

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

DYSCYPLINA NAUKOWA AUTOMATYKA, ELEKTRONIKA,
ELEKTROTECHNIKA I TECHNOLOGIE KOSMICZNE
DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

Rozprawa doktorska

mgr inż. Bartłomiej Wałpuski

**Opracowanie metody wytwarzania wysokoprzewodzących
ścieżek na potrzeby elektroniki strukturalnej**

Promotor
Dr hab. inż. Marcin Słoma

WARSZAWA 2023

*Pragnę złożyć najszczerze podziękowanie mojemu promotorowi
Doktorowi Habilitowanemu Marcinowi Słomie za
nieocenione wsparcie merytoryczne i organizacyjne,
wrozumiałość i inspirację naukową.*

*Dziękuję Pani Profesor Małgorzacie Jakubowskiej
za opiekę nad początkiem mojej kariery naukowej.*

*Dziękuję Bartłomiejowi Podsiadłemu, za motywowanie mnie do dalszej
pracy i wspieranie we wszystkich trudach studenckiego życia.*

*Wszystkim Koleżankom i Kolegom z Wydziału Mechatroniki za pomoc
i wspólne rozwiązywanie problemów, a także za wzajemną życzliwość.*

*Dziękuję serdecznie Rodzicom i Rodzinie za pomoc i codzienne
wskazywanie najwyższych wartości życiowych.*

*Szczególnie dziękuję Żonie Ewie za nieustanną wiarę we mnie
i wsparcie w najcięższych chwilach.*

Streszczenie

Rozwój elektroniki wymaga ciągłych innowacji w procesie wytórczym, aby zapewniać coraz mniejsze, lżejsze, szybsze i bardziej dopasowane do specyficznych zadań urządzenia. Technologia, która wychodzi naprzeciw dalszej miniaturyzacji i masowej personalizacji jest Elektronika Strukturalna. W podejściu tym osobny obwód drukowany zastąpiony został poprzez umieszczenie komponentów elektronicznych wewnątrz lub na powierzchni konstrukcji nośnej urządzenia. Opracowanie metod wytwarzania w pełni przestrzennej elektroniki strukturalnej (czyli takiej posiadających część elektroniczną wewnątrz ścian) możliwe było dzięki rozwojowi addytywnych technik wytwarzania. Pozwoliły one na naprzemienne nanoszenie warstwa po warstwie materiałów strukturalnych, odpowiedzialnych za wytrzymałość mechaniczną urządzenia, i przewodzących elektrycznie, które pozwalały na wykonanie połączeń pomiędzy standardowymi komponentami elektronicznymi. Materiałami przewodzącymi zazwyczaj są tusze i pasty opracowane na potrzebę płaskiej elektroniki drukowanej, które nie pozwalają na jednoczesne uzyskiwanie ścieżek o dużej grubości i wysokiej przewodności elektrycznej. Takie ścieżki o wysokiej obciążalności prądowej są jednak konieczne, aby uzyskać wydajne układy elektroniczne.

W pracy tej zaprezentowano metodę pozwalającą na wytworzenie wysokoprzewodzących ścieżek na podłożach wykonanych technikami przyrostowymi. Metoda ta opiera się o wykorzystanie bezpośredniego wytłaczania pasty z nanoproszkiem srebra, a także o proces utwardzania laserowego, który jednocześnie pozwala na pełne utwardzenie materiału i nie powoduje termicznej degradacji termoplastycznego podłoża. Opracowaną metodę przetestowano też do wykonywania połączeń pomiędzy podzespołami elektronicznymi. W pracy tej opisano zweryfikowany doświadczalnie model bezpośredniego wytłaczania określający uzyskaną geometrię w zależności od parametrów procesowych i reologii nanoszonego materiału. Przedstawiono tu kluczowe właściwości podłoża wpływające na możliwość i efekt utwardzania laserowego past metalicznych na polimerach. Zbadano też niezawodność prostych układów elektroniki strukturalnej, ze względu na znaczne utrudnienie wykonywania napraw takich urządzeń.

Słowa kluczowa: DIW, elektronika strukturalna, laser, niezawodność

Abstract

Electronic development requires constant innovation in manufacturing to provide smaller, lighter, faster, and more customized devices. A technology that addresses further miniaturization and mass customization is Structured Electronics. In this approach, the separate printed circuit board is replaced by placing electronic components inside or on the surface of the device's mechanical structure. The development of methods for producing fully 3D printed structural electronics (that is, those having electronic parts inside walls) was made possible by the development of additive manufacturing techniques. These allowed alternate layer-by-layer applications of structural materials, responsible for the mechanical strength of the device, and electrically conductive materials, which allowed connections between standard electronic components. Conductive materials are usually inks and pastes developed for flat, printed electronics, which do not allow the simultaneous achievement of paths of high thickness and high electrical conductivity. However, such paths with high current carrying capacity are necessary for efficient electronic circuits.

This work presents a method to produce highly conductive paths on substrates made by additive techniques. This method is based on direct ink writing of silver nanopowder paste and a laser curing process that simultaneously allows complete curing of the material and does not cause thermal degradation of the thermoplastic substrate. The developed method was also tested for making joints between electronic components. This paper describes an experimentally verified direct ink writing model that determines the resulting geometry depending on the process parameters and rheology of the applied material. Key substrate properties affecting the possibility and effect of laser curing of metallic pastes on polymers are presented here. The reliability of simple structural electronics systems was also investigated due to the significant difficulty of repairing such devices.

Keywords: DIW, structural electronics, laser, reliability.

Spis treści

1. Wprowadzenie	11
2. Stan wiedzy	15
2.1. Techniki druku bezpośredniego	17
2.1.1. Druk strumieniowy	17
2.1.2. Druk aerozolowy	20
2.1.3. Bezpośrednie wytłaczanie	22
2.1.4. Wytłaczanie uplastycznionego filamentu	24
2.2. Materiały poligraficzne o właściwościach elektronicznych	26
2.2.1. Materiały na bazie metali	26
2.2.2. Węglowe materiały przewodzące	28
2.2.3. Polimery przewodzące	30
2.2.4. Związki metaloorganiczne	30
2.3. Metody utwardzania	32
2.3.1. Utwardzanie termiczne	33
2.3.2. Utwardzanie mikrofalowe	33
2.3.3. Utwardzanie plazmowe	34
2.3.4. Utwardzanie impulsami światła	35
2.3.5. Utwardzanie laserowe	35
2.4. Podobne rozwiązania techniczne	37
3. Cel i zakres pracy	42
4. Technologia bezpośredniego wytłaczania	44
5. Addytywne wytwarzanie ścieżek przewodzących	49
5.1. Adaptacja materiałów dostępnych komercyjnie	49
5.2. Zastosowanie materiałów opracowanych laboratoryjnie	51
6. Połączenia w elektronice strukturalnej	59
6.1. Połączenia wykonane z pasty z nanoproszkiem srebra	59

6.2. Połączenia wykonane z pasty dostępnej handlowo	60
7. Badanie niezawodności elektroniki strukturalnej	63
7.1. Przygotowanie próbek układów strukturalnych	63
7.2. Wyniki badania niezawodności	64
8. Badanie wpływu właściwości podłoża na efekty utwardzania laserowego	70
8.1. Wymagane właściwości podłoża	70
8.2. Wpływ parametrów termicznych podłoża na przewodność utwardzonych laserowo warstw	74
9. Badanie warstw metalicznych na bazie miedzi	76
9.1. Materiały ze spiekającym proszkiem miedzi	76
9.2. Materiał ze związkami metaloorganicznymi	78
10. Podsumowanie i wnioski	82
Bibliografia	85

Wykaz stosowanych skrótów i wyrażeń:

ABS – akrylonitrylo-butadieno-styren

AGD – artykuły gospodarstwa domowego

AJP – (ang. *Aerosol Jet Printing*) druk aerosolowy

CIJ – (ang. *Continuous inkjet*) ciągły druk strumieniowy

CNC – (ang. *Computerized Numerical Control*) układ sterowania numerycznego

CR – Coatsa-Redferna

DIW – (ang. *Direct Ink Write*) bezpośrednie wytłaczanie

DoD – (ang. *Drop-on-Demand inkjet*) przerywany druk strumieniowy

EDA – etylenodiamina

EDX – (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną

ES – elektronika strukturalna

FDM – (ang. *Fused Depositon Modelling*) wytłaczanie uplastycznionego filamentu

GaN – azotek galu

HPPA – materiał firmy Hewlett-Packard o nazwie HP 3D HR PA12

IJP – (ang. *Inkjet Printing*) druk strumieniowy

IMSE – (ang. *In-mold structural electronics*)

IoT – (ang. *Internet of Things*) Internet rzeczy

IPL – (ang. *Intense pulsed light*) intensywne impulsy światła

LDS – (ang. *Laser Direct Structuring*) bezpośrednia strukturyzacja laserowa

MEMS – (ang. *Microelectromechanical System*) mikroukład elektromechaniczny

MICE – (ang. *the Mesoscopic Integrated Conformal Electronics*) program Mezoskopowo Zintegrowanej Elektroniki Konformalnej

