou organického rozpúšťadla odstrániť zo substrátu. Základný princíp spekania laserom je znázornený na Obr. 2.22 [36].



Obr. 2.22 Selektívny spôsob spekania laserom.

2.7.3 Mikrovlnné spekanie

Nano-častice kovu je možné spekať pomocou aplikovania mikrovlnnej radiácie, avšak hĺbka preniknutia radiácie je veľmi malá. Hĺbka preniknutia radiácie v prípade frekvencie 2,54 GHz pre nano-častice striebra, zlata a medi je v rozsahu 1,3 až 1,6

μm . Mikrovlnné spekanie je úspešné len v prípade, ak sú rozmery objektu kolmo na rovinu dopadu žiarenia na rovnakej úrovni, ako hĺbka prieniku radiácie. Hĺbku prieniku žiarenia h je možné určiť nasledovne [36], [39]:

$$h = \frac{c\varepsilon_0}{2\pi f\varepsilon''} = \frac{1}{\sqrt{\pi f\mu\sigma_v}} \quad (24)$$

kde

c je rýchlosť svetla,

σ_v je vodivosť,

f je frekvencia mikrovlnnej radiácie,

ε_0 je permitivita vákua.

Dielektrická odozva substrátu na radiáciu je daná komplexnou permitivitou [39]:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon' + i\frac{\sigma_v}{\omega \cdot \varepsilon_0} \quad (25)$$

kde

ε' predstavuje reálnu zložku komplexnej permitivity,

ε'' predstavuje imaginárnu zložku komplexnej permitivity, teda energetické straty dopadajúcej elektromagnetickej vlny,

σ_v je vodivosť,

ε_0 je permitivita vákua.

ω je uhlová frekvencia.

Pomer imaginárnej a reálnej časti komplexnej permitivity definuje schopnosť materiálu rozptýliť energiu a je známy ako stratový činiteľ [39]:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (26)$$

2.7.4 Spekanie plazmou

Princíp spekania plazmou spočíva vo vystavení natlačenej vrstvy atramentu, obsahujúcej nano-častice kovu, pôsobeniu argónovej plazmy pri nízkom tlaku a elektrónovo-cyklotrónovej rezonančnej plazme [36].

2.7.5 Spekanie nano-častíc elektrickým prúdom

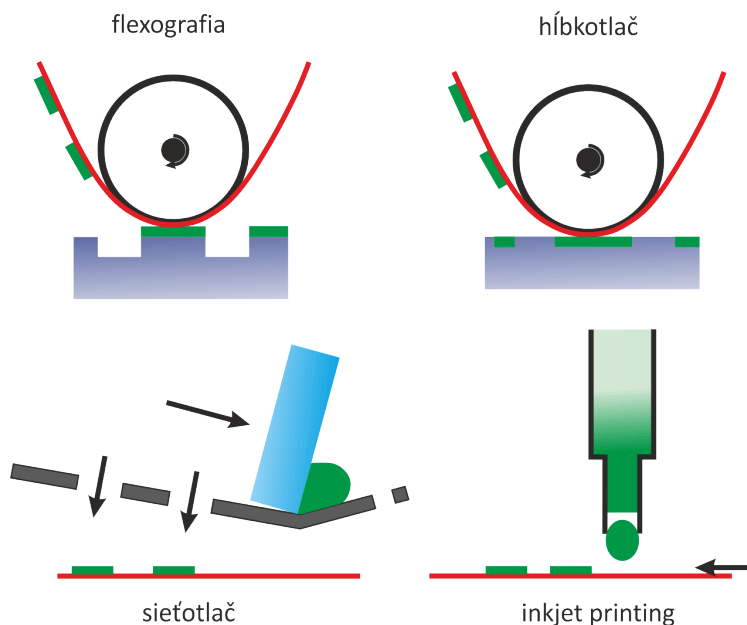
Spekanie nano-častíc elektrickým prúdom je založené na privedení napätia na natlačenú štruktúru, čo spôsobí tok prúdu cez štruktúru, vplyvom čoho dôjde k lokálnemu ohrevu prostredníctvom rozptylu energií. Hlavnou výhodou tohto spôsobu spekania je krátky čas spekania a obmedzený ohrev substrátu [36], [40].

2.7.6 Spekanie prostredníctvom chemických látok

Spekanie prostredníctvom použitia chemikálií spočíva v chemickej reaktivite použitých materiálov pri normálnej teplote [33], [34], [46].

3. Technológie nanášania vrstiev na flexibilné substráty

Z dôvodu nezastaviteľného vývoja nových technológií výroby elektronických obvodov, minimalizácie rozmerov elektronických štruktúr a výhodných vlastností flexibilných substrátov rapídne stúpajú oblasti aplikácií flexibilných materiálov v elektronike. Nanášanie funkčných vrstiev na substrát predstavuje dôležitý technologický krok, ktorý značným spôsobom ovplyvňuje kvalitu výsledného produktu. Z toho dôvodu sa v posledných rokoch oblasť technológií výroby elektronických obvodov zameriava na aplikáciu bežne používaných technológií tlače do oblasti nanášania vodivých, polovodičových, dielektrických, ale aj funkčných vrstiev na flexibilné substráty. Tieto technológie zaznamenávajú dynamický progres najmä v súvislosti s nástupom nano-technológií. Metódy nanášania vrstiev na substráty sa vo všeobecnosti delia na **kontaktné** a **bezkontaktné** metódy tlače. Iné rozdelenie metód spočíva v použití šablóny na tlač, príp. bezšablónové, tzv. digitálne metódy tlače. Obr. 3.1 znázorňuje najčastejšie používané technológie nanášania vrstiev na flexibilné substráty v oblasti elektroniky [47], [48].



Obr.3.1 Najčastejšie používané technológie tlače na flexibilné substráty v oblasti elektroniky.

Z pohľadu hromadnej výroby elektronických štruktúr (Mass Production) je možné technológie nanášania vrstiev na flexibilné substráty ďalej rozdeliť na metódu Sheets by Batch a Roll-to-Roll.

Metóda Sheets by Batch (metóda dávkového spracovania) spočíva v princípe, že substráty sú vopred „narezané“ na tenké, flexibilné fólie ako náhrada za pevné a neohybné substráty a postupnými krokmi sa na fólie nanášajú funkčné vrstvy (vodivé, dielektrické, izolačné, polovodičové a iné) aditívnymi technológiami. Táto metóda je vhodná pri vytváraní prototypov, príp. pri malo-kusovej výrobe.

Metóda Roll-to-Roll (metóda navíjania substrátu z rolky na rolku) spočíva v rolovaní flexibilného substrátu z jedného valca, nanášaní vrstiev na substrát a následného navíjania substrátu na druhý valec. Táto metóda sa využíva predovšetkým pri výrobe veľkých sérií (Mass Production) elektronických štruktúr, ako sú FRID tagy, antény alebo vybrané časti flexibilných fotovoltaických článkov s účinnosťou až 10000m²/h. Princíp metódy Roll-to-Roll je znázornený na Obr. 3.2.



Obr.3.2 Metóda Roll-to-Roll.

Medzi najčastejšie používané technológie nanášania vrstiev na flexibilné substráty patria hlavne:

- flexografia,
- hĺbkotlač,
- sieťotlač,
- inkjet printing,
- 3D tlač,

- aerosol jet printing,
- katódové naprašovanie,
- tepelné naparovanie,
- naparovanie pomocou elektrónového lúča,
- plynná epitaxia organických zlúčenín,
- metóda Langmuir-Blodget,
- rotačné nanášanie (Spin Coating),
- nanášanie ponorom (Dip Coating).

3.1 Nanášanie materiálov v plynnom skupenstve

3.1.1 Technológia vákuovej metalizácie

Vákuová metalizácia (pokovovanie) je proces poťahovania substrátu veľmi tenkou kovovou vrstvou pri veľmi vysokom vákuu (tlak $< 5 \cdot 10^{-7}$ bar).

3.1.1.1 Proces metalizácie

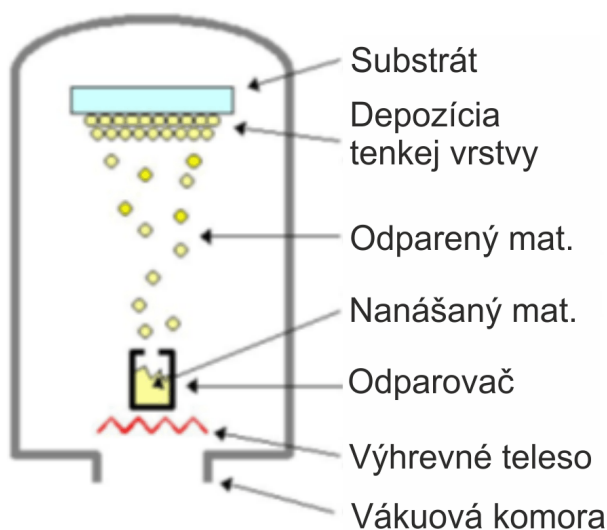
Pri technológií naparovania je nutné kov či inú nanášanú látku premeniť na plynnú štruktúru (skupenstvo) a následne ho naniest' na substrát. Pri tomto procese je nevyhnutné dosiahnuť vákuum (tlak) nižší než $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Celý substrát sa umiestni do vákuovej komory. Za týmto účelom sa využívajú výrobné vákuové komory s objemom až 20 m³. Pre dosiahnutie takéhoto vysokého vákuu sa používa výveva s difúznym čerpadlom, nakoľko je veľmi dôležité dosiahnuť ideálne a konštantné vákuové podmienky tak, aby nedochádzalo k reakcii kovových pár so vzduchom. Vzniknutá reakcia medzi kovom a kyslíkom by mohla spôsobiť kontamináciu naparovanej vrstvy, vplyvom čoho by mohlo dôjsť k zhoršeniu adhézie alebo nedostatku kovových častíc na vytvorenie vodivej štruktúry s dostatočnou elektrickou vodivosťou [49].

3.1.1.2 Metóda tepelného naparovania

Najjednoduchší spôsob naparovania kovu, dielektrík či polovodičov pomocou odporových naparovačov, tzv. metóda „boat“ (naparovacia lodička). „Boat“ sú vyrábané z keramiky alebo materiálu s vysokým bodom tavenia (Wolfram,

Molybden) umiestnené vo vzdialenosti 10 cm od seba v celej šírke. Ako elektricky vodivý materiál sa používa TiB_2 (boritan titaničitý) s BN (nitrid bóru).

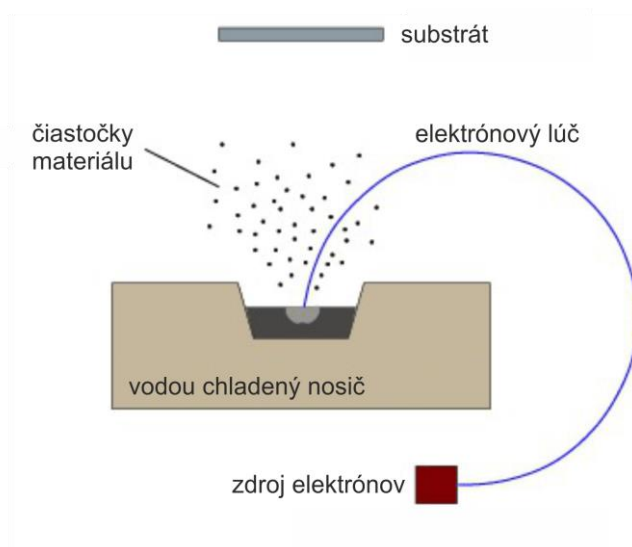
Naparovaná látka je ohrievaná na teplotu $1500^{\circ}C$. Pokiaľ sa naparovný materiál dostane do styku s „boat“, okamžite sa rozpustí a mení sa na paru. Pary sa následne ihneď kondenzujú na chladenom povrchu a vytvorí sa tenký film. Táto metóda je jedna z najčastejšie používaných metód nanášania tenkých vrstiev. Princíp metódy tepelného naparovania je znázornený na Obr. 3.3.



Obr.3.3 Metóda tepelného naparovania.

3.1.1.3 Metóda naparovania pomocou elektrónového lúča

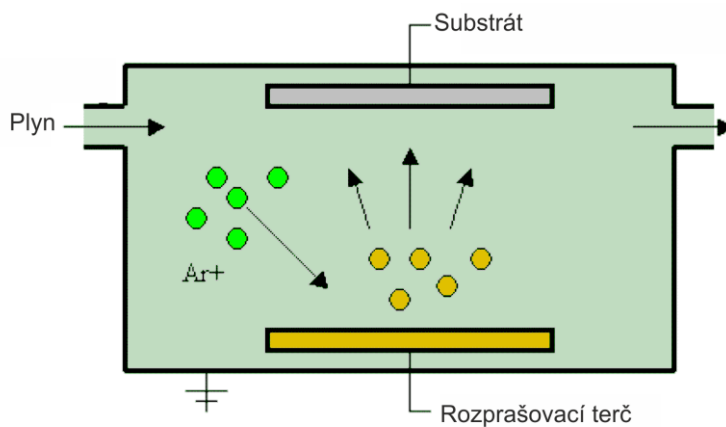
Táto metóda využíva zahrievanie naparovanej látky pomocou elektrónového lúča. Pri tejto technológii je elektrónový lúč zameraný na odparovanú látku, ktorá je zahrievaná a odparuje sa. Pri metóde naparovania pomocou elektrónového lúča sa využíva vyššia teplota, než pri predošlej metóde a dá sa tak nanášať aj materiál, ako napr. Ni, Co alebo B, ktoré by mohli pri použití metódy tepelného naparovania chemicky reagovať. Nevýhodou je vysoká cena prístroja. Princíp tejto metódy je znázornený na Obr. 3.4.



Obr.3.4 Metóda naparovania pomocou elektrónového lúča.

3.1.1.4 Metóda katódového naprašovania

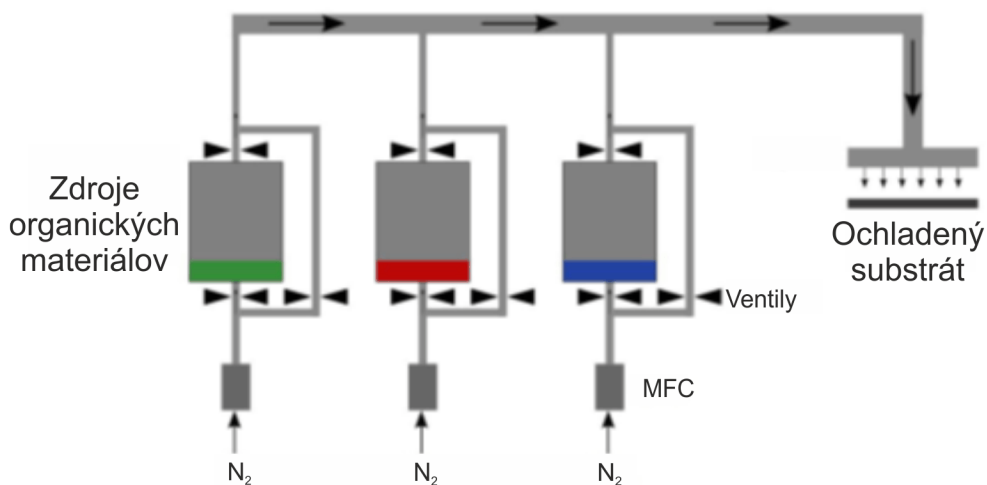
Ďalšou známou metódou je metóda katódového naprašovania (Obr. 3.5). Pri tejto technológii je naprašovaná látka „bombardovaná“ iónovými časticami, ktoré sa následne uvoľňujú a v podobe veľmi malých častíc sa rozprašuje na substrát. Rýchlosť procesu sa dá jednoducho riadiť pomocou prúdu alebo napätia. Táto metóda je vhodná pre materiály, ktoré sú predošlými metódami ťažko zpracovateľné, ako napr. vrstva cínu dotovaného oxidom india ITO.



