

# ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE Fakulta elektrotechnická Katedra mikroelektroniky

# Aplikace intenzivního pulzního světla v tištěné elektronice Diplomová práce

Vypracoval: Bc. Martin Murárik Vedoucí práce: Ing. Alexandr Laposa, Ph.D. Praha, 2020



# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

#### I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: Murárik Jméno: Martin Osobní číslo: 435017	Příjn	mení:	Murárik	Jméno: Martin	Osobní číslo: 435017
--	-------	-------	---------	---------------	----------------------

Fakulta/ústav: Fakulta elektrotechnická

Zadávající katedra/ústav: Katedra mikroelektroniky

Studijní program: Elektronika a komunikace

Specializace: Elektronika

#### II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Aplikace intenzivního pulzního světla v tištěné elektronice

Název diplomové práce anglicky:

#### Application of Intense Pulsed Light in Printed Electronics

Pokyny pro vypracování:

1) Proveďte rešerši aktuálního stavu využití intenzivního pulzního světla v tištěné elektronice.

2) Proveďte teoretický rozbor systémů pro fotonické žíhání tenkých vrstev a jeho srovnání s jinými metodami žíhání (sušárna, horká plotýnka, laser apod).

3) Pomocí materiálové tiskárny Fujifilm Dimatix DMP 2831 a inkoustů obsahujících nanočástice Ag (v případě dostupnosti také CuO) vytvořte sadu vzorků tištěných struktur.

4) Experimentálně srovnejte vlastnosti struktur žíhaných fotonicky a struktur žíhaných v laboratorní sušárně. Pro fotonické žíhání použijte zařízení Xenon X-1100 a zejména se zameřte na vliv parametrů délka, počet a energie pulzu, na vlastnosti žíhané struktury (morfologie, homogenita, elektrická vodivost).

5) Proveďte analýzu dosažených výsledků.

Seznam doporučené literatury:

[1] T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama, J. Laakso, R. Tuokko, and M. Mäntysalo, "Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers," Opt. Laser Technol., vol. 43, no. 3, pp. 570–576, Apr. 2011. Další literatura dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Alexandr Laposa, Ph.D., katedra mikroelektroniky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: 14.02.2020

Termín odevzdání diplomové práce: 14.08.2020

Platnost zadání diplomové práce: 30.09.2021

Ing. Alexandr Laposa, Ph.D. podpis vedoucí(ho) práce

prof. Ing. Pavel Hazdra, CSc. podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.

### III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

# Čestné prohlášení

"Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací."

V Praze dne 27.7.2020

Martin Murárik

## Poděkování

Chtěl bych tímto velmi poděkovat svému vedoucímu diplomové práce Ing. Alexandru Laposovi za jeho čas, odborné vedení, velkou podporu, trpělivost, a především možnost pracovat pod jeho vedením na zajímavém a perspektivním tématu. Také bych chtěl poděkovat své rodině a nejbližším přátelům, kteří mi vždy byli velkou oporou.

#### ABSTRACT

Tato práce se zabývá návrhem, výrobou a charakterizací tištěných struktur ze stříbra a mědi, které jsou tištěny pomocí inkjet tiskárny.

V teoretické části jsou popsány metody sušení a žíhání tištěných struktur s důrazem na konvenční sušárnu a technologii intenzivního pulzního světla. Dále jsou zde popsány měřené fyzikální veličiny, metody jejich měření a jejich výpočet. Také jsou zde uvedeny měřicí přístroje, které byly použity pro měření a charakterizaci natištěných struktur.

Praktická část se zabývá samotnou výrobou struktur, jejich sušením, slinováním v sušárně, žíháním pomocí intenzivního pulzního světla technologie a jejich charakterizací. V experimentu je snaha najít optimální žíhací parametry, kterými lze dosáhnout co nejmenší hodnoty odporu natištěných struktur s následným porovnáním použitých metod. Na závěr je uvedeno shrnutí dosažených výsledků a návrhy na další postup.

# KLÍČOVÁ SLOVA

Tištěná elektronika, Inkjet tisk, Intenzivní pulzní světlo (IPL), Xenon-1100

#### ABSTRACT

This work deals with design, production and characterization of the printed structures made from silver and copper and printed by the injet printer.

The theoretical part describes drying and curing methods of the printed structures with emphasis on the conventional oven and the intense pulsed light technology. Measured physical quantities, methods of measurement and its calculations are also described in this part. Also presented are there the measuring instruments that have been used to measure and characterize printed structures.

The practical part is focused on the production of structures, drying, sintering in the oven, curing with the use of intense pulsed light technology and their characterization. The purpose of the experiment is to find the optimal curing materials, which can be used to achieve the smallest possible value of resistance of printed structures, with a following comparison of the methods used. Finally, a summary of the results achieved and suggestions for further proceeding are given.

#### **KEY WORDS**

Printed electronics, Inkjet printing, Intense pulsed light (IPL), Xenon-1100

# OBSAH

1. Úvod	1
2. Metody zpracování vytištěných struktur	2
2.1. Horká plotna	3
2.2. Konvenční sušárna	4
2.3. Ultrafialové záření (UV)	8
2.4. Elektronový paprsek (EB)	9
2.5. Infračervené záření (IR)	12
2.6. Laser	13
2.7. Mikrovlnné žíhání	15
2.8. Elektrické žíhání	15
2.9. Plazmové žíhání	16
2.10. Intenzivní pulzní světlo (IPL)	17
2.11. Shrnutí základních vlastností metod žíhání	29
3. Metody charakterizace	31
3.1. Rezistivita	31
4. Použité laboratorní přístroje	42
4.1. Optický mikroskop	42
4.2. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)	43
4.3. Xenon X-1100	44
4.4. Fujifim Dimatix DMP 2831	47
5. Příprava experimentu	52
6. Experiment	66
6.1. Struktury ze stříbra	67
6.2. Struktury z mědi	81
7. Zhodnocení dosažených výsledků	90
8. Návrh dalšího postupu	92
9. Závěr	93
10. Seznam použité literatury a zdrojů	95
Přílohy	101

# Seznam použitých symbolů a zkratek

Zkratka	Význam
UV	Ultra - Violet
EB	Electron beam
IR	Infrared
IPL	Intense pulse light
LED	Light emitting diode
RFID	Radio Frequency Identification
IGBT	Insulated Gate Bipolar Transistor
PFN	Pulse - forming network
PET	poly(ethylen tereflatát)
AFM	Atomic force microscopy
SEM	Scanning electron microscope
CIJ	Continual inkjet
DOD	Drop On Demand
NIR	Near Infrared
Ag	Stříbro
Cu	Měď
CuO	Oxid měďnatý

# Seznam použitých obrázků

Obrázek 1: Rozdělení metod zpravování natištěných struktur	2
Obrázek 2: Horká plotna Stuart z laboratoře ČVUT	3
Obrázek 3: Univerzální sušárna Model UF30 plus z laboratoře ČVUT	4
Obrázek 4: Základní princip UV vytvrzení. Upraveno podle [2]	8
Obrázek 5: Diagram EB vytvrzovacího zařízení pro pásovou výrobu. Převzato z [3]	9
Obrázek 6: Zařízení pro IR vytvrzování v pásové výrobě. Převzato z [4]	. 12
Obrázek 7: Schéma typického laserového slinování nanočástic. Převzato z [7]	. 13
Obrázek 8: Porovnání rezistivity žíhané plazmou a tepelného žíhání. Převzato z [9]	. 16
Obrázek 9: Základní princip fungování IPL systému. Převzato z [6]	. 18
Obrázek 10: Rozložení vyzářené energie pulzní lampy model LH-910. Převzato z [18]	. 22
Obrázek 11: Graf znázorňující závislost vzdálenosti od lampy na dopadající energii.	
Upraveno podle [18]	. 22
Obrázek 12: Vyzařované spektrum xenon pulzní lampy. Převzato z [19]	. 23
Obrázek 13: Lineární pulzní trubicové lampa. Převzato z [20]	. 23
Obrázek 14: Pulzní trubicová kruhová lampa. Převzato z [20]	. 24
Obrázek 15: Pulzní trubicová lampa do tvaru U. Převzato z [20]	. 25
Obrázek 16: Pulzní trubicová spirálová lampa. Převzato z [20]	. 25
Obrázek 17: Ukázka fotonického vytvrzování natištěné stříbrné vrstvy. Převzato z [1]	. 27
Obrázek 18: Rozdělení použitých metod charakterizace natištěných materiálů	. 31
Obrázek 19: Vývoj objemového faktoru v závislosti na teplotě žíhání. Převzato z [1]	. 32
Obrázek 20: Fáze transformace během žíhacího procesu. Převzato z [1]	. 33
Obrázek 21: Snímky ze SEM struktury ze stříbra a) pouze po sušení b) po fotonickém žíhár	ní.
Převzato z [25]	. 33
Obrázek 22: Dvoubodová metoda měření odporu. Upraveno podle [26]	. 34
Obrázek 23: Čtyřbodová metoda měření odporu. Upraveno podle [26]	. 35
Obrázek 24: Konfigurace dvoubodového měření odporu. Převzato a upraveno z [26]	. 36
Obrázek 25:Konfigurace čtyřbodového měření odporu. Převzato a upraveno z [26]	. 37
Obrázek 26: Základní konfigurace osmi měření ve Van der Pauw metodě. Převzato z [27].	. 38
Obrázek 27: Optický mikroskop Olympus BX60 z laboratoře ČVUT	. 42
Obrázek 28:Rastrovací elektronový mikroskop. Převzato z [31]	. 43
Obrázek 29: Přistroj Xenon-1100 z laboratoře ČVUT	. 44
Obrázek 30: a) Graf zobrazující napětí a proud výbojky. b) Konfiguraci pulzních profilů a	
sekvencování. Převzato z [34]	. 45
Obrázek 31: Vzduchové chlazení typ TB100-1. Objem vzduchu 18 m3/min	. 47
Obrázek 32: Tiskárna Fujifim Dimatix DMP 2831 z laboratoře ČVUT	. 47
Obrázek 33: Chronologické znázornění procesu inkjet tisku. Převzato z [37]	. 49
Obrázek 34: Způsoby vytlačování inkoustu ven ze zásobníku. Převzato z [37]	. 50
Obrázek 35: PET substrát Novele™ IJ-220. Převzato z [44]	. 52
Obrázek 36: Návrh tištěné struktury pro 4-bodové měření. Rozměry jsou uvedeny v µm	
s šířkou čáry 200 μm	. 53
Obrázek 37: Návrh tištěných struktur po jednotlivých sadách v programu CleWin 5	.54

Obrázek 39: Dotykový displej přístroje X-1100. Nastavení napětí přivedeného na výbojku 56
Obrázek 40: Dotykový displej přístroje X-1100. Nastavení délky a energie vyzářeného pulzu.
Obrázek 41: Dotykový displej přístroje X-1100. Graf průběhu a hodnoty procesu žíhání 57
Obrázek 42: Návrh držáku plošného spoje vytvořený v Solid Edge ST859
Obrázek 43: Návrh plošného spoje pro měření natištěných struktur 59
Obrázek 44: Varianty osazení plošných spojů pružnými hroty60
Obrázek 45: Kompletní měřící sada pro měření odporu natištěných struktur
Obrázek 46: Detail na kontaktování měřené natištěné struktury61
Obrázek 47: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na délce žíhacího pulzu.
Převzato z [6]
Obrázek 48: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na velikosti energie
žíhacího pulzu. Převzato z [6]62
Obrázek 49: Hodnocení kvality Ag vrstvy v závislosti na a) délce pulzu a b) energii pulzu.
Převzato z [6]
Obrázek 50: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na délce druhého žíhacího
pulzu. Převzato z [6]
Obrázek 51: a) Odpor vrstvy po určitém počtu 500 µs impulsů při 2,50 kV a b) Vliv polohy
vzorku na výsledný odpor žíhané struktury důsledkem nehomogenního osvětlení. Převzato z
[6]
Obrázek 52: Natištěné, žíhané a změřené sady struktur ze stříbra
Obrázek 53: Ukázka dropwatcheru s vylétávajícími kapkami inkoustu Sigma-Aldrich DGP-
40LT-15C
Obrázek 54: Ukázka nastavení napěťového profilu piezoelektrického aktuátoru
Obrázek 55: Graf zobrazující průměrný odpor struktur vypečených v sušárně
Obrázek 56: Ukázka výbušného odpařování a odlupování struktury po žíhání při
nedostatečném předsušení
Obrázek 57: Ukázka stříbrné struktury zničené příliš krátkým (100 us) a silným pulzem (200
J)
Obrázek 58: Graf znázorňující závislost odporu na vícenásobném žíhání (s energií pulzu 100
J) struktur ze stříbra
Obrázek 59: Graf znázorňující závislost odporu na vícenásobném žíhání (s energií pulzu nad
100 J) struktur ze stříbra
Obrázek 60: Snímky z SEM vypečené struktury ze stříbra, zvětšení 10.000x, pohled a) shora
b) ze strany
Obrázek 61: Snímky z SEM vypečené struktury ze stříbra, zvětšení a) 50.000x b) 100.000x 79
Obrázek 62: Snímek z optického mikroskopu struktura natisknutá inkoustem Sigma-Aldrich
DGP-40LT-15C jen no sušení 79
Obrázek 63: Snímky z optického mikroskopu, struktury natisknuté inkoustem Sigma-Aldrich
DGP-40LT-15C 80
Obrázek 64: Struktury z mědi (inkoust Metalon® ICI-002HV) no několikanásobném žíbání 81
Obrázek 65: Ukázka dronwatcheru s vylétávajícími kankami inkoustu Metalon® ICL002HV
82
Obrázek 66: Ukázka nastavení naněť ového profilu piezoelektrického aktuátoru 82
Conder 00. Oradra hastaveni hapet oveno proma predotekti tekeno aktuatora

Obrázek 67: Snímek z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® ICI-
002HV po násobném žíhání
Obrázek 68: Struktury z mědi (inkoust Metalon® CI-004) po několikanásobném žíhání 85
Obrázek 69: Ukázka dropwatcheru s vylétávajícími kapkami inkoustu Metalon® CI-004 86
Obrázek 70: Ukázka nastavení napěťového profilu piezoelektrického aktuátoru
Obrázek 71: Snímek z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® CI-
004 po násobném žíhání
Obrázek 72: Snímky z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® CI-
004 po násobném žíhání

# Seznam použitých tabulek

Tabulka 1: Kontinuální vs. pulzní laserové žíhání. Upraveno podle [9]	14
Tabulka 2: Pulzní žíhání, vlastnosti materiálů a nastavení procesu. Upraveno podle [9]	21
Tabulka 3: Přehled vlastností metod žíhání vytištěných struktur	30
Tabulka 4: Rezistivita vybraných materiálů, Upraveno podle [1]	32
Tabulka 5: Specifikace systému X-1100. Upraveno podle [33].	46
Tabulka 6: Vlastnosti použitých materiálů. Upraveno podle [41] [42][43]	52
Tabulka 7: Vlastnosti PET substrátu Novele™ IJ-220. Upraveno podle [44]	53
Tabulka 8: Přehled sušicích metod	55
Tabulka 9: Hodnoty vyzářené energie při nastavení napětí a délky pulzu	58
Tabulka 10: Parametry nastavení tisku pro inkoust Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C	69
Tabulka 11: Hodnoty odporu stříbrných struktur žíhaných v sušárně při teplotě 120 °C	69
Tabulka 12: Dosažené výsledky pro kombinace délky pulzu (µs) a energie (J)	72
Tabulka 13: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (1.pulz)	
stříbrných struktur	73
Tabulka 14: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (2.pulz)	
stříbrných struktur	74
Tabulka 15: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (3.pulz)	
stříbrných struktur	74
Tabulka 16: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (4.pulz)	
stříbrných struktur	75
Tabulka 17: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (5.pulz)	
stříbrných struktur	75
Tabulka 18: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (6.pulz)	
stříbrných struktur	76
Tabulka 19: Parametry nastavení tisku pro inkoust Metalon® ICI-002HV	. 83
Tabulka 20: Ukázky struktur natištěných inkoustem ICI-002HV	. 84
Tabulka 21: Parametry nastavení tisku pro inkoust Metalon® CI-004	. 87
Tabulka 22: Ukázky struktur natištěných inkoustem Metalon® CI-004	. 88
Tabulka 23: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 1. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	101
Tabulka 24: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 2. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	102
Tabulka 25: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 3. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	102
Tabulka 26: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 4. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	102
Tabulka 27: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 5. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	102
Tabulka 28: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 6. žíhacím pulzu stříbrných	
struktur	102

# 1. Úvod

Výroba moderní mikroelektroniky a mikroelektronických struktur je velmi rychle se rozvíjející a perspektivní obor. Standardní výrobní metody jsou dnes již nedostatečné. Je při nich nezbytné používat velké množství depozičních kroků, celý výrobní proces je časově náročný a pro jednotlivé kroky se musí vyrábět drahé fotolitografické masky. Také je nutné výrobní proces provádět ve velmi čistých prostředích a v některých případech i ve vakuu. Na to je nutné zřídit specializovaná pracoviště, což je nákladné a technologicky náročné. Kvůli těmto nedostatkům jsou stále vyvíjeny nové depoziční metody, které mají celý proces zlevnit, zjednodušit, zrychlit a usnadnit jejich použití ve velkokapacitní pásové výrobě.

Jednou z těchto progresivních technologií je inkjet tisk. Tato technologie má proti klasickým depozičním metodám řadu výhod, mezi ně patří zjednodušení výrobního procesu, snížení počtu kroků, bezkontaktní nanášení bez použití masek, snížení nároků na čistotu prostředí bez nutnosti využití vakua, a především nižší cenu a vyšší rychlost výroby.

Důležitou součástí technologie tisku mikroelektronických součástek jsou procesy sušení, slinování a vytvrzování, při kterých dochází k odstranění nežádoucích organických složek a změně struktury natištěného materiálu. Vlastnosti těchto procesů významně ovlivňují, jaké materiály je možné použít pro nanášené vrstvy i substráty. Mezi nejdůležitější takové vlastnosti patří velikost používané teploty, rychlost procesu zpracování a jeho technologické provedení (které je důležité pro využití v pásové výrobě).

V této oblasti se dostává do popředí technologie fotonického žíhání. Ta má řadu unikátních vlastností, jako jsou velmi vysoká rychlost zpracování, nízká cena ve velkovýrobě, výborná integrovatelnost a nižší zahřívání substrátu, což umožňuje použít řadu nových materiálů citlivých na teplotu. Tím lze nahradit tradiční drahé materiály levnějšími (například plasty) a využít tak jejich zajímavých vlastností jako je nízká cena, transparentnost a flexibilita.

Tato práce má za cíl tuto výše uvedenou technologii vyzkoušet a porovnat s tradičními metodami jako jsou například sušení v sušárně a UV ozařování.

Na katedře mikroelektroniky FEL ČVUT se k fotonickému vytvrzování používá zařízení Xenon X-1100.

# 2. Metody zpracování vytištěných struktur

V této kapitole jsou popsány různé druhy metod zpracování natištěných struktur, jejich vlastnosti, využití a jejich vzájemné porovnání. Hlavní důraz je kladen na technologii fotonického vytvrzování.



Obrázek 1: Rozdělení metod zpravování natištěných struktur

# 2.1. Horká plotna



Obrázek 2: Horká plotna Stuart z laboratoře ČVUT

Horká plotna se používá zejména v laboratořích a při výrobě malého množství vzorků, což je případ, kdy by se pořizování a provoz drahých přístrojů nevyplatil.

Sušení na horké plotně je kontaktní metoda žíhání. Při této metodě je substrát zahříván přes styčnou plochu s plotnou, která může být nahřáta na zvolenou teplotu. Přes substrát se teplo přenese na inkoust, čímž dochází k jeho žíhání. Hlavní výhodou této metody je především to, že je nízkonákladová, a proto se využívá pro malé série a experimenty. Nicméně oproti ostatním metodám je pomalá, nevhodná pro integraci do pásové výroby, potřebuje použití vysokých teplot a nevýhodou je i její kontaktní princip.

Především nutnost použití velké teploty a to, že je metoda kontaktní, znemožňuje použití celé řady moderních substrátových materiálů jako jsou například plastové fólie. Ty snesou pouze výrazně nižší teploty a při kontaktu s horkou plotnou se mohou začít v lepším případě ohýbat nebo i přímo poškozovat, což by vedlo ke špatnému rozložení tepla v inkoustu, a tedy nerovnoměrnému žíhání nebo až ke zničení struktury. Kvůli těmto vlastnostem má horká plotna nezastupitelné místo v laboratořích, ale ve velkovýrobě se využívají jiné metody [1].

# 2.2. Konvenční sušárna



Obrázek 3: Univerzální sušárna Model UF30 plus z laboratoře ČVUT

Konvenční sušárna je bezkontaktní metoda, která poskytuje tři základní funkce pro tištěné materiály: odpařování, slinování a vytvrzování.

- Odpařování, které se obvykle označuje jako sušení, je součástí procesu, kde jsou těkavé komponenty v inkoustu odpařovány zvýšením teploty [1].
- Slinování je proces, při kterém se pevné látky, zbývající po sušení, spojují, čímž vzniká pevnější struktura [1].
- Vytvrzování je proces, kdy jsou vlastnosti (chemické, mechanické, nebo elektrické) tištěné vrstvy manipulovány pomocí zvýšených teplot obvykle za účelem zvýšení vodivosti [1].

V konvenční sušárně je řízený proud vzduchu veden směrem k povrchu trouby a řízeným způsobem odveden. Tento horký proud zahřívá substrát s potištěnou vrstvou, což vede k odpaření rozpouštědla a slinování tištěného materiálu. Rozpouštědla jsou absorbována proudem a odvedena ze sušárny [1].

Konvenční sušárna se skládá z následujících složek:

• **Tunel v troubě:** Tunel definuje oblast, kde celý proces probíhá a uzavírá procesní oblast od okolního prostředí. Tunel může být utěsněn, aby se zabránilo prosakování nežádoucího okolního vzduchu a aby se zabránilo úniku rozpouštědel do okolí. Tunel je také tepelně izolován, aby se zabránilo tepelným ztrátám [1].

- Vnitřní kontrola okolního prostředí: K vnitřní kontrole může být použit vzduch nebo inertní plyn. V případě využití inertního prostředí, jako je dusík nebo argon, systém zajišťuje definovaný nízký obsah kyslíku v procesní oblasti [1].
- **Systém proudění vzduchu:** Cirkulační ventilátor vytváří řízený proud vzduchu, dusíku nebo argonu. Proud může být veden kolmo i rovnoběžně [1].
- Vytápěcí systém: Elektrické ohřívače dodávají energii pro ohřev vzduchu, průtok potřebný pro zahřátí struktury a odpaření rozpouštědel. Pro monitorování a řízení procesních teplot se využívají termočlánky. V některých aplikacích jsou do sušárny integrovány pomocné IR ohřívače s dlouhými nebo krátkými vlnami pro podporu konvenčního vytápění. Toho se využívá zejména u rozměrově velkých aplikací a velkých sušáren [1].
- Občerstvovací systém: Zavádí čerstvý a čistý vzduch, dusík nebo argon do procesní oblasti [1].