MJF – (ang. *Multi Jet Fusion*)

MTTF – (ang. *Mean time to failure*) średni czas do awarii

MWCNT – (ang. *Multi Wall Carbon Nanotubes*) wielościenne nanorurki węglowe

Nd:YAG – (ang. *Neodymium-doped Yttrium Aluminum Garnet*) domieszkowany neodymem granat itrowo-aluminiowy/ neodymowo-jagowy

NIR – (ang. *Near Infrared*) bliska podczerwień

OLED – (ang. *Organic Light-Emitting Diode*) organiczna dioda elektroluminescencyjna

PA – poliamid

PA12 – nylon PA12

PANI – polianilina

PCB – (ang. *Printed Circuit Board*) obwód drukowany

PE – polietylen

PEDOT – polietylenodioksytiofen

PEDOT:PSS – kopolimer polietylenodioksytiofenu i sulfonianu polistyrenu

PEN – poli(naftalen etylenu)

PET – poli(tetraftalan etylenu)

PET-G – poli(tereftalan etylenu) z dodatkiem glikolu

PF – polifluoren

PLA – polilaktyd

PMMA – polimetakralan metylenu

PP – polipropylen

PPA – polifenyloacetylen

PPS – polisiarczek fenylenu

PPV – polifenylenowinylen

PPy – polipirol

PS – polistyren

QDLED – (ang. *Quantum-Dot Light-Emitting Diode*) diode elektroluminescencyjna oparta na kropkach kwantowych

SMD – (ang. *Surface-Mount Device*) montaż powierzchniowy

SWCNT – (ang. *Single Wall Carbon Nanotube*) jednościenne nanorurki węglowe

TGA – termograwimetria

THT – (ang. *Through-Hole Technology*) technologia montażu przewlekanego

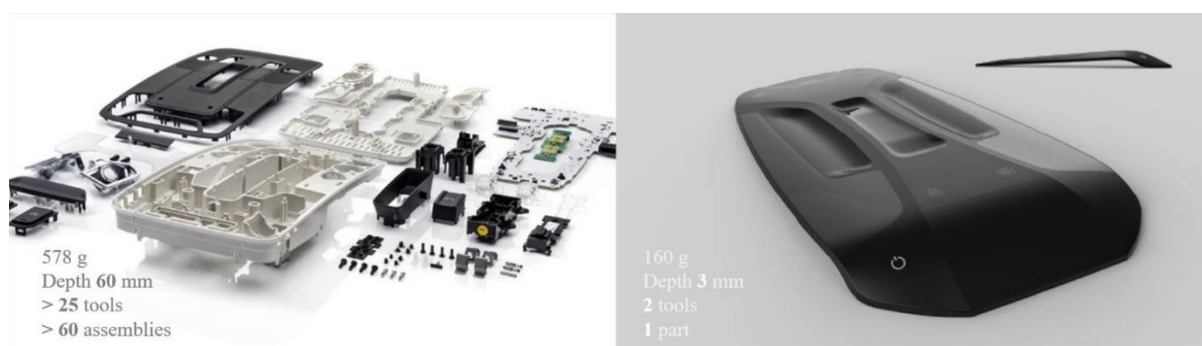
UV – (ang. *Ultraviolet*) ultrafiolet

1. Wprowadzenie

Urządzenia elektroniczne budowane są zazwyczaj w celu przetwarzania informacji. Początkowo stosowane były w systemach wojskowych, medycznych oraz budowane na rzecz rozrywki. Duży nacisk kładziono na coraz większą ilość przetwarzanych informacji i aby sprostać tym wymaganiom w początkowych latach rozwoju elektroniki głównym kierunkiem było zwiększanie wydajności takich układów. W latach 60. powstało empiryczne prawo przewidujące ciągły wzrost wydajności elektroniki poprzez wykładniczy wzrost liczby tranzystorów w układzie scalonym, zwane prawem Moore'a. W ostatniej dekadzie wielokrotnie zbliżaliśmy się do granicy tej zasady, a aktualnie istotnym ograniczeniem jest dotarcie do fizycznej granicy miniaturyzacji (rozmiaru atomów) i coraz większy problem z odprowadzaniem ciepła generowanego przez układy scalone. Szczególnie istotne jest to w dzisiejszych czasach, ponieważ elektronikę możemy znaleźć w szerokiej gamie produktów. Nie są nią już tylko urządzenia multimedialne i komunikacyjne takie jak telewizory, komputery czy telefony, ale całe moduły elektroniczne, które obecne są w większości nowych urządzeń AGD, samochodach czy nawet rowerach. Mając na uwadze te zjawiska, proponowanym kierunkiem badań rozwojowych z zakresu elektroniki jest opracowanie nowych form urządzeń elektronicznych, co pozwoliłoby na łatwiejsze implementowanie ich w coraz bardziej wymagających zastosowaniach. Efektem tych badań jest powstawanie całej gamy nowych gałęzi elektroniki takich jak elektronika drukowana, elastyczna czy strukturalna.

W początkowej fazie rozwoju nowych form układów elektronicznych główną innowacją było zastosowanie nowych podłoży (takich jak elastyczne folie czy niskotemperaturowe polimery) i dostosowanie do nich materiałów przewodzących. Elektronika strukturalna (ES) obrała nieco inny kierunek, gdyż jej głównym założeniem jest pełna integracja obwodu elektronicznego ze strukturą urządzenia. Polega ona na umieszczeniu całej części elektronicznej urządzenia wewnątrz ścian obudowy czy konstrukcji nośnej [1]–[3]. W praktyce oznacza to nowe podejście do sposobu wytwarzania urządzeń i opracowanie systemu wytwarzającego jednocześnie część elektroniczną jak i mechaniczną. Aktualnie rozwijane systemy wytwarzania ES bazują na technikach wytwarzania przyrostowego (zwanym także drukiem przestrzennym, lub bardziej powszechnie *drukiem 3D*). Główną zaletą zastosowania technologii przyrostowych do wytwarzania elektroniki strukturalnej jest możliwość zmiany materiału budulcowego w dowolnym momencie procesu wytwarzania [4], [5]. Opracowanie w pełni addytywnego sposobu wytwarzania elektroniki strukturalnej pozwoliłoby na masową personalizację takich urządzeń, czy wprowadzenie nowej generacji już

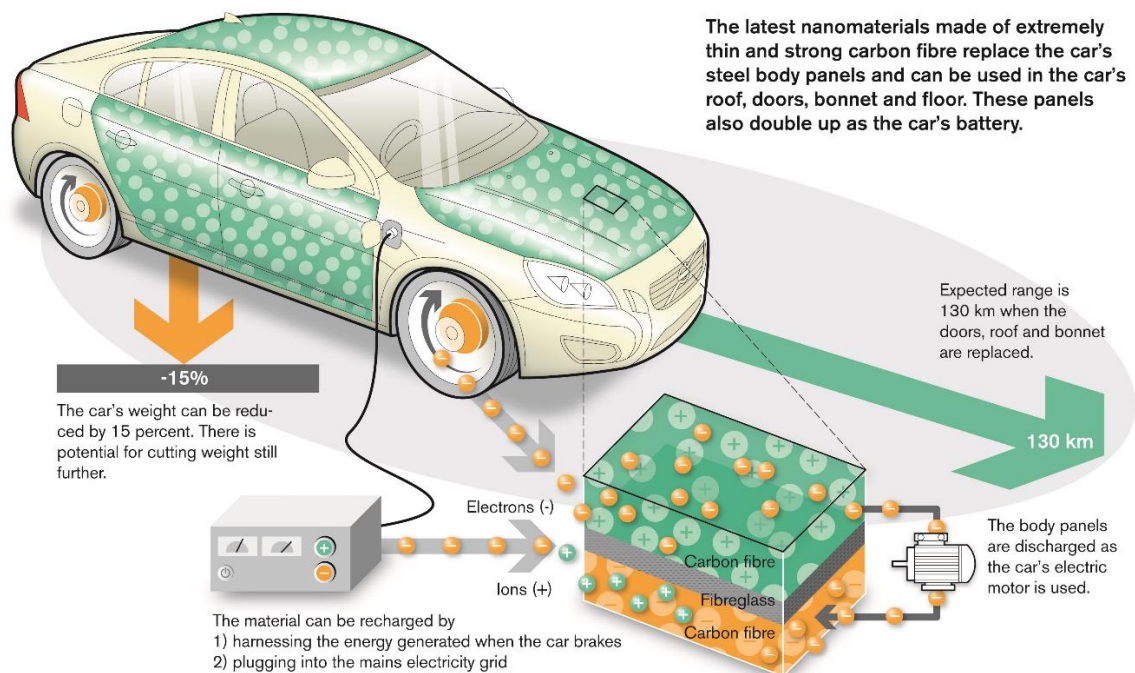
istniejących produktów poszerzoną o dodanie nowych, inteligentnych funkcjonalności (ang. smart), takich jak pomiary środowiska pracy, komunikacja, czy pozyskiwanie energii [6]. Elektronika strukturalna stanowi też będzie kolejny etap w rozwoju miniaturyzacji obwodów drukowanych. Początkowo rozmiary modułów elektronicznych redukowano dzięki wytwarzaniu wielowarstwowych płytek obwodów drukowanych (ang. printed circuit board – PCB), gdzie ścieżki przewodzące ułożone w różnych warstwach mogły kilkukrotnie wykorzystać tę samą powierzchnię płytki. Równolegle prowadzone były też prace nad nowymi, zagrzebanymi podzespołami, czyli obudowami zarówno elementów biernych (rezystory, kondensatory, cewki) jak i czynnych (diody, tranzystory, układy scalone), które finalnie osiągnęły tak niewielkie wymiary (poniżej 100 μm), że możliwe było umieszczanie ich wewnątrz PCB [7], [8]. Elektronika strukturalna łączy i rozwija te oba pomysły, gdyż pozwala na umieszczenie wewnątrz podłoża nie tylko specjalnych, bardzo cienkich chipów, ale zasadniczo wszystkich podzespołów, a ścieżki przewodzące mogą być prowadzone w praktycznie dowolny sposób w całej objętości takiego urządzenia. Finalnie, firma Tactotek, która stworzyła technologię obwodów elektronicznych zintegrowanych w procesie formowania wtryskowego, nazwaną przez nich ang. *In-Mold Structural Electronics (IMSE)* donosi, że dzięki temu panel sterujący wykonany w ich technologii jest ponad 90% cieńszy i 70% lżejszy niż analogiczny wykonany tradycyjnie (rysunek 1) [9], [10]. Metoda ta nie jest jednak w pełni trójwymiarowa, gdyż na jednym z jej etapów pośrednich cały układ elektroniczny musi być wykonany na płaskiej powierzchni. Niemniej, zalety strukturalnej elektroniki sprawiają, że rozpatrywanymi obszarami jej zastosowania są takie branże jak lotnictwo, kosmonautyka, motoryzacja czy medycyna [11], [12].