Obr.3.5 Metóda katódového naprašovania.

3.1.1.5 Plynná epitaxia organických zlúčenín

K odparovaniu organického materiálu dochádza v jednotlivých oddelených kremíkových potrubíach. Pri tejto technológii je v každom z týchto potrubí presné množstvo nosného plynu, napr. dusíka. Organické molekuly sú pomocou nosného plynu privádzané do vyhriatej komory, kde dochádza k zmiešaní 2 a viac organických látok a k následnému odparovaniu. V poslednom kroku sa tieto organické látky v plynnom skupenstve rozptýlia a kondenzujú na chladenom substráte. Použitie nosného plynu pri tejto technológii je za účelom depozície materiálu pod tlakom 0,13 až 10^3 Pa.



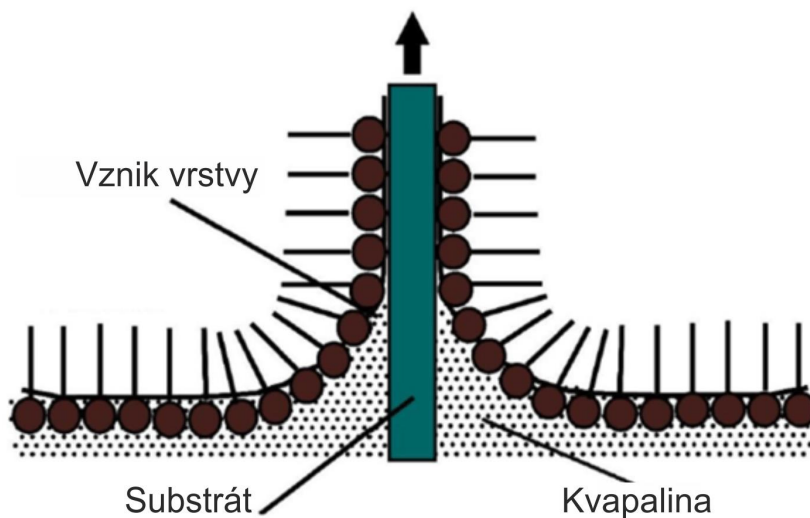
Obr.3.6 Plynná epitaxia organických zlúčenín.

3.2 Nanášanie materiálov v kvapalnom skupenstve

3.2.1 Metóda Langmuir-Blodgett

Táto technológia umožňuje vyrábať ultra tenké, usporiadané organické štruktúry. Pri tejto metóde sa jedna monomolekulová vrstva (hrúbka vrstvy o veľkosti jednej molekuly) rozprestrie na rozhraní vody a vzduchu a je ďalej prenášaná na substrát. Tento proces môže byť opakovaný a tým môžu byť nanášané ďalšie vrstvy

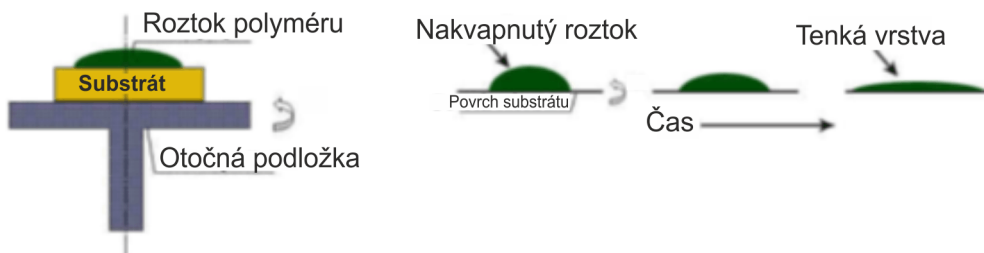
na jeden substrát. Nanášanie tenkej vrstvy na substrát prebieha pomocou postupného vnárania a vynárania substrátu z kvapaliny cez Langmuirovu vrstvu.



Obr.3.7 Metóda Langmuir-Blodgett.

3.2.2 Rotačné nanášanie (Spin Coating)

Princíp tejto technológie spočíva v upevnení substrátu na rotačnú podložku a v následnom „nakvapnutí“ väčšieho množstva roztoku polyméru a roztočení rotačnej podložky (Obr. 3.8).

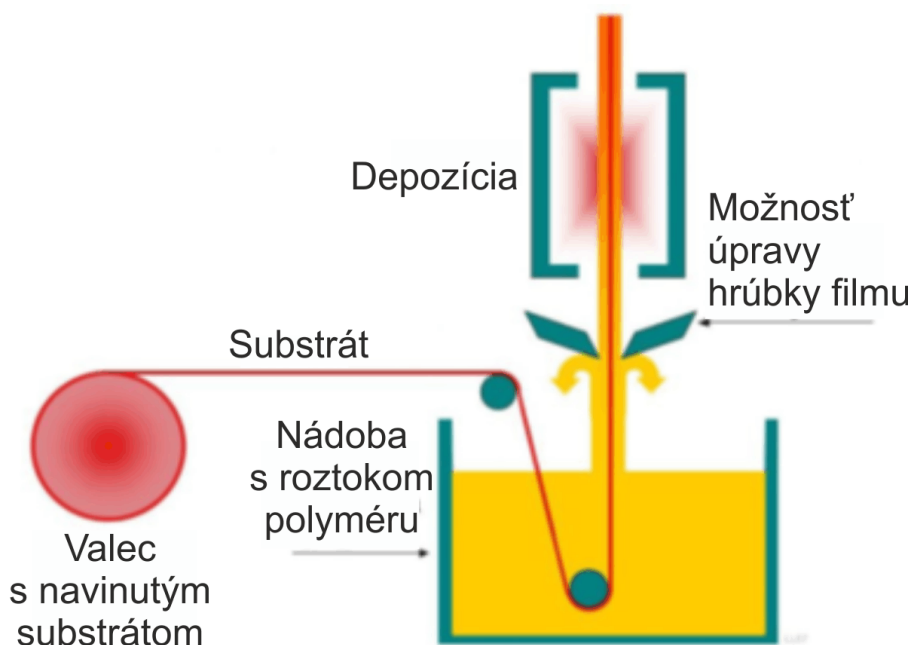


Obr.3.8 Metóda rotačného nanášania.

Pomocou odstredivej sily sa vrstva polyméru začne stenčovať a rozpínať do strán. Roztok je nestály a začne sa odparovať a stekať po okraji substrátu. Keď dôjde k nanieseniu dostatočného množstva polyméru na substrát, proces sa zastaví. Rýchlosť otáčania podložky je okolo 3000 otáčok/min. Hrúbka vrstvy sa dá regulovať množstvom naneseného polyméru alebo uhlovou rýchlosťou otáčania rotačnej podložky.

3.2.3 Nanášanie ponorom (Dip Coating)

Princíp tejto metódy spočíva v ponáraní substrátu do chemicky polarizovaného roztoku, kedy u niektorých materiálov dochádza k príľnutiu na substrát. Pri ponorení substrátu do roztoku monoméru a oxidantu sa monomér prichytí na substrát, zpolymerizuje sa a vytvorí tenkú vrstvu (Obr. 3.9). Tento proces je možné opakovať a tak vytvárať viacvrstvové štruktúry. Hrúbka vrstvy je ovplyvnená dobou ponoru substrátu v roztoku.



Obr.3.9 Metóda rotačného nanášania.

3.3 Kontaktné metódy nanášania vrstiev

Kontaktné metódy nanášania vrstiev spočívajú v priamom kontakte masky, príp. dispenzera pasty a substrátu. Medzi kontaktné metódy nanášania vrstiev patria najmä:

- sieťotlač,
- hĺbkotlač,
- flexografia
- a litografia.

Pri týchto metódach dochádza k priamemu styku hrubovrstvovej sieťky alebo valca s motívom a substrátu. Nevýhodou kontaktných metód je predovšetkým nevhodnosť použitia substrátov citlivých na tlak a modifikácia povrchových vlastností polymérnych flexibilných substrátov.

3.3.1 Sieťotlačová technológia

Pod pojmom sieťotlačová technológia sa rozumie pretláčanie pasty cez voľné oká sieťky, na ktorej bola vytvorená predloha požadovaného motívu. Kvalitu sieťotlače, jej precíznosť, hrúbku a vlastnosti nanesej vrstvy ovplyvňuje niekoľko faktorov [47], [48], [50], [51]:

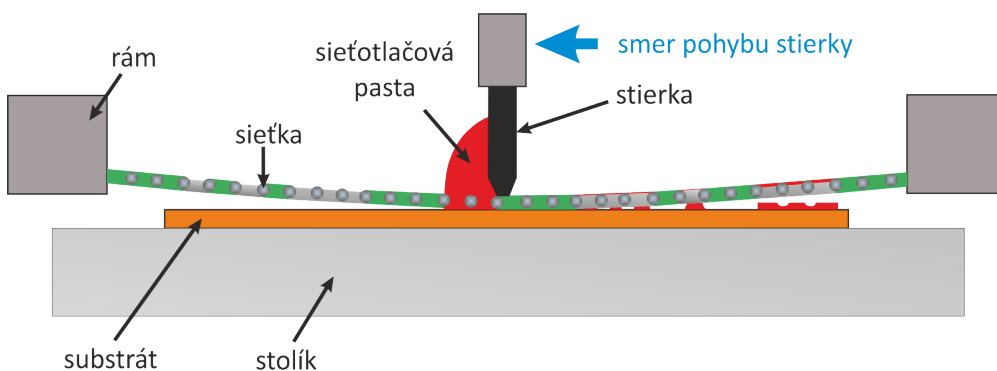
- použité sieťky, príp. šablóny – sieťky sú vyrobené z polyesteru, nylonu alebo ocele a vyberá sa podľa konkrétneho použitia tejto technológie,
- parametre sieťotlače, medzi ktoré patria najmä tlak stierky, odskok stierky od sieťky, rýchlosť pohybu stierky, smer pohybu stierky a iné,
- vlastnosti nanášanej pasty – viskozita a tixotropia pasty,
- použitý substrát a kvalita jeho povrchu.

Presnosť sieťotlače ovplyvňujú najmä nasledovné faktory:

- uhol smeru vlákien vzhľadom na tlačný motív,
- dĺžka dráhy, tvar, šírka a tvrdosť stierky,

- odskok stierky od sieťky,
- prítlak stierky na sieťku počas tlače,
- správne umiestnenie motívu na sieťke,
- rýchlosť pohybu stierky po sieťke,
- uhol kontaktu stierky a sieťky.

Na Obr. 3.10 je znázornený princíp pretláčania hrubovrstvovej pasty na substrát použitím sieťotlačovej technológie. Medzi základné výhody tejto technológie patrí najmä možnosť veľkoplošnej tlače. Za nevýhodu opisovanej technológie sa považuje problémová precíznosť nanášania (minimálna šírka natlačenej čiary pod 100 μm), vysoká viskozita používaných pást, ktorá sa pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 50 Pa.s a v tej súvislosti aj vysoká citlivosť na zmenu teploty a taktiež nízka rýchlosť pohybu stierky (5 m.min⁻¹).



Obr.3.10 Princíp sieťotlačovej technológie.

Použitím polymérnych pást je táto technológia vhodná aj na nanášanie vodivých, polovodičových a izolačných vrstiev na flexibilné substráty

3.3.2 Hĺbkotlačová technológia (Gravure Printing)

Technológia hĺbkotlače používa na prenos motívu na substrát kovový valec, na ktorom je vyleptaný alebo vyrytý motív, ktorý má byť prenesený na substrát. Ako je to znázornené na Obr. 3.11, na kovový valec je nanosená pasta, pričom prebytok sa odstráni nožom, ktorý je pevne pritlačený k valcu. Následne na valci ostane pasta len

v štrbinách, čo predstavuje motív. Napustený valec tak prichádza do kontaktu so substrátom, ktorý je vložený medzi kovový valec s motívom a prítlačný (nosný) valec, vplyvom čoho sa pasta z kovového valca prenáša na substrát [51], [52].

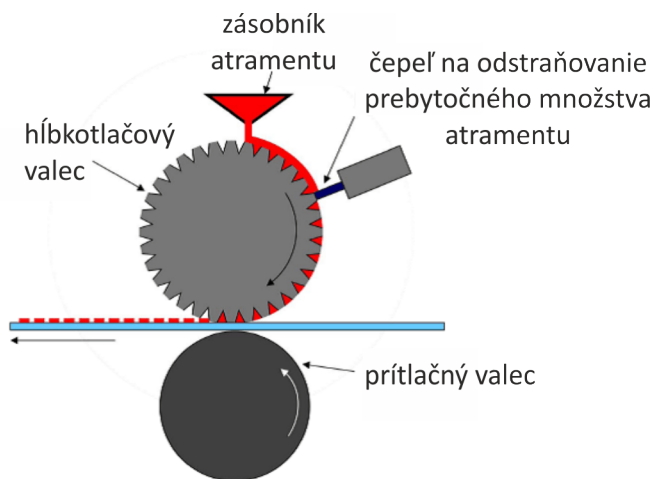
Proces odstraňovania prebytočného množstva pasty z valca je kritickým aspektom samotnej technológie. Čepeľ musí odstrániť prebytočnú pastu bezo zvyšku z povrchu valca. To kladie prísne nároky na povrchovú úpravu valca, jeho tvrdosť a tvar, ale aj na materiál čepele a prítlak čepele na valec. Na splnenie týchto požiadaviek sa na výrobu valca používajú tvrdé materiály, ako je meď s chrómovým povrchom, príp. priemyselná keramika. Prevažná väčšina valcov je vyrobená z ocele alebo z hliníkového jadra s vrstvou galvanickej medi, ktorá sa ľahko obrába. Následne sa naniesie vrstva chrómu, ktorá poskytuje dobrú odolnosť voči opotrebeniu valca vplyvom trenia valca o čepeľ a substrát.

Hĺbkotlačová technológia používa pasty založené zvyčajne na báze vody, rozpúšťadiel alebo pasty, ktoré sa zatvrdzujú aplikáciou UV svetla s viskozitou v rozmedzí od 0,01 do 0,2 Pa.s. Vysoký tlak valcov na substrát obmedzuje použitie tejto technológie v oblasti flexibilnej elektroniky. Hlavné požiadavky kladené na vlastnosti substrátov sú klzkosť materiálu, nízke trenie a minimálna korózia použitého materiálu.

Medzi najviac používané atramenty v tejto technológii patrí najmä atrament založený na báze nano-častíc oxidu indiu a cínu (ITO), ktorý sa používa pre výrobu displejov, sensorov a taktiež solárnych článkov. Ostatné funkčné atramenty, ako sú vodivé polyméry, svetlo-emitujúce polyméry a dielektrické atramenty sa taktiež používajú v tejto technológii a sú formulované tak, aby spĺňali požiadavky kladené na materiály v tejto technológii.

Opisovaná technológia nanášania vrstiev na substráty sa zaradzuje medzi technológie s vysokou rýchlosťou tlače, pričom pre tlač sa vyžadujú atramenty s nízkou viskozitou. Na druhej strane, náklady na tlač sú vysoké, z dôvodu potreby

špeciálnych valcov pre tlač, ako je to uvedené vyššie. Pre zabezpečenie nízkej viskozity atramentov sa ako rozpúšťadlo používa najmä toluén, xylén a lieh, príp. kombinácia týchto rozpúšťadiel s vodou. Výsledná kvalita natlačenej vrstvy závisí zvyčajne od vlastností použitého substrátu, ako napr. drsnosť povrchu, stlačiteľnosť, pórovitosť, citlivosť na zložky atramentu a zmáčavosť substrátu, ale aj od vlastností atramentov, ako napr. odparovanie rozpúšťadiel, viskozita a reologické vlastnosti atramentov. Táto technológia je vhodná napr. na výrobu RFID antén pracujúcich na vysokých frekvenciách, alebo na výrobu zobrazovacích zariadení na báze OLED.