#### 2.2.1. Proces sušení

První částí procesu sušení je v podstatě řízené odpařování rozpouštědla. Rozpouštědla se tisknou společně s přísadami a pevnými látkami v tekutém stavu. Jakmile je kapalina vystavena horkému proudu, rozpouštědla se začnou odpařovat a proud je odvádí pryč (např. vzduchu nebo dusíku). K odpařování dochází pouze na rozhraní vnějšího povrchu potištěné vrstvy a proudu. Proces sušení je ukončen, jakmile je cílové množství rozpouštědel odpařeno [1].

Nejdůležitějším faktorem, který definuje rychlost odpařování, je tlak par. Tlak par se zvyšuje s teplotou. Proto hlavně teplota ovlivňuje rychlost odpařování. Při vyšší teplotě (obvykle mezi 80 °C a 150 °C) se zvyšuje teplota natištěného materiálu, a tím se zvýší i rychlost odpařování.

Rychlost odpařování je nepřímo úměrná saturaci horkého proudu. V případě, že je proud 100% nasycený, se vypařování zastaví. To je důvod, proč je nutné proud občerstvovat (viz občerstvovací systém) [1].

Obvykle je snaha o co nejrychlejší odpařování, aby bylo sušení co možná nejrychlejší. Je však důležité si uvědomit, že v případě, že je odpařování až příliš rychlé, se pevné látky na rozhraní mezi tištěným materiálem a horkým proudem začnou shlukovat a uzavírat tak natištěný materiál ještě před tím než se stačí všechna rozpouštědla odpařit. Odpařování však stále pokračuje a rozpouštědla se snaží najít způsob, jak se vypařit. Následkem toho se zvyšuje tlak uvnitř natištěného materiálu tak dlouho, dokud se povrchový tlak nestane kritický. Uzavřená horní vrstva pak praskne. To způsobí "výbušné" odpařování rozpouštědel. Natištěný materiál proto může vykazovat praskliny nebo nemusí být správně připevněn k substrátu. V takovém případě je třeba rychlost odpařování snížit.

Odpařování se může zpomalit v případě, že odpařené páry zůstanou těsně nad povrchem a vytvoří mikrovrstvu vysoce nasyceného proudění. Správný vzduchový proud aktivovaný cirkulačním systémem, tuto mikrovrstvu "rozbije" a nasycenou oblast uvolní. Tím je možné rychlost odpařování zvýšit [1].

#### 2.2.2. Slinování a vytvrzování v sušárně

Slinování je proces, při kterém se povrchy pevných látek v natištěném materiálu spojují, a tím vytvářejí větší shluky pevných částic. Vytvrzování je proces, který při zvýšené teplotě ovlivňuje elektrické, mechanické nebo chemické vlastnosti natištěného materiálu. (U inkoustů Ag je to obvykle tavení pro dosažení vysoké elektrické vodivosti). [1]

Když se během odpařování odstraňují rozpouštědla, natisknutý materiál se začne zmenšovat a pevné látky a přísady se přibližují. Obvykle jsou pevné látky cílovým materiálem zajišťujícím funkci tištěné vrstvy, kterou může být vodivost nebo izolace. Do inkoustu se obvykle kvůli vytvoření lépe definované viskozity potřebné pro tiskový proces přidávají aditiva, která ale většinou nemají funkci pro cílový materiál v tištěné oblasti. To znamená, že je nutné aditiva během procesu odstranit. Aditiva ovšem mívají jiné tepelné vlastnosti než rozpouštědla a potřebují pro odpaření vyšší teplotu. Odstranění aditiv (do úrovně, kterou lze odstranit), probíhá souběžně se slinováním pevného materiálu [1].

Během slinování se potištěný materiál dále zmenšuje. Rychlost smrštění je přímo úměrná poměru rozpouštědel, přísad a pevných látek. Proto čím vyšší je poměr rozpouštědel a přísad, tím větší je smrštění v tištěném materiálu [1].

#### 2.2.3. Teplota sušárny a rychlost proudění vzduchu

Teplota sušárny a rychlost proudění vzduchu jsou dvě zásadní nastavení, která ovlivňují výsledek procesu [1].

Je důležité si uvědomit, že tepelná dynamika uvnitř sušárny se během celého procesu nepřetržitě mění. Proto je zapotřebí znát faktor, který bude určovat jednak regulaci teploty a také možnou reakci sušárny na tyto měnící se podmínky. Sušárna by měla být navržena tak, aby systém dobře zohledňoval měnící se tepelnou dynamiku, která je v celém procesu zásadní a má vliv jak na kvalitu výsledku, tak i na ekonomickou stránku věci [1].

Zásadní roli hraje také rychlost proudění vzduchu. Proudění má dvě hlavní funkce, a to konvenční přenos tepla a evakuaci odpařených rozpouštědel. Rychlost proudění určuje množství přeneseného tepla pro dosažení cílové teploty, a i účinnost samotného odpařování [1].

Pokud by bylo proudění příliš velké, mohlo by dojít k poškození substrátu, nerovnoměrnému rozložení tepla nebo nerovnoměrné tloušťce materiálu. Nerovnoměrná rychlost proudění také způsobuje výkyvy výkonu procesu [1].

Pokud by bylo proudění příliš malé, mohlo by způsobit nedosažení cílové teploty. Dalším důsledkem by bylo zpomalení odpařovacího procesu a vnik nasycené mikrovrstvy na rozhraní natištěného materiálu a vzduchu [1].

Proto je důležité mít vyvážený proud, který je během procesu stabilní. Rychlost by měla být právě taková, aby vzduch proudil na natištěný materiál a stal se turbulentním právě na jeho povrchu. Ve chvíli, kdy začíná být horký vzduch turbulentní, je jeho kapacita nejvyšší a horký vzduch je rovnoměrně distribuován po povrchu materiálu, čímž je zajištěn rovnoměrný převod tepla [1].

Neméně důležité je efektivní odvádění proudu vzduchu zavedeného do sušárny, což zabraňuje zvyšování tlaku nad cílovou hodnotu i zpomalování proudění vzduchu. Dále je také důležité myslet na možné problémy s kondenzací odváděných rozpouštědel na studenějších částech. Proto je nutné sušárnu před začátkem procesu rozehřát [1].

### 2.2.4. Shrnutí vlastností sušárny

Závěrem lze říci, že zdánlivě jednoduchý proces sušení je ve skutečnosti značně složitý. Vzhledem k proměnným ovlivňujícím výkon a vzhledem ke složitosti interakcí v procesu má velký dopad návrh systému, který je třeba dobře promyslet, aby se zajistil stabilně běžící proces při zachování vysoké rychlosti [1].

Také se ukazuje, že tuto metodu je možné v moderní výrobě mikroelektroniky použít a lze ji aplikovat i do pásové výroby. Její hlavní výhodou ovšem zůstává především cena. V ostatních parametrech, jako jsou rychlost, rozmanitost možných používaných materiálů, složitost integrace do pásových výrobních linek a celkové rozměry zařízení nemůže novějším metodám konkurovat.

# 2.3. Ultrafialové záření (UV)

Technologie UV vytvrzování využívá polovodičové diody emitující světlo (LED) k vytvoření ultrafialového (UV) světla, které vzniká, když jimi prochází elektrický proud. Když je na LED přivedeno napětí, elektrony jsou schopné rekombinovat s dírami, čímž uvolňují energii ve formě fotonů. Barva vyzařovaného světla nebo odpovídající energie fotonu je určena energetickou mezerou zakázaného pásu polovodičového materiálu. Ultrafialové světlo emitované UV světelným zdrojem začne téměř okamžitě polymeraci složek UV inkoustu a kapalného inkoustu, čímž je vytvrzuje [1].



Obrázek 4: Základní princip UV vytvrzení. Upraveno podle [2].

### 2.3.1. Výhody UV vytvrzování

UV vytvrzování má ve srovnání s dalšími metodami vytvrzování několik výhod. Má sníženou spotřebu energie, zejména ve srovnání s tepelným vytvrzováním. Nevyužívá žádná těkavá rozpouštědla, a proto není potřeba odsávání vzduchu ani zvýšená bezpečnost na pracovišti. Využívá kompaktnější stroje, protože nejsou potřeba žádné velké vytvrzovací tunely. A díky velké rychlosti vytvrzení se může vytvrzený produkt ihned dále zpracovávat [1].

Technologie UV LED lampy pokročila do bodu, kdy nabízí dostatečný výkon a schopnost podporovat velmi širokou škálu stávajících i nových průmyslových aplikací. Díky kompatibilnímu složení materiálu je nyní energetický výkon UV LED rovnocenný nebo lepší než u tradičních UV vytvrzovacích lamp. Jednotky UV LED mají nejen větší rychlost a flexibilitu procesů, ale také ekologická a energeticky efektivní řešení.

UV LED vytvrzování je charakteristické velmi nízkou emisí tepla a velmi dlouhou životností lampy s marginální degradací a ztrátou energie. Z toho vyplývá, že životnost lampy může dosáhnout až několik desítek tisíc hodin provozu. Také jsou prakticky bezúdržbové, nevyužívají nebezpečné UV-C, jsou tiché a nevzniká žádný ozón, což je velmi prospěšné pro životní prostředí. UV LED diody nevyžadují čas na rozehřívání a lze je podle potřeby zapínat i vypínat během milisekund. Díky této akumulaci přínosů začalo na tuto technologii rychle přecházet velké množství koncových uživatelů [1].



# 2.4. Elektronový paprsek (EB)

Obrázek 5: Diagram EB vytvrzovacího zařízení pro pásovou výrobu. Převzato z [3].

Procesy s elektronovým paprskem (EB) se používají k úpravě molekulární struktury materiálů při zesíťování. Také se používají k polymeraci nebo vytvrzování inkoustů, povlaků a adheziv, pro sterilizaci lékařského a farmaceutického zboží a pro mnoho dalších průmyslových aplikací.

Když nabité elektrony proniknou do hmoty, ztrácejí rychlost a přenášejí energii interakcí s orbitálními elektrony. To vede k produkci excitovaných molekul, elektronů, iontů a volných radikálů. Specifickým znakem vysoce nabitých elektronů je, na rozdíl od viditelného nebo UV světla, že tento přenos energie za vzniku excitovaných molekul a volných radikálů není omezen na určité chemické skupiny, které absorbují energii při této vlnové délce (fotoiniciátory), ale dochází ke kolizním interakcím s orbitálními elektrony přítomnými ve všech typech molekul. Tyto generované volné radikály pak posilují polymerační reakci, která končí obvykle radikálovou rekombinací. Hlavní průmyslové aplikace této metody jsou zesíťování EB, vytvrzování EB a sterilizace EB [1].

Zesíťování nebo vulkanizace je spojení sousedních polymerních řetězců. Spojení lze zlepšit přidáním zesíťovacích činidel. Zesíťování zlepšuje mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti určitých plastů. Typickými výrobky jsou smršťovací hadičky, smršťovací obalové fólie, izolace kabelů a drátů a materiál na pneumatiky [1].

### 2.4.1. Výhody EB

Vytvrzování probíhá velmi rychle, za zlomek vteřiny, a není nutné žádné zotavení. Je tedy možné okamžité další zpracování a tím lze dosáhnout vysokých výrobních rychlostí [1].

- Proces vytvrzování probíhá za studena, žádné teplo, žádné infračervené záření (IR), jako je tomu u klasických UV lamp. Díky tomu je možné použít substráty citlivé na teplo, které by při jiných metodách použít nešly [1].
- Velmi nízká spotřeba energie. EB spotřebovává méně energie než tepelné nebo UV slinování [1].
- Žádné problémy se sušením silně pigmentovaného kovového inkoustu nebo několika vrstev inkoustů. Vyšší lesk, lepší odolnost proti poškrábání a chemická odolnost [1].
- Zpracování elektronovým paprskem pro průmyslový inkoustový tisk: zesíťování a vytvrzování. Energie sušení systému EB může být přesně podřízena rychlosti linky [1].

Výstup zdroje EB zůstává vždy konstantní a časem nedegraduje, a tím se zvyšuje bezpečnost a kvalita produktu a snižují se náklady na údržbu. Díky zpracování EB jsou splněny všechny požadavky na ochranu životního prostředí s nejnižší možnou spotřebou energie (budoucí daně z emise CO<sub>2</sub> a spotřebu energie). Proces EB kombinuje šetrnost k životnímu prostředí s vysokými rychlostmi výroby, nízkými provozními náklady a rychlejším odpisováním zařízení [1].

#### 2.4.2. Rozdíl mezi EB a UV vytvrzováním

U EB jsou elektrony v generovaných elektronových akcelerátorech volné. Mají vysokou energii, která odpovídá energii, na kterou byly urychleny. V aplikacích vytvrzování EB mají energie, které se obvykle pohybují v rozmezí od 80 000 eV (80 keV) do 125 000 eV (125 keV). Energie elektronů je dostatečná pro plné pronikání do silně pigmentovaných inkoustů a povlaků. Jejich energie je také mnohem vyšší než ionizační potenciál běžných uhlovodíků používaných v povlacích, inkoustech a adhezivech k vytvoření excitovaných molekul a volných radikálů pro zahájení polymerační reakce [1].

UV světlo je tvořeno fotony a elektromagnetickou vlnou. Energie těchto fotonů je obvykle velmi nízká typicky 5 eV s vlnovou délkou 250 nm. UV záření je omezeno na optické průhledné materiály. Při UV vytvrzování jsou nezbytné fotoiniciátory obvykle v koncentraci 2–10% v závislosti na hmotnosti. Tyto fotoiniciátory obsahují specifické chemické skupiny, které absorbují UV záření nebo fotony při specifické vlnové délce a tvoří volné radikály. Tyto volné radikály pak šíří polymerační reakci [1].

## 2.5. Infračervené záření (IR)



Obrázek 6: Zařízení pro IR vytvrzování v pásové výrobě. Převzato z [4].

IR technologie umožňuje bezkontaktní, selektivní sušení a slinování nanesených vrstev v krátké době. Velkou výhodou této technologie ve srovnání s intenzivním pulzním světlem (IPL) jsou výrazně nižší systémové náklady (asi 1:10 ve srovnání s IPL systémem), nižší provozní náklady, jednoduché a robustní ovládání, snadná škálovatelnost (např. velkoplošné emise) a vysoká kompatibilita při zpracování vrstev. IR metoda je stejně jako IPL metoda selektivní, a tedy použitelná pro zpracování polymerních substrátů citlivých na teplotu. Používá krátké vlny (0,8–2 μm vlnová délka) nebo střední vlny (2–4 μm vlnová délka) [5]. Často se tato technologie využívá v kombinaci s IPL slinováním jako sušící proces před samotným IPL slinováním. [1].

IR technologie je známá a dobře zavedená metoda v tradičním tisku pro rychlé sušení ukládaných barevných inkoustů. IR záření způsobuje vibrace mezi molekulárními vazbami inkoustu, a tím vede ke zvýšení teploty a k samotnému sušení. [5].

I v oblasti tištěné elektroniky je IR technologie používána pro účely sušení při zpracování roll-to-roll (R2R). Ale jako metoda pro slinování je IR metoda v literatuře zvažována spíše okrajově (v oblasti tištěné elektroniky) a dosud je uváděna spíše jen jako alternativní slinovací přístup.

V této oblasti využití IR technologie je ještě nutné provést řadu výzkumů – zjistit optimální podmínky procesu (např. intenzitu IR záření, dobu expozice, rychlost pohybu substrátu, použití IR reflektorů a vzdálenost mezi IR emitory a nanesené vrstvy Ag). Nicméně

už nyní ukazuje zavedení IR systému do pásové výroby vysoký potenciál této technologie pro následné zpracování. Použití této metody vykazuje až o 15% lepší objemovou vodivost (u Ag), při srovnání s konvenčním sušením na horké desce a při slinování IR metodou bylo dosaženo více než dvojnásobné vodivosti, a to vše ve výrazně kratším čase. Prezentovaných parametrů sušení a slinování bylo dosaženo při vysokých rychlostech pásu až do 1 m/s a doby expozice kratší než 0,5 s [5].

# **2.6.** Laser

Selektivní spékání laserem má řadu vlastností, které jsou pro konvenční úpravu materiálů výhodné. Vzhledem k těmto vlastnostem je tato metoda nejvíce vhodná pro zpracování malých ploch a substrátů citlivých na teplotu. Lze jí dosáhnout malých zaostřovacích bodů pro ošetřování malých (i mikrometrových) linií. Díky tomu lze vytvrzovat pouze určité části vytištěné struktury, a tím dosáhnout vyššího rozlišení než u jiných metod. Nevytvrzené části mohou být odstraněny chemickými látkami nebo můžou zůstat nevodivé. Laser může být použit i pro spálení přebytečných částí filmu. [6].

Největší nevýhodou je omezená maximální velikost bodu asi na 40 µm pro bodové lasery. Tento nedostatek částečně řeší liniové lasery, ale pak je laser při zpracovávání velkých ploch pomalý [6].

Jeho vlnová délka v ideálním případě odpovídá maximu absorpčního spektra zpracovávaného materiálu. Laser je nástroj se širokou škálou nastavitelných parametrů [6].



Obrázek 7: Schéma typického laserového slinování nanočástic. Převzato z [7].

U metody selektivního spékání laserem je klasický zdroj tepla nahrazen laserem. Klasické metody (například s využitím pece) trvají příliš dlouho (> 30 min) a využívají vysokých teplot (> 200 ° C). To není kompatibilní s četnými polymerními substráty citlivými na teplo. Laserový

paprsek je zaměřen na konkrétní místo a jeho optická energie je pomocí fototermální reakce měněna na teplo. Díky tomu můžeme celý proces přesně řídit a s vysokou selektivitou nastavit teplotu daného místa. Další výhodou ve srovnání s ostatními metodami je velmi dobrá reprodukovatelnost celého procesu [7].

Fototermální reakci lze aktivovat různými elementárními excitacemi včetně mezipásových a vnitropásových přechodů. Vliv na reakci má i typ absorbujícího materiálu a přesné vlastnosti laseru jako vlnová délka, hustota energie, délka pulzů a počet průchodů [8].

Kontinuální laser lze považovat za jednoduchý zdroj tepla, pokud se vezme v úvahu o něco delší charakteristický čas pro počáteční krok zpracování, než je doba relaxace, a pokud během zahřívání nedojde ke změně fáze [7].

U pulzního laseru má na jeho charakteristiku zásadní vliv doba trvání a tvar pulzu. Jednotlivý pulz obvykle způsobí rychlé zvýšení teploty a následné ochlazení. Tím je způsobeno, že teplota kolísá nahoru a dolů. Výsledná průměrná teplota je závislá na rychlosti opakování pulzu [7].

X Kontinuální laserové žíhání		Pulzní laserové žíhání
Velikost žíhané oblasti	Velká oblast, průměr lze regulovat s pracovní vzdáleností	Malá oblast, skenovací vzor vyžaduje optimalizovaný rozptyl energie
PřilnavostŠpatná při teplotě < 150°C, odlupující seŠpatná, odlupujíc		Špatná, odlupující se
Odpor	Vysoká při jednom průchodu při teplotě < 150°C	Nižší než u kont. laseru
Změny při více průchodech	Nižší el. odpor, lepší přilnavost, bez odlupování, hladší povrch	Lepší kontrola nad odpařováním rozpouštědel
Struktura výsledné vrstvy	Menší zrna, vyšší pórovitost	Větší zrna, nižší pórovitost, mikrotrhliny

Tabulka 1: Kontinuální vs. pulzní laserové žíhání. Upraveno podle [9].

## 2.6.1. Používané materiály

Před začátkem spékání je důležité zjistit přesné tepelné a optické vlastnosti spékaného materiálu, protože vlastnosti fototermálního zahřívání přímo souvisí s optickou absorpcí částic.

Nejpoužívanější materiály jsou tvořeny kovovými nanočásticemi, zejména z ušlechtilých kovů (zlato a stříbro), a to kvůli jejich nízkému elektrickému odporu a vynikající chemické stabilitě. Tyto nanočástice se obvykle připravují v roztoku s větším množstvím rozpouštědla a malým množstvím povrchově aktivních látek, které zabraňují nežádoucí aglomeraci a kvůli zvýšení disperze nanočástic uvnitř materiálu. Pro efektivní využití laseru je potřeba určit vhodný průměr nanočástic tak, aby na určené vlnové délce byla minimalizována hloubka absorpce. Často je uváděno, že topografie výsledného vodiče se významně mění s parametry laseru [10]. Nejviditelnějším trendem je, že se šířka pásma rozšiřuje s tím, jak se zvětšuje výkon laseru, protože oblast podléhá vyšší intenzitě, než je prahová hodnota pro iniciaci procesu slinování [7].

# 2.7. Mikrovlnné žíhání

Mikrovlnné žíhání splňuje většinu průmyslových požadavků na slinování kovových nanočástic: rychlost, jednoduchost provedení, poměr cena/výkon i selektivita.

Mikrovlna je elektromagnetické záření s frekvencí v rozsahu gigahertzů. Kmitání elektrického pole excituje dipolární nebo ionizované materiály, které se následně zarovnávají s elektrickým polem. Exponovaný materiál osciluje a elektrické výkyvy generují teplo (kvůli molekulárnímu tření a dielektrickým ztrátám) [9].

Kovy lze slinovat i přes jejich malou hloubku penetrace. Při 2,54 GHz je pro stříbro, zlato a měď hloubka průniku mezi 1,3 a 1,6 µm. Rozměry sintrovaného materiálu musejí být v tomto rozmezí (v kolmém směru k výskytu mikrovln). Tuto podmínku kovové vrstvy z nanočástic splňují, a proto se dobře hodí pro tento způsob žíhání [9].

## 2.8. Elektrické žíhání

Elektrické žíhání spočívá v přivedení napětí na vytištěnou strukturu. Princip využívá vysokého počátečního odporu pro generování tepla potřebného pro slinovací proces. Tato technika však neovlivňuje nevodivé substráty.

Tato metoda má výhodu, že je rychlá (napěťový pulz trvá několika µs) a umožňuje během procesu sledovat kvalitu slinování (měření odporu v reálném čase). Nevýhodou této metody je,

že proces pracuje s vysokou proudovou hustotou, což vyžaduje spolehlivý a stabilní elektrický kontakt mezi vytištěnou vrstvou a zdrojem napájení [9].