Rys. 1. Porównanie tradycyjnie wykonanego panelu sterującego z panelem wykonanym w technologii IMSE [9]

Tak spektakularne zalety spowodowały, że elektroniką strukturalną zainteresowały się międzynarodowe korporacje. Firma Boeing, która poza produkcją najpopularniejszych samolotów pasażerskich produkuje też pojazdy wojskowe, podwodne, oraz uczestniczy

w produkcji pojazdów kosmicznych, zaobserwowała, że redukcja masy nawet o zaledwie 1% pomoże zaoszczędzić miliardy dolarów na kosztach transportu. Co więcej, firma ta wykorzystwała ES nie tylko do zmniejszenia wydatków, ale także do podniesienia bezpieczeństwa w ich samolotach poprzez wprowadzenie systemu detektorów uszkodzeń na całej powierzchni samolotu 747-8 [13]. Producenci bardziej przyziemnych produktów także zainteresowani są ES. W czasach rosnącej popularności aut elektrycznych, firma Volvo pracowała nad elementami karoserii, które potrafiłyby zgromadzić prąd elektryczny. Po wstępnych testach firma ta donosi, że strukturalne akumulatory pozwoliłyby zmniejszyć masę samochodu nawet o 15%, a zastosowanie magazynujących prąd drzwi, dachu i maski



Rys. 2. Koncept samochodu Volvo ze strukturalnym bateriami w karoserii [14].

pozwoliłoby uzyskać 130 km zasięg takiego samochodu [14], [15]. Trzeba jednak przyznać, że większość z technik wytwarzania elektroniki strukturalnej jest jeszcze w fazie badań. Gotowe rozwiązania rynkowe przedstawiły tylko pojedyncze firmy, jak TactoTek, czy LPKF (twórcy Bezpośredniej Strukturyzacji Laserowej ang. *Laser Direct Structuring*, LDS), jednak obie te techniki posiadają znaczne ograniczenia, np. nie są w pełni przestrzenne. W związku z tym mogą one być one stosowane tylko do pewnych, specyficznych zastosowań. Mimo to, rynek elektroniki strukturalnej szacowany był na 20 mln \$ w roku 2015 [16]. Analizy przedstawione przez IDTechEx prognozują, że w 2032 rynek ten może być wart nawet 3,5 mld \$, jednak przewidują one, że do tego czasu powstaną na rynku gotowe metody pozwalające na wytwarzanie w pełni przestrzennej elektroniki w jednej operacji. Zakładane jest, że technologie

te pozwoliłyby na produkcję indywidualnie projektowanych czujników, kompaktowych modułów na potrzeby militarne (przede wszystkim lotnicze i kosmiczne), czy wreszcie całych, zintegrowanych urządzeń mechatronicznych. Addytywne wytwarzanie elektroniki pozwoliłoby też na wprowadzanie na rynek całej gamy małoseryjnych produktów, których głównym ograniczeniem jest wysoki koszt wytwarzania narzędzi (form wtryskowych). Jednak aby taki scenariusz był możliwy konieczne jest opracowanie nowej metody w pełni addytywnego, trójwymiarowego wytwarzania elektroniki strukturalnej. Technika ta musi też spełniać wysokie wymagania co do niezawodności gotowego wyrobu i wydajności produkcji.

Właśnie ze względu na niesamowite możliwości, jakie stoją przed wytwarzaniem w pełni przestrzennych obwodów elektroniki, tematem tej pracy jest „Opracowanie metody wytwarzania wysokoprzewodzących ścieżek na potrzeby elektroniki strukturalnej”. Przedstawiona w dalszej części pracy technika pozwala na otrzymywanie w pełni metalicznych ścieżek na addytywnie wytworzonych, termoplastycznych podłożach, co było brakującym elementem przestrzennego wytwarzania elektroniki strukturalnej. Opracowana metoda była badana też jako sposób wykonywania połączeń ze standardowymi podzespołami elektronicznymi. Połączenia te zbadano zarówno pod kątem właściwości fizycznych, jak i niezawodnościowych. Opracowana metoda pozwoliła na otrzymywanie skomplikowanych geometrycznie urządzeń z wykorzystaniem standardowych podzespołów elektronicznych, przy niewielkim wpływie kosztów stałych produkcji. Pozwoli to w przyszłości obniżyć koszty np. indywidualnie dostosowanej elektroniki medycznej, czy opracować systemy monitorowania stanu budynków i urządzeń.

2. Stan wiedzy

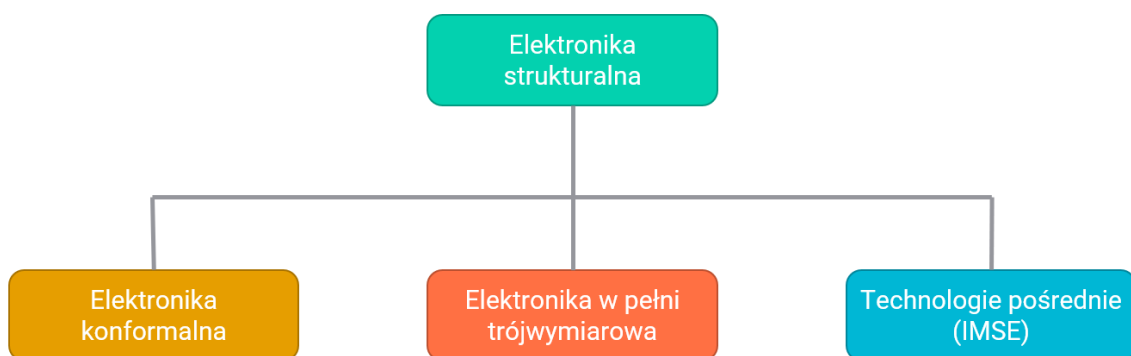
Początki elektroniki strukturalnej sięgają końcówki lat 90. XIX w. kiedy to amerykańska Agencja Zaawansowanych Projektów Badawczych w Obszarze Obronności (ang. the Defense Advanced Research Projects Agency – DARPA) ogłosiła program Mezoskopowo Zintegrowanej Elektroniki Konformalnej (ang. the Mesoscopic Integrated Conformal Electronics – MICE). Jego celem było wytworzenie elektroniki, sensorów czy anten na niepłaskich powierzchniach takich jak hełmy czy inne wyposażenie. W trakcie tego projektu opracowano platformy do druku bezpośredniego (ang. Direct Write) pozwalające nanosić materiały elektroniczne za pomocą technik drukarskich, takich jak np. druk dyspenserem i druk aerosolowy, na skomplikowane geometrie [17]. Powstały wówczas również główne wytyczne, które powinny spełniać strukturalne obwody elektroniczne:

- Wykorzystywanie standardowych komponentów elektronicznych;
- Stosowanie polimeru zarówno jako podłoże obwodu elektronicznego jak i obudowy urządzenia;
- Używanie procesów wytwórczych, których temperatura nie przekracza $\sim 100^{\circ}\text{C}$, co pozwoli na stosowanie popularnych polimerów;
- Projektowanie układów komponentów i obwodów w trójwymiarze, co pozwoli na lepsze wykorzystanie przestrzeni urządzenia;