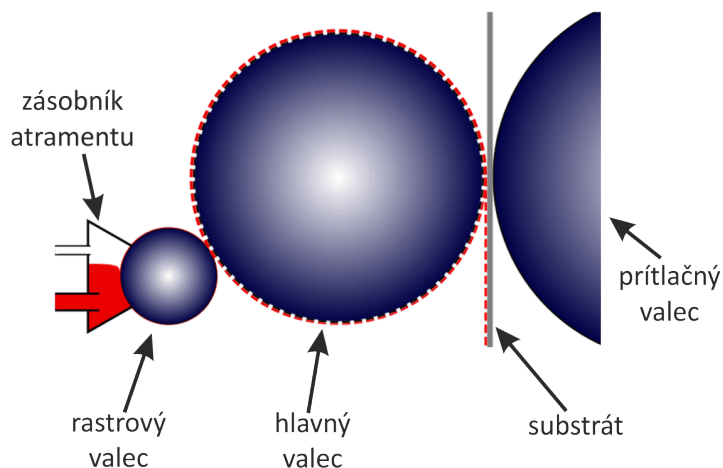


Obr.3.11 Princíp hĺbkotlače.

3.3.3 Flexografia

Flexografia je reliéfná metóda prenosu motívu na substrát. Valec, na ktorom je umiestnený motív, je zvyčajne vyrobený z gumených materiálov, pričom pre zvýšenie rozlíšenia sa používa aj fotopolymér. V prípade nanášania vrstiev na papier, na flexibilné polymérne substráty alebo na kovové fólie s malou hrúbkou sa používajú valce z plastických materiálov. Pasta sa najprv naniesie z rezervoára na rastrový valec, z ktorého sa následne pasta otláči na valec, na ktorom sa nachádza motív. Hrúbka nanesej vrstvy atramentu na substrát závisí najmä od rýchlosti otáčania valca, typu použitého materiálu valcov a taktiež od tlaku, ktorý sa aplikuje na substrát počas tlače. Obr. 3.12 znázorňuje princíp činnosti flexografie [51], [53].

Atrament používaný v technológii flexografie môže byť založený buď na báze vody, alebo na báze rozpúšťadiel tak, aby doba schnutia atramentu bola minimálna. Na základe tejto požiadavky je možné použiť túto technológiu na nanášanie vrstiev na flexibilné fólie. Roztekavosť naneseného atramentu na substráte po tlači (haló efekt) je možné eliminovať použitím odpružených valcov, príp. krytov na valce z polymérov. Hrúbka takto nanesej vrstvy predstavuje 0,01 až 2 μm [47].



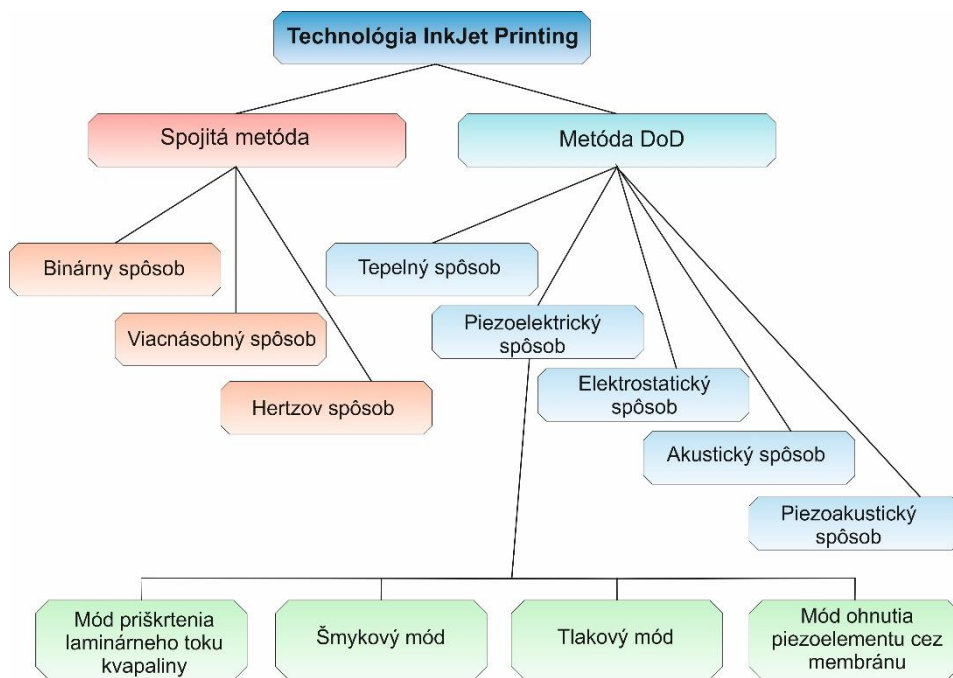
Obr.3.12 Princíp flexografie.

3.4 Bezkontaktné metódy nanášania vrstiev

Princíp bezkontaktných metód spočíva v nanášaní pasty, príp. špeciálneho atramentu bez priameho kontaktu šablóny a substrátu. Pre tieto účely sa najčastejšie používa InkJet Printing technológia. Táto technológia sa taktiež označuje ako digitálna metóda tlače [48].

4. Technológia InkJet Printing

Zavedenie nano-technológií do oblasti elektroniky prináša nové, dosiaľ nepoznané možnosti aj v oblasti technológií depozície vrstiev na flexibilné substráty. Aplikáciou nano-častíc striebra a rôznych práškových nano-častíc kovov a iných funkčných materiálov sa otvorili dvere pre nanášanie vodivých, polovodičových, izolačných a funkčných vrstiev na neohybné, ale predovšetkým na flexibilné, príp. tvarované substráty. InkJet Printing technológia je známa už niekoľko desaťročí ako technológia tlače textu príp. grafických objektov na papier. V poslednom období však získava veľkú pozornosť vedcov v oblasti technológií v elektronike vďaka svojej vysokej presnosti tlače a možnosti generovania kvapôčok atramentu s rôznym zložením na širokú škálu substrátov. Navyše z dôvodu bezkontaktnnej metódy tlače umožňuje tlačiť vodivé, odporové a dielektrické vrstvy na tvarované substráty, ale aj na substráty citlivé na tlak.



Obr.4.1 Rozdelenie metód generovania kvapky atramentu používaných v technológii InkJet Printing.

Na Obr. 4.1 je schematické rozdelenie spôsobov generovania kvapky atramentu používaných v technológii InkJet Printing. V kancelárskych, ale aj priemyselných tlačiarniach sa pre účely generovania kvapiek používajú spojité alebo tzv. „Drop-on-Demand“ metódy (metóda aplikácie presne definovaného nespojitého množstva a smeru letu kvapky atramentu).

InkJet Printing technológia výrazným spôsobom znižuje množstvo potrebných technologických krokov v porovnaní s kontaktnými, konvenčnými metódami tlače, čím znižuje množstvo použitého materiálu, čas i náklady na výrobu.

4.1 Spojitá metóda generovania kvapiek atramentu

Spojité metóda generovania kvapiek atramentu je založená na spojitom generovaní toku kvapiek, pričom spôsob ukladania kvapiek na substrát je založený na vysokonapäťovom vychyľovaní kvapiek atramentu podľa motívu tlače. Na generovanie definovaného objemu kvapiek atramentu sa používa piezoelement. Stimuláciou piezoelementu elektrickým signálom s vysokou frekvenciou, v rozsahu od 20 Hz do 80 kHz, sa generuje spojitý tok kvapiek atramentu. Podstatným rozdielom medzi spojitou metódou tlače a metódou Drop-on-Demand je, že v prípade spojitej metódy sú kvapky atramentu elektricky nabité pomocou elektród. Takto nabité kvapky atramentu sú následne vychyľované z dráhy letu pomocou vychyľovacích doštičiek, na ktoré je privedené vysoké napätie. Pomocou vychyľovacích doštičiek sa vytvára požadovaný motív z toku kvapiek atramentu na substráte. Elektricky nenabité kvapky atramentu sú zachytené a prechádzajú znovu procesom generovania kvapiek atramentu [47], [54].

Vzťah medzi objemom a priemerom kvapky je možné vyjadriť nasledovne [54]:

$$d_k = \left(\frac{6 \cdot V_k}{\pi} \right)^{1/3} = 1,24 \cdot V_k^{1/3} \quad (4.1)$$

kde

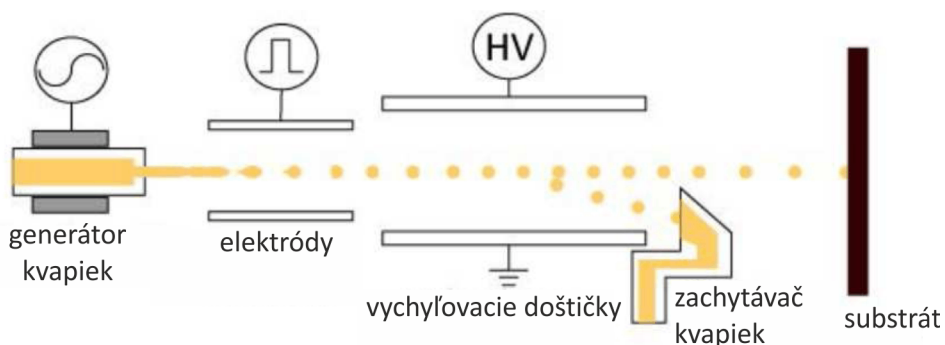
d_k je priemer kvapky,

V_k je objem kvapky.

Spojitéjší spôsob generovania kvapky atramentu môže byť ďalej rozdelený na binárny, viacnásobný a Hertzov systém [54], [55].

4.1.1 Binárny systém

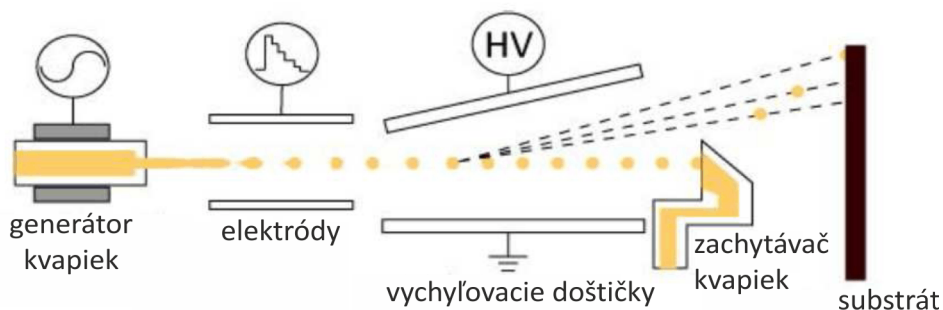
Binárny systém spojítej metódy generovania kvapiek atramentu funguje na princípe elektrického nabíjania kvapiek atramentu po opustení trysky. Nenabité kvapky atramentu sú zachytené, pričom nabité kvapky atramentu sú vychyľovacími doštičkami smerované na substrát. Princíp spojítej metódy generovania kvapiek je znázornený na Obr. 4.2 [55].



Obr.4.2 Binárny systém spojítej metódy generovania kvapky atramentu [55].

4.1.2 Viacnásobný systém

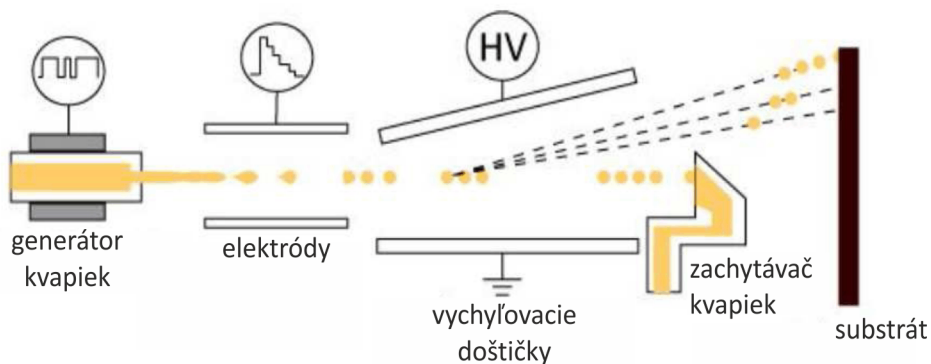
Pri viacnásobnom systéme spojítej metódy generovania kvapiek atramentu sú kvapky odlišne nabité, čo umožňuje rozdielne vychyľovať kvapky atramentu. Tento systém umožňuje tlač väčších plôch, urýchľuje priebeh tlače a umožňuje tlačiť aj pri statickej polohe tlačovej hlavice a substrátu. Princíp činnosti tohto systému je znázornený na Obr. 4.2.



Obr.4.3 Viacnásobný systém spojitaj metódy generovania kvapky atramentu [55].

4.1.3 Hertzov systém

V roku 1966, Hertz vyvinul metódu na dosiahnutie premenlivej hustoty natlačených bodov spojitou metódou tlače využívajúc elektrostatické vychyľovanie kvapiek. Pri tomto systéme sa generuje rôzne množstvo atramentu na každý pixel. To sa dosahuje generovaním veľmi malých kvapiek atramentu s rýchlosťou tlače okolo 40 m/s s frekvenciou vyššou než 1 MHz. Princíp tlače je znázornený na Obr. 4.4 [55].



Obr.4.4 Hertzov systém spojitaj metódy generovania kvapiek atramentu [55].

4.2 Drop-on-Demand metóda generovania kvapiek atramentu

Drop-on-Demand (DoD) metóda generovania kvapiek atramentu sa využíva vo väčšine zariadení pre kancelárske, ale aj priemyselné aplikácie pre tlač špeciálnych atramentov na substráty v oblasti technológií v elektronike. Táto metóda aplikuje presne definované nespojité množstvo atramentu na definovanú podložku. Zavedenie nano-technológií, t.j. minimálnych rozmerov častíc kovu v rozsahu niekoľkých desiatok nanometrov a vyššej presnosti tlače posúvajú túto technológiu do popredia v oblasti nanášania vrstiev na substráty v oblasti elektroniky. Metóda DoD eliminuje proces vychýľovania kvapiek atramentu pomocou vysokého napätia, ako aj potrebu recirkulácie nespotrebovaných kvapôčok atramentu, ako je to u spojitých metód tlače [6], [47], [55].

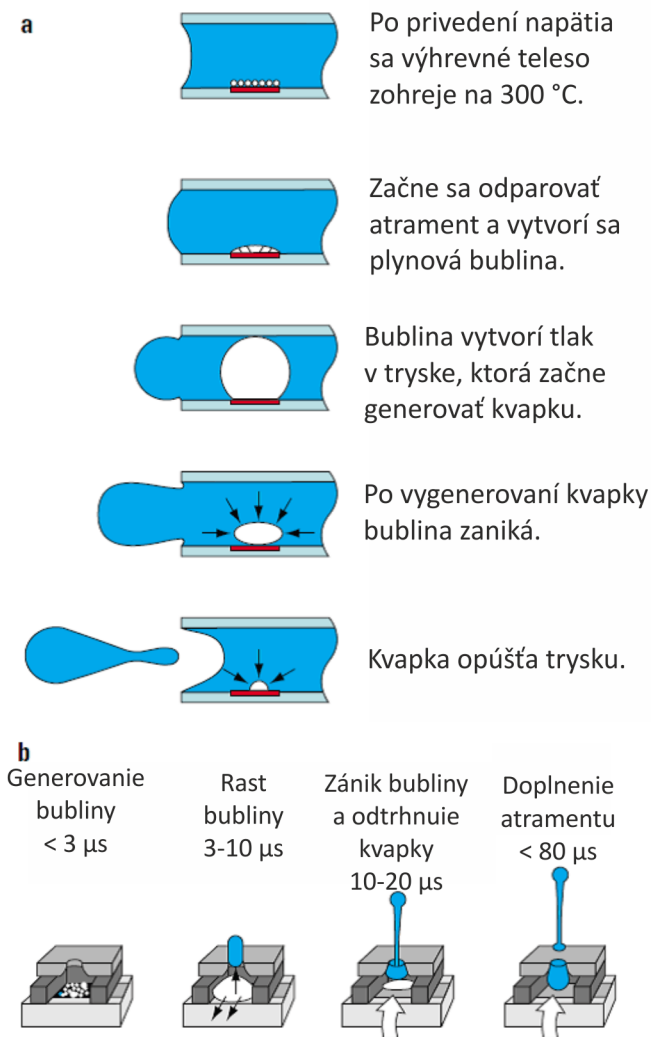
Dostupné spôsoby generovania kvapiek v technológií DoD môžu byť klasifikované do piatich skupín [6], [55]:

- tepelný spôsob,
- piezoelektrický spôsob,
- elektrostatický spôsob,
- akustický spôsob,
- piezo-akustický spôsob.