# 2.9. Plazmové žíhání

Plazma je často považována za čtvrtý možný stav hmoty (ostatní jsou pevná látka, kapalina a plyn). Spočívá v ionizovaném, elektricky neutrálním a neuspořádaném stavu hmoty. Plazma je vysoce energetický stav hmoty, který je zdaleka nejběžnější ve vesmíru (hvězdy).

Iontový charakter plazmy je elektricky vodivý a může být manipulován a tvarován pomocí elektromagnetických polí. V důsledku toho bylo vyvinuto několik technologických nástrojů pro umělé vytváření plazmy. V současné době je plazma ve velké míře využívána pro manipulaci s povrchovou energií, leptání v mikroelektronice a řezání kovů [9].

Na Obrázek 8 je vynesen elektrický odpor měřený pro plazmové a tepelné žíhání v závislosti na čase. Při plazmovém žíhání (80 W) klesl odpor až na trojnásobek objemového stříbra. Elektrický odpor měřený na polymerním substrátu byl vyšší. Zdá se, že při plazmovém žíhání hraje hlavní roli tepelná vodivost substrátu. Tato ukázka žíhání argonovou plazmou také ukázala, že důležitý parametr je i tloušťka vytištěné vrstvy, protože k sintrování nedošlo u tlouštěk vrstvy vyšších, než je hloubka penetrace plazmy [9].

Je třeba také zmínit, že kvůli vysoké energii plazmatických iontů může v žíhaných vrstvách vzniknout nežádoucí kontaminace [9].



Obrázek 8: Porovnání rezistivity žíhané plazmou a tepelného žíhání. Převzato z [9].

Nevýhodou plazmového žíhání je časová náročnost (>30 minut). Dlouhá doba zpracování vede k degradaci a naleptání většiny polymerních fólií. Druhou nevýhodou je, že většina komerčních systémů potřebuje využívat vakua, což je technologicky náročné a nákladné. A je tedy ještě zapotřebí velkého množství výzkumů, než bude tato technologie smysluplně integrovatelná do R2R technologie [6].

# 2.10. Intenzivní pulzní světlo (IPL)

Fotonické vytvrzování je tepelné zpracování tenkých metalických filmů pomocí širokospektrálního pulzu světla z výbojky. Tento krátký přechodný proces se obvykle provádí na substrátu citlivém na teplotu, jako je papír nebo plast. Tímto způsobem lze dosáhnout výrazně vyšších teplot, než může substrát vydržet při jiných metodách. Fotonické vytvrzování lze použít k sušení, slinování a vytvrzování inkoustově tištěných filmů [11]. Řízená rychlost zahřívání může být také použita k modulaci chemických reakcí [12].

Vývoj funkčních inkoustů pro inkoustový tisk urychlil potřebu nového zpracovatelského zařízení k dosažení optimalizovaného výkonu deponování materiálu bez použití velkých a složitých pecí. Organické složky inkoustu, jakmile jsou natištěny, často narušují funkčnost filmu. Běžným způsobem, jak odstranit nosná rozpouštědla, je zahřívání inkoustu po tisku tak, aby se odpařily a odstranily jeho organické složky [1].

Fotonické vytvrzování bylo vyvinuto jako metoda, která využívá výhody přechodných zpracovatelských vlastností vysoce výkonných výbojek. Tím je dosaženo maximalizace rychlosti zpracování a propustnosti při současném snížení výrobních nákladů a výborné integrovatelnosti do pásové výroby [1].

### 2.10.1. Technologie fotonického vytvrzování

Na Obrázek 9 je znázorněn princip IPL technologie včetně zjednodušeného elektrického obvodu, fyzické dráhy vyzářeného světla a přenosu tepla.

Nabitý kondenzátor je během několika set nanosekund nebo mikrosekund vybit přes výbojku. Reflektor za lampou směřuje veškeré emitované světlo směrem k substrátu a používá se k formování homogenní hustoty světla. Filtr snižuje podíl UV záření v emisním spektru, aby

se zabránilo degradaci polymerních filmů. Filtry s nižší mezní frekvencí jsou používané k zamezení tvorby ozonu. Kondenzátorové bloky se nabíjejí poměrně pomalu na napětí 400V -3kV v závislosti na konkrétním systému. Spínač uzavře okruh k výbojce a rychle vybije kondenzátory. Cívka v obvodu zplošťuje výbojovou křivku a vytváří dočasný výkonný obdélníkový pulz. Typické hodnoty elektrické energie jsou v rozsahu stovek kilowattů a trvání pulzu pod 3 ms. Když vyzářené viditelné světlo doprovázené některými frakcemi UV a IR záření dosáhne povrchu struktury, má jeho elektrická pulzní energie hodnotu až okolo 2,5 kJ. Fyzikální vlastnosti povrchů se liší v závislosti na tom, jestli se jedná o povrch s potiskem či bez potisku. Na nepotištěných oblastech průhledných substrátů hlavní část světla projde skrz bez účinku a pouze malé frakce jsou absorbovány nebo odráženy. U bílých substrátů jako je papír (zejména lesklý fotografický papír), je hlavním mechanismem odraz s malým podílem absorpce v závislosti na povrchové úpravě. Protože většina substrátů je obvykle alespoň deset až stokrát silnější než vytištěný film a má nízkou tepelnou vodivost, je přenos tepla omezen na povrch substrátu. Na potištěných oblastech je cílem dosáhnout tak vysoké absorpce, jak je to jen možné pro energeticky účinné vytvrzování. Při experimentech bylo na filmu naměřeno až 1000 °C, zatímco teplota substrátu zůstala pod 60 °C. Potištěný film se rychle zahřívá a difúze nebo částečné roztavení částic vede k sintrování a vytvrzení natištěné vrstvy. Poté dochází k rychlému ochlazení filmu, protože je zbývající energie přenášena jako tepelné záření do okolí nebo směrem k substrátu [6].



Obrázek 9: Základní princip fungování IPL systému. Převzato z [6].

Fotonické vytvrzování bylo vyvinuto společností NovaCentrix (známou jako Nanotechnologies, Inc.) v roce 2005 [13]. Stalo se široce používanou metodou výroby tištěné elektroniky. Tato metoda umožnila nahrazení tradičních kompozitních, skleněných nebo keramických substrátů levnějšími a flexibilními materiály jako je plast nebo papír. Ačkoli lze tento jev demonstrovat běžným fotoaparátem, průmyslové systémy fotonického vytvrzování jsou chlazeny vodou, poskytují velmi jednotnou expoziční plochu, mají ovládací prvky a funkce podobné průmyslovým laserům. Výrobní zařízení je schopno pracovat rychlostí přes 1 m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> v běžně širokém formátu sítě a síťovou rychlostí vyšší než 100 metrů za minutu při průměrných dopadových výkonech vyšších než 5 kW / cm<sup>2</sup>. Takto vysoké rychlosti dělají fotonické vytvrzování kompatibilní s tradičním tiskovým a dopravním zařízením původně vyvinutým v grafickém průmyslu pro R2R zpracování [14].

Fotonický vytvrzovací systém je moderním nástupcem nástrojů na žíhání používaných v polovodičovém průmyslu. Použití moderního izolovaného hradlového bipolárního tranzistoru (IGBT) namísto pulzně řízené sítě (PFN) umožnilo využívat pro fotonické vytvrzování nové unikátní postupy [1].

Tradiční pulzní systém se skládá z plynové výbojky naplněné vzácným plynem, obvykle xenonem, zapojeným do série s kondenzátorem a induktorem. Společně tvoří PFN a když jsou přepnuty (obvykle s křemíkem řízeným usměrňovačem (SCR)), proud procházející skrz výbojku zahřívá plyn a emituje záření se světelnou charakteristikou pro konkrétní plyn.

V pulzním systému se xenonový plyn používá jako plnící plyn výbojek a jeho kvantová účinnost může dosáhnout až 50 % [15]. Pokud není záření filtrováno, je emise z výbojky širokopásmová (např. od UV do téměř IR) s maximální intenzitou emise při 400–500 nm (Obrázek 12). Napětí výbojkového systému je, kvůli rozložení odporu plynu v trubici obvykle několik tisíc voltů. Délka impulzu je dána kapacitou a indukčností obvodu PFN. Implicitně jsou v pulzním výbojkovém systému jediné regulovatelné proměnné nabíjecí napětí a stroboskopická frekvence. Pokud se má změnit délka impulzu, systém se vypne a místo původního se vloží induktor jiné hodnoty [1].

Standardní výbojkové systémy se používají v rozličných aplikacích jako například u laserových čerpadel. Výbojkový systém se zlepšenými ovládacími prvky je používán pro aplikace fotonického vytvrzování. Pro jeho využití v některých aplikacích je rozhodující i jeho ekonomická výhodnost.

Vylepšení základní konstrukce výbojkového systémů bylo dosaženo přidáním dalších spínačů a zdrojů napájení. To umožňuje změnit délku pulzu bez vypnutí systému a do jisté míry změnit i tvar pulzu. Přesto je hustota energie mnohem nižší než u jiných vytvrzovacích systémů. Ovládání pulzu není plně digitální a systémy nejsou chlazeny vodou, aby byl umožněn rychlý cyklus a rychlá výroba při vysoké expozici energie [1].

S vývojem moderní IGBT technologie je PFN tradičních výbojkových systémů nahrazena mnohem robustnějším digitálním systémem. Technologie přepínání IGBT byla poprvé přijata svařovacím průmyslem v 80. letech a umožňovala použití pulzní šířkové modulace (PWM). PWM umožnila velmi rychle měnit aktuální průběh a začlenit zpětnou vazbu do regulační smyčky aktuálního průběhu [1].

Podobná adaptace technologie IGBT způsobila revoluci ve výbojkových systémech. Ve fotonických vytvrzovacích systémech jsou induktor a SCR eliminovány a nahrazeny IGBT. Vysokonapěťové kondenzátory byly nahrazeny spolehlivějšími nízkonapěťovými a výbojka byla vyrobena s větším průměrem pro zvýšení výkonu a zlepšení uniformity. Výbojka, kryt výbojky, napájecí kabely a elektronika pohonu jsou obvykle chlazeny vodou, aby udržely krok s vysokorychlostním průmyslovým tiskem. Vzhledem k tomu, že nejběžnější snížení životnosti lampy je způsobeno zahříváním výbojky, umožňuje vodní chlazení 6-10x zvýšenou rychlost zpracování oproti tradičním vzduchem chlazeným výbojkovým systémům a to díky odpovídající vyšší tepelné kapacitě vody a tepelné vodivosti [15].

Hlavní provozní parametry moderního fotonického vytvrzovacího systému jsou podobné jako u jeho předchůdce. Zahrnují napětí kondenzátorů, délku impulzu a frekvenci záblesku. V systému fotonického vytvrzování jsou tyto provozní parametry plně digitální, což vede ke dvěma významným přínosům:

- Smyčky zpětné vazby a skenování kontroly kvality produktu jsou zavedeny kontinuálním procesem. Podmínky zpracování mohou být změněny souběžně s výrobou bez jakékoli hystereze, což vede k minimální ztrátě produktu při výrobě. Kromě toho si lze uchovat záznam o podmínkách zpracování pro budoucí použití [1].
- Přesné řízení délky pulzu v kombinaci s rychlým zapínáním a vypínáním (v mikrosekundovém časovém měřítku) umožňuje přesnou kontrolu tvaru pulzu. Prostřednictvím tvarování pulzů je možné modulovat pulz zapínáním a vypínáním ve velmi krátkém časovém období, aby se udržela požadovaná rychlost zahřívání a dosáhlo se optimálních podmínek zpracování [1].

Tvarování pulzů poskytuje neomezený počet provozních proměnných a představuje velkou výzvu při snaze o optimální zpracování. S takovouto změnou parametrů však nastal problém s ohříváním materiálu v zásobníku. Současně používané měřicí přístroje pro měření teploty nejsou schopny přesně měřit teploty uvnitř zpracovaného filmu v požadovaném časovém intervalu (mikrosekundy). Za tímto účelem bylo vyvinuto několik laboratorních nástrojů pro měření teploty, které vykazují velký příslib do budoucna budou moci být použity ve spojení s IPL. Tým v Holst Center v Nizozemsku vyvinul nástroj pro měření odporu, který měří změnu odporu během fotonického vytvrzovacího procesu [16]. Tyto nástroje se však stále obtížně implementují do každodenních operací. V důsledku toho je ve fotonických vytvrzovacích systémech často použit termický simulátor. Ten kombinuje všechny procesní proměnné specifické pro fotonický vytvrzovací systém, jakož i termofyzikální vlastnosti zásobníku tenkých filmů, aby se simuloval účinek změny jakéhokoli parametru na tepelný profil v tenké vrstvě [17].

Technologický pokrok pomáhá při zlepšování nastavitelnosti xenonových záblesků za účelem optimalizace procesu žíhání. V Tabulka 2 jsou uvedeny materiálové vlastnosti a odpovídající nastavení xenonové lampy.

Vlastnosti materiálů (inkoustu a substrátů)	Nastavení xenonové lampy
Tepelné a fyzikální vlastnosti	Pulzní výkon, amplituda
Tloušťka inkoustu	Doba trvání pulzu
Morfologie částic	Vlnová délka
Složení a tloušťka substrátu	Počet pulzů
Bariéry nebo mezivrstvy	Rychlost pulzů

Tabulka 2: Pulzní žíhání, vlastnosti materiálů a nastavení procesu. Upraveno podle [9].

## 2.10.2. Vyzařovací charakteristiky pulzní lampy

Pulzní lampa by měla v ideálním případě distribuovat vyzářenou energii zcela rovnoměrně na celou ozařovanou plochu. Skutečnost je ale taková, že je energie rozložena

nerovnoměrně s nějvětší intenzitou ozáření ve středu ozařované plochy a klesající intenzitou směrem ke krajům ozařované plochy (Obrázek 10).



*Obrázek 10: Rozložení vyzářené energie pulzní lampy model LH-910. Převzato z [18].* Jednotka intenzity vyzářené energie je J/*cm*<sup>2</sup> a ukázkové zobrazení bylo ozářeno jedním pulzem s energií 830 J [18].

Na Obrázek 11 je znázorněna závislost vzdálenosti žíhané struktury od lampy. Z grafu je patrné, že se zvětšující se vzdáleností od lampy klesá procento vyzářené energie, která reálně dopadá na žíhanou strukturu, a že ideální vzdálenost je 1 palec.



Obrázek 11: Graf znázorňující závislost vzdálenosti od lampy na dopadající energii. Upraveno podle [18].

Pulzní lampa vyzařuje optické spektrum světla pokrývající široký rozsah vlnových délek. Převod elektrického příkonu na vyzařovaný optický výkon je přibližně 50 % v rozsahu vlnových délek 200 nm – 1100 nm (Obrázek 12) [19].



Obrázek 12: Vyzařované spektrum xenon pulzní lampy. Převzato z [19].

# 2.10.3. Aplikace a vlastnosti pulzních lamp podle tvaru

Lineární pulzní trubicová lampa je základní typ konstrukce lampy, která umožňuje přesnou délku oblouku mezi elektrodami. Používá se pro signalizaci, fotografování (blesk kompaktních fotoaparátů), IPL, laserové čerpání, foto-spektrometry, polygrafický průmysl a další.



Obrázek 13: Lineární pulzní trubicové lampa. Převzato z [20].

**Pulzní trubicová kruhová lampa** má tvar umožňující rovnoměrné rozložení vyzařovaného světla, což je ideální pro použití u parabolických zrcadel, jako standard pro fotografická studia (osvětlovací zařízení) a signalizaci. Středový otvor umožňuje, aby pilotní (nepřetržité) osvětlení bylo umístěno ve stejném ohnisku jako záblesková lampa.

Výhodou lamp této konstrukce je efektivní odvod tepla, dlouhá délka oblouku při současném udržování elektrod blízko sebe.



Obrázek 14: Pulzní trubicová kruhová lampa. Převzato z [20].

**Pulzní trubicová lampa do tvaru U (koňská podkova)** je konstruována tak, že může udržovat dlouhou délku oblouku a zároveň využívat krátkou rozteč kolíků, což umožňuje efektivnější využití prostoru a celkově menší kryt zařízení.

Lampy této konstrukce se často používají pro slinování nebo germicidní ošetření díky vysoké hustotě energie (velká koncentrace na malém povrchu).


Obrázek 15: Pulzní trubicová lampa do tvaru U. Převzato z [20].

**Pulzní trubicová spirálová lampa** má tvar, který umožňuje vyšší hustotu energie (větší výkon při menším objemu), díky čemuž jsou ideální pro vysoce výkonné aplikace, jako je sintrování nanoinků, solární simulace, laserové čerpání.



Obrázek 16: Pulzní trubicová spirálová lampa. Převzato z [20].

### 2.10.4. Inkoustový tisk v kombinaci s fotonickým vytvrzováním

Inkoustový tisk a fotonické vytvrzování se v oblasti tištěné elektroniky hodně překrývají. Výzkumníci se zabývají návrhy inkoustů na bázi nanokrystalů stříbra, které mohou slinovat při nízkých teplotách, a přitom stále poskytovat dostatečnou vodivost. V současné době je dosaženo nejlepší vodivosti zahřátím tištěných nanokrystalů stříbra na výrazně vyšší teploty, čímž dochází k intenzivnímu slinování domén nanokrystalů. Fotonické vytvrzování umožňuje zpracování při nezbytně vysokých teplotách bez použití tepelně odolných a dražších substrátů [1].

Při fotonickém vytvrzování absorbuje světlo natištěná vrstva stříbra a je zahřáta na několik stovek stupňů Celsia. Zbytek substrátu, který je ve viditelném spektru poměrně průhledný, je zahříván na mnohem nižší teplotu. Fotonické vytvrzování tedy selektivně zahřívá pouze tištěnou vrstvu. Absorpce světla, následné zahřívání těkavého zbytkového rozpouštědla v natištěné vrstvě a slinovaní jejích částic, vede ke zlepšení její vodivosti. Natištěné vrstvy dosahují za velmi krátkou dobu velmi vysoké teploty a následně jsou rychle ochlazeny pomocí substrátu. Po několika desítkách milisekund se teplota vyrovná a je pouze o několik stupňů vyšší než před začátkem procesu [1].

Při konvenčním procesu v peci je v průběhu slinování teplota substrátu a tištěné vrstvy v rovnováze. Během zpracování je nutné počítat s malou tepelnou odolností použitého substrátu, takže teplota v peci musí být udržována pod prahem poškození substrátu, což je obvykle kolem 140 °C. Toto tepelné zpracování však trvá příliš dlouho. Pokud je pro zpracování vyžadována rychlost pásu 100 metrů za minutu a čas na zpracování 2 minuty, pak by pec musela být dlouhá 200 metrů. Požadavky na délku a energii pro takové zařízení jsou významnou kapitálovou investicí do výroby. Kromě toho je pro dosažení optimální vodivosti při 140 °C nutná mnohem delší doba zpracování. Pokud se tedy pec používá výhradně k sušení, slinování a vytváření vysoce vodivých vrstev, pak je zde vyloučeno využití PET a dalších substrátů citlivých na teplotu pro jejich ekonomickou nevhodnost. Při fotonickém vytvrzování lze v natištěné vrstvě stříbra dosáhnout výrazně vyšších teplot bez poškození substrátu citlivého na teplotu, a tím je i možné dosáhnout vyšší úrovně vodivosti, než se dá dosáhnout pomocí pece [1].

U fotonického vytvrzovacího procesu znázorněného na Obrázek 17 dosáhla natištěná vrstva teploty 450 °C, což je o 300 °C více než je maximum dovolené v peci při použití PET substrátu. Výrazně vyšší teplota dosažená v natištěné stříbrné vrstvě vede k vyšší vodivosti. Vyšší teplota, pokud se použije správně, dodatečně zlepší pomocné vlastnosti vrstvy.

V uvedeném příkladu zlepšený proces zahřívání zlepšuje adhezi tištěné stopy k substrátu vytvořením silnější vazby mezi stříbrným a PET povrchem. Vzorky ošetřené v peci při testu adheze selhaly. Selhání expozice je primárně způsobeno nárůstem mezivrstvových napětí způsobených nerovnoměrnými koeficienty expanze materiálu. Tomu je možné předcházet pomocí IPL a jeho schopností řízení tepla [21].



Obrázek 17: Ukázka fotonického vytvrzování natištěné stříbrné vrstvy. Převzato z [1].

a) Fotografie spečených a fotonicky žíhaných vrstev na PET substrátu. b) Odezva IGBT na přepínání, tvar impulzu a výstup teplotního programu SimPulse v průběhu zpracování. c) Snímky vrstev pořízené pomocí SEM.

Díky tomu, že je fotonické žíhání velmi krátký a rychlý proces, nepotřebuje mnoho prostoru, je ho možné synchronizovat s rychlostí pásu a dosáhnout tak lepšího vytvrzení s použitím méně energie při zabrání menšího prostoru. Ve většině případů je použití fotonického vytvrzování nejoptimálnější v kombinaci s jinými metodami sušení. Pro příklad inkoustově natištěných vrstev stříbra na PET se z ekonomického hlediska doporučuje použít konvekční sušárnu nebo infračervenou sušičku, které odstraní většinu obsahu rozpouštědla v inkoustu ještě před fotonickým vytvrzením. Fotonické vytvrzování může být použito i na sušení, ale zbytkové rozpouštědlo zvyšuje teplotu bodu varu, a tak nedochází k významnému slinování, dokud se zbytkové rozpouštědlo neodpaří. Jako nejefektivnější kombinace se používá infračervené sušárny a fotonického žíhání. Při využití této kombinace a tisknutí inkoustu na PET substrát lze dosáhnout rychlostí přes sto metrů za minutu se zpracovatelskou délkou menší než 1 metr. To poskytuje výraznou úsporu místa [1].

Fotonické vytvrzování je schopné zpracovávat materiály, které není možné zpracovat jinými metodami. Taková schopnost poskytuje příležitost k hledání kombinací materiálů, které by zlepšily vlastnosti výrobků a které byly dříve nedosažitelné. Příkladem je slinování měděných nanočástic ve vzduchu. V tištěné elektronice je měď žádanější než stříbro, protože poskytuje alternativní materiál s vhodnějšími vlastnostmi, a především nižší cenou. K slinování nanomědi je však nutné redukční prostředí (např. vodíková pec), aby se zabránilo oxidaci částic [22]. To však často neguje úspory materiálu. Fotonické vytvrzování může slinovat částice ve vzduchu, protože slinovací proces je kineticky zvýhodněn před oxidačním procesem. Ještě levnější měděný inkoust je inkoust vyrobený z částic oxidu mědi formulovaného s redukčním činidlem, které není aktivováno, dokud není dosaženo vysoké teploty. V tomto případě lze pro modulaci vysokoteplotní chemické reakce použít světelný výstup fotonického vytvrzovacího procesu. Když je stopa tištěná inkoustovým tiskem vystavena intenzivnímu paprsku světla, lze tím spustit redukční reakci a vytvořit měděný film, který je vysoce vodivý. Bylo prokázáno, že vrstva CuO natištěná na PET filmu dosahuje po fotonickém vytvrzení vodivost 300 m $\Omega/\Box$  [23].