Bardzo istotnym aspektem programu MICE było opracowanie technologii, która umożliwi w pojedynczym procesie, w ciągu kilku godzin wytworzyć gotowy układ na podstawie odpowiednio opracowanego projektu. Było to podejście zaczerpnięte z technik szybkiego prototypowania, jednak należy zaznaczyć, że przeniesienie tego pomysłu na układy elektroniczne stanowiło dużo większe wyzwanie, chociażby ze względu na różnorodność wymaganych materiałów i konieczność połączenia wytwarzania obwodu wraz z układaniem podzespołów elektronicznych i wykonywaniem połączeń. Zakładano też, że systemy opracowane w tym programie będą mogły nanosić różne rodzaje materiałów, co pozwoli na wykonywanie zarówno elementów biernych (rezystory, kondensatory, anteny, złącza) jak i aktywnych (ogniwa fotowoltaiczne i paliwowe, baterie, czujniki). Dzięki praktycznie pełnej automatyzacji i eliminacji lutowania zauważono też, że urządzenia opracowane strukturalnie odznaczają się wyższą niezawodnością [18]. Co więcej, dzięki opracowaniu materiałów drukarskich utwardzanych w niskiej temperaturze, możliwe było wytwarzanie układów elektronicznych na praktycznie każdym rodzaju podłoża: polimerach, metalach, szkle,

ceramice, papierze itd. To wszystko sprawiło, że techniki opracowane w ramach MICE zostały wykorzystane w ramach Internetu Rzeczy (ang. Internet of Things – IoT). Koncepcja ta zakłada dodanie do powszechnie występujących przedmiotów o nowych funkcjonalności takich jak gromadzenie, przetwarzanie i przekazywanie danych między sobą w ramach jednej sieci. Pozwoli to nie tylko na większą wygodę w codziennym życiu, ale także na lepsze zarządzanie produkcją przemysłową, miastami czy na dalszy rozwój medycyny [19].

W toku prac nad elektroniką strukturalną powstało wiele technik jej wytwarzania. Najczęściej spotykany podział opiera się na geometrii ścieżek przewodzących i wyróżnia elektronikę konformalną, ze ścieżkami i elementami na powierzchni urządzenia oraz w pełni trójwymiarową elektronikę strukturalną, gdzie ścieżki przewodzące i podzespoły mogą być ukryte wewnątrz elementów konstrukcyjnych urządzenia. Pierwsze podejście wymaga wytworzenia i dostarczenia półproduktów, które stanowiąc będą podłoże dla elektroniki, gdy w pełni trójwymiarowych technikach możliwe jest wykonywanie praktycznie gotowych urządzeń za pomocą jednego procesu. Istnieje też technika pośrednia, IMSE, która nie wymaga indywidualnie dostosowanych półproduktów, natomiast konieczne jest przygotowanie narzędzi do każdego rodzaju wytwarzanego urządzenia. Jest to spowodowane dwuetapowym procesem wytwórczym: początkowo cały układ powstaje na płaskim, termoplastycznym podłożu i dopiero w drugim kroku urządzenie otrzymuje swój finalny kształt poprzez formowanie plastyczne całego układu.



Rys. 3. Podział elektroniki strukturalnej ze względu na geometrię ścieżek przewodzących

Dużym wyzwaniem przy wytwarzaniu elektroniki konformalnej było jednorodne nanoszenie materiałów przewodzących na niepłaskich przedmiotach. Opracowane wcześniej techniki drukarskie wykorzystywały zawsze płaskie podłoża takie jak papier, folie czy tkaniny [20]–[22]. Z tego powodu, na rzecz elektroniki strukturalnej powstały specjalne techniki

pozwalające uzyskiwać powtarzalne ścieżki w szerokim zakresie wysokości. Posiadają one jednak pewne ograniczenia, jak np. trudności w nanoszeniu materiałów przewodzących w niewielkich i wklęsłych przestrzeniach. Na pełną swobodę projektowania pozwalają jednak tylko technologie wytwarzania w pełni trójwymiarowej elektroniki strukturalnej, gdzie całe urządzenie powstaje warstwa po warstwie, przy naprzemiennym nanoszeniu materiału podłożowego i przewodzącego, a także w razie konieczności umieszczaniu komponentów. Ze względu na nowatorskość tego podejścia, istniejące na rynku urządzenia pozwalające na w pełni przestrzenne wytwarzanie elektroniki charakteryzują się skomplikowaną budową i znacznym kosztem. Z tego powodu konieczne było zbudowanie stanowiska pozwalającego nanosić materiał strukturalny jak i funkcjonalny. Budowa takiego stanowiska była poprzedzona analizą bezpośrednich technik drukarskich, które mogłyby zostać wykorzystane do nanoszenia materiałów elektronicznych.

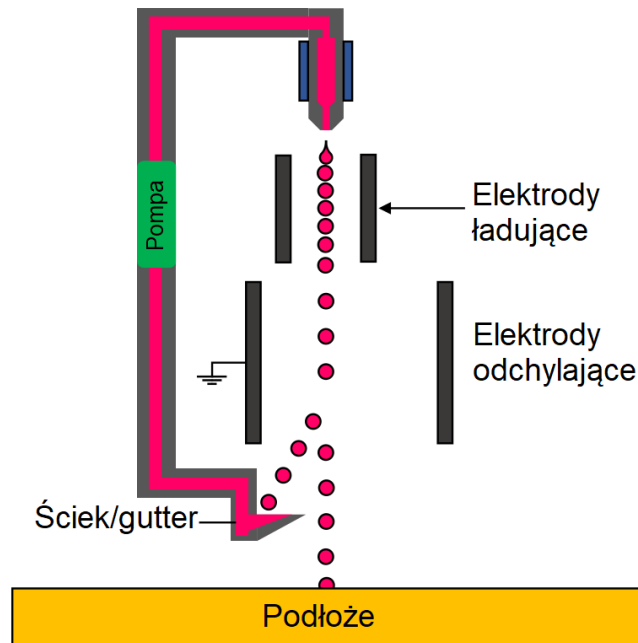
2.1. Techniki druku bezpośredniego

Dzięki rozwojowi komputerowych systemów wytwarzania możliwe było powstanie nowych, bezpośrednich metod drukarskich. Charakteryzują się one tym, że pozwalają na nanoszenie różnorodnych wzorów bez konieczności wytworzenia wcześniejszych narzędzi (form drukarskich), takich jak matryce, sita, szablony. Ze względu na to, że opierają się one na cyfrowym projekcie drukowanego wzoru nazywane bywają też drukiem cyfrowym. Pozwoliły one na znaczne zmniejszenie kosztów przy produkcji małoseryjnej i wręcz masową personalizację produktów jednak wymagały opracowania nowych tuszy. Warto też zaznaczyć, że nie wyparły one całkowicie tradycyjnych technik i poza niższą wydajnością posiadają też inne ograniczenia jak grubość naniesionej warstwy czy maksymalny rozmiar cząstek stałych w tuszu [23], [24]. Co więcej, druk bezpośredni stanowi zaledwie ok. 20% rynku [25], jednak tylko te techniki, dzięki wysokiemu stopniu adaptacyjności możliwe są do zintegrowania z addytywnym wytwarzaniem.

2.1.1. Druk strumieniowy

Druk strumieniowy (ang. inkjet printing – IJP) to bardzo popularna technika, stosowana już od lat 60. i stanowiąca ok 60% rynku druku bezpośredniego [25]. Polega ona na wytworzeniu i upuszczeniu niewielkich, pikolitrowych kropli przez głowicę umieszczoną tuż nad materiałem. Pożądaný wzór powstaje przez przemieszczanie głowicy względem materiału tak, aby krople nachodziły na siebie i utworzyły spójny i jednorodny kształt. Ze względu na sposób generacji kropli wyróżnia się dwa rodzaje druku strumieniowego: druk ciągły (ang.

continuous inkjet printing – CIJ) i druk przerywany (ang. Drop-on-demand inkjet printing – DoD). W druku ciągłym nieprzerwany strumień tuszu wystrzelony jest z dyszy, a następnie zostaje on rozdzielony na naładowane elektrostatycznie krople. W dalszej części krople odpychane są za pomocą naładowanych okładek i kierowane są albo na odpowiednie miejsce na podłożu, albo do rynny zbierającej nienaniesiony tusz do ponownego wykorzystania [26]–[28].