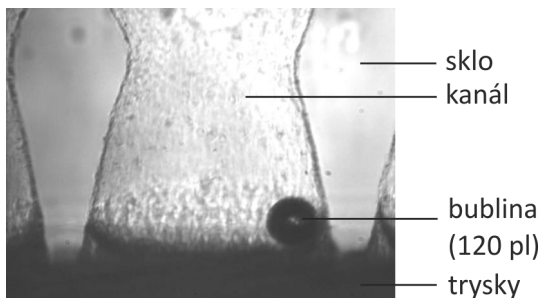
4.2.1 Tepelný spôsob generovania kvapiek atramentu

Tepelný spôsob generovania kvapky atramentu je považovaný za najčastejšie používanú metódu, ktorá dominuje v kancelárskych tlačiarňach. Pri tomto spôsobe generovaní kvapky atramentu táto opustí trysku vplyvom vytvorenia bubliny pary na povrchu výhrevného telesa, ktoré je uložené blízko trysky. V dôsledku krátkého prúdového impulzu dochádza k zohriatiu výhrevného telesa, vplyvom čoho teplota atramentu stúpne nad kritickú teplotu, kde dochádza k odparovaniu atramentu. Objem vzduchovej bubliny spôsobí zvýšenie pnutia vnútorných síl v tryske, vplyvom čoho množstvo atramentu, rovné objemu vzniknutej bubliny, opustí trysku. Celý

proces vzniku vzduchovej bubliny a následného vygenerovania kvapky atramentu trvá menej než 20 μs . Teplota výhrevného telesa dosahuje približne 300°C pri generovaní vzduchovej bubliny. Podstatou tepelného procesu je teda prevedenie kvapalného stavu atramentu do stavu plynného, v dôsledku čoho dochádza k odparovaniu atramentu v uzavretom priestore a následne ku generovaniu tlakových pnutí v mieste výhrevného telesa. Proces generovania kvapky atramentu tepelným spôsobom je znázornený na Obr. 4.5.



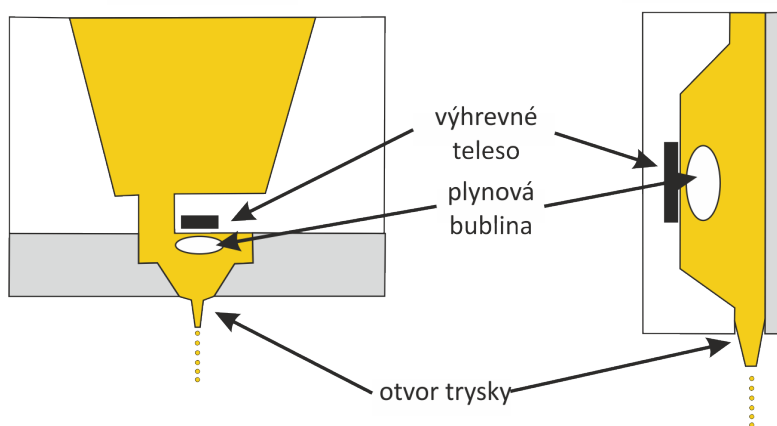
Obr.4.5 a) Proces generovania kvapky atramentu tepelným spôsobom, b) trvanie procesu.



Obr.4.6 Reálny pohľad na bublinu vytvorenú v tryske zariadenia.

Vo všeobecnosti sú známe 2 spôsoby umiestnenia výhrevného telesa v tryske zariadenia. V prvom prípade je výhrevné teleso umiestnené paralelne s tryskou. V druhom prípade je výhrevné teleso umiestnené na jednej zo strán zásobníka atramentu kolmo na trysku. Obe možnosti umiestnenia výhrevného telesa v tryske sú znázornené na Obr. 4.7.

V oblasti nanášania atramentov na báze nano-častíc kovov a iných funkčných materiálov sa tento spôsob generovania kvapiek atramentu nepoužíva, z dôvodu vysokej teploty počas generovania vzduchovej bubliny v tryske. Keďže pre spekanie nano-častíc striebra je potrebná teplota okolo 230°C, môže dôjsť ku zhlukovaniu či predspekaniu nano-častíc, vplyvom čoho sa upcháva tryska zariadenia.



Obr.4.7 Spôsoby umiestnenia výhrevného telesa v tryske zariadenia.

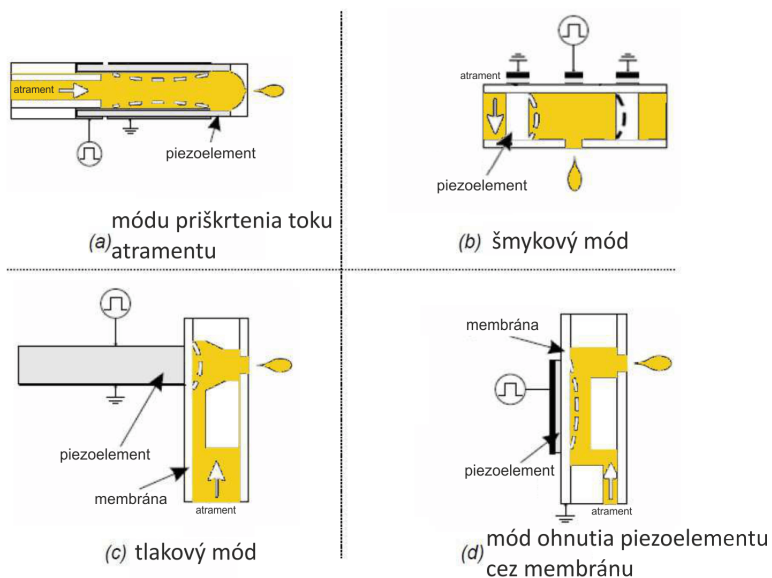
4.2.2 Piezoelektrický spôsob generovania kvapiek atramentu

V prípade zariadení pracujúcich na piezoelektrickom princípe sa výhrevné teleso nahrádza piezoelektrickým materiálom, ktorý vytvorí potrebnú silu na vygenerovanie kvapky atramentu. Piezoelektrický materiál vplyvom privedeného napätia zmení svoj tvar, čo spôsobí tlak v tryske. Na rozdiel od tepelného princípu, piezoelektrický jav predstavuje mechanický spôsob generovania kvapky atramentu, teda nedochádza k nežiaducim javom v atramente vplyvom vysokej teploty.

Generovanie kvapky atramentu využitím piezoelektrického princípu je možné realizovať nasledovnými spôsobmi deformácie piezoelementu [6], [55], [56]:

- depozícia stlačením strán kapiláry,
- depozícia strihom,
- stlačenie piezoelementu paralelne na trysku,
- mód ohnutia cez membránu.

Jednotlivé spôsoby deformácie piezoelementu, ktoré sa líšia len fyzikálnym usporiadaním, sú znázornené na Obr. 4.8.



Obr.4.8 Spôsoby deformácie piezoelementu v hlavice InkJet Printing zariadenia.

4.2.2.1 Mód priškrtenia laminárneho toku kvapaliny pomocou piezoelementov

Pri tomto spôsobe deformácie piezoelementu sa piezoelektrický materiál nachádza okolo sklenenej kapiláry, ktorá tvorí trysku. Krátky elektrický impulz spôsobí stlačenie stien kapiláry, vplyvom čoho dôjde k zvýšeniu tlaku vo vnútri trysky, čo spôsobí vystrieknutie malého množstva atramentu cez otvor trysky.

4.2.2.2 Šmykový mód

V tomto prípade je napätie privedené na piezoelement kolmé na polarizáciu piezoelementu. Konštrukcia tohto systému spôsobí deformáciu piezoelementu kolmo na otvor trysky. Deformácia piezoelementu spôsobí tlakovú vlnu, ktorá sa šíri cez trysku. Interakcia medzi atramentom a piezoelementom je jednou z hlavných parametrov tohto princípu deformácie piezoelementu.

4.2.2.3 Tlakový mód

Na vytvorenie tlaku potrebného na vystrieknutie malého množstva atramentu z trysky je použitý piezoelement v tvare valca, ktorý je umiestnený paralelne s otvorom trysky. Zvyčajne sa medzi piezoelement a atrament umiestňuje tenká membrána na zabránenie vzniku nežiaducich interakcií.

4.2.2.4 Mód pracujúci na princípe ohybu piezoelementu

Tento mód obsahuje plát piezoelektrického materiálu, ktorý je spojený s membránou a tvorí dvojvrstvový elektromechanický menič, slúžiaci na vystrieknutie atramentu z trysky. Po privedení napätia dochádza k deformácií piezoelementu, čo spôsobí ohnutie flexibilnej membrány. Deformácia membrány spôsobí zvýšenie tlaku v tryske, vplyvom čoho malé množstvo atramentu vystriekne cez voľný otvor trysky. Veľkosť, ako aj objem vystrieknutej kvapky atramentu závisí od veľkosti privedeného napätia na piezoelement, dĺžky elektrického impulzu ako aj od priemeru trysky.

4.2.3 Elektrostatický spôsob generovania kvapiek atramentu

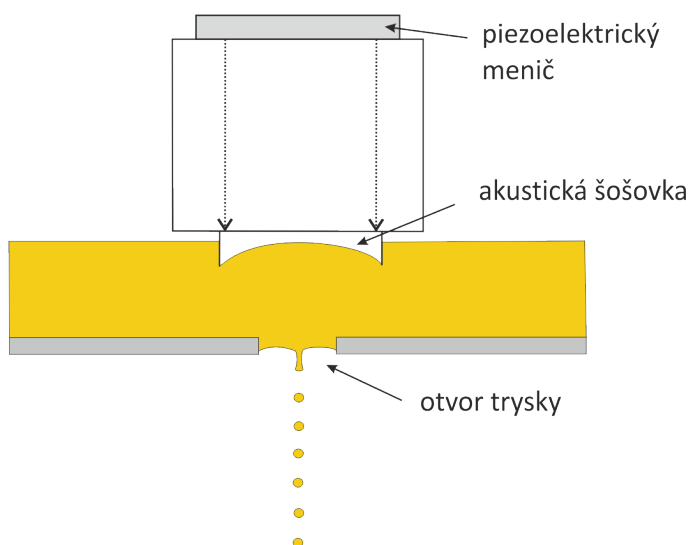
Základný princíp elektrostatického spôsobu generovania kvapiek atramentu spočíva vo vytvorení elektrického poľa medzi tryskou a substrátom. Na rozdiel od vyššie opísaných spôsobov generovania kvapiek atramentu, kde vystrieknutie kvapky

atramentu bolo spôsobené tlakom v tryske, sa pri tomto spôsobe používa elektrostatické pole na vytvorenie kvapky atramentu. Existuje niekoľko metód na vytvorenie kvapky atramentu prostredníctvom elektrického poľa, ako napr. metóda založená na Taylorovom jave.

4.2.4 Akustický spôsob generovania kvapiek atramentu

Pri tomto spôsobe generovania kvapky atramentu sa využíva akustická vlna smerovaná na povrch atramentu. Piezoelektrický element je pripevnený na jeden koniec vlnovodu, ktorý má tvar tyče. Na druhej strane vlnovodu sa nachádza akustická šošovka, ktorá sústreďuje akustickú vlnu do jedného bodu, čím sa vytvorí kvapka atramentu [54], [55]. Princíp činnosti tohto spôsobu je znázornený na Obr. 4.9.

Výhoda tohto spôsobu generovania kvapky spočíva v minimalizovaní pravdepodobnosti upchatia trysky z dôvodu, že otvor trysky tvorí veľkú plochu definovanú priemerom ohniska. Ďalšou výhodou je možnosť nastavenia priemeru a objemu kvapky zmenou ohniskovej vzdialenosti medzi akustickou šošovkou a otvorom trysky.

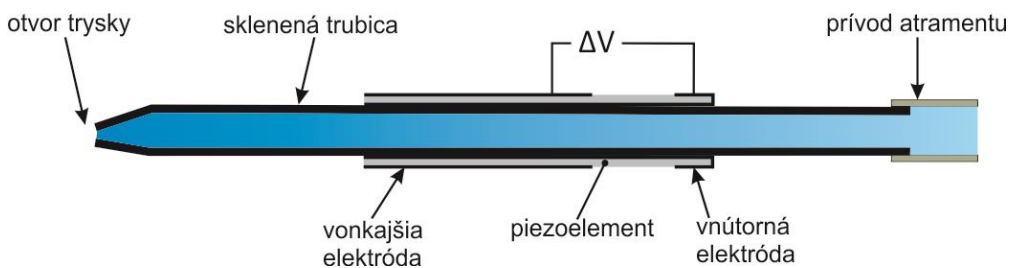


Obr.4.9 Akustický spôsob generovania kvapiek atramentu.

4.2.5 Piezo-akustický spôsob generovania kvapiek atramentu

V priemyselných zariadeniach na výrobu elektronických štruktúr, pracujúcich na princípe DoD sa najčastejšie používa piezo-akustický spôsob generovania kvapky atramentu, z dôvodu širokej škály možností tlače rôznych dispergentov a funkčných materiálov, ako sú vodivé polyméry a nano-častice kovov [55].

Tento spôsob generovania kvapky pracuje na princípe privedenia napäťového impulzu na piezoelement, ktorý sa nachádza okolo kapiláry. Po privedení napätia na piezoelement sa vytvorí tlaková vlna. Šíriaca sa tlaková vlna spôsobí vytvorenie kvapky v oblasti trysky, ak jej kinetická energia je dostatočná na prekonanie povrchovej energie vnútorných stien kapiláry a viskozity atramentu [55], [57]. Tento spôsob je znázornený na Obr. 4.10.



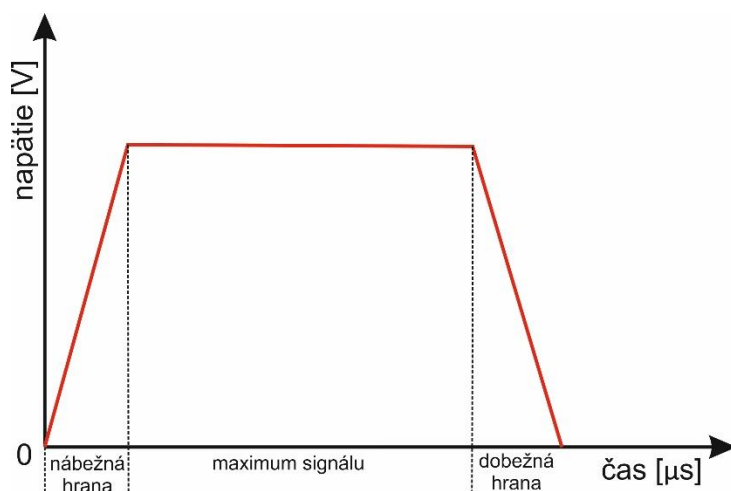
Obr.4.10 Piezo-akustický spôsob generovania kvapiek atramentu [57].

4.2.5.1 Modulácia rozmerov kvapky

Po privedení napätia sa generuje elektrické pole medzi vnútornou a vonkajšou elektródou, vplyvom čoho dochádza k radiálnemu rozšíreniu a k axiálnemu stiahnutiu piezoaktuátora, alebo k axiálnemu rozšíreniu a k radiálnemu stiahnutiu piezoaktuátora, v závislosti od polarít privedeného napätia. Najjednoduchší ovládací signál sa skladá z lichobežníkového priebehu, ktorý sa privádza na jednu elektródu, kým druhá elektróda je uzemnená. K deformácii piezoaktuátora dochádza počas nárastu a poklesu napätia, a zaniká, keď napätie je konštantné [57].