Kromě toho fotonické vytvrzování prokázalo schopnost zpracovávat kineticky zachycené materiály a materiály s komplexní stechiometrií. Zpracování keramických materiálů a filmů na keramických substrátech bylo vylepšeno zvýšením expozice na 40 kW / cm<sup>2</sup> [24]. Zpracování s vysokým výkonem by mohlo být v budoucnu využito ke zpracování depozic polovodičů.

## 2.10.5. IPL a spouštění chemických reakcí

IPL se také používá k rychlému spuštění některých chemických reakcí jako je čištění nebo sterilizace povrchů spálením veškerého organického materiálu nebo zničení bakterií ve vodě (pro delší životnost potravin). Lze ho také použít ke sterilizaci léčiv a zdravotnických prostředků. V oblasti tištěné elektroniky může IPL způsobovat chemické reakce v natištěném filmu. Zejména se využívá pro přeměnu CuO na měď, čímž se zabraňuje typickému problému s vysokou povrchovou energií při tisku mědi, což je oxidace malých částic [6].

## 2.10.6. Shrnutí vlastností fotonického vytvrzování

Tradiční elektronika byla postavena na pevných a objemných substrátech. S příchodem přenosné elektroniky se hledají obvody, které jsou lehčí a přizpůsobivější. K dosažení těchto cílů musejí být obvody pružné, levné a často na teploty citlivé fólie. Současně je vyžadován

vyšší výkon z tištěných obvodů, které při tradičním zpracování v peci vyžadují vyšší teploty a delší doby vytvrzení. Tato dvě kritéria jsou při použití tradičních metod žíhání v rozporu. Fotonické vytvrzování je ideálním řešením tohoto zdánlivě neřešitelného dilematu, protože na substrátech citlivých na teplotu lze provádět krátké přechodné vysokoteplotní zpracování. V kombinaci s revolucí v oblasti digitální výroby, která v současné době probíhá, poskytuje tištěná elektronika společnou platformu pro inkoustový tisk a fotonické vytvrzování, aby vytvořila příští generaci levné, přenosné a flexibilní elektroniky. Inkoustový tisk a fotonické vytvrzování pracují v souladu a zpracovávají širokou škálu materiálů, včetně vodičů, polovodičů, izolátorů a keramiky, do obvodů nebo celoplošných tenkých filmů. Předvedené schopnosti jsou svou povahou jedinečné a lze zkoumat nové kombinace materiálů, které nejsou přístupné tradičnímu zpracování v peci.

Protože inkoustový tisk vstupuje do výroby s vyšší hodnotou než grafický tisk, je zapotřebí všestrannější zařízení pro zpracování, které by vyhovovalo všem průmyslovým potřebám. Jelikož rychlost většiny procesů tepelného vytvrzování (sušení, slinování, reakce, žíhání atd.) obecně roste exponenciálně s teplotou, umožňuje teplota fotonického vytvrzování vytvrzení materiálů mnohem rychleji, aniž by došlo k poškození podkladového substrátu. Současně fotonický vulkanizační systém potřebuje menší rozměry a může pracovat při rychlostech vyžadovaných komerčními aplikacemi (R2R) [1].

Dalším cílem inkoustového tisku v kombinaci s fotonickým vytvrzováním je vytvořit vícevrstvé struktury v digitálním formátu. Několik společností (včetně Ceradrop a Northfeld Automation) již předvedlo kombinovaný nástroj ve formátu list-to-sheet nebo roll-to-roll. Tato technologie se používá pro rychlé prototypování. Velké rychlosti zpracování dostupné ve fotonických vulkanizačních systémech a průmyslových inkoustových tiskárnách by nakonec mohly být převedeny na výrobu na vyžádání [1].

## 2.11. Shrnutí základních vlastností metod žíhání

Proces žíhání vytištěných struktur je zcela nezbytný a lze jej provést řadou metod. Každá z těchto metod má své silné a slabé stránky jako například: selektivita materiálu, rychlost zpracování a kompatibilita substrátu. Popis těchto výše uvedených metod byl zaměřen na slinování vodivých materiálů (zejména kovů). Avšak prezentované metody lze použít také pro jiné materiály, jako jsou dielektrika a keramika.

V konkrétním případě žíhání nanočástic stříbra nebo mědi je však velmi obtížné porovnat vlastnosti výsledných struktur pro různé metody, protože zatím nebyl publikován žádný výzkum, který by tyto metody porovnal při stejné konfiguraci výroby (stejný tisk, inkoust i substrát). I tak je ale možné říct, že cílem každé z těchto metod žíhání je generování tepla ve vytištěné struktuře a liší se převážně ve způsobu, jakým je toto teplo distribuováno [9].

V Tabulka 3 je přehled základních vlastností metod žíhání vytištěných struktur.

				-		
x	Rychlost zpracování	Teplota substrátu	Energetická náročnost	R2R	Pořizovací cena	Konstrukce
Horká plotna	Horká plotna Pomalá		Nízká	NE	Nízká	Jednoduchá
Sušárna	Sušárna Pomalá		Střední	ANO	Střední	Střední
UV žíhání Velmi rychlá		Nízká	Střední	ANO	Vysoká	Střední
EB žíhání Velmi rychlá		Nízká	Velmi nízká	ANO	Vysoká	Střední
IR žíhání	Rychlá	Nízká	Střední	ANO	10% ceny IPL	Střední
Laserové žíhání	Rychlá pro malé plochy	Nízká	Vysoká	ANO	Vysoká	Složitá
Mikrovlnné žíhání	Pomalá	Střední	Střední	NE	Dobrá	Střední
Elektrické žíhání	Velmi rychlá	Střední	Střední	NE	Střední	Jednoduchá
Plazmové žíhání	Pomalá	Střední	Vysoká	NE	Nízká	Složitá
IPL	Velmi rychlá	Nízká	Střední	ANO	Vysoká	Složitá

Tabulka 3: Přehled vlastností metod žíhání vytištěných struktur.

# 3. Metody charakterizace



Obrázek 18: Rozdělení použitých metod charakterizace natištěných materiálů

# 3.1. Rezistivita

Úsilí, které je nezbytné pro průchod elektrického proudu přes elektrický vodič, je vyjádřeno jako odpor (R). Pro konkrétní vodič závisí odpor na délce (l) a průřezu (S). Odpor je tedy ovlivněn výškou a šířkou vodiče. Rozlišuje se mezi odporem a rezistivitou neboli objemovým odporem ( $\rho$ ), což je intenzivní vlastnost materiálu, a proto se dobře hodí pro charakterizaci tištěných vzorů. Je vyjádřen rovnicí (1) ukazující objemový odpor vodiče:

$$\rho(\Omega m) = \frac{S}{l}R\tag{1}$$

Použitím této rovnice je vyloučen vliv velikosti a tvaru materiálu. To umožňuje přímé srovnání podobných materiálů. Tento parametr je proto pro popis charakteristik vodivého, polovodivého a dielektrického materiálu upřednostňován [11].

Materiál	Rezistivita (μΩ cm)		
Stříbro (Ag)	1.52		
Měď (Cu)	1.69		
Zlato (Au)	2.44		
Hliník (Al)	2.82		
Nikl (Ni)	6.99		
Carbon (C)	3500		

Typické hodnoty pro nejpoužívanější materiály jsou uvedeny v Tabulka 4.

Tabulka 4: Rezistivita vybraných materiálů, Upraveno podle [1].

## 3.1.1. X objemový faktor

$$x \ objemov \circ faktor = \frac{\rho \ (vzorku \ materiálu)}{\rho \ (čistého \ materiálu)}$$
(2)

Jakmile je stanoven objemový odpor vypečené struktury, je porovnán s objemovým odporem čistého stříbra, což je tzv. objemový faktor x. Čím nižší je objemový faktor, tím lepší je vodivost daného vzorku. Je zřejmé, že objemový faktor nikdy nebude < 1.

Na Obrázek 19 je zobrazen vývoj objemového faktoru v závislosti na teplotě žíhání.



Obrázek 19: Vývoj objemového faktoru v závislosti na teplotě žíhání. Převzato z [1].

Proces umožňující elektrickou vodivost lze rozdělit do čtyř fází (Obrázek 20).



Obrázek 20: Fáze transformace během žíhacího procesu. Převzato z [1].

Po tisku (1) jsou jemně rozptýlené částice stále uložené v matrici vody, rozpouštědel a přísad. Během zahřívání (2) vyschne mokrý film a rozpouštědla se odpaří. Při teplotách nad 90 °C (3) se částice začínají spékat kvůli poklesu teploty tání nanočástic. Při zvýšení teploty a prodloužení žíhacího času (4) se žíhané vazby ještě více zesílí a tím umožňují dosáhnout hodnot objemového odporu až 1,5násobku objemového odporu stříbra.

Na Obrázek 21 je dobře patrná změna struktury materiálu po žíhnutí, kdy byly částice stříbra spečeny do výrazně větších struktur. Tím bylo dosaženo násobně lepších vodivých vlastností natištěného materiálu.



Obrázek 21: Snímky ze SEM struktury ze stříbra a) pouze po sušení b) po fotonickém žíhání. Převzato z [25].

## 3.1.2. Dvoubodová metoda měření



Obrázek 22: Dvoubodová metoda měření odporu. Upraveno podle [26].

Dvoubodová metoda je jednoduchý a známý způsob měření odporu. Pro tuto metodu je potřeba zdroj napětí a ampérmetr. Napěťový zdroj aplikuje napětí (U) na vzorek, čímž je vyvolán proud (I) protékající vzorkem. Množství protékajícího proudu vzorkem se měří pomocí ampérmetru, který je zapojen do série se zdrojem napětí a měřeným vzorkem. Úbytek napětí na ampérmetru by měl být zanedbatelný [26].

Odpor vzorku (R) je dán rovnicí (3):

$$R = \frac{U}{I} \tag{3}$$

kde R je odpor (Ω), U je napětí (V) a I je proud (A). Měření rezistivity dvoubodovou metodou je tedy:

$$\rho = R \frac{W \cdot T}{l} \tag{4}$$

kde  $\rho$  je rezistivita ( $\Omega$ m), R je změřený odpor ( $\Omega$ ) a W, T a *l* jsou fyzické rozměry vzorku (m).

Tato metoda je ovšem v praxi nespolehlivá. Obvykle totiž existuje určitý kontaktní odpor mezi kontaktními oblastmi sond a vzorkem a odpor měřícího zařízení (odpor elektrod). Tyto odpory způsobují, že dvoubodová metoda není vhodná pro měření malých odporů. Kromě toho nevhodné kontakty mezi elektrodami a vzorkem způsobují další chyby, které vedou ke změření většího odporu, než je skutečný odpor vzorku [26].



# 3.1.3. Čtyřbodová metoda měření

Obrázek 23: Čtyřbodová metoda měření odporu. Upraveno podle [26].

Ve čtyřbodové metodě jsou ke vzorku připojeny čtyři sondy. V obvyklém zapojení je proudový zdroj tvořen konstantním proudem přes konec vzorku a proudem, který prošel vzorkem. Ten je měřen ampérmetrem. Současně s tím je voltmetrem měřeno napětí vytvořené ve vnitřní části vzorku [26].

Rezistivita vzorku je při měření čtyřbodovou metodou dána rovnicí (5):

$$\rho = R \frac{U \cdot W \cdot T}{I \cdot l} \tag{5}$$

kde  $\rho$  je rezistivita ( $\Omega$ m), U je měřené napětí (V), W a T je šířka a výška vzorku (m), I je proud, který prošel vzorkem (A) a *l* je vzdálenost mezi dvěma vnitřními kontakty sond voltmetru (m).

Ve čtyřbodové metodě nezáleží na celkové délce vzorku, ale pouze na délce *l* mezi sondami voltmetru [26].

### 3.1.4. Rozdíl mezi dvoubodovou a čtyřbodovou metodou měření

K základnímu měření odporu se používá dvoubodová metoda, což je nejběžnější metoda měření odporu. Nejlepším příkladem této metody je ruční digitální multimetr. Ten aplikuje velmi malý stejnosměrný proud na testovaný vzorek, čímž dojde k poklesu napětí na vzorku. Z těchto naměřených hodnot multimetr vypočítá výsledný odpor a zobrazí ho na displeji. Hlavním problémem tohoto měření je celkový odpor elektrod ( $R_{LEAD}$ ), který nelze z měření vyloučit a kvůli němuž není měření spolehlivé pro malé odpory. Jak je vidět na Obrázek 24,  $V_M$ je pokles napětí na elektrodách a  $V_R$  je pokles napětí na měřeném vzorku. Mezi  $V_M$  a  $V_R$  je sice jen malý rozdíl, ale i ten může způsobit značnou chybu [26].

$$R_{total} = \frac{V_M}{I} = R + (2 \cdot R_{LEAD}) \tag{6}$$



Obrázek 24: Konfigurace dvoubodového měření odporu. Převzato a upraveno z [26].

Naopak čtyřbodová metoda je pro měření malých odporů výhodná, protože snižuje vliv odporu testovacího kabelu. Příkladem této metody je mikro-ohmmetr, což je zařízení, ve kterém je napětí a proud přivedeno dvěma samostatnými obvody (snímací a napájecí obvod). Tato konfigurace je znázorněna na Obrázek 25. V této konfiguraci napájecí obvod aplikuje proud do měřeného vzorku pomocí jedné sady testovacích kabelů (silové vodiče), zatímco napětí napříč vzorkem ( $V_M$ ) se měří přes sekundární sadu vodičů (snímací vodiče). Pokles napětí na snímacích vodičích je zanedbatelný a měřené napětí  $V_M$  je v podstatě totožné jako napětí na měřeném vzorku ( $V_R$ ). Měření odporu čtyřbodovou metodou je proto daleko přesnější [26].



$$R_{total} = \frac{V_R}{I} \tag{7}$$

Obrázek 25:Konfigurace čtyřbodového měření odporu. Převzato a upraveno z [26].

### 3.1.5. Van der Pauwa metoda měření

Tato metoda byla popsána v roce 1958 L. J. Van der Pauwem. Lze jí přesně měřit odpor vzorků, které mají libovolný tvar.

Měřené vzorky často nemají příznivou geometrii pro měření nebo je jejich geometrii obtížné určit, či je měřený vzorek velmi malý. A přesně pro takové případy je Van der Pauwu metoda vhodná.

Pro měření touto metodou jsou zvoleny čtyři kontakty na hranici libovolně tvarovaného měřeného vzorku. Měření poté probíhá jako u čtyřbodové měřící metody, ale na měřeném vzorku se měření provede osmkrát s přesně stanovenou konfigurací kontaktů. Tyto konfigurace jsou znázorněny na Obrázek 26. Z těchto osmi měření se následně vypočítá průměrný odpor měřeného vzorku [27].

Van der Pauwa metoda má čtyři podmínky, které musejí být splněny [28]:

- Měřený vzorek musí mít všude stejnou tloušťku.
- Ve vzorku nesmí být žádné izolované otvory.
- Vzorek musí mít homogenní složení a izotropní vlastnosti.
- Všechny kontakty musejí být umístěny na okrajích vzorků a musejí být mnohem menší než plocha měřeného vzorku.



Obrázek 26: Základní konfigurace osmi měření ve Van der Pauw metodě. Převzato z [27].

Pokud jsou všechny čtyři výše uvedené podmínky splněny, platí následující rovnice (8):

$$e^{-\left(\pi \frac{d+R_{12,34}}{\rho}\right)} + e^{-\left(\pi \frac{d+R_{23,41}}{\rho}\right)} = 1$$
(8)

Kde  $R_{12,34}$  je odpor měřeného vzorku, když je proud veden přes kontakt 1 a 2 a napětí je měřeno mezi kontakty 3 a 4.  $R_{23,41}$  je odpor měřeného vzorku, když je proud veden před kontakt 2 a 3 a napětí je měřeno mezi kontakty 4 a 1.  $\rho$  označuje rezistivitu a d je tloušťka vzorku.

Po provedení všech osmi měření, lze vypočítat rezistivitu  $\rho_A$  a  $\rho_B$  [28]:

$$\rho_A = \frac{\pi}{ln2} f_A t_s \left( \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4I} \right) \tag{9}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \left( \frac{V_5 - V_6 + V_7 - V_8}{4I} \right) \tag{10}$$

kde  $\rho_A$  a  $\rho_B$  je objemový odpor ( $\Omega$  cm),  $t_s$  je tloušťka měřeného vzorku (cm), I je proud vedený vzorkem,  $V_1 - V_8$  je osm měřených napětí,  $f_A$  a  $f_B$  je korekční faktor založený na symetrii vzorku (pro perfektní symetrii  $f_A = f_B = 1$ ) a f souvisí s faktorem Q.

$$Q_1 = \frac{V_1 - V_2}{V_3 - V_4} \tag{11}$$

$$Q_2 = \frac{V_5 - V_6}{V_7 - V_8} \tag{12}$$

$$\frac{Q-1}{Q+1} = \frac{f}{0.693} \operatorname{arccosh}\left(\frac{e^{0.693/f}}{2}\right)$$
(13)

Průměrný objemový odpor lze pak vypočítat z měření  $\rho_A$  a  $\rho_B$  [29]:

$$\rho_{avg} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2} \tag{14}$$

## 3.1.6. Chyby měření

Jeden z hlavních úkolů při měření odporu je snížení počtu možných chyb během měření. Tyto chyby mohou souviset s měřícím zařízením, kalibrací, nastavením příslušenství, nedokonalými kontakty, použitím nevhodné metody a dalšími vlivy. Tato podkapitola popisuje nejčastější chyby, které se mohou při měření vyskytnout.

1. Kvalita kontaktů – jednou z nejdůležitějších a nejobtížnějších součástí měření je vytvoření dobrého kontaktu mezi elektrodami a zkušebním vzorkem. Oblast připojení mezi vzorkem a elektrodami je nutné dobře vyčistit. Například lze použít alkohol či jiné vhodné rozpouštědlo. Pro zlepšení kontaktu je někdy dobré vzorek seříznout, a tím vytvořit novou kontaktní plochu. Vždy je také doporučeno použít nové kontakty, protože i ty kvalitní mohou začít po čase a ve vzdušné atmosféře oxidovat [28].

2. Většina dnešních měřících systémů má interní kalibrační systém, který, pokud je využíván, přispívá ke zvýšení přesnosti měření [28].

3. Je nutné, aby vstupní impedance nebo vstupní odpor byl nejméně o  $10^5$  větší než odpor měřeného vzorku. Obvykle je vysoká impedance mezi vstupy a zemí, ale ne mezi dvěma vstupy voltmetru navzájem. Pokud je tato impedance nedostatečná, je na měření lepší použít dva voltmetry a to tak, že je jeden vstup voltmetru připojen na jednu stranu měřeného vzorku a druhý vstup na zem. Tímto způsobem a pomocí rozdílu mezi změřenými napětími dvou voltmetrů, lze určit přesné napětí na měřeném vzorku [28].

4. Elektrické kontakty na vzorku musejí být co nejmenší. Velké kontaktní plochy nebo malá vzdálenosti mezi kontakty mohou snížit přesnost měření [28].

5. Při měření je nutné dávat pozor na zahřívání materiálu, které může vést ke změně jeho odporu. Použité napětí nebo proud mohou způsobit zahřátí měřeného vzorku, a proto je lepší používat nižší hodnoty napětí i proudu. Měřený odpor musí být konstantní v čase [28].

6. Odpor některých materiálů závisí na použitém napětí (zejména při vysokém napětí). Ne vždy existuje lineární vztah mezi proudem a napětím tak, jak ho známe z Ohmova zákona. Pokud je to možné, je lepší provádět měření v lineární (ohmické) oblasti materiálu měřeného vzorku, kde je odpor při změně napětí konstantní [28].

7. Někdy se může stát, že voltmetr zobrazuje nepřesné hodnoty. Pro kontrolu, jestli voltmetr ukazuje správně, nastavte zdroj na 0 V a pokud voltmetr také ukazuje nulové hodnoty, lze říci, že pracuje správně [28].

# 4. Použité laboratorní přístroje

# 4.1. Optický mikroskop



Obrázek 27: Optický mikroskop Olympus BX60 z laboratoře ČVUT

Základní princip zobrazování optickým mikroskopem je, že se objektiv s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností používá k vytvoření vysoce zvětšeného reálného obrazu zkoumaného objektu.

Zvětšený obraz objektu je vytvořen pomocí čočky objektivu a tento obraz je ještě dále zesílen druhou čočkou (okulárem). Celkové zvětšení pak může být vypočítáno jako součin zvětšení čočky objektivu a zvětšení okulárem [30].

Virtuální obraz se zaostří mezi dvěma čočkami okuláru. První čočka uvede skutečný obraz do zaostření a druhá čočka pak umožní oku se na tento obraz soustředit. Obraz je určený pro pozorování v nekonečnu, ale většina lidí po delším koukání do mikroskopu zažívá bolesti očí a hlavy, což obecně znamená, že jsou jejich oči nuceny se soustředit na objekt v těsné blízkosti spíše než v nekonečnu [30].

Další aspekt, který je třeba mít na paměti, je hodnota numerické clony objektivu. Existuje jednoduchá matematická metoda umožňující vypočítat schopnost čočky shromažďovat světlo. Obecné pravidlo uvádí, že čím je numerická hodnota clony vyšší, tím lepší jsou vlastnosti čočky pro shromažďování světla, a tím je čočka schopná dosáhnout lepšího rozlišení. Vyšší hodnota však také znamená, že jsou kratší pracovní vzdálenosti, což je vidět při postupném zvyšování zvětšení mikroskopu, kdy se čočka přibližuje ke zkoumanému objektu [30].



# 4.2. Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Obrázek 28: Rastrovací elektronový mikroskop. Převzato z [31].

SEM je typem elektronového mikroskopu, který vytváří obraz vzorku skenováním jeho povrchu zaostřeným paprskem elektronů. Elektrony integrují s atomy ve zkoumaném vzorku a produkují signály, které obsahují informace o povrchové topografii a složení vzorku. Elektronový paprsek skenuje vzorek v rastrovém skenovacím vzoru. Jeho poloha je kombinována s intenzitou detekovaného signálu, a tím je získán výsledný obraz.