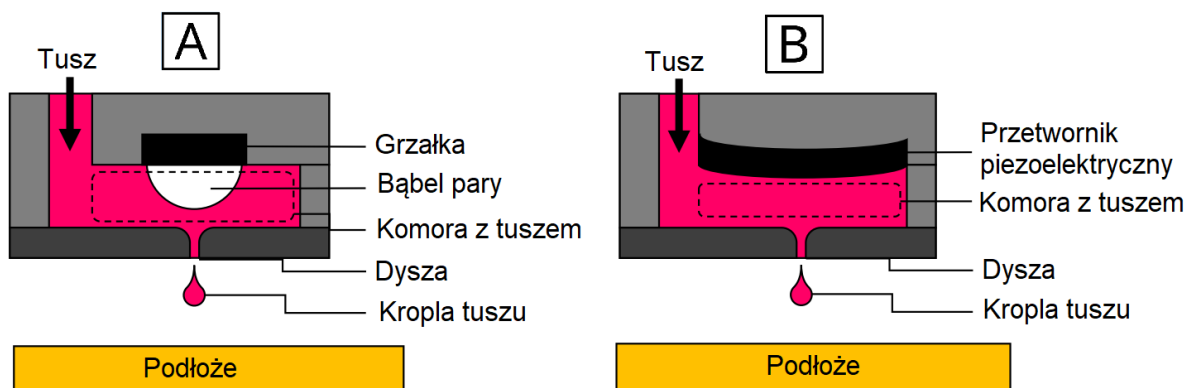


Rys. 4. Schemat ciągłego druku strumieniowego (CIJ) [29]

W metodzie CIJ miejsce rozerwania się strumienia na krople jest losowe co powoduje większą niejednorodność rozmiaru i kształtu kropli. Co więcej wymusza to stosowanie tuszy o małej lepkości, przez co ograniczone jest stosowanie tego sposobu w zastosowaniach elektronicznych. Jako tusze przewodzące możliwe jest wykorzystanie jedynie materiałów opartych na polimerach przewodzących. Charakteryzują się one stosunkowo niską przewodnością (rzędu 0,1 S/m), zaś materiały wysokoprzewodzące, np. oparte na nanocząstkach srebra o przewodności rzędu 10^7 S/m, mogłyby doprowadzić do zatykania dyszy. Zastosowanie tej metody możliwe jest przy nanoszeniu innych materiałów funkcjonalnych, do wytworzenia np. tranzystorów (THT), czujników czy organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED) [30], [31].

Przerywany druk strumieniowy charakteryzuje się dużym uproszczeniem w stosunku do CIJ. W metodzie DoD tusz zostaje wypchnięty z dyszy poprzez niewielki impuls ciśnienia. Kształt i rozmiar kropli może być zmieniany za pomocą parametrów impulsu (np. tempo narastania, czas trwania), dzięki czemu możliwa jest analiza geometrii kropli za pomocą

systemów wizyjnych i korekcja parametrów aż do uzyskania jednorodnych kropli tuszu. Ze względu na genzę impulsu wyróżnia się metodę termiczną lub piezoelektryczną [32]. W metodzie termicznej ciśnienie powstaje poprzez podgrzanie i odparowanie niewielki ilości tuszu za pomocą miniaturowej grzałki umieszczonej w głowicy przez co ciśnienie pary wypycha kroplę z dyszy [33], [34]. Metoda piezoelektryczna opiera się o przetwornik piezoelektryczny, który zmienia swoje wymiary pod wpływem prądu elektrycznego [23]. Właśnie ten typ urządzeń stosowany jest najczęściej w drukarkach strumieniowych dostosowanych do wytwarzania elektroniki. Metoda ciągła nie daje wystarczającej dokładności, jest bardziej skomplikowana i zużywa więcej materiału. Metoda termiczna została stworzona dla tuszy wodnych, a materiały elektroniczne często oparte są na innych rozpuszczalnikach, a co więcej, tusze o największej przewodności zazwyczaj zawierają nanoproszki metali, co powoduje, że po podgrzaniu materiały te mogą znacznie zwiększyć swoją lepkość poprzez powstanie aglomeratów cząstek fazy funkcjonalnej.



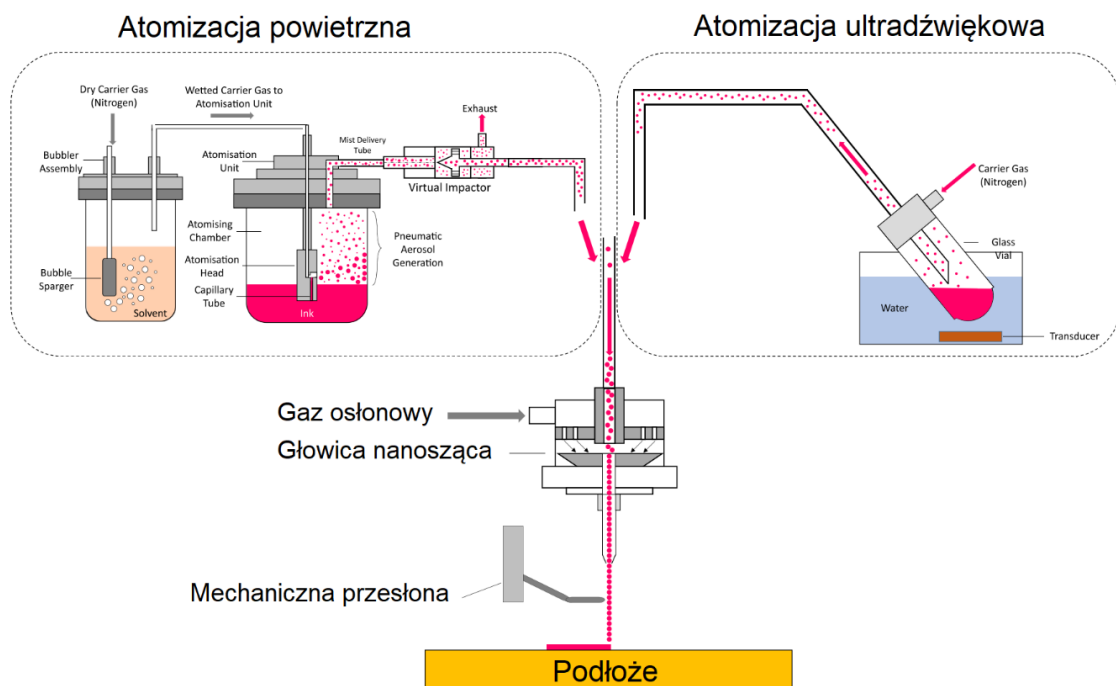
Rys. 5. Schemat przerywanego druku strumieniowego (DoD). A- metoda termiczna, B- metoda piezoelektryczna [29]

Początkowo największą wadą druku DoD była jego niższa wydajność: generacja pojedynczych kropli wymagała dłuższego czasu niż ich czas przypadający na jedną kroplę w strumieniu. Problem ten rozwiązano poprzez zwielokrotnieniu liczby dysz w jednej głowicy. Aktualnie głowice DoD zawierają nawet kilka tysięcy dysz i są w stanie nanosić wzory z rozdzielczością ponad 1200 dpi [23]. Takie rezultaty umożliwił rozwój technologii mikroukładów elektromechanicznych (ang. Microelectromechanical System - MEMS), gdyż większość dziś spotykanych głowic jest wykonana właśnie w tej technologii [35]. Tysiące mikrometrowych otworów powoduje jednak, że w drukarkach ink-jet cały czas występuje ryzyko zapychania się dysz i to pomimo stosowania tuszy o niskiej lepkości, rzędu 10 mPa·s. W przemyśle poligraficznym zjawiskiem powszechnym jest „utrata” którejs z dysz i drukowanie wzorów z mikroskopowymi brakami, aż do momentu, kiedy defekty w wydruku

stają się widoczne gołym okiem. Przy produkcji elektroniki taka sytuacja jest niedopuszczalna, gdyż mniejsza ilość materiału przewodzącego może doprowadzić do pogorszenia jakości przesyłanych sygnałów, a w skrajnej sytuacji do przerwania obwodu. Kolejnym problemem tej technologii jest ściśle utrzymywanie stałej odległości dysz od podłoża. Dystans ten bezpośrednio wpływa na energię kinetyczną kropli w momencie uderzenia. Jej nieodpowiednia wartość może doprowadzić do powstania menisku wklęsłego po naniesieniu kropli (ang. coffee ring effect). W toku prac nad rozwiązaniem tych obydwóch problemów (zatykania dysz i konieczności utrzymywania stałego dystansu od podłoża) opracowano nową technikę zwaną drukiem aerozolowym.

2.1.2. Druk aerozolowy

Proces ten przebiega dwustopniowo. Początkowo tusz zostaje zatoniowany do postaci mgły aerozolowej, gdzie krople mają wymiary rzędu pojedynczych mikrometrów. Następnie aerozol przenoszony jest w gazie nośnym do dyszy, która łączy strugę gazu nośnego z gazem osłonowym zachowując laminarny przepływ gazów. Uniemożliwia to mieszanie się gazu nośnego z osłonowym i pomaga skupić wiązkę strugi aerozolu do rozmiarów rzędu 10 mikrometrów, oraz zabezpiecza dyszę przed zatykaniem. Kolimacja wiązki pozwala na drukowanie z relatywnie dużą odległością dyszy od podłoża, mieszczącą się w zakresie do 5 mm [36], co nie jest możliwe dla druku strumieniowego. Drukowany wzór powstaje przez połączenie dużej ilości femtolitrowych kropli dzięki czemu metoda ta jest dużo bardziej



Rys. 6. Schemat druku aerozolowego [29]

odporna na powstawanie menisku wklęsłego wydruku (coffee ring efekt, co jest obserwowalne dla DoD).