Počas nárastu napätia ovládacieho signálu dochádza k rozšíreniu piezoaktuátora v tvare rúrky, vplyvom čoho sa zmenší jeho hrúbka. Táto rýchla deformácia sa

prenáša cez epoxidové spojivo do sklenenej kapiláry a vedie k ohybu vnútornej steny kapiláry, čím sa vytvorí podtlak v kapiláre. Podtlak sa šíri v atramente rýchlosťou svetla pozdĺž sklenenej kapiláry vo forme akustickej vlny od otvoru trysky po koniec kapiláry, kde je prívod atramentu. Táto akustická vlna sa prejavuje ako tlaková vlna s vyšším tlakom, než je rovnovážny tlak v kapiláre a šíri sa od konca kapiláry po otvor trysky [57].

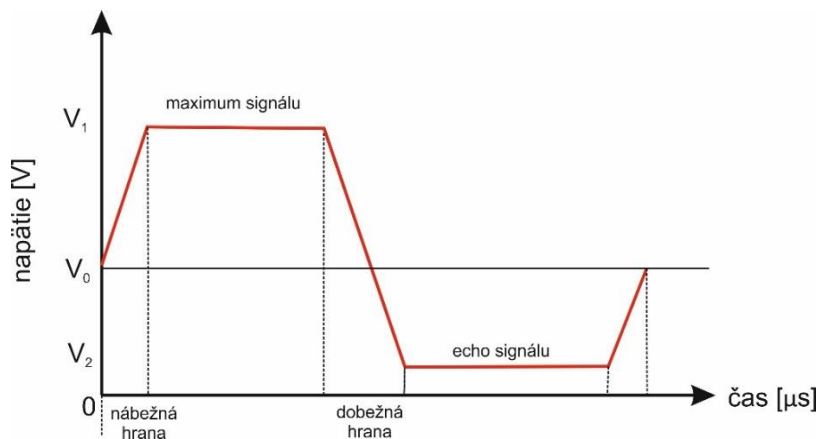


Obr.4.11 Jednoduchý ovládací signál potrebný na generovanie kvapky [57].

Na ovládanie piezoaktuátora je potrebné priviesť na jeho vstupy ovládací signál, ktorý môže mať niekoľko podôb. Najjednoduchší prípad predstavuje unipolárny signál, ktorý je znázornený na Obr. 4.11. Obr. 4.12 znázorňuje zložitejší, bipolárny, ovládací signál, ktorý sa skladá z kladnej a zápornej časti, ktorá sa taktiež označuje ako echo signálu. Vo všeobecnosti platí, že $V_0=0$ a $V_2=-V_1$ [57].

Obr. 4.13 znázorňuje detailný priebeh generovania kvapky atramentu. Prvá časť obrázku predstavuje rovnovážny stav v tryske. V druhej etape generovania kvapky sa vytvára podtlak v tryske, čo naznačuje príchod tlakovej vlny ku tryske. Tretia etapa znázorňuje prítomnosť tlakovej vlny v tryske, vplyvom čoho dochádza ku generovaniu kvapky atramentu. Ďalšia tlaková vlna opäť vytvorí podtlak v tryske, vplyvom čoho sa tok atramentu preruší a časť atramentu sa stiahne naspäť do trysky.

V ďalšej etape dochádza k oddeleniu kvapky atramentu od trysky. V šiestej časti obrázku je možné vidieť typický chvost kvapky, ktorý v ďalšom kroku zaniká. V poslednom kroku dochádza k výslednému formovaniu tvaru kvapky [57].



Obr.4.12 Bipolárny ovládací signál potrebný na generovanie kvapky [57].

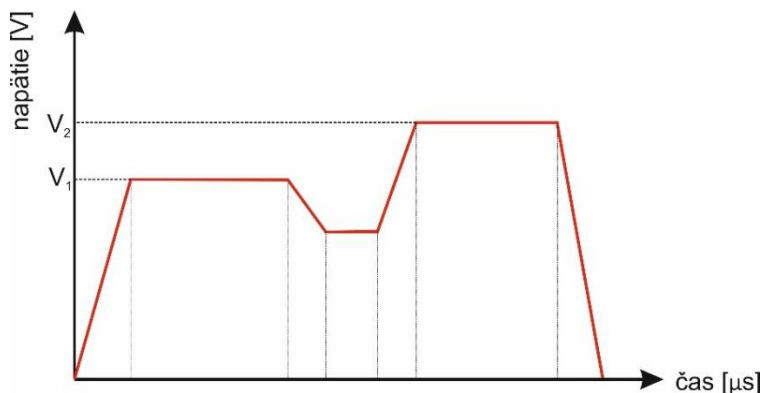


Obr.4.13 Priebeh generovania kvapky atramentu [57].

Zložitejšie ovládacie signály sa zvyčajne používajú z dôvodu zvýšenia stability pri generovaní kvapiek atramentu. Výhodou bipolárneho ovládacieho signálu je minimalizácia efektu vzniku tzv. satelitov. Obr. 4.14 znázorňuje priebeh ovládacieho signálu, ktorý obsahuje rôzne napäťové úrovne. Takýto ovládací signál sa používa na elimináciu problémov pri tlači, alebo v prípade, že sa vyžaduje menší alebo väčší priemer kvapiek, než je otvor trysky. Tento fenomén sa nazýva modulácia rozmerov kvapky.

Časovanie ovládacieho signálu závisí od dĺžky sklenenej kapiláry a od rýchlosti šírenia sa zvukovej vlny v atramente. Vo všeobecnosti platí, že dĺžka trvania

konštantného napätia, ako aj echo signálu, predstavuje niekoľko desiatok mikrosekúnd. Dĺžka nábehu a poklesu napätí trvá zvyčajne niekoľko mikrosekúnd. Kontrola trvania týchto parametrov môže výrazne zvýšiť stabilitu generovania kvapiek atramentu [57].



Obr.4.14 Ovládací signál s rôznymi napätovými úrovňami potrebný na generovanie kvapky [57].

4.3 Faktory nanášania atramentov na flexibilné substráty technológiou InkJet Printing

Medzi základné faktory nanášania kvapalných médií na flexibilné substráty patria najmä rýchlosť letu kvapky atramentu, teplota hlavice zariadenia a teplota substrátu. Dôležitú úlohu zohrávajú aj základné fyzikálne a reologické vlastnosti použitých materiálov (atramentov).

Na úspešné vytvorenie kvapky atramentu musí tekutina v sklenenej kapiláre tlačovej hlavice spĺňať niekoľko fyzikálnych a reologických požiadaviek, medzi ktoré patria najmä viskozita atramentu a jej povrchové napätie. Z dôvodu možnosti sledovania základných parametrov atramentu počas letu, ako aj po dopade na substrát, sa používa Reynoldsovo a Weberovo číslo. Reynoldsovo číslo R_e je bezrozmerná veličina a predstavuje pomer zotrvačnej sily a viskózne sily, pôsobiace pri prúde tekutín [55], [58], [59].

$$Re = \frac{\rho r_{tr} v}{\eta} = \frac{r_{tr} \cdot v}{\mu} \quad (4.2)$$

kde

ρ je hustota kvapaliny,

r_{tr} je priemer otvoru trysky, v je rýchlosť prúdenia kvapaliny,

η je dynamická viskozita kvapaliny, μ je kinematická viskozita kvapaliny.

Reynoldsovo číslo predstavuje rozhodujúce kritérium, či má prúdenie v kapiláre laminárny alebo turbulentný charakter. Na tento účel bola zavedená tzv. kritická hodnota Reynoldsovo čísla $Re_k=2400$. V prípade $Re > Re_k$ je prúdenie kvapaliny v kapiláre turbulentné, pričom ak je $Re < Re_k$ prúdenie kvapaliny v kapiláre má laminárny charakter. Taktiež platí, že rozmedzie $Re=2400-10000$ definuje tzv. prechodovú oblasť. V tomto rozsahu prúdi kvapalina oboma spôsobmi, teda niektoré prúdnice si udržiavajú laminárny charakter a niektoré prúdnice sa zdeformovali vplyvom turbulencie. V prípade, že $Re > 10000$, dochádza k čisto turbulentnému prúdeniu kvapaliny v kapiláre. Vo všeobecnosti platí, že čím je väčšia kinematická viskozita kvapaliny, tým ľahšie dochádza k laminárnemu prúdeniu kvapaliny. Taktiež platí, že pri malých priemeroch kapilár a malých rýchlostiach prúdenia kvapaliny dochádza väčšinou k laminárnemu prúdeniu kvapaliny [58], [59].

Kritickú rýchlosť kvapaliny v kapiláre, pri ktorej sa mení laminárne prúdenie na prúdenie turbulentné, je možné vyjadriť nasledovne [58]:

$$v_k = \frac{2400\mu}{d_{kap}} \quad (4.3)$$

kde

μ je kinematická viskozita kvapaliny,

d_{kap} je priemer kapiláry.

Ďalšou dôležitou podmienkou, ktorá musí byť splnená, je tá, že kinetická energia musí byť vyššia, než povrchové napätie kvapky. Táto podmienka je v korelácii s Weberovým číslom W_e , ktoré reprezentuje pomer zotrvačnej sily a medzifázových napätí [55]:

$$W_e = \frac{\rho r_{tr} v^2}{\gamma} \quad (5)$$

kde

γ je povrchové napätie atramentu,

ρ je hustota kvapaliny,

r_{tr} je priemer otvoru trysky,

v je rýchlosť prúdenia kvapaliny.

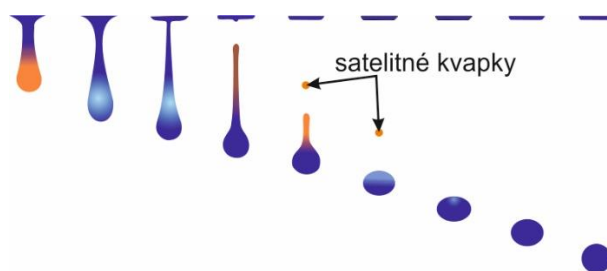
Reynoldsovo aj Weberovo číslo má výrazný vplyv na dopad kvapky atramentu na substrát a následné roztečenie kvapky po povrchu substrátu. V prípade InkJet Printing zariadení sú tieto čísla relatívne nízke, v rozsahu od 1 do 100, z dôvodu, že rýchlosť letu a veľkosť kvapiek sú malé. Kontrola týchto vlastností môže zabrániť nevhodnému (nadmernému) rozptýleniu kvapky atramentu po dopade na substrát [55].

Frommove bezrozmerné číslo Z predstavuje kombináciu predošlých dvoch čísel a vzťahuje sa k šíreniu tlakovej vlny a jeho útlmu z dôvodu viskozity [15], [55]:

$$Z = \frac{\sqrt{\rho r_{tr} \gamma}}{\eta} = \frac{Re}{\sqrt{W_e}} \quad (4.4)$$

Podľa Frommovej teórie je možné vytvoriť kvapku atramentu technológiou DoD len v prípade, ak $Z > 2$. Neskôr bola táto teória zmenená na $1 < Z < 10$, avšak táto teória fungovala len v prípade použitia koncentrovanej voskovej alebo parafínovej emulzie. Spodná hranica je daná viskozitou, ktorá rozptýli tlakovú vlnu, pričom horná hranica

je v korelácii s tvorbou satelitných kvapiek. Satelitné kvapky patria medzi nežiaduce javy vznikajúce pri technológii InkJet Printing. Satelitné kvapky predstavujú drobné kvapky atramentu, ktoré vznikajú pri generovaní hlavnej kvapky. V prípade DoD zariadení dochádza k tomuto javu vtedy, keď je kinetická energia príliš vysoká a vytvorený tok atramentu sa rozdelí na viac ako jednu kvapku. V určitých prípadoch môžu mať satelitné kvapky rovnakú trajektóriu ako hlavná kvapka a môže dôjsť k ich spojeniu, ak je ich rýchlosť vyššia, než je rýchlosť hlavnej kvapky [55], [60], [61]. Priebeh vzniku satelitných kvapiek je znázornený na Obr. 4.15.



Obr.4.15 Priebeh vzniku satelitných kvapiek.

Z tvarovej nestálosti kvapalín vyplýva, že na rozdiel od molekúl pevných látok, molekuly kvapalín nemajú určitú vzájomnú polohu. Na druhej strane, malá stlačiteľnosť a veľká hustota kvapalín v porovnaní s plynmi dokazujú, že stredné hodnoty vzájomných vzdialeností molekúl v kvapalinách sú napriek tomu malé, teda kohézne sily, ktoré medzi nimi pôsobia, sú veľké. Tieto príťažlivé sily spolu s neurčitou vzájomnej polohy molekúl kvapaliny zapríčiňujú, že najmä malé množstvá kvapaliny sa formujú do tvaru gule, pretože guľa je teleso, v ktorom je pri danom objeme stredná hodnota vzájomnej vzdialenosti vždy dvoch a dvoch bodov najmenšia. Guľa je súčasne aj teleso, ktoré má pri danom objeme najmenší povrch. Na základe toho platí, že vplyvom kohéznych síl sa kvapalina usiluje dostať do tvaru telesa s (podľa možnosti) povrchom čo najmenším. Kvapaliny sa teda správajú tak, ako keby ich povrchovou vrstvou bola veľmi tenká a napätá blana, usilujúca sa povrch kvapaliny zmenšiť [58].

Požadované podmienky tlaku na povrchu kvapky (τ, η) je možné odvodiť nasledovne [62]:

$$\frac{P}{\rho} - \left(\frac{P}{\rho}\right)_{vzduch} = \frac{\gamma}{\rho} \left(\frac{\cos \alpha}{r} - \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \right) + \frac{2\mu}{\rho} \left(\frac{\partial u_\eta}{\partial \eta} + u_\tau \frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \right) \quad (4.6)$$

kde

$$u_\eta = -\frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial \tau} \quad (4.7)$$

$$u_\tau = -\frac{1}{r} \frac{\partial Q}{\partial \eta} \quad (4.8)$$

pričom

u_η a u_τ sú normálové a tangenciálne zrýchlenia kvapky vzhľadom na súradnice povrchu,

P je tlak v kvapaline,

ρ je hustota kvapaliny,

γ je koeficient povrchového napätia.

$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau}$ vo vzťahu 4.6 predstavuje zakrivenie povrchu kvapky, alebo zmenu uhla dotýčnice k rozhraniu a $\frac{\cos \alpha}{r}$ je zakrivenie povrchu kvapky okolo stredovej osi súmernosti [62].

Tlak na povrchu vygenerovanej kvapky na rozhraní kvapalina-vzduch je možné určiť nasledovne [62]:

$$P_{jump} = P - P_{vzduch} = \left(\frac{\rho}{\rho_{vzduch}} - 1 \right) P_{vzduch} + \gamma \left(\frac{\cos \alpha}{r} - \frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \right) + 2\mu \left(\frac{\partial u_\eta}{\partial \eta} + u_\tau \frac{\partial \alpha}{\partial \eta} \right) \quad (21)$$

V prípade, ak hodnota P_{jump} na rozhraní kvapalina-vzduch prekročí hodnotu tlaku objemovej sily F_b , určitý objem kvapaliny sa oddelí od povrchu kvapky kvapaliny a počas letu sa vytvorí samostatná (satelitná) kvapka [62].

Kľúčovým prvkom pre InkJet Printing technológiu je zloženie atramentu pre tlač. Prvou a najpodstatnejšou požiadavkou je kompatibilita atramentu s materiálom tlačovej hlavice zariadenia (s kapilárrou). Ak dochádza ku chemickým reakciám medzi atramentom a materiálom hlavice, je nevyhnutné používať sklenenú pipetu v hlavici.