V nejběžnějším SEM jsou sekundární elektrony, emitované atomy excitovanými paprskem, detekovány pomocí detektoru sekundárních elektronů. Počet sekundárních elektronů, které mohou být detekovány, závisí na topografii vzorku. Vzorky jsou obvykle pozorovány ve vysokém vakuu. SEM může dosáhnout většího rozlišení než 1 nm [32].

## 4.3. Xenon X-1100

Xenon X-1100 je unikátní fotonický systém, který poskytuje širokopásmové pulzní světlo s vysokou intenzitou. Je to nízkonákladový stolní systém, který umožňuje vědcům snáze charakterizovat nové procesy pomocí osvědčené technologie Xenon [33].

Tento nový fotonický systém otevírá řadě vědců a výzkumným laboratořím nové možnosti pro experimentování s vysoce energetickým pulzním světlem. Systém X-1100 je schopný dodávat vysoký špičkový optický výkon ve zlomcích sekund, a tím je impulsem pro nové inovace v rozmanité řadě technologií, trhů a výzkumných oblastí [33].



Obrázek 29: Přistroj Xenon-1100 z laboratoře ČVUT

Společnost XENON, světový lídr v oblasti pulzního světla, vytvořila systém X-1100, výzkumný nástroj pro stolní počítače, který má vysoký výkon, funkčnost, a také poměrně snadné ovládání. Širokopásmový fotonický zdroj, který nabízí X-1100, může být využit v každé aplikaci vyžadující intenzivní světlo, jako je fotonické vytvrzování, sterilizace a spékání. Tento kompaktní systém umožňuje uživatelům experimentovat s pulzním světlem v malých aplikacích, ale umožňuje i opětovné použití dat při definování systémů ve velkém měřítku a průmyslové výrobě [33].

Na rozdíl od laserů, které jsou omezeny na úzké vlnové délky a bodové osvětlení, X-1100 funguje jako plošné osvětlení s širokým spektrem. Pro zajištění různých ošetřovaných oblastí zahrnuje řada pouzder lamp lineární, spirálové a U-žárovky různých délek. Všechna pouzdra obsahují lampu, reflektor a filtr ve vzduchem chlazeném prostředí a jsou k dispozici s kabely o délce 3 nebo 6 metrů, které lze rychle připojit k zástrčce zadního panelu X-1100. Bezpečnostní zámek navíc zabraňuje bleskání výbojky při otevřených dveřích komory [33].

X-1100 dodává světlo se širokým souvislým spektrem, které zahrnuje hluboké ultrafialové, viditelné a infračervené záření, což z něj činí ideální nástroj pro náročné fotonické aplikace, kde jsou vyžadovány buď vysoké fotonové energie v oblasti UV nebo široké spektrum slunečního světla. Tato stolní jednotka se snadno nastavuje a ovládá díky intuitivnímu grafickému rozhraní dotykové obrazovky a jednoduchým zásuvným konektorům [33].

X-1100 generuje pulzní světlo s vysokou intenzitou, které je přesně řízeno. Systém umožňuje nastavení špičkového vyzařovacího výkonu pulzu i délku jeho trvání. Systém může vypočítat teoretickou energii nastavenou uživatelem, a také měřit skutečný pulz pomocí vestavěného osciloskopu. Také mohou být vytvořeny sekvence pulzů s různou dobou zapnutí a vypnutí, aby umožnily složitější schémata dodávky energie. Ukládání a načítání těchto schémat, řízení přístupu uživatelů a protokolování událostí jsou standardní výbavou X-1100 [33].



Obrázek 30: a) Graf zobrazující napětí a proud výbojky. b) Konfiguraci pulzních profilů a sekvencování. Převzato z [34].

XENON má tisíce systémů pracujících na průmyslových výrobních linkách po celém světě a etabloval se jako odborník na pulzní světlo pro komplexní vývoj procesů a výrobní výzvy [34].

Systém X-1100 se skládá ze stolní jednotky, samostatného utěsněného vzduchem chlazeného pouzdra lampy a vzorkové komory. Volitelné doplňky pouzdra lampy jsou

uzavřené, vzduchem chlazené a obsahují bleskové, reflektorové a vzduchové filtry. Specifikace systému X-1100 jsou uvedeny v Tabulka 5 [33].

Maximální vyzářená energie	J/cm <sup>2</sup>	9		
Maximální vyzářený výkon	J/cm <sup>2</sup>	8		
Vyzářené spektrum - lampa C	nm	190 - 1100		
Energie do lampy	J/pulz	37.5 - 2500		
Maximální výkon do lampy, kontinuální	J/sec	750		
Rozsah napětí	V	1000 - 3000		
Maximální pulzní rychlost (2500 J/pulz)	pps	0.3		
Maximální pulzní rychlost (37.5 J/pulz)	pps	20		
Zpracovávaná oblast	cm	2.54 x 40.6		
Délka pulzu, rozsah	μs	100 - 7000		
Délka pulzu, změna kroku	μs	100		
Minimální rozestup mezi pulzy	ms	60		
Ovládací rozhraní		Dotyková obrazovka		
Pulzní sekvence režimů		Jednotlivě, shluky, kontinuálně		
Pulzů v sekvenci		1 - 40		
Hlavní AC nanájoní	V	1-Fáze, 90-250 V <sub>ms</sub> , 50/60 Hz		
niavili AC napajeli	v <sub>ms</sub>	10 A @ 115 V, 5 A @ 230 V		
Rozměry (šířka x délka x výška)	cm	34 x 49 x 36		
Váha	kg (lbs.)	34 (75)		
Operační teplota	°C	0 - 40		
Relativní vlhkost	%	10 - 90 (bez kondenzování)		

Tabulka 5: Specifikace systému X-1100. Upraveno podle [33].

## 4.3.1. Chlazení pouzdra lampy

Uzavřené kryty výbojek jsou navrženy pro nepřetržité a nezbytné chlazení vzduchem. Tím je zajištěno, že je během provozu udržována správná teplota. Při vypnutí zařízení by mělo chlazení vzduchem probíhat ještě nejméně následujících 5 minut po vypnutí výbojky. Vyžadovaný objem vzduchu je 300 kubických stop za minutu (9,47 $m^3/min$ ). Na krytech jsou z bezpečnostních důvodů umístěny speciální filtry pro odvádění vzduchu, které blokující světlo.

Pro zajištění dostatečného chlazení je k dispozici soustava dmychadel, která obsahuje dmychadla, vzduchové filtry, pružné hliníkové trubice, hadicové svorky a síťový napájecí kabel [33].



*Obrázek 31: Vzduchové chlazení typ TB100-1. Objem vzduchu 18 m<sup>3</sup>/min* 

# 4.4. Fujifim Dimatix DMP 2831

Tiskárna Fujifim Dimatix DMP 2831 je k dispozici v laboratořích katedry Mikroelektroniky ČVUT FEL v Praze a byla využita pro tisk všech natisknutých struktur v této práci.



Obrázek 32: Tiskárna Fujifim Dimatix DMP 2831 z laboratoře ČVUT

#### Rozměry tiskárny:

- Výška 584 mm, šířka 673 mm, hloubka 419 mm
- Hmotnost: 43 kg

#### Vlastnosti depozičního systému:

- Tisknutelná plocha (závisí na tloušťce substrátu):
  - 210 mm x 315 mm (tloušťka <0,5 mm)
  - 210 mm x 260 mm (tloušťka 0,5 mm 0,25 mm)
- Opakovatelnost: ±25 µm
- Vyhřívání substrátu: maximální teplota 60 °C, nejnižší podle okolní teploty (nelze chladit)

#### Vlastnosti zásobníku:

- Piezoelektrické trysky, 16 v jedné řadě, 254 µm rozteč
- Velikost trysky 21,5 µm
- Nominální objem kapky: 1 pl nebo 10 pl
- Plnicí objem zásobníku: 1,5 ml (zásobník na jedno použití)
- Výhřev tiskové jednotky: max. teplota 70 °C

#### Další funkce:

- Drop watcher camera: Umožňuje sledovat tryskání kapek z tiskové hlavy.
- Fiducial camera: Umožňuje sledování natištěného motivu.

#### Požadované vlastnosti inkoustu pro úspěšný tisk:

- Dynamická viskozita: 0,010 0,012 Pa·s
- Povrchové napětí: 0,028 0,042 N/m

- pH: 4–9
- Velikost částic: Menší než 0,2 μm (1/100 velikosti trysek)
- Bod varu: doporučen vyšší než 100 °C
- Hustota: Větší než 1 g/cm<sup>3</sup>

Další informace jsou k dispozici v manuálech k tiskárně [35].

## 4.4.1. Technologie Inkjet tisku

Inkjet tisk je bezkontaktní technologie nanášení materiálu. Lze ji využít na depozici funkčních, vodivých i nevodivých inkoustů. Jejím velkým benefitem je možnost okamžitého tisku uživatelem navržených struktur, a že celý proces probíhá bez použití masek. Inkjet tisk je při porovnání s konvenční technikou levnější a rychlejší, zejména kvůli významné redukci počtu procesních kroků, čímž i dochází k úspoře energie a menšímu množství odpadního materiálu [36].

Z Obrázek 33 je patrné, že je proces inkjet tisku složitý, je důležité ho dobře naplánovat a věnovat pečlivou přípravu nastavení tiskárny a jednotlivým krokům.



Obrázek 33: Chronologické znázornění procesu inkjet tisku. Převzato z [37].

U inkjet tisku rozlišujeme dva základní typy. Oba jsou založené na depozici kapiček inkoustu na substrát, ale odlišují se ve způsobu, jakým jsou tyto kapičky generovány.

- Kontinuální inkjet tisk (CIJ) V tomto typu jsou kapičky generovány nepřetržitě a
  pomocí elektrostatického pole jsou směrovány na substrát nebo naopak navráceny do
  zásobníku. Jeho výhodou je větší množství použitelných materiálů a nevýhodou
  složitější vychylovací systém [1].
- Tisk Na vyžádání (DOD) V tomto typu jsou generovány pouze kapičky určené na substrát, čímž dochází k efektivnějšímu využití materiálu a menšímu odpadu. Není zapotřebí vychylovací ani recyklační systém, ale používají se složitější trysky. Tento typ je dále rozdělen podle toho, jak se kapičky dostávají ze zásobníku (piezoelektrický, termální a elektrostatický způsob tisku) [1].



*Obrázek 34: Způsoby vytlačování inkoustu ven ze zásobníku. Převzato z [37].* a) termální způsob, b) piezoelektrický, c) elektrostatický

Pro tisk mikroelektroniky se téměř výhradně používá typ DOD s piezoelektricky buzenými tryskami [38]. Tento systém je využíván i na katedře mikroelektroniky FEL ČVUT. Systém s tepelně buzenými tryskami se pro technologické a výzkumné účely nehodí, protože je zde inkoust tepelně namáhán [39].

Nejmenší dostupné trysky jsou schopné produkovat kapičky o velikosti jednotek pikolitrů (pl), což umožňuje tisknout čáry s šířkou kolem 15  $\mu$ m, ale pro sériovou výrobu se nejběžněji používá šířka 50  $\mu$ m ±5  $\mu$ m. Výsledná šířka je však závislá na interakci inkoustu se substrátem [40].

Výhodou inkjet tisku je dosahování velké přesnosti, ale s jejím zvyšováním významně klesá rychlost tisku. Výzkum je v této oblasti zaměřen na nové konstrukce trysek, které budou odolnější proti zasychání a usazování částic inkoustů [40].

# 4.4.2. Výhody a nevýhody Inkjet tisku

### Výhody:

- Bezkontaktní metoda nanášení materiálu
- Nevyužívá nákladné masky
- Malá spotřeba materiálu
- Použitelnost klasických i flexibilních substrátů
- Zvládne vícevrstvé i více materiálové motivy

#### Nevýhody:

- Ucpávání trysek
- Pro dosažení cílové tloušťky je potřeba nanést více vrstev.
- Nižší průchodnost trysek v porovnání s jinými technikami
- Musí používat inkousty s danou viskozitou a povrchovým napětím.

# 5. Příprava experimentu

# 5.1. Materiály použité pro tisk

V Tabulka 6 jsou uvedeny materiály, které byly použity pro tisk struktur a jejich základní vlastnosti. Oba tyto inkousty jsou určeny pro inkjet tisk a žíhání pomocí IPL technologie, ale při použití odolnějšího substrátu je lze žíhat i v horké peci (s výjimkou ICI-002HV).

Vlastnasti	ladnatky	Sigma-Aldrich	Metalon®		
ViastiiOsti	јеапотку	DGP-40LT-15C	ICI-002HV	CI-004	
Výrobce	(-)	ANP	Novacetrix	Intrinsiq Materials	
Typ inkoustu	(-)	Stříbrný	Měděný	Měděný	
Rezistivita tenké vrstvy	μΩ.cm	11	7.5 - 10.8	12	
Viskozita	сР	10 - 18	9 - 15	30	
Povrchové pnutí	dyne/cm	35 - 40	28 - 32	31	
Průměrná velikost částice	nm	50	110 - 130		
Specifická grav. přitažlivost	(-)		1.21		
Obsah pevných částic	%	30-35	16	20	

Tabulka 6: Vlastnosti použitých materiálů. Upraveno podle [41] [42][43].

Při žíhání pomocí IPL technologie byl použit PET substrát Novele<sup>™</sup> IJ-220, což je levný a průhledný substrát určený pro nízkoteplotní aplikace, který byl speciálně vyvinut pro použití s inkousty řady Metalon®, a který podporuje rovnoměrné ukládání inkoustu a silnou adhezi [44].



Obrázek 35: PET substrát Novele™ IJ-220. Převzato z [44].

V Tabulka 7 jsou znázorněny jeho základní vlastnosti.

Vlastnosti	Jednotky	Novele™ IJ-220
Základní hmotnost	$g/m^2$	175 ± 10
Tloušťka	μm	140 ± 12
Průhlednost	%	<22.0
Tuhost	mN.m	0.5 ± 0.3

Tabulka 7: Vlastnosti PET substrátu Novele™ IJ-220. Upraveno podle [44].

# 5.2. Návrh struktury



Obrázek 36: Návrh tištěné struktury pro 4-bodové měření. Rozměry jsou uvedeny v µm s šířkou čáry 200 µm.

Struktura je navržena pro 4-bodové měření. Kontaktní plochy byly umístěny tak, aby jejich vzdálenost od měřené struktury byla stejně dlouhá. Kontaktní plochy označené "A" jsou určeny pro přivedení proudu a plochy označené "B" pro připojení voltmetru a měření napětí. Rozměry struktury byly zvoleny tak, aby odpovídaly standardizovaným rozměrům 2,54 mm a jejich násobkům. Pro návrh struktury byl použit program CleWin 5, který je určený k tvorbě návrhů pro inkjet tiskárnu.

Standardní tisková sada je složena ze tří sad. Každá sada dále z pěti struktur (Obrázek 37).



Obrázek 37: Návrh tištěných struktur po jednotlivých sadách v programu CleWin 5

## 5.3. Předsušení

Po natištění inkoustových struktur je nutné, ještě před samotným fotonickým žíháním, věnovat zvýšenou pozornost vysušení inkoustu od přidaných rozpouštědel. Ty, pokud nejsou důsledně odpařeny, mohou zejména v kombinaci s vysokoenergetickým typem žíhání jako je IPL, způsobit řadu problémů. Při šokovém působení vysokoenergetického pulzu na některé složky rozpouštědel může dojít k tzv. výbušnému odpaření, které poškodí homogenní strukturu vodivého materiálu, a tím i jeho vodivé vlastnosti [45][46].

Složky rozpouštědel ovlivňují fyzikální vlastnosti vodivého materiálu (především tepelnou vodivost), a tím ovlivňují jeho reakci na přijímanou energii pulzu, která se tak stává nepředvídatelnou a nereprodukovatelnou. Díky tomu vodivý materiál nedosáhne požadovaného spečení, což zhoršuje jeho výsledné vlastnosti. (Například u mědi její odolnost vůči působení vnějších vlivů, tj. korozivní vliv vzdušné atmosféry). Abychom zabránili těmto negativním vlivům, je nutné inkoust důsledně vysušit.

Základní způsob vysušení je využití horké plotny nebo sušárny. Tato metoda vykazuje velkou účinnost s minimálními náklady, ale bohužel je časově velmi náročná (v řádech desítek minut i hodin). To sice není zásadní problém při laboratorních experimentech, ale zmíněná časová náročnost je těžko slučitelná s průmyslovou R2R technologií. (Hlavní výhodou IPL je totiž právě rychlost a využití v R2R technologii).

Druhou variantou je sušení pomocí NIR technologie, která dosahuje požadované rychlosti a je kompatibilní s R2R technologií. Tato metoda je v dnešní době v průmyslové výrobě hojně využívána. Pro sušení se využívá i IPL technologie, což snižuje finanční náklady oproti využití kombinovaných technologií i velikost využitého prostoru v pásové výrobě. Při sušení touto metodou se pouze přizpůsobí charakteristika žíhacího pulzu.

Metoda	Rychlost vysušení	Pořizovací náklady	R2R
Sušárna	Velmi pomalá (min - hodiny)	Nízké	Ne
NIR	Rychlá (ms)	Vysoké	Ano
IPL	Rychlá (ms)	Vysoké	Ano

Tabulka 8: Přehled sušicích metod

# 5.4. Parametry a počet pulzů

Pro dosažení co nejnižšího odporu není nutné pouze zvolit správné množství vyzářené energie, ale zásadní vliv má i její rozložení v čase [47]. K tomuto účelu slouží i některé specializované simulační programy [48]. Některé studie pracují s žíháním pouze jedním kontinuálním pulzem a se změnou jeho délky nebo energie [19][49][50][51][52][53]. Jiné porovnávají výsledný odpor struktury při rozložení stejného množství vyzářené energie mezi jeden a více pulzů [45][54][55]. A další se zabývají změnou výsledného odporu při využití různých úzkých částí viditelného spektra [56].

Jejich výsledky jsou různé s různými závěry a lze je jen těžko shrnout do konkrétního jednoznačně nejefektivnějšího postupu. Proto se v tomto experimentu nejdříve pokusíme najít optimální množství vyzářené energie při použití jednoho pulzu. Poté budeme experimentovat s rozložením této energie mezi více pulzů případně s jejím mírným zvýšením, protože rozložení energie by teoreticky mělo vést k menšímu šokovému zahřátí inkoustu i substrátu, a tedy umožnit použití většího množství vyzářené energie před dosažením kritické hranice (po jejímž překročení dojde k poškození struktury nebo substrátu).



Obrázek 38: Teoretický průběh a) 1 pulzu a b) 3 pulzů

## 5.5. Nastavení parametrů pulzu na X-1100

Výsledný pulz je nastaven třemi parametry (napětí výbojky, délka pulzu a celková energie pulzu). Na dotykovém displeji se jako první hodnota nastavuje napětí přivedené na výbojku (Obrázek 39).



Obrázek 39: Dotykový displej přístroje X-1100. Nastavení napětí přivedeného na výbojku.

Po nastavení napětí je možné nastavit délku trvání pulzu nebo celkovou energii vyzářeného pulzu (Obrázek 40). Zvolené napětí výbojky je vždy fixováno a volí se mezi nastavením délky pulzu a celkovou energií. Zbývající parametr je dopočítán automaticky. Na závěr se nastaví délka prodlevy mezi pulzy, po které, pokud je nastaven, následuje další pulz.



Obrázek 40: Dotykový displej přístroje X-1100. Nastavení délky a energie vyzářeného pulzu.

Po nastavení výše uvedených parametrů pulzu se spustí samotný žíhací proces. Jeho průběh a skutečně dosažené hodnoty jsou zobrazeny v grafu (Obrázek 41).



Obrázek 41: Dotykový displej přístroje X-1100. Graf průběhu a hodnoty procesu žíhání.

Zde je na časové ose zobrazen skutečný průběh napětí a proudu, který se může lišit od teoreticky nastavených hodnot. Důležitým faktorem je průběh proudu, protože na přístroji je možné nastavit i takové hodnoty, které nedosahují dostatečných hodnot a nevyvolají proto kýžený záblesk. To bohužel není v samotném systému nijak ošetřeno a systém na tuto skutečnost uživatele nijak neupozorní. Lze to ale naštěstí snadno rozpoznat právě podle skutečné hodnoty proudu. Pokud je hodnota proud v grafu nulová, znamená to, že k záblesku vůbec nedošlo a je tedy nutné změnit výchozí parametry pulzu.

V Tabulka 9 jsou uvedeny hodnoty vyzářené energie při nastavení napětí a délky pulzu.

Napětí (V)	Délka pulzu (µs)	Energie (J)	Délka pulzu (μs)	Energie (J)	Délka pulzu (µs)	Energie (J)
1600	100	70	500	290	1000	445
1700	100	79	500	328	1000	502
1800	100	87	500	373	1000	577
1900	100	102	500	415	1000	639
2000	100	110	500	461	1000	717
2100	100	127	500	519	1000	807
2200	100	144	500	575	1000	900
2300	100	160	500	638	1000	998
2400	100	183	500	709	1000	1105
2500	100	196	500	781	1000	1212
2600	100	219	500	864	1000	1332
2700	100	248	500	952	1000	1456
2800	100	279	500	1050	1000	1587
2900	100	293	500	1142	1000	1719
3000	100	328	500	1254	1000	1865

Tabulka 9: Hodnoty vyzářené energie při nastavení napětí a délky pulzu

# 5.6. Měřicí soustava

Pro charakterizaci a měření natištěných a žíhaných struktur byla navržena a vyrobena speciální měřicí soustava.

Při měření těchto mikrostruktur je důležité strukturu velmi přesně nakontaktovat, protože i při malé odchylce měřících hrotů může dojít k významné chybě měření. Také je důležité, aby měřící vodiče byly v nepřetržitém kontaktu s kontaktní plochou, ale nesmí na ni vyvinout příliš velký tlak kvůli hrozícímu poškození plošek. Za tímto účelem jsou součástí měřicí soustavy pružné hroty, které tomu mají předcházet.

Jako první byl v programu Solid Edge ST8 navržen, a poté na 3D tiskárně realizován držák plošného spoje, který je kompatibilní se stojanem s mikroposuvem (Obrázek 42).



Obrázek 42: Návrh držáku plošného spoje vytvořený v Solid Edge ST8

K němu je přišroubován plošný obvod, který byl pro tuto aplikaci navržen (Obrázek 43), s připájenými pružnými hroty v přesně určených roztečích odpovídajících vzdálenosti kontaktních ploch natištěných struktur.



Obrázek 43: Návrh plošného spoje pro měření natištěných struktur

Tyto plošné spoje byly vytvořeny ve třech variantách (Obrázek 44). Varianta pro 4-bodové měření (44a), 2-bodové měření (44b) a 4-bodové měření v linii (44c).