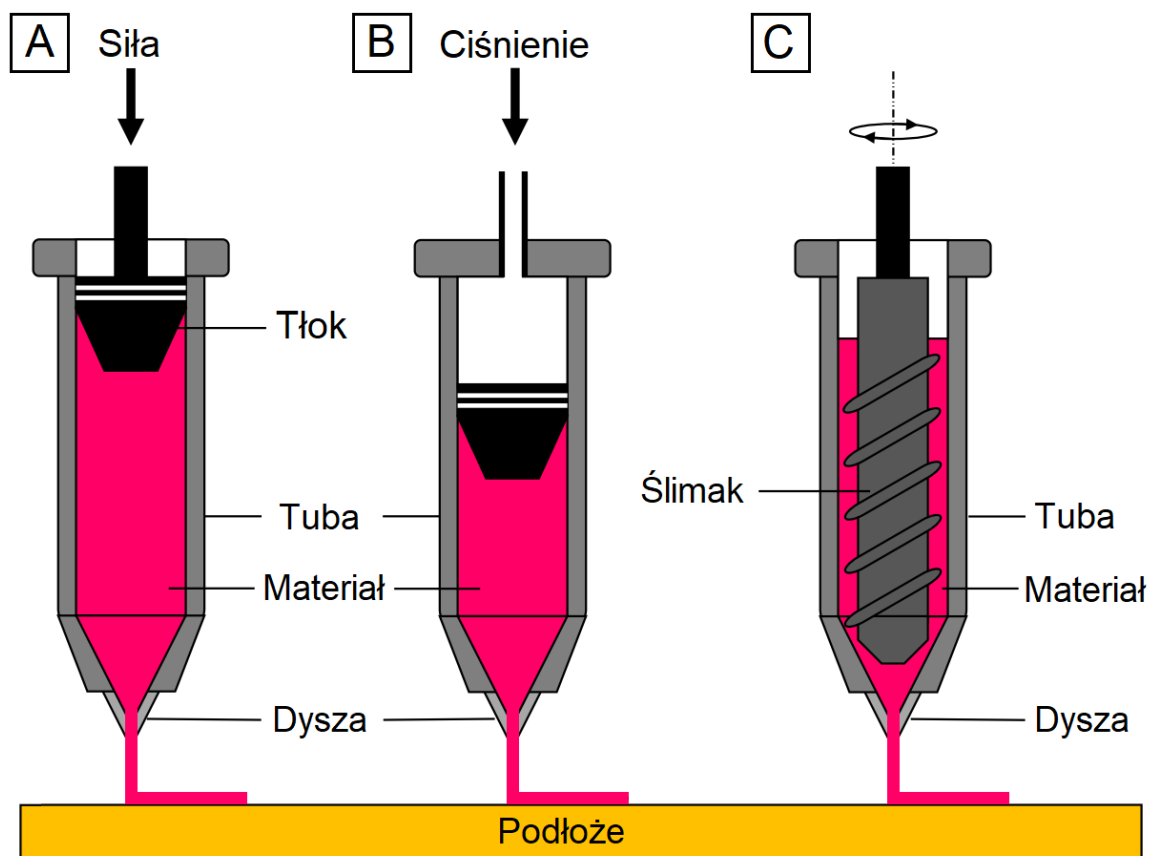
W druku aerozolowym wyróżnia się dwie metody atomizacji tuszu. Pierwsza, pneumatyczna, wykorzystuje gaz nośny pod ciśnieniem, który przepływając przez odpowiednią dyszę zasysa i rozbija niewielkie porcje tuszu na strumień kropli. Powstała mgła transportowana jest do kolektora zasysającego, który separuje z głównego strumienia gaz nośny z najmniejszą frakcją kropli. Jest to konieczne w celu ograniczenia przepływu gazu (do generacji mgły wymagany jest znacznie większy przepływ niż do drukowania), a także pozytywnie wpływa na zagęszczenie i ujednoczenie kropli w głównym strumieniu mgły. Następnie zagęszczony aerozol przepływa do dyszy, gdzie zostaje połączony z gazem osłonowym. Metoda pneumatyczna pozwala na atomizację tuszu w znacznym zakresie lepkości, od 1 do ok 500 mPa·s, jednak uzyskane krople zazwyczaj posiadają średnice ponad 10 μm [37]–[39]. Druga metoda atomizacji, ultradźwiękowa, wykorzystuje drgania ultradźwiękowe, które wybijają z powierzchni tuszu krople. Atomizer ultradźwiękowy składa się z pojemnika, na dnie którego znajduje się przetwornik piezoelektryczny generujący fale z zakresu ok. 1,6-2,4 Mhz. Fale te, za pośrednictwem ciekłego medium (zazwyczaj wody) przekazywane są do szklanej fiolki z tuszem, która zasilana jest gazem nośnym. Gaz ten transportuje powstałą mgłę przez drugi otwór w fiolce do głowicy drukującej, gdzie struga gazu nośnego z kroplami tuszu łączy się z gazem osłonowym. Metoda ultradźwiękowa pozwala na atomizację tuszu o lepkości z zakresu od 1 do 15 mPa·s. Obydwie metody na początku i końcu atomizacji wytwarzają krople o dużym rozstępie średnicy, a także zaburzona zostaje wartość przepływu. W tych momentach, w celu powstrzymania tuszu przed naniesieniem na podłoże stosuje się mechaniczne przysłony, które zatrzymują i odprowadzają tusz [40], [41].

Przedstawione powyżej metody druku kroplą, czyli zarówno druk strumieniowy jak i aerozolowy, używają materiałów o podobnych parametrach reologicznych, zazwyczaj rzędu 10-100 mPa·s, i wytwarzają ścieżki z rozdzielczością rzędu 10 μm . Grubość jednej warstwy tuszu po utwardzeniu zazwyczaj nie przekracza kilku μm , zaś zarówno AJP jak i DoD pozwalają drukować z szybkością do ok 0,3 mm³/s. Ciągły druk strumieniowy posiada większą wydajność, nawet ponad 50 mm³/s, jednak metoda ta jedynie w bardzo ograniczonym zakresie nadaje się do nanoszenia materiałów funkcjonalnych [42]–[44]. W skali laboratoryjnej zarówno druk aerozolowy jak i strumieniowy był wykorzystany do wytwarzania elektronicznych elementów biernych (ścieżki przewodzące, rezystory, kondensatory, cewki) jak i czynnych (tranzystory, struktury OLED) [28], [36], [37], [45], [46].

2.1.3. Bezpośrednie wytłaczanie

Jedną z kolejnych technik druku bezpośredniego, obok AJP, DoD, CIJ jest technika bezpośredniego druku dyspenserem (ang. Direct Ink Writing – DIW). Jest bardzo prostą metodą nanoszenia materiałów funkcjonalnych, o szerokim zakresie adaptacji. Polega na ciągłym wytłaczaniu materiału z dyszy przemieszczającej się tuż nad powierzchnią podłoża. Elastyczność tej metody polega na szerokiej dostępności nanoszonych materiałów i rozmiarów pojedynczej linii- od pojedynczych mikrometrów aż do kilkunastu centymetrów. Jedną z pierwszych firm, która oferowała urządzenia wytwarzające elektronikę tą metodą była firma nScript, która powstała w trakcie programu MICE. Technikę tą wykorzystuje też urządzenie do prototypowania płaskich płytek PCB Voltera V-One. Na przestrzeni kilku ostatnich lat powstały urządzenia do addytywnego wytwarzania elektroniki, które posiadają także głowice DIW (jak np. M⁴ 3D Printer, Neotech AMT 15x bt), jednak od wielu lat dostępne na rynku są urządzenia DIW wykorzystywane do nanoszenia klei, uszczelniaczy czy innych past. Również coraz częściej spotykane biodrukarki, firm takich jak Cellink, Allevi, BioAssemblyBot, czy RegenHu działają na bardzo podobnej zasadzie. Ze względu na sposób wytłaczania materiału, metodę tą możemy podzielić na 3 rodzaje:

- wytłaczanie z mechanicznie poruszonym tłokiem
- wytłaczanie z pneumatycznie poruszonym tłokiem
- wytłaczanie ślimakowe



Rys. 7. Schematy bezpośredniego wytłaczania (DIW): A- z mechanicznie poruszonym tłokiem, B- z pneumatycznie poruszonym tłokiem, C- ślimakowe [29]

Technika wytłaczania pozwala na nanoszenie materiałów o szerokim zakresie lepkości, od 10^2 do 10^6 mPa·s [47]. Materiały o dużej lepkości, w dalszej części pracy nazywane pastami, pozwalają nanosić wzory o wysokości porównywalnej do szerokości pojedynczej ścieżki. Dodatkowo bardzo lepkie materiały mogą posiadać duży udział stałych cząstek (do 80% wagowo) co sumarycznie pozwala uzyskiwać ścieżki o bardzo niskiej rezystancji. Ponadto pasty po nałożeniu na podłoże nie ulegają rozplątaniu, możliwe jest nakładanie wielu warstw bezpośrednio na siebie, bez konieczności każdorazowego ich utwardzania. Pozwala to tworzyć struktury o dużej wysokości, takie jak np. elektrody grzebieniowe, generatory energii, trójwymiarowe czujniki [44], [47], [48].