V prípade použitia DoD technológie generovania kvapiek atramentu, vlastnosti atramentov musia spĺňať prísne fyzikálne a chemické požiadavky, ktoré závisia od veľmi malej mechanickej sily, potrebnej k deformácií piezoelementu. Atramenty pre InkJet Printing technológie musia mať nízku viskozitu, aby sa mohla vytvoriť kvapka atramentu. Za predpokladu, že použité atramenty majú Newtonovské vlastnosti, sa kinematická viskozita μ vyjadruje nasledovne [55]:

$$\mu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.9)$$

kde

η je dynamická viskozita,

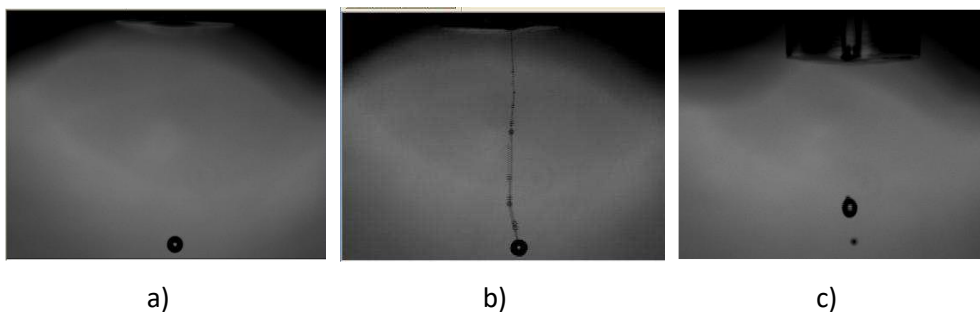
ρ je hustota atramentu.

Pre ideálne generovanie kvapky atramentu technológiou DoD sú vhodnejšie atramenty s nízkou viskozitou, pričom pre zníženie roztekavosti kvapky po substráte sa požaduje vyššia viskozita atramentu. Roztekavosť kvapky atramentu po substráte je parameter, ktorý po opustení kvapky atramentu trysky závisí najmä od povrchových napätí na povrchu substrátu, na ktorý kvapka dopadá [55]. Dôležitú úlohu tu zohráva najmä uhol zmáčania θ .

Ďalším dôležitým faktorom pre tlač je veľkosť častíc atramentu. Vo všeobecnosti sa pre technológiu DoD požaduje veľkosť častíc menšia než 1 μm . V neposlednom rade, časová stabilita atramentu patrí taktiež medzi kľúčové parametre tlače, keďže počas procesu tlače nesmie dôjsť k zlúčeniu častíc atramentu. To môže viesť k výrazným zmenám parametrov atramentu ako aj k upchatiu trysky hlavice. Okrem spomínaných parametrov je nutné brať do úvahy aj povrchové napätie atramentu.

Veľké povrchové napätie zabraňuje rozdeleniu toku atramentu a následnému vytváraniu samostatných kvapiek atramentu. Na druhej strane, veľké povrchové napätie atramentu zabraňuje roztekaniu atramentu po substráte, vplyvom čoho sa vytvára sférický tvar kvapiek [55], [63]. Nano-častice kovov v atramentoch používaných v rámci technológie InkJet Printing majú teda náchylnosť na sedimentáciu, zgrupovanie a v neposlednom rade aj oxidáciu povrchu.

V prípade, že je povrchové napätie atramentu príliš malé, je náročné vytvoriť stabilné kvapky atramentu a dochádza k vytváraniu tzv. chvostov za hlavnou kvapkou po opustení trysky. Z hľadiska roztekania kvapky po substráte je nežiaduce používať atrament s príliš malým povrchovým odporom z dôvodu väčšej roztekavosti kvapky po substráte, vplyvom čoho nie je možné vytvárať štruktúry s vysokou presnosťou.



Obr.4.17 (a) Let kvapky atramentu za ideálnych podmienok, (b) vytváranie vlákna za kvapkou atramentu, (c) vznik satelitnej kvapky pred hlavnou kvapkou.

Obr. 4.17 znázorňuje let kvapky atramentu za ideálnych podmienok, vznik vlákna za kvapkou atramentu a vznik satelitnej kvapky za hlavnou kvapkou.

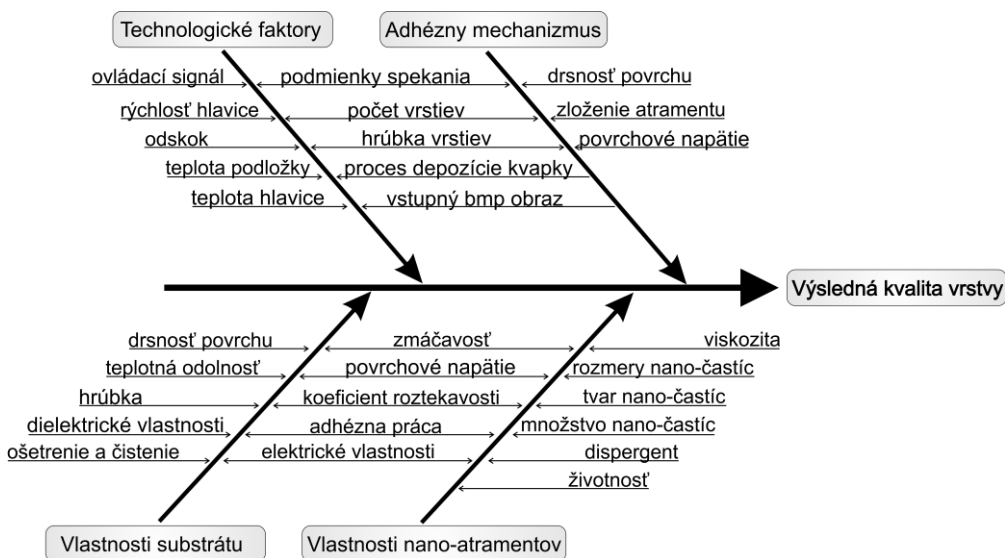
Kvalita generovania kvapiek atramentu je charakterizovaná nasledovnými faktormi:

- kompatibilita použitých materiálov s hlavnicou zariadenia,
- nízka diverzita (rôznorodosť) objemu kvapiek počas ich generovania,
- rovnaká rýchlosť letu kvapiek,
- nevytváranie nežiaducich javov, ako sú napr. satelitné kvapky, vlákna, atď.,

- kolmá dráha letu kvapiek na substrát,
- dlhodobá stabilita generovania kvapiek,
- kvalita povrchu substrátu.

5. Praktické aspekty technológie InkJet Printing

Technológii InkJet Printing sa dnes venuje pozornosť vedcov z celého sveta za účelom plnohodnotného nahradenia ostatných technológií výroby elektroniky práve touto technológiou. Jednou z vízií budúcnosti v oblasti elektroniky je možnosť jednoduchého vytlačenia elektronického obvodu na bežné substráty, ako sú polymérne fólie, papier ale aj textil, jednoduchým, rýchlym a lacným spôsobom tak, ako sa dnes tlačí text na papier. Výskum v oblasti technológie InkJet Printing je ešte stále len na začiatku a v nasledovných rokoch sa očakáva rapidný rozmach tejto technológie v oblasti výroby elektronických štruktúr.



Obr.5.1 Ishikawov diagram technológie InkJet Printing.

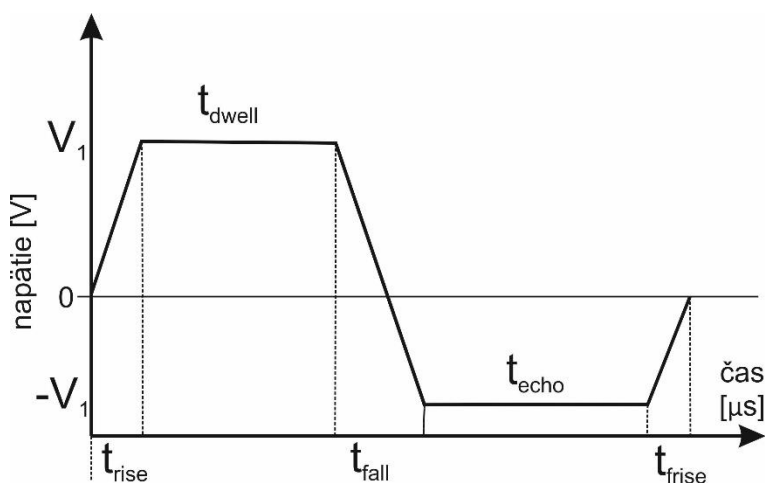
Na výslednú kvalitu vytvorenej vrstvy vplýva mnoho faktorov, ktoré je možné rozdeliť do 4 kategórií. Do prvej kategórie patria predovšetkým technologické faktory, ktoré je možné pred a počas procesu depozície nastavovať. Práve optimalizácia týchto technologických faktorov vplýva najvýraznejším spôsobom na výslednú kvalitu vytvorených elektronických štruktúr a vrstiev. Ostatným faktorom Ishikawovho diagramu (adhézny mechanizmus, vlastnosti substrátu a vlastnosti

nano-atramentov) je taktiež potrebné sa detailne venovať pred, po a v procese depozície nano-atramentov.

5.1 Optimalizácia ovládacieho signálu piezo-elementu v tryske zariadenia

Na účely vygenerovania kvapky nano-atramentu zariadením InkJet Printer sa zvyčajne využíva špeciálna tryska na báze DoD (Drop-on-Demand) využívajúca princíp šírenia sa piezo-akustickej vlny. Fyzikálny princíp činnosti trysky je opísaný v podkapitole 4.2.5.1.

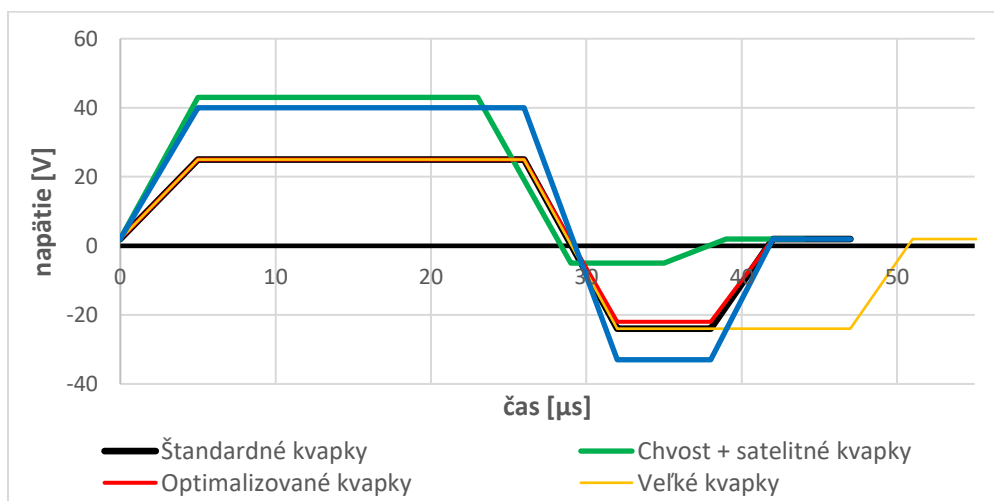
V závislosti od reologických vlastností aplikovaných nano-atramentov, je nevyhnutné pred každým procesom depozície nastaviť hodnoty ovládacieho signálu piezo-elementu v tryske zariadenia tak, aby sme dosiahli požadovaný objem a tvar kvapky nano-atramentu bez nežiaducich javov, ako sú satelitné kvapky alebo predĺžený chvost kvapky, zabezpečili súosovosť kvapky atramentu s tryskou a zabezpečili stabilitu generovania kvapiek nano-atramentu počas celej doby trvania depozície.



Obr.5.2 Bipolárny ovládací signál piezo-elementu v tryske.

Najčastejšie používaný tvar ovládacieho signálu s presným popisom jednotlivých častí signálu je znázornený na Obr. 5.2. Takýto signál pozostáva z kladnej a zápornej časti za účelom stabilnejšieho ovládania piezo-elementu. Na ovládacom signáli je možné modifikovať tak hodnotu napätia, ako aj čas trvania pôsobenia danej úrovne signálu.

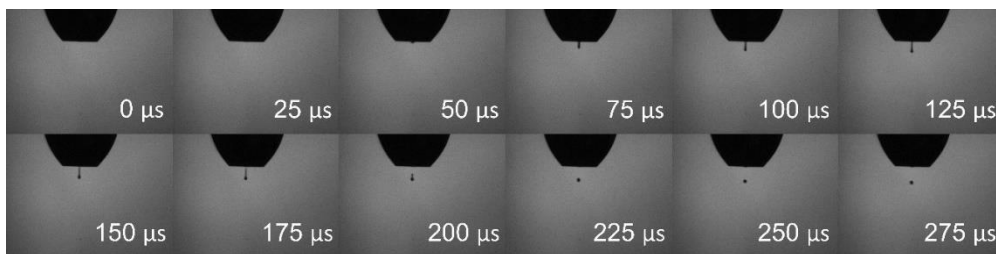
Na Obr. 5.3 sú znázornené modifikované ovládacie signály piezo-elementu v tryske zariadenia, pričom pre každý ovládací signál je znázornená sekvencia generovania kvapky atramentu (Obr. 5.4 až 5.8). Počas nastavovania ovládacieho signálu piezo-elementu trysky je potrebné brať do úvahy aj závislosť viskozity konkrétneho nano-atramentu od teploty trysky, ktorá sa pred procesom depozície vyhreje na požadovanú teplotu. Nakoľko počas procesu depozície sa vyhrieva aj podložka, na ktorom je umiestnený substrát, zvyčajne na teplotu vyššiu, než je teplota trysky, dochádza ku zvyšovaniu teploty trysky aj počas samotného procesu depozície, čím sa znižuje viskozita nano-atramentu.



Obr.5.3 Modifikácie ovládacích signálov piezo-elementu v tryske InkJet Printing zariadenia.

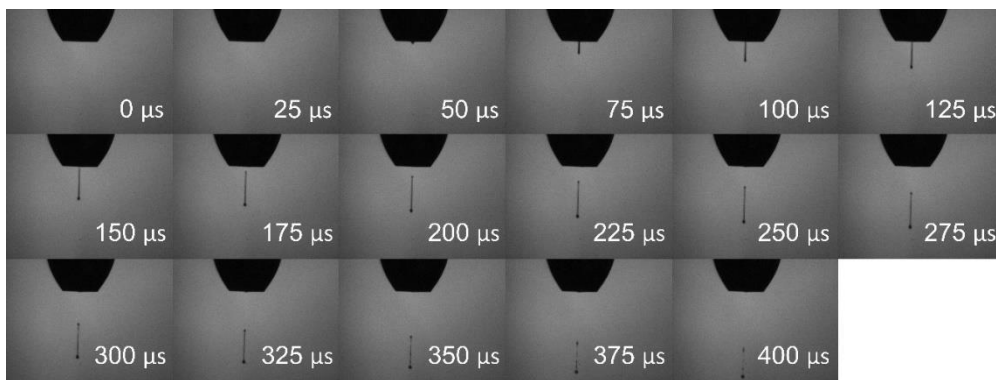
Na Obr. 5.4 je znázornená sekvencia generovania kvapky nano-atramentu v prípade veľkého objemu samotnej kvapky, čo je možné dosiahnuť predĺžením doby pôsobenia záporného napätia na piezo-element (t_{echo}), ako to vyplýva z Obr. 5.3.

Veľký objem kvapiek je žiaduci v prípade vytvárania veľkých plôch, kde veľký objem kvapiek zabezpečí dobrú roztekavosť nano-atramentu po povrchu a vytvorí sa tak homogénna štruktúra. Generovanie kvapiek s veľkým objemom taktiež zabezpečí stabilitu procesu generovania kvapiek počas celej doby depozície. Veľký objem kvapiek však zamedzuje vytvoreniu precíznej štruktúry s presne definovanou malou šírkou čiar.



Obr.5.4 Sekvencia generovania kvapky atramentu – veľký objem kvapiek [64].