Obrázek 44: Varianty osazení plošných spojů pružnými hroty

Takto zkompletovaná sada bude vložena do kompatibilního posuvného stojanu. Na druhý konec plošného spoje se připojí měřící kabely, které jsou připojeny ke stolnímu digitálnímu multimetru. Pro lepší viditelnost a pracovní podmínky byla měřící soustava ještě doplněna pomocným osvětlením.



Obrázek 45: Kompletní měřící sada pro měření odporu natištěných struktur


Obrázek 46: Detail na kontaktování měřené natištěné struktury

## 5.7. Referenční experiment

Referenční experiment byl proveden materiálem s nanočásticemi Ag tištěným na PET substrát. Na Obrázek 47 je zobrazena první část experimentu, kde byl testován vliv délky jednoho žíhacího pulzu na rezistivitu a stupeň poškození natištěné vrstvy. Nejnižší odpor vrstvy byl 82 m $\Omega$  / $\Box$  při 2,75 kV a 88 m $\Omega$  / $\Box$  při 2,50 kV oba s délkou pulzu 2000 µs. Při překročení určité doby trvání pulzu pro obě nejvyšší napětí byly vzorky úplně zničeny a nebylo možné změřit odpor vrstvy. To je na Obrázek 47a) znázorněno strmými čarami, např. pro 3,00 kV při 1000 µs. Nejčastější příčinou deformování vrstvy bylo výbušné odpařování [6].

Na Obrázek 47b) je znázorněn rozsah poškození vrstvy od 1 do 8. Ten je založen na vizuální kontrole filmu po žíhání. Nejnižší stupeň poškození 1 označuje vizuálně dokonale neporušené struktury na celém testovacím vzorku. Následující stupně poškození 2–6 označují drobná, střední nebo těžká poškození vzorků podle velikosti poškození. Stupeň poškození 7 je dán vzorkům, které jsou zničeny, ale stále mají na povrchu dostatek stříbra pro měření odporu vrstvy. Pokud vrstvu nelze změřit, má stupeň 8. Na obrázku je vidět, že při delším pulzu je poškození výrazně větší při vysokém napětí, zatímco žíhání při nižším napětí umožňuje mnohem delší trvání pulzu bez poškození natištěného stříbrného filmu [6].



Obrázek 47: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na délce žíhacího pulzu. Převzato z [6].

Při nízkých výkonech nedochází k ničení, dokud není pulzní energie o něco vyšší než 1kJ. Při vyšších výkonech je tato hodnota posunuta na méně než 500 J, jak je znázorněno na Obrázek 48 [6].



Obrázek 48: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na velikosti energie žíhacího pulzu. Převzato z [6].

Odpor a stupeň neporušenosti vzorku jsou dvě nejdůležitější kritéria pro žíhání tištěné elektroniky. Jsou však v rozporu. Odpor vrstvy může být velmi nízký, ale za cenu poškození její struktury. Pro velké potištěné plochy může být výhodnější mít nižší odpor a některé drobné škody, zatímco u jemných vzorků to může vést k selhání funkce [6].

Na Obrázek 49 je vidět, že existují dvě ideální energetické oblasti, které mohou být využity pro získání vysoce vodivých, a přesto neporušených struktur. Pro nízké napětí lampy 2,25 kV nebo nižší je to oblast kolem 1 000 J pulzní energie, což je ekvivalentní k trvání pulzu 3 000 µs a 2 000 µs pro 2 kV a 2,25 kV. Při použití napětí lampy 2,5 kV a více je ideální pulzní

energie kolem 400 J. To se rovná době trvání pulzu 750 μs pro 2,5 kV a 500 μs pro 2,75 kV. Vyšší napětí lampy už tyto výsledky nezlepšuje [6].



Obrázek 49: Hodnocení kvality Ag vrstvy v závislosti na a) délce pulzu a b) energii pulzu. Převzato z [6].

Všechny předchozí výsledky byly s použitím pouze jednoho pulzu, ale jak již bylo výše zmíněno, větší množství pulzů může obvykle dosáhnout lepších výsledků než jeden pulz.

V tomto experimentu bylo testováno větší množství pulzů na dvou nejlepších variantách, a to na napětí 2,5 kV (750  $\mu$ s) a 2,75 kV (500  $\mu$ s). Trvání druhého pulzu bylo poté zvýšeno z těchto hodnot až na 3000  $\mu$ s. Tím bylo možné snížit odpor vrstvy až na 90 m $\Omega$  / $\Box$ , což je snížení odporu o 61% nebo 43% ve srovnání s hodnotou odporu měřenou po jediném pulzu.

Z Obrázek 50a) je patrné snížení odporu vrstvy a lze zde také vyčíst fakt, že vzorek, který již byl žíhán prvním pulzem, vykazuje výrazně vyšší odolnost vůči destrukci při druhém i třeba delším pulzu. Obrázek 50b) ukazuje, že ani 3 000 µs trvající pulzy při napětí 2,5 kV film nezničily a při napětí 2,75 kV došlo k poškození až za délkou pulzu 1000 µs. Další impulsy již nesnižovaly odpor vrstvy. Tyto parametry ale nejsou přímo přenositelné na jiný druh inkoustu a substrátu [6].



Obrázek 50: a) Odpor a b) stupeň poškození Ag vrstvy v závislosti na délce druhého žíhacího pulzu. Převzato z [6].

Modré značky na Obrázek 51a) ukazují odpor vrstvy vzorku, který byl střídavě změřen a poté slinován pulzy 500  $\mu$ s při 2,50 kV. Absolutní hodnoty ale nejsou srovnatelné, protože vzorek nebyl sušen v peci. Zdá se, že první puls odpařuje rozpouštědla, ale nesintruje vzorek. Druhý puls drasticky snižuje odpor plechu a všechny další impulsy jej dále snižují na 180 m $\Omega$  / $\Box$ . Sušení a ideální parametry žíhání jsou pro získání nízkých hodnot odporu zásadní [6].

Ukazuje se, že pokud jsou vyzářené pulzy dostatečně dlouhé, pak je časová prodleva mezi jednotlivými pulzy irelevantní. Červené značky na Obrázek 51a) ukazují devět jednotlivých vzorků, které byly slinovány při stejných parametrech, ale s pevnou periodou 1 ms. Hodnoty odporu se téměř shodují s hodnotami vzorku, který byl střídavě slinován a měřen s delší periodou pulzu (3 s). Zdá se, že minimální rozestup mezi pulzy je dostatečně dlouhý, aby celý film stihl zcela vychladnout [6].

Obrázek 51b) ukazuje, že je zásadní přesné umístění vzorku v komoře. Byla zjištěna velká odchylka výsledného odporu vrstvy při umístění vzorků na různých pozicích komory. Je doporučeno používat vzorky s šířkou menší než 50 mm. U dlouhých vzorků může být užitečné snížit sílu žíhání a slinovat vzorek ve dvou různých polohách, aby se průměrovalo nehomogenní osvětlení [6].



Obrázek 51: a) Odpor vrstvy po určitém počtu 500 μs impulsů při 2,50 kV a b) Vliv polohy vzorku na výsledný odpor žíhané struktury důsledkem nehomogenního osvětlení. Převzato z [6].

# 6. Experiment

Tisk navržených struktur probíhal vždy najednou po třech sadách (jedna tisková sada). V každé sadě bylo 5 natištěných struktur. Všechny struktury byly natištěny s šířkou 200 μm a byly žíhány ve vzdálenosti 2,54 cm od lampy (1 palec).

Jednotlivé sady jsou pro přehlednost označené pořadovým číslem (například 001/002). První číslo značí pořadové číslo tiskové sady a druhé číslo pozici sady v tiskové sadě.

Jako první byl zvolen inkoust s nanočásticemi částicemi stříbra, protože je to materiál, který je v tomto typu experimentu používán častěji než měď, je k němu více referenčních materiálů, a tedy i jeho praktické chování je předvídatelnější. Teprve po natisknutí, charakterizování a analýze dosažených výsledků všech struktur ze stříbra, se začalo pracovat s měděným inkoustem.

Při měření žíhaných struktur se měří celkový odpor struktury. Kvůli porovnání změřené hodnoty s objemovým materiálem je zapotřebí vypočítat jeho teoretickou hodnotu pro námi navrženou strukturu pomocí rovnice (15):

$$R = \rho \cdot \frac{l}{s} = \rho \cdot \frac{l}{T \times W} = \frac{\rho}{T} \cdot \frac{l}{W}$$
(15)

kde R je odpor struktury ( $\Omega$ ),  $\rho$  je rezistivita ( $\Omega$ m), l je délka struktury (m), S je průřez struktury ( $m^2$ ), T je výška struktury (m) a W je šířka (m).

Rezistivita stříbra je  $1.52 \times 10^{-8} \Omega m$  a mědi  $1.69 \times 10^{-8} \Omega m$ , délka struktury l je 0.012 m a průřez S je  $7 \times 10^{-11} m^2$ .

$$R_{Ag} = \rho_{Ag} \cdot \frac{l}{S} = 1,52 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,012}{7 \cdot 10^{-11}} = 2,61 \,\Omega \tag{16}$$

$$R_{Cu} = \rho_{Cu} \cdot \frac{l}{S} = 1,69 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{0,012}{7 \cdot 10^{-11}} = 2,90 \,\Omega$$
(17)

Teoretický odpor objemového stříbra pro navrženou strukturu je tedy 2,61  $\Omega$  a objemové mědi 2,90  $\Omega$ . Tyto hodnoty jsou brány jako referenční hodnoty pro porovnání se změřenými odpory struktur.



# 6.1. Struktury ze stříbra

Obrázek 52: Natištěné, žíhané a změřené sady struktur ze stříbra

## 6.1.1. Tisk struktur ze stříbra

Inkoust byl před použitím filtrován pomocí filtru 450 nm přesně podle pokynů výrobce. Tisk byl proveden pomocí 3 trysek a všechny tištěné struktury ze stříbra byly třívrstvé.

Tisk stříbrným inkoustem Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C probíhal bez komplikací. Rychlost vystřelování kapek byla cca 10 m/s (optimální rozsah 6 m/s–10 m/s). Inkoust na PET substrátu držel navržený tvar, nerozpíjel se, ani jinak nedeformoval.

Pro účely této práce bylo vytištěno deset tiskových sad, což je celkem 150 stříbrných struktur.



Obrázek 53: Ukázka dropwatcheru s vylétávajícími kapkami inkoustu Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C



Obrázek 54: Ukázka nastavení napěťového profilu piezoelektrického aktuátoru

Typ cartridge	10 pl
Rozlišení tisku (rozteč kapek)	1016 dpi (25 μm)
Frekvence	2 kHz
Teplota cartrige	35 °C
Teplota substrátu	40 °C
Napětí	33 V
Trysky	12-14
Rychlost vystřelování kapek	cca 10 m/s

Tabulka 10: Parametry nastavení tisku pro inkoust Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C

## 6.1.2. Slinování stříbrných struktur v sušárně

Kvůli porovnání metod žíhání struktur pomocí sušárny a fotonického žíhání bylo několik vzorků umístěno do sušárny, a to do 5 minut po vytisknutí. Sušárna byla předtím nahřáta na 120 °C a po celou dobu umístění vzorků v sušárně byla tato teplota udržována. (Tato teplota je určena výrobcem použitého PET substrátu jako maximální povolená teplota jako ochrana před jeho poškozením).

Při obdobném pokusu, ale s teplotou nastavenou na 150 °C, se substrát mírně zdeformoval a lehce zažloutl, a tak bylo rozhodnuto dodržet parametry nastavené výrobcem.

Sada č.	Čas	Struktura 1	Struktura 2	Struktura 3	Struktura 4	Struktura 5	Průměrný odpor	Směrodatná odchylka
	min	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω	Ω	х
007/001	30	11,99	12,93	12,28	12,13	12,56	12,38	0,33
007/002	45	13,58	14,56	15,09	14,01	14,43	14,33	0,51
007/003	60	12,02	12,32	11,99	11,85	12,52	12,14	0,24
008/002	75	12,96	13,83	14,55	13,34	14,12	13,76	0,56
008/003	90	10,96	11,21	11,23	11,21	12,4	11,40	0,51

Tabulka 11: Hodnoty odporu stříbrných struktur žíhaných v sušárně při teplotě 120 ${\mathbb C}$ 



Obrázek 55: Graf zobrazující průměrný odpor struktur vypečených v sušárně

Ze změřených hodnot je vidět, že nejnižšího odporu struktury bylo dosaženo při nejdelším žíhacím čase (90 min). Protože ale hodnoty odporu již od nejkratšího zvoleného času (30 min) pravidelně kolísaly kolem hodnoty 12  $\Omega$ , delší žíhání než 30 minut se ukázalo jako neefektivní.

Nejnižší hodnota odporu, které se touto metodou podařilo dosáhnout (11,40  $\Omega$ ), je přibližně 4x větší, než je referenční hodnota objemového stříbra (2,61  $\Omega$ ) nebo hodnota odporu dosažená při použití fotonického žíhání (2,67  $\Omega$ ). Z těchto výsledků je dobře patrný velký potenciál IPL technologie pro využití v tištěné elektronice a zároveň nevhodnost konvenční sušárny pro tuto aplikaci.

## 6.1.3. Sušení stříbrných struktur po tisku

V teorii (5.3. Předsušení) se mluví o důležitosti důsledného vysušení natištěné struktury před samotným fotonickým žíháním. Pokud není natištěná struktura dostatečně vysušená, může mít pozměněné fyzikální vlastnosti a při žíhání dochází k tzn. výbušnému odpařování.

Tuto teorii se podařilo, stejně jako v referenčním experimentu, potvrdit. Bylo zjištěno, že pokud je stříbrná struktura nechána alespoň 30 minut po natisknutí v pokojové teplotě, dojde k jejímu dostatečnému vysušení a při pulzním žíhání se chová stabilně a dle předpokladů. Pokud ale byla struktura žíhána dříve, inkoust nestihl dostatečně vyschnout a při žíhání došlo

k výše zmíněnému výbušnému odpařování. To se projevuje zejména na okrajích struktury a kontaktních plochách. To jsou oblasti, kde se může inkoust nejsnadněji a s minimálním odporem deformovat a odlupovat od substrátu viz Obrázek 56.



Obrázek 56: Ukázka výbušného odpařování a odlupování struktury po žíhání při nedostatečném předsušení

Tuto minimálně třicetiminutovou sušící prodlevu by šlo pravděpodobně zkrátit na pouhý zlomek sekundy, pomocí slabšího sušícího fotonického pulzu. Tento experiment se ale bohužel kvůli časové tísni nepodařilo realizovat.

## 6.1.4. Parametry žíhacího pulzu

Jako první byl proveden test parametrů jednoho pulzu. Tímto testem bylo zjišťováno, při jakých nastavených parametrech ještě výbojka nedokáže vytvořit pulz (5.5. Nastavení parametrů pulzu na X-1100), při jakých parametrech je struktura bez poškození žíhnuta a je možné ji charakterizovat a při jakých parametrech dochází k jejímu významnému poškození nebo zničení, které brání její charakterizaci.

V Tabulka 12 jsou uvedeny zjištěné výsledky, ze kterých lze určit, při jakých kombinacích délky pulzu a energie dochází k jaké z výše uvedených eventualit.

1 pulz		Délka pulzu (µs)								
		100	150	200	250	300	350	400	500	600
	100	9,13	15,4	N/A						
Francia	150	D	4,9	4,8	6	19	N/A	N/A	N/A	N/A
Energie	200	D	D	2,9	3,5	4	4	4,4	N/A	N/A
(5)	250	D	D	D	D	D	D	D	3,5	4,12
	300	D	D	D	D	D	D	D	D	3,5
N/A	N/A Nedochází k záblesku.									
D	Doš	Došlo k destrukci struktury (odtržení, deformace).								

Tabulka 12: Dosažené výsledky pro kombinace délky pulzu (µs) a energie (J)

Z uvedených výsledků je patrná závislost délky pulzu na nastavené energii, a tím potažmo na přivedeném napětí na výbojku. Pokud byl pulz velmi krátký, tak i nastavená velmi nízká hodnota energie dokázala vyvolat pulz, ale už při jejím mírném zvýšení dochází k fatálnímu poškození struktury viz Obrázek 57. Naopak v případě, když je pulz výrazně delší, je zapotřebí nastavit násobně větší množství energie a tím i velikost přivedeného napětí do výbojky, aby byl pulz vůbec vytvořen. Pokud ovšem vytvořen je, dochází k žíhání násobně silnějším pulzem bez poškození žíhané struktury.

Na základě těchto změřených hodnot bylo zjištěno, že optimální parametry žíhacího pulzu jsou délka pulzu 200 µs a vyzářená energie 200 J.



Obrázek 57: Ukázka stříbrné struktury zničené příliš krátkým (100 µs) a silným pulzem (200 J)

### 6.1.5. Vliv vícenásobného žíhání na odpor struktury ze stříbra

V této části experimentu byl zkoumán vliv žíhání pomocí většího množství následných pulzů na struktury ze stříbra. Všechny natištěné sady byly nechány po dobu nejméně 30 minut v pokojové teplotě kvůli vyschnutí (6.1.3. Sušení stříbrných struktur po tisku). Po vysušení byly žíhány jedním pulzem s určenými parametry, a poté vyjmuty z přístroje X-1100 a změřeny. Po změření byly opět přesunuty do X-1100 a žíhány druhým pulzem se stejnými parametry. Tento proces byl 6x opakován. Mezi jednotlivými žíhacími pulzy byla prodleva přibližně 5 minut. Délka této prodlevy není relevantní, jelikož po úvodním vysušení již ve struktuře nedochází ke změnám a čas přibližně 5 minut mezi pulzy jednoznačně garantuje dostatečné vychladnutí struktury.

Pro každou natištěnou sadu byly zvoleny jiné hodnoty parametrů žíhacího pulzu. Výsledná hodnota průměrného odporu je spočítána jako průměr všech pěti žíhaných a změřených struktur v sadě, kvůli vyloučení chyby měření a nepředvídatelným vlivům. V Tabulka 13 až 18 jsou uvedeny pouze základní hodnoty, výsledný průměrný odpor a směrodatná odchylka. Kompletní tabulky se všemi parametry a změřenými hodnotami jsou k dispozici v příloze.

	1. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy	Energie nastavená	Průměrný odpor	Směrodatná odchylka		
	μs	V	J	Ω	x		
005/003	100	1885	100	9,13	0,47		
006/001	150	1555	100	15,476	1,75		
006/002	150	1885	150	4,928	0,23		
004/002	200	1665	150	4,82	0,26		
001/002	200	1895	200	2,926	0,20		
004/001	250	1740	200	3,55	0,21		
001/001	500	1480	250	3,572	0,19		
006/003	600	1395	250	4,04	0,20		
009/001	600	1885	300	3,52	0,19		

Tabulka 13: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (1.pulz) stříbrných struktur

	2. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy	Energie nastavená	Průměrný odpor	Směrodatná odchylka		
	μs	V	J	Ω	х		
005/003	100	1888	100	7,79	0,36		
006/001	150	1555	100	13,23	1,29		
006/002	150	1888	150	4,72	0,20		
004/002	200	1670	150	4,57	0,22		
001/002	200	1900	200	2,90	0,19		
004/001	250	1740	200	3,55	0,21		
001/001	500	1480	250	3,57	0,19		
006/003	600	1395	250	4,04	0,20		
009/001	600	1885	300	3,54	0,13		

Tabulka 14: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (2.pulz) stříbrných struktur

	3. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy	lastavené napětí lampy nastavená		Směrodatná odchylka		
	μs	v	J	Ω	х		
005/003	100	1888	100	7,33	0,34		
006/001	150	1555	100	12,96	1,23		
006/002	150	1885	150	4,57	0,19		
004/002	200	1670	150	4,47	0,21		
001/002	200	1885	200	2,86	0,19		
004/001	250	1740	200	3,53	0,23		
001/001	500	1480	250	3,51	0,18		
006/003	600	1395	250	3,99	0,20		
009/001	600	1885	300	3,40	0,16		

Tabulka 15: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (3.pulz) stříbrných struktur

4. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy	Energie nastavená	Průměrný odpor	Směrodatná odchylka	
	μs	V	J	Ω	х	
005/003	100	1888	100	6,98	0,32	
006/001	150	1555	100	11,54	0,94	
006/002	150	1885	150	4,47	0,18	
004/002	200	1670	150	4,39	0,20	
001/002	200	1885	200	2,82	0,20	
004/001	250	1740	200	3,52	0,24	
001/001	500	1480	250	3,50	0,18	
006/003	600	1395	250	3,97	0,20	
009/001	600	1885	300	3,42	0,19	

Tabulka 16: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (4.pulz) stříbrných struktur

	5. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy		Průměrný odpor	Směrodatná odchylka		
	μs	v	J	Ω	х		
005/003	100	1888	100	6,64	0,29		
006/001	150	1555	100	10,32	0,73		
006/002	150	1885	150	4,37	0,18		
004/002	200	1670	150	4,32	0,20		
001/002	200	1885	200	2,71	0,12		
004/001	250	1740	200	3,52	0,26		
001/001	500	1480	250	3,47	0,18		
006/003	600	1395	250	3,96	0,20		
009/001	600	1885	300	3,41	0,18		

Tabulka 17: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (5.pulz) stříbrných struktur

	6. Pulz						
Číslo sady	Délka pulzu	Nastavené napětí lampy	Energie nastavená	Průměrný odpor	Směrodatná odchylka		
	μs	V	J	Ω	х		
005/003	100	1888	100	6,35	0,27		
006/001	150	1555	100	10,13	0,69		
006/002	150	1885	150	4,31	0,17		
004/002	200	1670	150	4,26	0,20		
001/002	200	1885	200	2,67	0,13		
004/001	250	1740	200	3,52	0,23		
001/001	500	1480	250	3,38	0,17		
006/003	600	1395	250	3,93	0,19		
009/001	600	1885	300	3,38	0,18		

Tabulka 18: Tabulka parametrů pulzů a výsledných odporů vícenásobného žíhání (6.pulz) stříbrných struktur



Obrázek 58: Graf znázorňující závislost odporu na vícenásobném žíhání (s energií pulzu 100 J) struktur ze stříbra



Obrázek 59: Graf znázorňující závislost odporu na vícenásobném žíhání (s energií pulzu nad 100 J) struktur ze stříbra

Ze změřených hodnot je patrné, že zvolená energie pulzu 100 J je nedostatečná. Je vidět značný rozdíl ve výsledném odporu mezi délkou pulzu 100 µs a 150 µs, kdy delší čas ještě více rozloží už tak příliš nízkou vyzářenou energii. Také je zde patrné snižování odporu s druhým i dalšími pulzy, ale ani tak se výsledný odpor po šesti pulzech nepřiblíží hodnotám odporu při použití větší vyzářené energie.