Tak wysoka maksymalna lepkość pasty pozwala na nanoszenie tą metodą materiałów z szeroką gamą fazy funkcjonalnej: od metali, przez różne postacie węgla, po polimery, szkła, ceramikę, a nawet beton. Taka różnorodność pozwala nanosić tą techniką nie tylko materiały elektryczne, ale też strukturalne. Ze względu na ok. 20% zawartość nośnika trzeba się jednak liczyć ze skurczem materiału, lub znaczną porowatością gotowego wyrobu. Szerokość uzyskiwanych linii zależy w głównej mierze od średnicy wewnętrznej zamontowanej dyszy

i zazwyczaj uzyskiwane są linie ok. 10-20% szersze niż dysza. Szerokość ta może być zwiększana przez sterowanie parametrami, takimi jak szybkość wypływu materiału, prędkość ruchu dyszy, odległość dyszy od podłoża [49], [50]. W celu uzyskania bardzo wąskich linii należy pamiętać, że nanoszony materiał musi posiadać odpowiednią reologię, a także największe cząstki stałe powinny być ok. 10-100 razy mniejsze niż średnica wewnętrzna dyszy [48]. Wraz ze zmniejszaniem rozmiaru dyszy zmniejsza się też grubość pojedynczej warstwy. Powoduje to, że konieczne jest też coraz dokładniejsze utrzymywanie odległości od podłoża. Odległość ta nie powinna się wahać o więcej niż 0,5 średnicy wewnętrznej dyszy. W najczęściej spotykanej konfiguracji, technologia ta pozwala nanosić materiały z rozdzielczością ułamków milimetra, zazwyczaj do 0,1 mm, jednak wspomniana wcześniej firma nScript posiada system wysokiej precyzji, który ze specyficznych materiałów wytwarza struktury o rozdzielczości do 15 μm .

2.1.4. Wytłaczanie uplastycznionego filamentu

Wytłaczanie uplastycznionego filamentu (ang. Fused Depositon Modelling – FDM) jest techniką polegającą na podgrzewaniu i wytłaczaniu termoplastycznego polimeru w formie cienkiego drutu (filamentu) przez dyszę o rozmiarach od 0,1 mm do kilku milimetrów. Metoda ta pierwotnie powstała w celu szybkiego wytwarzania prototypów z materiałów polimerowych. W toku jej rozwoju, zastosowano kompozyty o osnowie polimerowej, co pozwala stosować ją też do wytwarzania struktur elektrycznie przewodzących. Jako faza funkcjonalna takich kompozytów stosowane są alotropowe formy węgla (sadza, nanorurki węglowe, płatki grafenowe) lub cząstki metali. Handlowo dostępne kompozyty węglowe posiadają stosunkowo niską przewodność, rzędu 10^2 S/m, zaś laboratoryjnie opracowane materiały z proszkami metali uzyskują maksymalnie 10^4 S/m [51], [52]. Za względu na wysoką lepkość uplastycznionych kompozytów, tą metodą nie uzyskuje się struktur mniejszych niż 0,2 mm. Jednocześnie, dzięki wytwarzaniu tak grubych warstw metoda ta jest dosyć odporna na nierówności podłoża, jednak w skrajnych przypadkach istnieje ryzyko delaminacji całej warstwy. Mimo uzyskiwania ścieżek o stosunkowo dużych polach przekroju, ograniczeniem tej technologii jest niska obciążalność prądowa. Jest to spowodowane niskim przewodnictwem materiału kompozytowego, a także uplastycznianiem osnowy polimerowej na skutek wydzielanego ciepła. Jednak największą zaletą tego sposobu wytwarzania elektroniki strukturalnej jest łatwość adaptacji dostępnych na rynku urządzeń do tego zastosowania- wymagane jest jedynie założenie odpowiedniego materiału do popularnych drukarek 3D.

Tabela 1. Specyfikacja techniczna najczęściej stosowanych bezpośrednich technik drukarskich [23], [26], [28], [31]–[34], [38]–[41], [44], [47]–[50], [53].

Nazwa	Lepkość materiału, mPa·s	Rozdzielczość, μm	Grubość warstwy, μm	Zalety	Wady
IJP	10-20	20	2-6	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka przewodność - wysoka rozdzielczość - możliwa wysoka wydajność 	<ul style="list-style-type: none"> - ryzyko zapychania - wklęsły menisk - tylko płaskie podłoża - niewielka grubość warstwy
AJP	1-500	10	0,5-2	<ul style="list-style-type: none"> - wysoka przewodność - wysoka rozdzielczość - odporność na zapychanie - drukowanie na niepłaskich podłożach 	<ul style="list-style-type: none"> - niewielka grubość warstwy - niska wydajność - ograniczona baza nanoszonych materiałów
DIW	10^2 - 10^6	100	30-100	<ul style="list-style-type: none"> - szeroki zakres dostępnych materiałów - struktury o dużej wysokości - wysoka obciążalność prądowa ścieżek - proste oprzyrządowanie 	<ul style="list-style-type: none"> - niższa przewodność - ograniczona rozdzielczość w typowych urządzeniach - stosunkowo niska wydajność
FDM	(ciało stałe)	200	150	<ul style="list-style-type: none"> - bardzo proste oprzyrządowanie - duża wydajność - struktury o dużej wysokości 	<ul style="list-style-type: none"> - niska rozdzielczość - bardzo niska przewodność - niska jakość drukowanych powierzchni

2.2. Materiały poligraficzne o właściwościach elektronicznych

Do wytwarzania układów elektronicznych potrzebny jest szereg materiałów o odpowiednich właściwościach, przede wszystkim przewodzących i izolujących prąd elektryczny. Jako materiały przewodzące najczęściej wykorzystuje się metale o wysokiej konduktywności, takie jak miedź, srebro, nikiel i cyna. Izolatorami zazwyczaj są podłoża, bardzo często wykonane jako laminaty warstw z papieru bądź włókna szklanego, połączone żywicami epoksydowymi bądź fenolowymi (np. FR4, FR2, CEM-1, CEM-3). Przy produkcji elektroniki stosowane są także inne materiały funkcjonalne o właściwościach np. magnetycznych, elektroluminescencyjnych czy półprzewodzących. Są one jednak wykorzystywane najczęściej do produkcji poszczególnych podzespołów elektronicznych i nie będą stanowiły przedmiotu dalszych rozważań. Warto jednak zaznaczyć, że obecne technologie wytwarzania elektroniki strukturalnej także pozwalają wykorzystywać takie materiały [54]–[57]. W klasycznych układach PCB, wszystkie ścieżki przewodzące wykonane są z jednego metalu, więc wymagane rezystancje uzyskiwane są poprzez dołączenie oddzielnych podzespołów. Istnieją też inne techniki, hybrydowe, które pozwalają na selektywne stosowanie różnych materiałów. Układy hybrydowe dzieli się na cienkowarstwowe (o grubości pojedynczej warstwy poniżej $0,1\ \mu\text{m}$), a także na grubowarstwowe (o pojedynczych warstwach z zakresu $0,1 \div 100\ \mu\text{m}$). W hybrydowych układach grubowarstwowym, materiały przewodzące wykorzystywane są do wykonywania ścieżek przewodzących, pól kontaktowych, warstw rezystywnych, a nawet do bezpośredniego łączenia struktur krzemowych do PCB [58]. Nieodzownym elementem hybrydowych układów grubowarstwowym było zastosowanie szeregu materiałów drukarskich o właściwościach elektronicznych [59].