Nežiaduci jav počas procesu generovania kvapiek atramentu je vytváranie tzv. chvosta za hlavnou kvapkou, ako je to znázornené na Obr. 5.5.

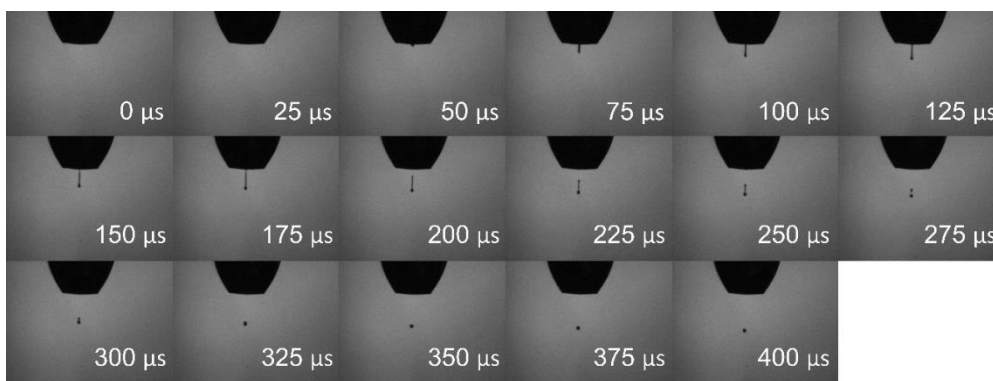


Obr.5.5 Sekvencia generovania kvapky atramentu – dlhý chvost kvapky [64].

K tomuto javu dochádza predovšetkým vtedy, ak je na piezo-element privedené príliš vysoké napätie, resp. ak proces ukončovania generovania kvapky atramentu je nedostatočný, alebo ak k nemu dochádza nedostatočne, teda záporná hodnota ovládacieho signálu má buď nedostatočnú hodnotu, alebo pôsobí príliš krátko na

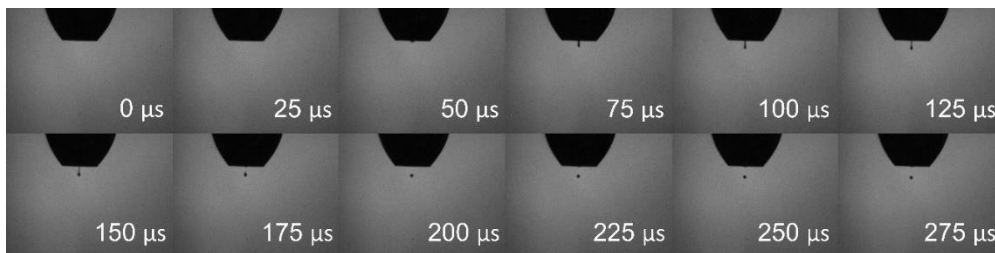
piezo-element. Dlhý chvost kvapky vytvára na povrchu substrátu počas procesu depozície neželané efekty a navyše sa proces depozície stáva nekontrolovateľným. Tento nežiaduci jav veľkou mierou prispieva k znižovaniu výslednej kvality štruktúry.

Ďalším nežiaducim javom, ku ktorému dochádza počas generovania kvapiek atramentu je vznik tzv. satelitnej kvapky (Obr. 5.6). K tomu dochádza prevažne pri rozdelení chvosta kvapky na 2 časti, pričom jedna časť chvosta kvapky sa spojí s hlavnou kvapkou a druhá časť vytvorí satelitnú, väčšinou menšiu kvapku. V optimálnom prípade sa satelitná kvapka počas letu spojí s hlavnou kvapkou, ale jedine v prípade, ak bola dodržaná súosovosť. V opačnom prípade dopadá na substrát okrem hlavnej kvapky aj satelitná kvapka a vytvára posunutý obraz motívu. To môže viesť až k znehodnoteniu vytvorenej elektronickej štruktúry. Nie je ojedinelé, že sa vytvorí viac satelitných kvapiek.



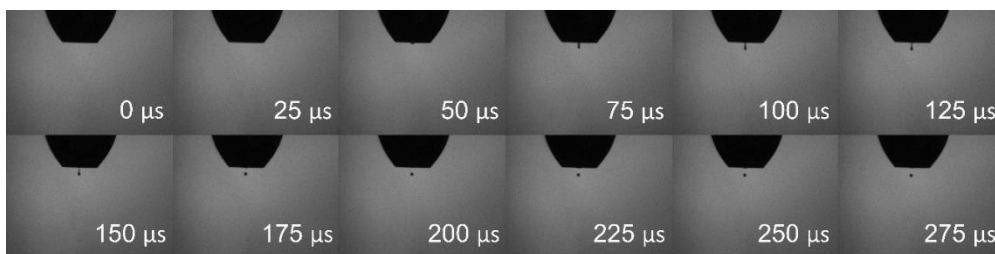
Obr.5.6 Sekvencia generovania kvapky atramentu – dlhý chvost a satelitná kvapky [64].

Na Obr. 5.7 je znázornený proces generovania kvapky nano-atramentu štandardných rozmerov. V tomto prípade je t_{dwell} zvyčajne trojnásobok t_{echo} a absolútna hodnota kladnej a zápornej časti ovládacieho napätia približne rovnaká. Závisí to hlavne od úrovne podtlaku v tryske a reologických parametrov aplikovaných nano-atramentov.



Obr.5.7 Sekvencia generovania kvapky atramentu – štandardná kvapka [64].

Na Obr. 5.8 sú znázornené optimalizované kvapky, ktoré je možné dosiahnuť modifikovaním zápornej časti ovládacieho signálu piezo-elementu a úpravou podtlaku v tryske tak, aby došlo k rýchlejšiemu prerušeniu toku generovania kvapky. Tým sa dosiahne menší objem kvapky pri zachovaní stability počas celej doby procesu generovania kvapiek atramentu. Menšia kvapka umožní vytvárať motívy s vyššou precíziou a menšou šírkou čiar.



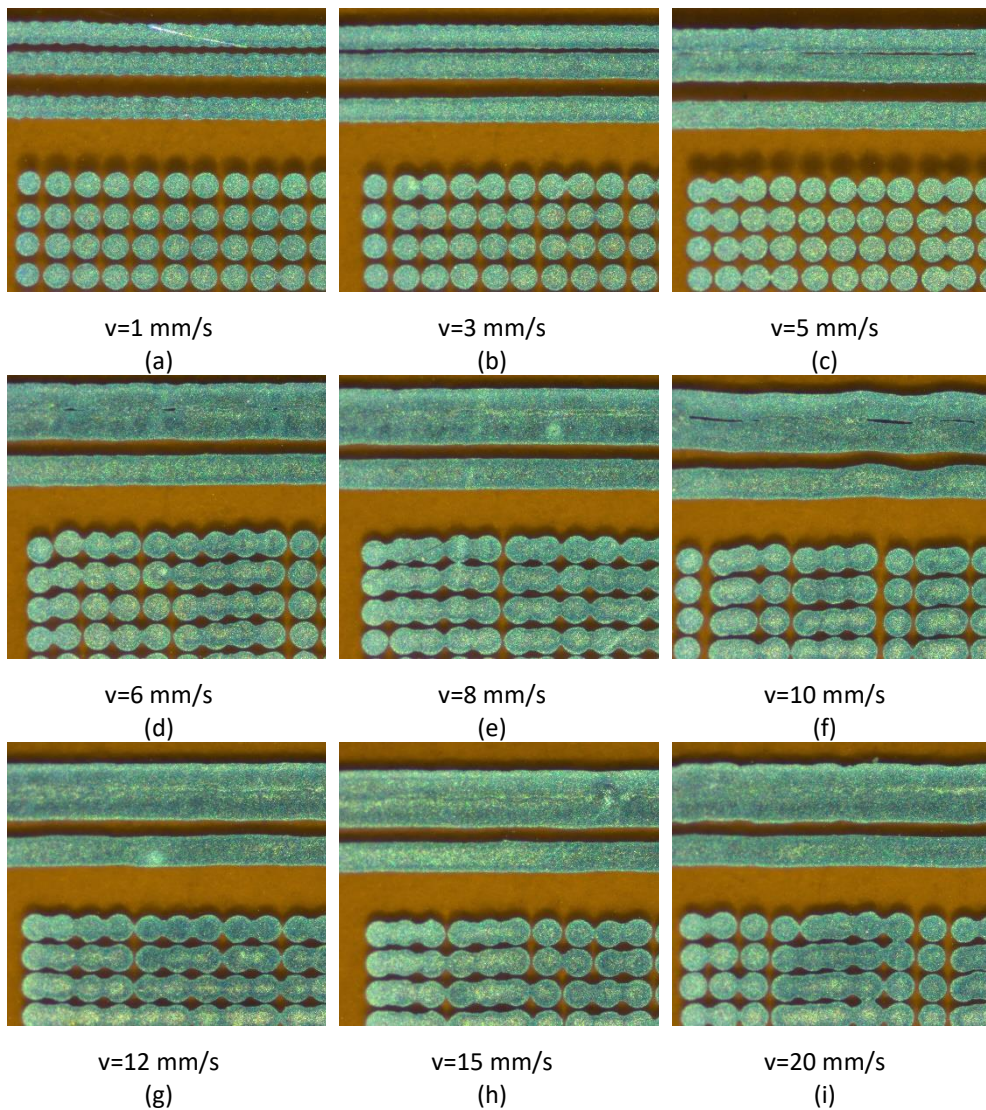
Obr.5.8 Sekvencia generovania kvapky atramentu – optimalizovaná kvapka [64].

5.2 Vplyv rýchlosti tlače na kvalitu natlačenej štruktúry

Na výslednú kvalitu natlačenej vrstvy nano-atramentu vplýva mnoho technologických faktorov ako aj parametrov zariadenia, medzi ktoré patrí určite aj rýchlosť tlače, ako aj odskok trysky od substrátu.

Ako to vyplýva z Obr. 5.9, na ktorom je uvedený vplyv rýchlosti tlače na kvalitu deponovanej vrstvy pre rôzne rýchlosti, v prípade $v=1\text{mm/s}$ dochádza k vzniku nehomogénnych okrajov vodivých čiar. To môže výrazným spôsobom vplývať na kvalitu prenášaného signálu vodičom, predovšetkým v prípade VF aplikácií. Rýchlosť

pohybu tlačovej hlavy $v = 3 \text{ mm/s}$ sa na základe optického posúdenia deponovaných vrstiev javí za optimálnu z dôvodu hladkých okrajov čiar a malej šírky čiar, ako aj medzery medzi čiarami.



Obr.5.9 Vplyv rýchlosti tlače na kvalitu deponovanej vrstvy, (a) $v = 1 \text{ mm/s}$, (b) $v = 3 \text{ mm/s}$, (c) $v = 5 \text{ mm/s}$, (d) $v = 6 \text{ mm/s}$, (e) $v = 8 \text{ mm/s}$, (f) $v = 10 \text{ mm/s}$, (g) $v = 12 \text{ mm/s}$, (h) $v = 15 \text{ mm/s}$ a (i) $v = 20 \text{ mm/s}$.

Zvyšovaním rýchlosti pohybu tlačovej hlavičky dochádza k zhoršeniu kvality vytvorenej štruktúry a do procesu depozície sa vnáša vysoká miera nepresnosti. V prípade rýchlosti nad $v=10$ mm/s nie sú zachované základné parametre deponovaného motívu, ako je napr. pevne definovaný tvar a šírka čiar, medzera medzi čiarami a ukladanie kvapiek nano-atramentu na povrch substrátu v jednej osi.

Posudzovanie optimálnej rýchlosti depozície je však potrebné vnímať komplexne, nakoľko tento parameter môžu ovplyvňovať aj ďalšie faktory, medzi ktoré patria predovšetkým povrchové vlastnosti polymérnych substrátov, teplota substrátu, reologické vlastnosti nano-atramentov ako aj rýchlosť letu kvapky nano-atramentu.

5.3 Analýza vplyvu teploty substrátu na kvalitu natlačenej štruktúry

Homogenita deponovanej vrstvy v celom objeme predstavuje technologický faktor, ktorý do významnej miery definuje výslednú kvalitu vytvorenej elektronickej štruktúry na základe vplyvu na elektrické a mechanické vlastnosti vrstiev. Na výsledný tvar kvapky nano-atramentu po dopade na substrát vplýva mnoho technologických faktorov, medzi ktoré patria hlavne povrchové vlastnosti použitých polymérnych substrátov, viskozita aplikovaných nano-atramentov, rýchlosť letu kvapky, odskok trysky od substrátu ako aj teplota substrátu, na ktorý sa deponuje. Práve teplota substrátu má výrazný vplyv na výsledný tvar vytvorenej vrstvy ako aj na homogenitu štruktúry prostredníctvom kontroly odparovania organických zložiek v nano-atramente [65].

K výslednému tvaru kvapky nano-atramentu na povrchu substrátu dochádza v dvoch fázach. V prvej fáze sa kvapka po dopade na povrch substrátu roztečie do maximálnej šírky v závislosti od povrchových vlastností substrátu, povrchového napätia a viskozity nano-atramentu ako aj od rýchlosti odparenia organických zložiek v kvapke. V druhej fáze kvapka nano-atramentu zmení svoj tvar do finálnej podoby

prostredníctvom zmeny šírky a nárastu výšky kvapky. To je spôsobené prevažne povrchovým napätím tak substrátu, ako aj nano-atramentu [65].

Zvýšením teploty substrátu dochádza k urýchleniu procesu odparenia organických zložiek v nano-atramente a k výraznému nárastu viskozity použitého dispergentu nano-častíc v atramente. To má za následok zamedzenie roztečeniu kvapky nano-atramentu po povrchu substrátu, nakoľko po procese odparenia organických zložiek z kvapky sa výrazne menia reologické vlastnosti nano-atramentu a zmení sa konzistencia kvapky z atramentu s nízkou viskozitou na atrament s vysokou viskozitou, ktorá už nemej svoj tvar. Práve kontrolou roztečenia kvapky nano-atramentu prostredníctvom nastavenia presne definovanej teploty substrátu je možné špecifikovať výsledný tvar kvapky po dopade na substrát ako aj dosiahnuť požadovanú homogenitu vrstiev.

V prípade, ak je teplota substrátu príliš vysoká, dochádza k nerovnomernému odparovaniu organických rozpúšťadiel a dispergentov kvapky nano-atramentu po dopade na substrát, vplyvom čoho vzniká tzv. efekt kávových škvŕn. Ten je charakteristický tým, že na okraji má kvapka vyššiu hrúbku, než v strede. Samotné nanášanie kvapky atramentu na povrch je možné rozdeliť do dvoch fáz. V prvej fáze dochádza k dopadu kvapky nano-atramentu na povrch substrátu, počas čoho kinetická energia vzniknutá v okamihu dopadu kvapky na povrch je čiastočne rozptýlená viskóznymi silami nano-atramentu. Prvá fáza trvá zvyčajne menej, než 1 ms. V druhej fáze sa zvyšná energia premení na povrchovú energiu, ktorá spôsobí roztečenie kvapky nano-atramentu po povrchu. Práve počas druhej fázy, kedy sa rozteká nano-atrament po povrchu a vytvára svoje konečné rozmery, dochádza k rapídному odparovaniu organických zložiek nano-atramentu v strede kvapky, nakoľko nahromadená kinetická energia tlačí objem kvapky do šírky, teda smerom k okrajom kvapky. Po absorbovaní energie by sa objem kvapky vrátil naspäť do stredu, čím by sa doplnil objem v miestach, kde došlo k rapídному odparení organických zložiek, čo by malo za následok vytvorenie homogénnej štruktúry. Príliš vysoká

teplota substrátu však bráni vytvoreniu spätnej vlny a tak väčší objem kvapky ostáva na kraji, čím sa vytvorí nehomogénna štruktúra [30], [66]–[69].