Při nastavení celkové vyzářené energie pulzu na 150 J je vidět skokové snížení odporu struktury proti pulzu s energií 100 J. Po prvním pulzu se odpor pohybuje těsně pod hodnotou 5  $\Omega$  a s téměř totožnými hodnotami při délce pulzu 150 µs i 200 µs. Tento nepatrný rozdíl se s následnými pulzy ještě více zmenšuje. S druhým a dalšími pulzy je ještě stále patrné snižování odporu k hodnotě přibližně 4,3  $\Omega$  po šestém pulzu, ale tato změna je výrazně nižší než při použití energie 100 J.

Při energii 200 J došlo k vůbec nejlepším změřeným výsledkům, které byly během experimentu dosaženy. Při energii 200 J a délce pulzu 200  $\mu$ s byl po prvním pulzu změřen odpor 2,93  $\Omega$ , což je výsledek, který nebyl překonán žádnými jinými nastavenými parametry, a to ani po vícenásobném žíhání. Po šestém pulzu odpor dokonce klesl až na hodnotu 2,67  $\Omega$ . Při použití energie 200 J a délky pulzu 250  $\mu$ s bylo dosaženo odporu 3,55  $\Omega$  a po šestém pulzu 3,46  $\Omega$ . Tím se potvrdilo, že nastavení s energií 200 J je nejoptimálnější.

Použití celkové vyzářené energie 250 J je už značně problematické, protože až do délky pulzu 400  $\mu$ s včetně došlo ke zničení žíhané struktury. Bylo tedy možné změřit nastavení této energie pouze pro pulzy s délkou trvání 500  $\mu$ s a 600  $\mu$ s. Z dosažených výsledků je patrné, že pulz s délkou 500  $\mu$ s dosahuje lepších výsledků (3,57  $\Omega$ ) než pulz 600  $\mu$ s (4,04  $\Omega$ ), což značí, že jsou tyto pulzy delší, než je optimum, ale kratší kvůli zničení struktury nelze použít.

Poslední nastavované parametry byly energie 300 J s délkou pulzu 300  $\mu$ s, protože stejně jako v předchozím případě jakákoliv kratší délka pulzu vedla pouze ke zničení struktury. Výsledný odpor byl 3,52  $\Omega$  (po šestém žíhání 3,38  $\Omega$ ). To ukazuje, že i při použití větší energie s použitím delšího trvání pulzu lze dosáhnout nízkých hodnot odporu. Vyvstává zde ale otázka, proč používat větší množství energie (vyšší náklady na energii) a delší trvání pulzu (nežádoucí při snahách proces co nejvíce zkrátit), když můžeme stejných nebo i v případě nastavení 200J/200 $\mu$ s lepších výsledků dosáhnout levněji a rychleji.

## 6.1.6. Morfologie struktur ze stříbra

Na Obrázek 60 a 61 jsou snímky slinované struktury v sušárně pořízené pomocí SEM. Typ použitého mikroskopu je FERA3 TESCAM a snímky byly pořízeny ve Fyzikálním ústavu Akademie věd České republiky. Pomocí SEM byla změřena tloušťka natištěné a vypečené stříbrné struktury (0,35 pm). Na snímcích na Obrázek 61 je při velkém zvětšení (50.000x a 100.000x) patrné nedokonalé zaostření. To je způsobené nabíjením vzorku, které pravděpodobně způsoboval PET substrát.



Obrázek 60: Snímky z SEM vypečené struktury ze stříbra, zvětšení 10.000x, pohled a) shora b) ze strany



Obrázek 61: Snímky z SEM vypečené struktury ze stříbra, zvětšení a) 50.000x b) 100.000x

Na Obrázek 62 je struktura ze stříbra, která byla natištěna a sušena 5 dní před pořízením tohoto snímku. Je na ní názorně vidět postupující oxidace, která je výrazně rychlejší než u žíhaných struktur. Je to způsobeno tím, že nanočástice stříbra nejsou slinovány do větších celků, a díky tomu jsou náchylnější na působení vnějších vlivů.



Obrázek 62: Snímek z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C, jen po sušení

Na Obrázek 63 jsou snímky struktur ze stříbra pořízených optickým mikroskopem, které byly žíhány (a) jedním a (b) šesti pulzy. Na snímcích jsou vidět drobné defekty a oxidace způsobená působením vlhkosti ve vzduchu.

Při porovnání těchto dvou snímků je patrné, že vícenásobným žíháním nedošlo k většímu poškození než při žíhání pouze jedním pulzem. Což dokázalo, že zvolené nastavení optimálního pulzu (200 J/200 μs) vrstvu stříbra nepoškozuje.



Obrázek 63: Snímky z optického mikroskopu, struktury natisknuté inkoustem Sigma-Aldrich DGP-40LT-15C a) žíháno jedním pulzem (200J/200µs), b) žíháno šesti pulzy (200J/200µs)

## 6.2. Struktury z mědi

Celá část experimentu zabývající se inkousty s nanočásticemi CuO a Cu probíhala ve velkém časovém presu, protože tyto dva níže zmíněné inkousty byly k dispozici přibližně týden před termínem odevzdání této práce. Z toho důvodu byly experimenty s nimi pouze započaty. V této práci jsou uvedeny pouze výsledky úvodního pokusu s tím, že bude nutné s těmito inkousty dále pracovat.

## 6.2.1. Struktury z měděného inkoustu (Metalon® ICI-002HV)

Obrázek 64: Struktury z mědi (inkoust Metalon® ICI-002HV) po několikanásobném žíhání

Pro tisk struktur inkoustem Metalon® ICI-002HV byly použity 3 trysky a všechny struktury byly tisknuty třívrstvé. Tento inkoust má podobné materiálové vlastnosti jako inkoust s částicemi stříbra (například viskozitu). I přesto byla vystřelovací rychlost kapek cca 24 m/s. Inkoust na PET substrátu držel navržený tvar, nerozpíjel se, ani jinak nedeformoval.



Obrázek 65: Ukázka dropwatcheru s vylétávajícími kapkami inkoustu Metalon® ICI-002HV



Obrázek 66: Ukázka nastavení napěťového profilu piezoelektrického aktuátoru

Typ cartridge	10 pl
Rozlišení tisku (rozteč kapek)	1016 dpi (25 μm)
Frekvence	1 kHz
Teplota cartridge	35 °C
Teplota substrátu	40 °C
Napětí	26 V
Trysky	5-14
Rychlost vystřelování kapek	cca 24 m/s

Tabulka 19: Parametry nastavení tisku pro inkoust Metalon® ICI-002HV

Po tisku a třicetiminutovém sušení byly sady fotonicky žíhány. Nejdříve s nízkou energií 100 J a délkou pulzu 100  $\mu$ s. Takto žíhané struktury měly odpor v řádech stovek M $\Omega$ , byly téměř nevodivé a nepodařilo se je změřit. Poté byly zkoušeny silnější pulzy, ty ale natištěnou strukturu vždy zničily (Tabulka 20).





Tabulka 20: Ukázky struktur natištěných inkoustem ICI-002HV

Za nejpravděpodobnější příčinu nevytvoření vodivé vrstvy je považován fakt, že měděný inkoust nebyl dostatečně promíchán. Výrobce k této problematice neuvádí žádné detailnější specifikace než nápis "MIX WELL BEFORE USE" na lahvičce. Přestože byla snaha o co nejlepší možné promíchání inkoustu pomocí třepačky a dalších nástrojů, nanočástice CuO se pravděpodobně usadily na dně nádobky a natištěné struktury jsou tvořeny především nevodivými rozpouštědly. To by vysvětlovalo, proč má takto natištěná struktura nezměřitelně velký odpor a při silnějších pulzech se zničí.



Obrázek 67: Snímek z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® ICI-002HV po násobném žíhání

Na snímku pořízeného optickým mikroskopem jsou vidět drobné defekty struktury, ale především, že barva struktury neodpovídá barvě mědi. To potvrzuje úvahu, že je struktura natisknutá pouze pomocí rozpouštědel.

## 6.2.2. Struktury z měděného inkoustu (Metalon® CI-004)

Obrázek 68: Struktury z mědi (inkoust Metalon® CI-004) po několikanásobném žíhání

Tisknutí pomocí inkoustu Metalon® CI-004 se ukázalo být náročnější – nebylo možné použít nastavení pro předchozí inkousty. Materiálové vlastnosti tohoto inkoustu se neshodují s předešlými dvěma inkousty (2x větší viskozita) a především díky tomu pravidelně docházelo k ucpávání trysek. Bylo nutné nastavit vyšší teplotu cartridge (40 °C) a maximální možné napětí (40 V), aby vůbec došlo k vylétávání kapek z trysek.



Obrázek 69: Ukázka dropwatcheru s vylétávajícími kapkami inkoustu Metalon® CI-004



Obrázek 70: Ukázka nastavení napěťového profilu piezoelektrického aktuátoru

Typ cartridge	10 pl
Rozlišení tisku (rozteč kapek)	1016 dpi (25 μm)
Frekvence	2 kHz
Teplota cartridge	40 °C
Teplota substrátu	40 °C
Napětí	40 V
Trysky	8-11
Rychlost vystřelování kapek	cca 22 m/s

Tabulka 21: Parametry nastavení tisku pro inkoust Metalon® CI-004

V Tabulka 22 jsou natisknuté struktury pomocí dvou trysek a s dvěma vrstvami. Tyto struktury byly sušeny a žíhány stejným způsobem jako u struktur natištěných inkoustem Metalon® ICI-002HV. Nejdříve s použitím nízké energie (100 J) a s jejím následným zvyšováním. Ani v jednom případě se nepodařilo žíhanou strukturu změřit a určit její odpor. Od hodnoty nastavené energie 300 J (600 µs) se začala sktruktura ničit.





Tabulka 22: Ukázky struktur natištěných inkoustem Metalon® CI-004

V tomto případě byl problém ve velkém rozdílu materiálových vlastností inkoustu, které se v časové tísni nepodařilo vyřešit. Hlavně ve výrazně vyšší viskozitě inkoustu, která byla u předešlých dvou inkoustů do 15 cP, zatímco inkoust Metalon® CI-004 má viskozitu 30 cP. Inkoust se nepodařilo optimálně připravit, což se projevovalo při tisku, kdy se nedařilo natisknout kvalitní homogenní strukturu bez defektů.



Obrázek 71: Snímek z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® CI-004 po násobném žíhání

Na Obrázek 72 pořízených optickým mikroskopem je vidět velké množství nehomogenit a značné rozdíly v tloušťce natištěné vrstvy, které jsou způsobené neoptimální přípravou inkoustu. Je patrné, že barva vrstvy odpovídá očekávané barvě mědi. Ale z těchto snímků není jasné, jestli jsou částice slinovány nebo jestli mají rozestupy. Na to by bylo nutné strukturu zkoumat pomocí SEM.



Obrázek 72: Snímky z optického mikroskopu, struktura natisknutá inkoustem Metalon® CI-004 po násobném žíhání

# 7. Zhodnocení dosažených výsledků

### 7.1. Struktury ze stříbra

Tisk pomocí inkoustu s částicemi stříbra je dobře vyladěn. Nedochází při něm k deformacím ani k roztékání inkoustu a natištěné struktury mají požadovaný navržený tvar.

Změřené hodnoty odporů se, při žíhání natištěných struktur pomocí konvenční sušárny, pohybovaly kolem 12  $\Omega$  s nejlepším dosaženým výsledkem 11,40  $\Omega$  při žíhání po dobu 90 minut. To je při porovnání s referenční hodnotou odporu objemového stříbra (2,61  $\Omega$ ) a odporem struktury po fotonickém žíhání (2,67  $\Omega$ ) 4x více. To je výsledek, který byl očekáván a demonstruje, že zpracování tištěných struktur pomocí konvenční sušárny není optimální postup, a je vhodnější zvolit jinou metodu.

Při experimentování s metodou fotonického pulzního žíhání bylo nejdříve ověřeno, při jakých nastavených parametrech pulzu dochází k záblesku, kdy je struktura bez poškození žíhána a při jakých parametrech pulzu již dojde k jejímu poškození. Z těchto údajů byl odvozen další postup experimentu a byly vymezeny krajní hodnoty parametrů pulzu viz Tabulka 12.

Během experimentu byla potvrzena důležitost dostatečného vysušení natištěné struktury, která byla zmiňována v teoretické části práce. Pokud byla struktura ponechána po tisku v pokojové teplotě alespoň po dobu 30 minut, vyschla dostatečně a pulzní žíhání pak probíhalo bez komplikací. Pokud ale byla doba pro vysušení kratší (v této práci zhruba 5 minut), došlo při žíhání k výbušnému odpaření, které strukturu poškodilo.

Po nalezení optimálních parametrů energie a délky pulzu, bylo experimentováno s vícenásobným žíháním. Tento experiment vedl ke zjištění, že je nejdůležitější optimálně nastavit parametry pulzu. Při použití pulzu s energií 200 J a jeho délkou 200  $\mu$ s byla po prvním žíhání dosažena hodnota odporu struktury 2,93  $\Omega$ , což je nejlepší výsledek, jakého zde bylo dosaženo. A ani při použití šesti po sobě následujících pulzech (ale s jinými parametry) se tuto hodnotu nepodařilo překonat.

Při vícenásobném žíhání výše zmíněným optimálním pulzem byla hodnota odporu struktury snížena až na 2,67  $\Omega$  (po 6. pulzu). Toto snížení je však jen o 9,7 % oproti žíhnutí pouze jedním pulzem a nemá význam s ohledem na energetickou náročnost šesti následných pulzů. Odpor struktury 2,93  $\Omega$  po žíhnutí jedním optimálním pulzem se od referenční hodnoty objemového stříbra (2,61  $\Omega$ ) liší o 12,3 %, což je dostatečné a další žíhání je neefektivní.

### 7.2. Struktury z mědi

Při použití dvojice inkoustů na bázi mědi se nepodařilo navázat na výsledky z experimentu s inkoustem s nanočásticemi stříbra.

Pomocí inkoustu Metalon® ICI-002HV se podařilo natisknout kvalitní a nedeformované struktury. Ale při jejich žíhání a měření se ukázalo, že je struktura pravděpodobně natištěna pouze pomocí rozpouštědel a jen minimálního množství nanočástic CuO, které zůstaly usazené ve spodní části nádoby. Tomuto zjištění by odpovídalo i zbarvení natištěných struktur, které neodpovídá typické barvě mědi a je výrazně tmavší.

Inkoust Metalon® CI-004 má odlišné materiálové vlastnosti než předešlé dva inkousty. Zejména 2x větší hodnota viskozity komplikovala tisk. Natištěné struktury měly i po vícenásobném žíhání nezměřitelně velký odpor.

Kvůli výše zmíněným komplikacím se nepodařilo změřit žádné hodnoty odporu struktur natištěných těmito dvěma měděnými inkousty.

# 8. Návrh dalšího postupu

V této práci byl popsán tisk, žíhání a následná charakterizace natištěných struktur. Plného úspěchu bylo dosaženo s inkoustem obsahujícím nanočástice stříbra. Při práci s tímto inkoustem nevznikly žádné větší komplikace a naměřené výsledky odpovídají teoretickým hodnotám.

Další práce by mohla směřovat k použití intenzivního pulzního světla k sušení natištěných struktur. Toho by mělo jít dosáhnout pomocí slabšího sušícího pulzu, po kterém by následoval silnější žíhací pulz. Pokud by se tato metoda ukázala jako efektivní, mohlo by dojít k výrazné úspoře času, kdy by natištěné struktury nemusely být na nejméně půl hodiny odloženy a sušeny přirozenou cestou.

Při práci s inkousty s nanočásticemi CuO a Cu je třeba důkladně analyzovat možnosti kvalitnějšího rozmíchání těchto inkoustů. Pokusit se kontaktovat výrobce inkoustu kvůli nedostatku uvedených informací o optimálním rozmíchání. A následně experiment s těmito poznatky zopakovat. Také je nutné provést analýzu pomocí SEM, kvůli zjištění, jestli došlo k přeměně nanočástic CuO na Cu, a jestli se tyto částice slinovali do větších struktur nebo zůstali oddělené.

Rastrovací elektronový mikroskop byl použit pouze na charakterizaci struktur vypečených v sušárně. Kvůli časové náročnosti a logistice nebylo možné charakterizovat struktury žíhané fotonickými pulzy. V budoucnu by tedy bylo vhodné provést komplexní analýzu těchto žíhaných struktur, i přes její časovou náročnost.

Další výzkum by se také mohl zaměřit na práci s natištěním dielektrické vrstvy na vytvrzenou strukturu. Při tomto experimentu by byl zkoumán vliv této krycí vrstvy na časovou degradaci a změnu odporu vytvrzené struktury.

## 9. Závěr

V rámci této práce jsem se v 2. kapitole zabýval teoretickým rozborem žíhacích metod používaných pro zpracování struktur v tištěné elektronice a jejich porovnáním. Hlavní důraz jsem kladl na technologii sušárny a technologii intenzivního pulzního světla, kterou se dále zabývá praktická část této práce.

Ve 3. kapitole jsou popsány a vysvětleny fyzikální veličiny jako jsou rezistivita a odpor, které slouží pro kvalitativní vyhodnocení žíhaných struktur. Dále jsou zde uvedeny metody elektrické charakterizace těchto veličin, jejich výpočet, způsoby fyzické charakterizace žíhaných struktur a zkoumání jejich morfologie včetně vysvětlení základních principů přístrojů, jako jsou optický mikroskop nebo rastrovací elektronový mikroskop.

V následujících kapitolách jsou popsány přístroje, které byly použity v praktické části této práce jako například materiálová tiskárna Dimatix DMP 2831, kterou byly tištěny všechny struktury zahrnuté v této práci nebo pulzní sytém Xenon X-1100, který byl v experimentální části používán k fotonickému pulznímu žíhání natištěných struktur. Obě tato zařízení se nacházejí v laboratoři katedry mikroelektroniky FEL ČVUT. Také jsou zde uvedeny informace o všech použitých materiálech jako jsou inkoust s nanočásticemi částicemi stříbra, inkoust s nanočásticemi CuO a Cu a PET substrát.

Během přípravy na praktický experiment jsem vyhledal a analyzoval co možná největší množství dostupné literatury, která se zabývá touto nebo příbuznou problematikou se zvláštním zaměřením na studie zahrnující praktické experimenty. Z těch jsem se snažil poučit a následně tyto poznatky využít pro návrh postupu experimentu zahrnutého v této práci. Tyto poznatky a další příprava experimentu jsou zahrnuty v 6. kapitole.

V 7. kapitole je popsán průběh experimentu, optimální parametry nastavení pro zařízení Xenon X-1100, rozsahy použitelných energií a nutný minimální čas pro vyschnutí struktur před použitím intenzivního pulzního světla, tak aby nedošlo k destrukci struktur vlivem výbušného odpařování. V této kapitole jsou uvedeny naměřené hodnoty struktur natištěných inkoustem na bázi Ag žíhaných v sušárně a žíhaných pomocí intenzivního pulzního světla. U inkoustů s nanočásticemi CuO a Cu jsou uvedeny pouze základní experimenty. U tohoto inkoustu se však nepodařilo nalézt vhodné parametry pro míchání inkoustu, tisk a žíhání.

V 8. kapitole jsou shrnuty všechny dosažené výsledky, jejich vyhodnocení a návrhy dalšího postupu, které v této práci, zejména z časových důvodů, nemohly být realizovány. Jsou

zde také uvedeny postupy pro zjištění příčiny vysoké rezistivity inkoustu s nanočásticemi CuO a Cu.

# 10. Seznam použité literatury a zdrojů

- [1] Akhavan, V., Schroder, K., & Farnsworth, S. (2017). Photonic Curing Enabling High-Speed Sintering of Metal Inkjet Inks on Temperature-Sensitive Substrates. In Handbook of Industrial Inkjet Printing (pp. 557–566). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/9783527687169.ch32
- [2] LED Curing Technology for Coatings, Stacy Hoge,2016, [online] Dostupné z: <u>https://www.coatingsworld.com/issues/2016-04-01/view\_features/led-curing-technology-for-coatings/</u>
- [3] Electron beam accelerators, Electron beam technology, 2017, [online] Dostupné z: https://www.ebeam.com/news-archive/archive/2017/electron-beam-accelerators
- [4] IndiaMARK, IR Curing Machine, [online] Dostupné z:
  <u>https://www.indiamart.com/proddetail/ir-curing-machine-15925526191.html</u>
- [5] Sowade, E., Kang, H., Mitra, K. Y., Weiß, O. J., Weber, J., & Baumann, R. R. (2015).
  Roll-to-roll infrared (IR) drying and sintering of an inkjet-printed silver nanoparticle ink within 1 second. Journal of Materials Chemistry C, 3(45), 11815–11826.
  https://doi.org/10.1039/c5tc02291f
- [6] Albrecht, A. (2016). KEYNOTE: Printed Sensors for the Internet of Things. Advanced Functional & Industrial Printing 2016, [online] Dostupné z: <u>http://mediatum.ub.tum.de/doc/1437319/1437319.pdf</u>
- [7] Hong, S. (2018). Selective Laser Sintering of Nanoparticles. In *Sintering of Functional Materials*. InTech. <u>https://doi.org/10.5772/intechopen.68872</u>
- [8] Bäuerle, D. (2000). Laser Processing and Chemistry. Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-04074-4
- [9] Daniele Sette. Functional printing : from the study of printed layers to the prototyping of flexible devices. Materials. Université de Grenoble, 2014. English. ffNNT: 2014GRENI065ff. fftel-01152867
- [10] Chung, J., Bieri, N. R., Ko, S., Grigoropoulos, C. P., & Poulikakos, D. (2004). Intandem deposition and sintering of printed gold nanoparticle inks induced by continuous Gaussian laser irradiation. Applied Physics A, 79(4–6), 1259–1261. <u>https://doi.org/10.1007/s00339-004-2731-x</u>

- [11] Reinhold, Ingo & Mueller, Matthias & Müller, Maik & Voit, Wolfgang & Zapka, Werner. (2012). Spectrally Enhanced Photonic Sintering.
- [12] Polino, G., Shanmugam, S., Bex, G. J. P., Abbel, R., Brunetti, F., Di Carlo, A., Andriessen, R., & Galagan, Y. (2016). Photonic Flash Sintering of Ink-Jet-Printed Back Electrodes for Organic Photovoltaic Applications. ACS Applied Materials & Interfaces, 8(3), 2325–2335. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.5b11394</u>
- [13] Schroder, K.A., McCool, S.C., Furlan, W.F. (2006) Broadcast Photonic Curing of Metal Nanoparticle Films, NSTI-Nanotech, ISBN 0-9767985-8-1, Vol. 3.
- [14] Suganuma, K. (2014). Introduction to Printed Electronics (Vol. 74). Springer New York. <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9625-0</u>
- [15] Reinghard, I. (2008) Gas Discharge Lamps for Laser Excitation, 2nd edn, Schramberg.
- [16] Perelaer, J., Abbel, R., Wünscher, S., Jani, R., van Lammeren, T., & Schubert, U. S. (2012). Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From Non-Conductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 Seconds. *Advanced Materials*, 24(19), 2620–2625. https://doi.org/10.1002/adma.201104417
- [17] Guillot, M. J., McCool, S. C., & Schroder, K. A. (2012). Simulating the Thermal Response of Thin Films During Photonic Curing. *Volume 7: Fluids and Heat Transfer, Parts A, B, C, and D*, 19–27. <u>https://doi.org/10.1115/IMECE2012-87674</u>
- [18] Williams, R. (n.d.). Xenon Corporation Photonic Sintering for Printed Electronics using Pulsed Light 2000 Pulsed Light Sintering Systems.
- [19] Kim, H. S., Dhage, S. R., Shim, D. E., & Hahn, H. T. (2009). Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics. Applied Physics A: Materials Science and Processing, 97(4), 791–798. <u>https://doi.org/10.1007/s00339-009-5360-6</u>
- [20] Xenon Flash Tubes 2020, [online] Dostupné z: https://www.xenonflashtubes.com/flash-lamps-by-shape\_10
- [21] Guillot, M. J. (2015). Modeling thermal stress in thin films produced by photonic curing. *Thin Solid Films*, 594, 156–161. <u>https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.10.012</u>
- [22] Nakajima, H., Hyun, S., Ohashi, K., Ota, K., & Murakami, K. (2001). Fabrication of porous copper by unidirectional solidification under hydrogen and its properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 179(2–3), 209–214. <u>https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00639-7</u>
- [23] Albrecht, A., Rivadeneyra, A., Abdellah, A., Lugli, P., & Salmerón, J. F. (2016). Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-lowcost conductive patterns. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16), 3546–3554. https://doi.org/10.1039/C6TC00628K
- [24] Tetzner, K., Schroder, K. A., & Bock, K. (2014). Photonic curing of sol-gel derived HfO2 dielectrics for organic field-effect transistors. *Ceramics International*, 40(10), 15753–15761. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.07.099
- [25] Albrecht, A., Rivadeneyra, A., Abdellah, A., Lugli, P., & Salmerón, J. F. (2016). Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-lowcost conductive patterns. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(16), 3546–3554. <u>https://doi.org/10.1039/C6TC00628K</u>
- [26] Ghorbani, M. M., & Taherian, R. (2019). Methods of Measuring Electrical Properties of Material. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications* (pp. 365–394). Elsevier. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00012-4</u>
- [27] High resistance measurements application note 312. Cleveland, OH: Keithley Instruments; 2005
- [28] Heaney MB. Electrical conductivity and resistivity. The measurement, instrumentation and sensors handbook; 2000, p. 13321345. CRC Press.
- [29] Performing van der Pauw sheet resistance measurements using the Keithley S530 parametric tester application note 3180. Cleveland, OH: Keithley Instruments; 2012.
- [30] Ghorbani, M. M., & Taherian, R. (2019). Methods of Measuring Electrical Properties of Material. In *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites: Experiments, Modelling and Applications* (pp. 365–394). Elsevier. <u>https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812541-0.00012-4</u>
- [31] PECION,s.r.o. Autoemisní rastrovací mikroskop SU5000, 2014, [online] Dostupné z: http://www.specion.biz/pristroje/?filtr=1&vyrobce=&oblast=&produkt=45

- [32] Metalluragy, D. of P. (2010). X-Ray Diffraction, Scanning electron microscopy, Thermal analysis. March, 1–46. <u>https://doi.org/10.13140/RG.2.2.20113.22889</u>
- [33] Model X-1100 Pulsed Light for Research and Development, XENON Document Number 163-0104 rev 1 eco 3664, [online] Dostupné z: <u>https://www.polytec.com/fileadmin/d/Klebeprodukte/X-1100\_Data\_Sheet.pdf</u>
- [34] XENON™ X-1100 Unique Photonic System that Delivers Broadband High-Intensity Light, [online] Dostupné z: <u>https://www.polytec.com/fileadmin/d/Photonik/Optische\_Systeme/optische-</u> <u>quellen/PH\_HL\_XEN\_X-1100\_Product\_Sheet.pdf</u>
- [35] FUJIFILM DIMATIX INC. Fujifilm Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual. Rev. 05. 2010
- [36] V. Correia et al., "Design and fabrication of multilayer inkjet-printed passive components for printed electronics circuit development," J. Manuf. Process., vol. 31, pp. 364–371, 2018
- [37] Tištěné tenkovrstvé kapacitory na flexibilních substrátech, Bc. Vojtěch Povolný, 2019,
  [online] Dostupné z:<u>http://micro.fel.cvut.cz/wp-content/uploads/2019/12/F3-DP-2019-</u>
  <u>Povolny-Vojtech-Tistene\_tenkovrstve\_kapacitory\_na\_flexibilnich\_substratech.pdf</u>
- [38] Perelaer Jolke. Microstructures prepared via inkjet printing and embossing techniques
  B.m., 2009. Technische Universiteit Eindhoven. <u>https://doi.org/10.6100/IR640389</u>
- [39] Tseng, Huai-yuan. Scaling of Inkjet-Printed Transistors using Novel Printing Techniques. UC Berkeley. 2011.
- [40] SUGANUMA, Katsuaki. Introduction to Printed Electronics, New York: Springer,
  2014. ISBN 9781461496243. <u>https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9625-0</u>
- [41] Metalon® ICI-002HV datasheet, NovaCentrix, July 2017, [online] Dostupné z: http://store.novacentrix.com/v/vspfiles/assets/images/Metalon%20ICI002HV%20data %20sheet%20rev%201%20(072617).pdf
- [42] Metalon® CI-004 datasheet, NovaCentrix, May 2020, [online] Dostupné z:
  <u>http://store.novacentrix.com/v/vspfiles/assets/images/NC\_CI-004\_Data\_Sheet\_v2a.pdf</u>
- [43] Sigma-Aldrich Silver DGP-40LT-15C, silver ink, [online] Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/736465?lang=en&region=CZ

- [44] Novele<sup>™</sup> IJ-220 datasheet, NovaCentrix, May 2011, [online] Dostupné z: http://store.novacentrix.com/v/vspfiles/assets/images/novele%20ij-220\_2212.2.pdf
- [45] Rager, M. S., Aytug, T., Veith, G. M., & Joshi, P. (2016). Low-Thermal-Budget
  Photonic Processing of Highly Conductive Cu Interconnects Based on CuO Nanoinks:
  Potential for Flexible Printed Electronics. ACS Applied Materials and Interfaces, 8(3),
  2441–2448. https://doi.org/10.1021/acsami.5b12156
- [46] Samokhin, A. A. (2006). Estimate of pressure produced during explosive boiling of a liquid film on a substrate heated by laser pulses. Quantum Electronics, 36(7), 684–686. <u>https://doi.org/10.1070/qe2006v036n07abeh013187</u>
- [47] Kumpulainen, T., Pekkanen, J., Valkama, J., Laakso, J., Tuokko, R., & Mäntysalo, M.
  (2011). Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers. *Optics & Laser Technology*, 43(3), 570–576. https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2010.08.002
- [48] Guillot, M. J., McCool, S. C., & Schroder, K. A. (2012). Simulating the Thermal Response of Thin Films During Photonic Curing. *Volume 7: Fluids and Heat Transfer, Parts A, B, C, and D*, 19–27. <u>https://doi.org/10.1115/IMECE2012-87674</u>
- [49] Schroder, K. A., McCool, S. C., & Furlan, W. F. (2006). Broadcast photonic curing of metallic nanopartiele films. 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show-NSTI Nanotech 2006 Technical Proceedings, 3, 198–201. ISBN: 0-9767985-8-1
- [50] Chung, W. H., Hwang, H. J., & Kim, H. S. (2015). Flash light sintered copper precursor/nanoparticle pattern with high electrical conductivity and low porosity for printed electronics. Thin Solid Films, 580, 61–70. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.03.004
- [51] Ryu, J., Kim, H. S., & Hahn, H. T. (2011). Reactive sintering of copper nanoparticles using intense pulsed light for printed electronics. Journal of Electronic Materials, 40(1), 42–50. <u>https://doi.org/10.1007/s11664-010-1384-0</u>
- [52] Shankar, A., Salcedo, E., Berndt, A., Choi, D., & Ryu, J. E. (2018). Pulsed light sintering of silver nanoparticles for large deformation of printed stretchable electronics. Advanced Composites and Hybrid Materials, 1(1), 193–198. <u>https://doi.org/10.1007/s42114-017-0012-3</u>

- [53] Hwang, H. J., Oh, K. H., & Kim, H. S. (2016). All-photonic drying and sintering process via flash white light combined with deep-UV and near-infrared irradiation for highly conductive copper nano-ink. Scientific Reports, 6(January), 1–10. <u>https://doi.org/10.1038/srep19696</u>
- [54] Han, W. S., Hong, J. M., Kim, H. S., & Song, Y. W. (2011). Multi-pulsed white light sintering of printed Cu nanoinks. Nanotechnology, 22(39). <u>https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/39/395705</u>
- [55] Kang, J. S., Ryu, J., Kim, H. S., & Hahn, H. T. (2011). Sintering of Inkjet-Printed Silver Nanoparticles at Room Temperature Using Intense Pulsed Light. *Journal of Electronic Materials*, 40(11), 2268–2277. https://doi.org/10.1007/s11664-011-1711-0
- [56] Hwang, Y. T., Chung, W. H., Jang, Y. R., & Kim, H. S. (2016). Intensive Plasmonic Flash Light Sintering of Copper Nanoinks Using a Band-Pass Light Filter for Highly Electrically Conductive Electrodes in Printed Electronics. ACS Applied Materials and Interfaces, 8(13), 8591–8599. <u>https://doi.org/10.1021/acsami.5b12516</u>

## Přílohy

A. Tabulky

		-										
	Směrodatn	á odchylka	×	0,47	1,75	0,23	0,26	0,20	0,21	0,19	0,20	0,19
	Průměrn	ý odpor	а	9,13	15,48	4,93	4,82	2,93	3,55	3,57	4,04	3,52
			α	9,18	13,81	4,87	4,73	2,71	3,66	3,65	4,2	3,64
	iěřené struktury		а	8,23	14,36	4,52	4,38	2,89	3,16	3,29	3,7	3,2
			а	9,38	14,72	4,99	4,95	2,71	3,51	3,71	4,15	3,66
	24 2 2		а	9'6	15,75	5,16	5,15	3,13	3,65	3,79	4,22	3,71
			а	9,26	18,74	5,1	4,89	3,19	3,77	3,42	3,93	3,39
	Číslo tiskové	sady (3x5 ks)		5	4	1	4	1	4	1	1	10
	Číslo	(5 ks)		3	3	3	2	2	2	1	1	1
1. Pulz	% Max.	energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie	lampy pri daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba	pulzy	min	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet	pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie	skutečná	ſ	95	126,2	86,9	136,1	182,8	181,4	200,6	206,7	270
	Energie	nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené	lampy	>	1885	1555	1885	1665	1895	1740	1480	1395	1885
	Délka	pulzu	ы	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo	sady		005/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	009/001

Tabulka 23: Parametry pulzů a hodnoty výsledných odporů po 1. žíhacím pulzu stříbrných struktur

	Směrodatn á odchylka	х	0,36	1,29	0,20	0,22	0,19	0,21	0,19	0,20	0,13
	Průměrn Ý odpor	υ	7,79	13,23	4,72	4,57	2,90	3,55	3,57	4,04	3,54
	truktury	υ	7,91	12,09	4,72	4,55		3,66	3,65	4,2	3,65
		υ	7,11	12,24	4,34	4,19	2,9	3,16	3,29	3,7	3,39
	ıĕřené str	υ	8	12,7	4,79	4,69	2,65	3,51	3,71	4,15	3,61
	Odpor n	υ	8,15	13,49	4,93	4,85	2,87	3,65	3,79	4,22	3,67
		υ	7,76	15,61	4,8	4,57	3,18	3,77	3,42	3,93	3,36
	Číslo tiskové sady (3x5 ks)		5	9	9	4	1	4	1	1	10
	Číslo sady (5 ks)		3	1	2	2	2	2	1	1	1
z. Puiz	% Max. nastevitelné energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie lampy při daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba mezi pulzy	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie skutečná	ſ	94	81,4	139,2	136	136	181,4	200,6	206,7	270
	Energie nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené napětí lampy	٨	1888	1555	1888	1670	1900	1740	1480	1395	1885
	Délka pulzu	srl	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo sady		005/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	009/001

	3
1	E.
1	\$
	2
1	SI
	~
1	5
1	ž
	2
	5
t	3
1	È
	S
	2
-	<u>1</u>
	2
	Р
	2
•	
	2
	20
5	È
1	N
0	vi
	_`
	8
	~
0	2
	5
	ă.
-	2
	0
-	2
	$\tilde{\mathcal{O}}$
	5
-	8
	õ
1	S
1	2
	1
	2
	0
	2
1	g
	20
-	-
	$\mathcal{Q}$
0	n
	<u>1</u>
	2
	р
	2
,	È
	ē
	Й
	ġ,
	ŝ
۵	ž
Î	
*	4
(	Ň
	2
	3
1	1
	2
ĵ	a
F	1

	Směrodatn á odchylka	х	0,34	1,23	0,19	0,21	0,19	0,23	0,18	0,20	0,16
	Průměrn Ý odpor	υ	7,33	12,96	4,57	4,47	2,86	3,53	3,51	3,99	3,40
	truktury	υ	7,4	11,89	4,62	4,45		3,61	3,59	4,15	3,57
		υ	6,7	12	4,22	4,11	2,87	3,12	3,25	3,66	3,15
	něřené st	υ	7,53	12,47	4,65	4,59	2,6	3,48	3,65	4,1	3,58
	Odpor r	υ	7,69	13,22	4,77	4,74	2,82	3,65	3,72	4,17	3,36
		υ	7,33	15,23	4,57	4,45	3,14	3,81	3,36	3,88	3,32
	Číslo tiskové sady (3x5 ks)		5	9	9	4	1	4	1	1	10
	Číslo sady (5 ks)		3	1	2	2	2	2	1	1	1
3. PUIZ	% Max. nastevitelné energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie lampy při daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba mezi pulzy	s	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie skutečná	ſ	94,8	61,2	136,1	132,9	178,8	181,5	217	204,7	271
	Energie nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené napětí lampy	٨	1888	1555	1885	1670	1885	1740	1480	1395	1885
	Délka pulzu	srf	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo sady		005/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	100/001

	2
	2
	Þ
	Ξ
	4
	S
	~
1	0
1	Z
	2
	2
5	1
2	E.
	S
	Z
_	б.
1	7
	2
	2
	2
1	2
	ž
	ž
5	2
ĵ	11
0	Š.
	~
	8
	2
0	17
	5
	8
•	2
	2
	2
-	2
	2
	2
-	9
	Ø
	S
1	2
	2
	2
	2
	ž
-	9
	õ
•	2
	π
	2
Ĵ	R.
•	3
	2
	2
	2
ļ	4
	Ø
	2
	a
	S
,	à
ŀ	4
	٠.
2	0
0	N
	a
2	2
ĵ	П
	õ
	g
ĥ	
5	

	Směrodatn á odchylka	х	0,32	0,94	0,18	0,20	0,20	0,24	0,18	0,20	0,19
	Průměrn Ý odpor	υ	6,98	11,54	4,47	4,39	2,82	3,52	3,50	3,97	3,42
		υ	7,04	10,8	4,54	4,39		3,58	3,58	4,14	3,54
	uktury	υ	6,4	10,68	4,14	4,04	2,84	3,1	3,24	3,64	3,12
	ıěřené str	υ	7,17	11,17	4,55	4,51	2,56	3,46	3,64	4,08	3,56
	Odpor n	σ	7,33	11,77	4,66	4,65	2,77	3,65	3,71	4,15	3,61
		υ	6,97	13,26	4,44	4,37	3,11	3,83	3,35	3,86	3,29
	Číslo tiskové sady (3x5 ks)		5	9	9	4	1	4	1	1	10
	Číslo sady (5 ks)		3	1	2	2	2	2	1	1	1
	% Max. nastevitelné energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie lampy při daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba mezi pulzy	s	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie skutečná	J	93,5	83,9	140,6	135,2	182,2	182,1	211,8	167,7	270
	Energie nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené napětí lampy	٨	1888	1555	1885	1670	1885	1740	1480	1395	1885
	Délka pulzu	srf	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo sady		005/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	009/001

.

	7	
1	2	
	ž	
	F	
	S	
	2	
	$\overline{\mathcal{O}}$	
	3	2
	2	
2	2	
2	2	
	5	
	7	
-	5	
	2	
	2	-
	2	
`	5	
	ā	
2	2	
>	Ñ	
-	+	
	~	
	2	
0	-	1
	Z	
	0	
-	2	
	6	
	~	
	0	
	2	2
-	6	
	ð	
	S	
	5	2
	2	
1	5	,
	ž	
	ğ	
	0	
	2	
	9	
0	$n_2$	
-	3	
	26	
	2	1
	5	,
ĺ	0	
	24	
	ø	
	È	
ς	ĭ	
	• ]	
1	0	
¢	N	
	g	
2	ž	
	nc	
	3	
F	-	

	Směrodatn á odchylka	x	0,29	0,73	0,18	0,20	0,12	0,26	0,18	0,20	0,18
	Průměrn Ý odpor	υ	6,64	10,32	4,37	4,32	2,71	3,52	3,47	3,96	3,41
		υ	6,7	9,83	4,47	4,33		3,56	3,55	4,12	3,52
	truktury	υ	6,1	9,54	4,05	3,98	2,83	3,08	3,21	3,63	3,11
	ıěřené str	υ	6,82	10,06	4,46	4,44	2,54	3,44	3,61	4,06	3,54
	Odpor n	υ	6,96	10,54	4,56	4,57	2,75	3,67	3,67	4,14	3,59
		υ	6,61	11,63	4,32	4,28		3,87	3,32	3,84	3,27
	Číslo tiskové sady (3x5 ks)		5	4	1	4	1	4	1	1	10
	Číslo sady (5 ks)		3	3	3	2	2	2	1	1	1
D. PUIZ	% Max. nastevitelné energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie lampy při daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba mezi pulzy	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie skutečná	ſ	95,1	83,9	136,2	135,5	169,4	182,3	205,7	159,2	268
	Energie nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené napětí lampy	٨	1888	1555	1885	1670	1885	1740	1480	1395	1885
	Délka pulzu	srt	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo sady		002/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	100/000

	~
	2
	3
	2
	1
	<b>v</b> 1
•	2
	$\mathcal{O}$
1	2
	2
	2
5	2
2	~
	S
	23
	2
•	5
	2
	2
	~
	2
1	2
	ž
	22
5	1
>	N
	4
Ļ	0
	0
	2
	4
0	2
	2
	0
	2
	G.
	0
	2
	0
	2
	5,
-	8
	ð
-	
	-
	VS1
	vyst.
	NYSKU
	y vysh
	NSVV VIC
	noty vysh
	anoty vysh
	odnoty vysh
	hodnoty vysh
	hodnoty vysh
	a hodnoty vysh
	u a hodnoty vysh
	zu a hodnoty vysh
1 1 1 1 1	uzu a hodnoty vysh
1 1 1 1 1	nulzu a hodnoty vysh
1 1 1 1	pulzu a hodnoty vysh
1 1 1 1 1	y pulzu a hodnoty vysh
	'ry pulzu a hodnoty vysh
	etry pulzu a hodnoty vysh
	netry pulzu a hodnoty vysh
	imetry pulzù a hodnoty vysh
	ametry pulzu a hodnoty vysh
	arametry pulzu a hodnoty vysh
	arametry pulzu a hodnoty vysh
	Parametry pulzu a hodnoty vysh
	: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	/: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	i 27.: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	ca 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	lka 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	ulka 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	bulka 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	abulka 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh
	Tabulka 27: Parametry pulzu a hodnoty vysh

	Směrodatn á odchylka	х	0,27	0,69	0,17	0,20	0,13	0,23	0,17	0,19	0,18
	Průměrn Ý odpor	υ	6,35	10,13	4,31	4,26	2,67	3,52	3,46	3,93	3,38
		υ	6,44	9,68	4,41	4,28		3,52	3,53	4,07	3,5
	uktury	υ	5,86	9,38	4	3,93	2,8	3,16	3,2	3,6	3,09
	něřené st	U	6,52	9,89	4,4	4,39	2,5	3,43	3,59	4,03	3,52
	Odpor n	υ	6,64	10,35	4,49	4,51	2,72	3,65	3,65	4,13	3,56
		υ	6,28	11,35	4,25	4,21		3,85	3,31	3,83	3,25
	Číslo tiskové sady (3x5 ks)		5	4	1	4	1	4	1	1	10
	Číslo sady (5 ks)		3	3	3	2	2	2	1	1	1
6. Pulz	% Max. nastevitelné energie		4,00%	4,00%	6,00%	6,00%	8,00%	8,00%	10,00%	10,00%	12,00%
	% Energie lampy při daném napětí		19,00%	23,00%	15,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%	19,00%
	Doba mezi pulzy	S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Počet pulzů	#	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Energie skutečná	ſ	95,8	67,7	139,7	135,9	181,5	182	200,7	159,2	270
	Energie nastavená	ſ	100	100	150	150	200	200	250	250	300
	Nastavené napětí lampy	٨	1888	1555	1885	1670	1885	1740	1480	1395	1885
	Délka pulzu	srt	100	150	150	200	200	250	500	600	600
	Číslo sady		005/003	006/001	006/002	004/002	001/002	004/001	001/001	006/003	100/000

. 1 .	Struktur	
	vch	
11	u.iq1	
1	u str	
-	z ma	
	acım	
5	2	
>	6	
1	0.0	
	ă	
•	nuc	
-	dbc	-
	2	
	$\tilde{O}$	
	2	,
	$\tilde{a}$	
	S	
Ì	2	2
	2	`
	20	
-	ģ	
	20	
	a	
0	n	
-	11	
	na	
	5	2
	et	
	m	
	ra	
	à	
1	1	
9	ò	
0	1	
5	3	
1	_	
	111	
-	Imar	