Odpor nano-atramentu voči roztečeniu po povrchu substrátu charakterizuje tzv. Ohnesorgove číslo O_h , ktoré opisuje proces formácie kvapky atramentu ako pomer viskózných síl, povrchového napätia a zotrvačných síl. Vysoká hodnota O_h znamená, že odpor voči roztečeniu je spôsobený viskozitou nano-atramentu, pričom v prípade nízkej hodnoty O_h zotrvačnými silami [65].

$$O_h = \frac{\eta}{\rho L_t \sigma} = \frac{\sqrt{W_e}}{R_e} \quad (5.1)$$

kde,

η je viskozita,

ρ je hustota,

L_t je priemer trysky,

σ je povrchové napätie,

W_e je Weberovo číslo a

R_e je Reynoldovo číslo.

Zoznam použitej literatúry

- [1] T. Liptáková, P. Alexy, E. Gondár, a V. Khunová, *Polymérne konštrukčné materiály*. Žilina: EDIS vydavateľstvo Žilinskej univerzity, 2012.
- [2] DuPont Teijin Films, "Mylar polyester film Physical-Thermal Properties". 2003.
- [3] DuPont Teijin Films, "Mylar® polyester film, Electrical Properties". DuPont Teijin Films, 2003. [Online]. Available at: http://usa.dupontteijinfilms.com/informationcenter/downloads/Electrical_Properties.pdf
- [4] Y. Kawahara, S. Hodges, B. S. Cook, C. Zhang, a G. D. Abowd, "Instant inkjet circuits: lab-based inkjet printing to support rapid prototyping of UbiComp devices", v *Proceedings of the 2013 ACM international joint conference on Pervasive and ubiquitous computing*, Zurich Switzerland, sep. 2013, s. 363–372. doi: 10.1145/2493432.2493486.
- [5] A. A. Tracton, Ed., *Coatings Materials and Surface Coatings*, 0 vyd. CRC Press, 2006. doi: 10.1201/9781420044058.
- [6] Nurdan Demirci Sankir, "Flexible Electronics: Materials and Device Fabrication". Virginia Polytechnic Institute and State University, 2005.
- [7] DuPont, "DuPont™ Kapton® HN polyimide film". DuPont, 2011. [Online]. Available at: <http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/membranes-films/assets/DEC-Kapton-HN-datasheet.pdf>
- [8] P. Lukacs, A. Pietrikova, J. Potencki, a G. Tomaszewski, "UWB antenna based on nanoparticles of silver on polyimide substrate", v *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2015, roč. 2015-September, s. 408–413. [Online]. Available at: <https://www2.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-84958163810&doi=10.1109%2fISSE.2015.7248031&partnerID=40&md5=f760b72f4aa3cba77e0737cf3b401e51>
- [9] J. K. Fink, "Poly(naphthalates)", v *High Performance Polymers*, Elsevier, 2014, s. 255–279. doi: 10.1016/B978-0-323-31222-6.00011-X.
- [10] D. Tobjörk a R. Österbacka, "Paper Electronics", *Adv. Mater.*, roč. 23, č. 17, s. 1935–1961, máj. 2011, doi: 10.1002/adma.201004692.
- [11] DuPont, "DuPont™ Nomex® Paper Type 410". [Online]. Available at: http://www2.dupont.com/Nomex_Energy_Solutions/zh_CN/assets/downloads/AP_2010/NomexType410_DataSheet.pdf
- [12] DuPont, "DuPont™ Nomex® Type 411". [Online]. Available at: http://www.redseal.com/download/H_93498_3__NOMEX_Type_411_Tech_Data_Sheet.pdf
- [13] H. F. Abutarboush a A. Shamim, "Paper-Based Inkjet-Printed Tri-Band U-Slot Monopole Antenna for Wireless Applications", *Antennas Wirel. Propag. Lett.*, roč. 11, s. 1234–1237, 2012, doi: 10.1109/LAWP.2012.2223751.
- [14] W. S. Wong a A. Salleo, Ed., *Flexible Electronics: Materials and Applications*, roč. 11. Boston, MA: Springer US, 2009. doi: 10.1007/978-0-387-74363-9.

- [15] U. Caglar, "Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronics Materials". Tampere University of Technology, 2009.
- [16] B. Somboonsub, M. A. Invernale, S. Thongyai, P. Prasertthadam, D. A. Scola, a G. A. Sotzing, "Preparation of the thermally stable conducting polymer PEDOT – Sulfonated poly(imide)", *Polymer*, roč. 51, č. 6, s. 1231–1236, mar. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.01.048.
- [17] M. Vilkmán, "Structural investigations and processing of electronically and protonically conducting polymers". VTT, 2010.
- [18] B. Charlot, G. Sassine, A. Garraud, B. Sorli, A. Giani, a P. Combette, "Micropatterning PEDOT:PSS layers", *Microsyst Technol*, roč. 19, č. 6, s. 895–903, jún. 2013, doi: 10.1007/s00542-012-1696-5.
- [19] A. Lenz, H. Kariis, A. Pohl, P. Persson, a L. Ojamäe, "The electronic structure and reflectivity of PEDOT:PSS from density functional theory", *Chemical Physics*, roč. 384, č. 1–3, s. 44–51, jún. 2011, doi: 10.1016/j.chemphys.2011.05.003.
- [20] J. Huang *et al.*, "Polymeric semiconductor/graphene hybrid field-effect transistors", *Organic Electronics*, roč. 12, č. 9, s. 1471–1476, sep. 2011, doi: 10.1016/j.orgel.2011.05.021.
- [21] F. Gardiner a E. Carter, Ed., *Polymer electronics - a flexible technology*. Shawbury, Shrewsbury: iSmithers, 2009.
- [22] D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, a J. Jie Zhang, *Printed Organic and Molecular Electronics*. New York, NY: Springer, 2013.
- [23] P. T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, a K.-B. Lee, "Design, Synthesis, and Characterization of Graphene–Nanoparticle Hybrid Materials for Bioapplications", *Chem. Rev.*, roč. 115, č. 7, s. 2483–2531, apr. 2015, doi: 10.1021/cr500537t.
- [24] G. Hwang, J. C. Acosta, E. Vela, S. Haliyo, a S. Regnier, "Graphene as thin film infrared optoelectronic sensor", v *2009 International Symposium on Optomechatronic Technologies*, Istanbul, sep. 2009, s. 169–174. doi: 10.1109/ISOT.2009.5326118.
- [25] D. Kong, L. T. Le, Y. Li, J. L. Zunino, a W. Lee, "Temperature-Dependent Electrical Properties of Graphene Inkjet-Printed on Flexible Materials", *Langmuir*, roč. 28, č. 37, s. 13467–13472, sep. 2012, doi: 10.1021/la301775d.
- [26] F. Torrisi *et al.*, "Inkjet-Printed Graphene Electronics", *ACS Nano*, roč. 6, č. 4, s. 2992–3006, apr. 2012, doi: 10.1021/nn2044609.
- [27] E. B. Secor, P. L. Prabhumirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, a M. C. Hersam, "Inkjet Printing of High Conductivity, Flexible Graphene Patterns", *J. Phys. Chem. Lett.*, roč. 4, č. 8, s. 1347–1351, apr. 2013, doi: 10.1021/jz400644c.
- [28] J. Li, F. Ye, S. Vaziri, M. Muhammed, M. C. Lemme, a M. Östling, "Efficient Inkjet Printing of Graphene", *Adv. Mater.*, roč. 25, č. 29, s. 3985–3992, aug. 2013, doi: 10.1002/adma.201300361.
- [29] T. Le, V. Lakafošis, Z. Lin, C. P. Wong, a M. M. Tentzeris, "Inkjet-printed graphene-based wireless gas sensor modules", v *2012 IEEE 62nd Electronic*

- Components and Technology Conference*, San Diego, CA, USA, máj. 2012, s. 1003–1008. doi: 10.1109/ECTC.2012.6248958.
- [30] A. Shimoni, S. Azoubel, a S. Magdassi, “Inkjet printing of flexible high-performance carbon nanotube transparent conductive films by ‘coffee ring effect’”, *Nanoscale*, roč. 6, č. 19, s. 11084–11089, 2014, doi: 10.1039/C4NR02133A.
- [31] H. Keskinen, “Synthesis of Nanoparticle and Preparation of Deposits by Liquid Flame”. Tampere University of Technology.
- [32] W. D. Callister a D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, 5th edition. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2019.
- [33] C. Buzea, I. I. Pacheco, a K. Robbie, “Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity”, *Biointerphases*, roč. 2, č. 4, s. MR17–MR71, dec. 2007, doi: 10.1116/1.2815690.
- [34] M. Hosokawa, *Nanoparticle technology handbook*. Amsterdam; Boston: Elsevier, 2012. Cit: 22. jún 2018. [Online]. Available at: <http://www.books24x7.com/marc.asp?bookid=49241>
- [35] J. Felba a H. Schaefer, “Materials and Technology for Conductive Microstructures”, v *Nanopackaging*, J. E. Morris, Ed. Boston, MA: Springer US, 2008, s. 239–263. doi: 10.1007/978-0-387-47325-3_12.
- [36] A. Kamysny, J. Steinke, a S. Magdassi, “Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics”, *The Open Applied Physics Journal*, roč. 4, č. 1, s. 19–36, mar. 2011, doi: 10.2174/1874183501104010019.
- [37] Y. Yuan a T. R. Lee, “Contact Angle and Wetting Properties”, v *Surface Science Techniques*, roč. 51, G. Bracco a B. Holst, Ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, s. 3–34. doi: 10.1007/978-3-642-34243-1_1.
- [38] Jank M., “Ink Development and Device Printing”. Fraunhofer Institute for Integrated Systems and Device Technology IISB, 2013.
- [39] J. Perelaer a U. S., “Inkjet Printing and Alternative Sintering of Narrow Conductive Tracks on Flexible Substrates for Plastic Electronic Applications”, v *Radio Frequency Identification Fundamentals and Applications Design Methods and Solutions*, C. Turcu, Ed. InTech, 2010. doi: 10.5772/7983.
- [40] M. L. Allen *et al.*, “Electrical sintering of nanoparticle structures”, *Nanotechnology*, roč. 19, č. 17, s. 175201, apr. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/17/175201.
- [41] J. S. Kang, J. Ryu, H. S. Kim, a H. T. Hahn, “Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light”, *Journal of Elec Materi*, roč. 40, č. 11, s. 2268–2277, nov. 2011, doi: 10.1007/s11664-011-1711-0.
- [42] R. M. German, *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996.
- [43] P. Lukacs, A. Pietrikova, a P. Cabuk, “Dependence of electrical resistivity on sintering conditions of silver layers printed by InkJet printing technology”, *Circuit World*, roč. 43, č. 2, s. 80–87, 2017, [Online]. Available at:

- <https://www2.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-85026199787&doi=10.1108%2fCW-02-2017-0008&partnerID=40&md5=8cb2abdd32107769c041d9cfaa17e1d4>
- [44] G. Tomaszewski, T. Wałach, J. Potencki, a M. Pilecki, “The Influence of Sintering Conditions on the Inkjet Printed Paths Resistance”, *International Journal of Electronics and Telecommunications*, roč. 62, č. 2, jan. 2016, doi: 10.1515/eletel-2016-0018.
- [45] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, a D. Lupo, “Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink”, *Thin Solid Films*, roč. 556, s. 452–459, apr. 2014, doi: 10.1016/j.tsf.2014.02.001.
- [46] S. Horikoshi a N. Serpone, Ed., *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*, 1st vyd. Wiley, 2013. doi: 10.1002/9783527648122.
- [47] K. Yvon, Ed., *Printed electronics: technologies, applications and challenges*. New York: Nova Science Publishers, Inc, 2017.
- [48] Pieter Frederik Moonen, “Alternative Lithography Strategies for Flexible Electronics”. Wöhrmann Print Service, 2012.
- [49] H. Klauk, Ed., *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, 1st vyd. Wiley, 2006. doi: 10.1002/3527608753.
- [50] S. Slosarčík, A. Pietriková, a J. Banský, *Základy technológií v elektronike*. Košice, 2006.
- [51] G. Nisato, D. Lupo, a S. Ganz, Ed., *Organic and printed electronics: fundamentals and applications*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2016.
- [52] Alejandro de la Fuente Vornbrock, “Roll Printed Electronics: Development and Scaling of Gravure Printing Techniques”. Electrical Engineering and Computer Sciences University of California, 2009.
- [53] S. M. F. Cruz, L. A. Rocha, a J. C. Viana, “Printing Technologies on Flexible Substrates for Printed Electronics”, v *Flexible Electronics*, S. Rackauskas, Ed. InTech, 2018. doi: 10.5772/intechopen.76161.
- [54] H. Kipphan, *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin / Heidelberg, 2014.
- [55] Grimaldi Immacolata Angelica, “Realization and optimization of organic electronic devices manufactured by innovative technique: inkjet printing”. UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI FEDERICO II, 2011.
- [56] C. Turcu, *Radio frequency identification fundamentals and applications, design methods and solutions*. Vukovar: Intech, 2010.
- [57] MicroFab Technologies, Inc., “Ink-Jet Microdispensing Basic Set-up”. MicroFab Technologies, Inc., 2012.
- [58] D. Ilkovič, *Fyzika*. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, n. p., 1962.
- [59] H. Steidl, L. Neužil, a I. Fort, *Úvod do proudění tekutin a sdílení tepla*. Praha: Academia, 1975.

- [60] E. Tekin, P. J. Smith, a U. S. Schubert, "Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles", *Soft Matter*, roč. 4, č. 4, s. 703, 2008, doi: 10.1039/b711984d.
- [61] B. Derby, "Inkjet printing ceramics: From drops to solid", *Journal of the European Ceramic Society*, roč. 31, č. 14, s. 2543–2550, nov. 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.016.
- [62] H. Zhang, J. Wang, a G. Lu, "Numerical investigation of the influence of companion drops on drop-on-demand ink jetting", *J. Zhejiang Univ. Sci. A*, roč. 13, č. 8, s. 584–595, aug. 2012, doi: 10.1631/jzus.A1200045.
- [63] *Quantitative medical imaging part of Imaging and applied optics ; 23-27 June 2013, Arlington, Virginia, United States*. Washington, DC: OSA, The Optical Society, 2013.
- [64] P. Lukács, A. Pietriková, J. Potencki, a G. Tomaszewski, "The Deposition Process Optimization by Controlling of the Piezo Elements in the Print Head", *Acta Electrotechnica et Informatica*, roč. 16, č. 3, s. 14–19, sep. 2016, doi: 10.15546/aei-2016-0018.
- [65] G. Cummins a M. P. Y. Desmulliez, "Inkjet printing of conductive materials: a review", *Circuit World*, roč. 38, č. 4, s. 193–213, nov. 2012, doi: 10.1108/03056121211280413.
- [66] X. Wang *et al.*, "Process optimization for inkjet printing of triisopropylsilylethynyl pentacene with single-solvent solutions", *Thin Solid Films*, roč. 578, s. 11–19, mar. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.02.004.
- [67] J. Li, M. C. Lemme, a M. Östling, "Inkjet Printing of 2D Layered Materials", *ChemPhysChem*, roč. 15, č. 16, s. 3427–3434, nov. 2014, doi: 10.1002/cphc.201402103.
- [68] D. S. Eom *et al.*, "Coffee-Ring Structure from Dried Graphene Derivative Solutions: A Facile One-Step Fabrication Route for All Graphene-Based Transistors", *J. Phys. Chem. C*, roč. 118, č. 46, s. 27081–27090, nov. 2014, doi: 10.1021/jp507451b.
- [69] Y. Guo, Y. Ono, a Y. Nagao, "Modification for Uniform Surface of Nafion Ultrathin Film Deposited by Inkjet Printing", *Langmuir*, roč. 31, č. 37, s. 10137–10144, sep. 2015, doi: 10.1021/acs.langmuir.5b02395.

Názov	Flexibilná elektronika
Autor	Ing. Peter Lukács, PhD.
Vydavateľ	Technická univerzita v Košiciach
Rok	2023
Vydanie	prvé
Náklad	60 ks
Rozsah	93 strán
ISBN:	978-80-553-4334-1