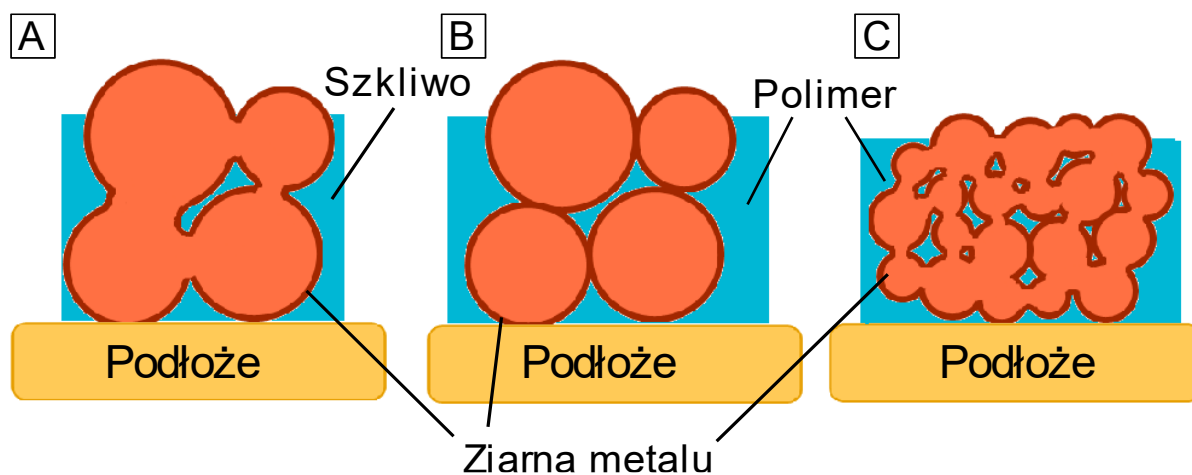
2.2.1. Materiały na bazie metali

Materiałami bardzo dobrze przewodzącymi prąd elektryczny są metale. Właściwość tą zawdzięczają swojej budowie atomowej. Posiadają one luźno związane z jądrem elektrony walencyjne, które łatwo ulegają oderwaniu od atomu i przemieszczając się w polu elektrycznym stanowią ładunek prądu [60]. Metalami najlepiej przewodzącymi prąd elektryczny są srebro ($6,14 \cdot 10^7\ \text{S/m}$), miedź ($5,86 \cdot 10^7\ \text{S/m}$), złoto ($4,40 \cdot 10^7\ \text{S/m}$) czy aluminium ($3,66 \cdot 10^7\ \text{S/m}$). Miedź i aluminium ulegają szybkiemu utlenieniu w kontakcie z powietrzem, a ich tlenki są dielektrykami. Złoto z kolei jest kilkukrotnie droższe niż srebro dlatego duża część przewodzących materiałów dla elektroniki drukowanej opartych jest właśnie na

proszkach srebra. Większość metali w temperaturze pokojowej stanowi ciało stałe, jednak technologie drukarskie wymagają, aby (przynajmniej na pewnym etapie) наносzony materiał posiadał formę płynną lub przynajmniej plastyczną. Istnieją prace wykorzystujące stopy metali ciekłe w temperaturze otoczenia (np. takie jak galistan) [23], [61], [62] jednak podejście to posiada spore ograniczenia, takie jak niska przewodność elektryczna takiego stopu, czy problematyczne wytwarzanie pól kontaktowych i złączy. Ze względów praktycznych pożądane jest więc, aby po naniesieniu materiału przewodzącego na podłoże, istniała możliwość jego utwardzenia do stałej postaci. Właściwości takie posiadają m.in. stopy niskotopliwe i materiały drukarskie. Prowadzono prace nad wypełnianiem roztopionym stopem niskotopliwym kanałów utworzonych w wydrukach 3D, który po zastygnięciu tworzył ścieżki przewodzące [63]. Podejście to posiada ograniczoną możliwość miniaturyzacji, gdyż zapewnienie odpowiedniego rozplywu takiego metalu wymaga kanałów o przekrojach rzędu milimetra. Wyzwaniem jest także dobór efektywnego stopu o odpowiednio niskiej temperaturze topnienia. Rozważano zastosowanie stopów opartych albo na kosztownym indzie, albo z wykorzystaniem szkodliwych pierwiastków takich jak ołów i kadm (stop Woodsa, czy Cerrolow). Z tego powodu w pracy tej skupiono się nad elektronicznymi materiałami drukarskimi.

Pierwszą grupą elektronicznych materiałów drukarskich są pasty i tusze zawierające proszki metali jako fazę funkcjonalną zawieszoną w ciekłych nośnikach. Początkowo materiały takie były wykorzystywane w technologii grubowarstwowej do wykonywania elektrod, wyprowadzeń czy warstw rezystywnych. Pasty te zazwyczaj posiadały także kilka procent wagowo sproszkowanego szkliwa, które po wypaleniu zapewniało dobrą adhezję całej struktury do podłoża [58], [64], [65]. Materiały te musiały być wypalane w wysokich temperaturach, ponad 800 °C, tak, aby doprowadzić do spieczenia ziaren proszku metalu w jednolitą strukturę, dlatego ich stosowanie było ograniczone tylko do podłoży ceramicznych. Do zastosowań na podłożach wrażliwych na wysoką temperaturę opracowano pasty z osnową polimerową. Osnowa zostaje utwardzona po nałożeniu pasty (np. poprzez sieciowanie polimeru lub odparowanie rozpuszczalnika), co zapewnia jednocześnie adhezję do podłoża i unieruchomienie ziaren proszku. Proszek metalu w takim materiale nie zostaje spieczony w jednolitą warstwę, a przewodnictwo elektryczne zapewnione jest przez styk ziaren ze sobą. Powoduje to, że materiały takie posiadają niższą przewodność i niezawodność. Opis przepływu prądu w takich materiałach dobrze opisuje teoria perkolacji [66]. Ponadto w podwyższonych temperaturach (ok. 200 °C) takie materiały przestają być stabilne [67]–[69]. Pewną specyficzną grupą kompozytowych past są kleje przewodzące. W materiałach tych główny nacisk kładzie

się na odpowiednie parametry mechaniczne (adhezja do podłoża, wytrzymałość na ścinanie i rozciąganie itd.). W elektronice kleje takie stanowią alternatywę dla lutowania przy wykonywaniu połączeń elementów wrażliwych termicznie. Rozwój nanotechnologii pozwolił na powstanie materiału łączącego zalety obu wspomnianych wcześniej rodzajów past. Materiały z nanoproszkami metali ulegają spiekaniu w temperaturze znacznie niższej niż temperatura topnienia litego metalu: nanoproszek srebra spiekany jest w około 250-300 °C,



Rys. 8. Struktura materiałów przewodzących na bazie metali. A- pasta ze szkliwem, B- pasta kompozytowa, C- pasta z nanoproszkiem

a temperatura topnienia srebra to około 960 °C. Dzięki temu opracowano pasty o przewodności właściwej dochodzącej do ponad 60% przewodności czystego srebra, które mogą być stosowane na elastycznych podłożach polimerowych [70]–[72]. Największą przeszkodą w szerokim zastosowaniu materiałów z nanoproszkami metali jest ich cena: srebro w formie nanoproszku jest kilkunastokrotnie droższe niż w postaci litej.

2.2.2. Węglowe materiały przewodzące

W pastach kompozytowych jako fazę funkcjonalną można zastosować także inne substancje jak np. różne formy węgla. Początkowo jako tanie powłoki przewodzące czy proste grzałki stosowano materiały z sadzą lub grafitem ze względu na ich niewielki koszt i niską konduktywność (rzędu 10^5 S/m [73]) czy obciążalność prądową. Jednocześnie powszechnie wytwarzano elektrody z proszku węgla szklanego, czyli sferycznych ziaren niegrafityzującej postaci węgla, powstałej w procesie karbonizacji polimerów [74], [75]. Elektrody te dzięki odpowiedniej charakterystyce polaryzacji, odporności chemicznej, czy elektrokatalitycznym właściwościom w niektórych układach redox, stosowano w różnych procesach elektrochemicznych [76]. Węglowe materiały przewodzące przykuły uwagę wielu naukowców wraz z odkryciem nanometrycznych, alotropowych odmian węgla, takich jak grafen i nanorurki

węglowe. Grafen to materiał składający się z jednoatomowej warstwy atomów węgla (o grubości 0,34 nm [77]) ułożonych w kształt heksagonalnej siatki. Budowa nanorurki węglowej przypomina płatek grafenu zawinięty w postać niewielkiej rurki, które został odkryte kilkanaście lat wcześniej. Ze względu na ilość ścian wyróżnia się jednościenne nanorurki węglowe (ang. *Single-walled Carbon Nanotubes*- SWCNT) i wielościenne nanorurki węglowe (ang. *Multi-walled Carbon Nanotubes*- MWCNT) [78]. Ze względu na chiralność (kierunek „zawinięcia” płaszczyzny grafenowej), SWCNT mogą posiadać właściwości elektryczne podobne do półprzewodników lub metali. Nadzieje pokładane w tych nanoformach węgla wiązały się m.in. z ich właściwościami elektrycznymi. Pojedyncza warstwa grafenu posiada przewodność na poziomie $7,1 \cdot 10^7$ S/m (czyli wyższą niż srebro) [79], zaś dla metalicznych SWCNT wartość ta jest o rząd wielkości mniejsza i wynosi ok. $8 \cdot 10^6$ S/m [80], [81]. Pomiary te wykonywane były w mikroskali, na pojedynczych nanocząstkach, co jednak nie przekłada się na makroskopowe właściwości past kompozytowych z tymi substancjami. Przemysłowej jakości nanorurki węglowe czy nanopłatki grafenowe posiadają znaczną liczbę defektów, które zwiększają ich rezystancję [82], [83]. Efekt ten zwiększa też występowanie ogromnej ilości połączeń pomiędzy poszczególnymi nanoformami występujących w obrębie całej, makroskopowej struktury [84], [85]. Co więcej, stosowanie tych materiałów jest też utrudnione ze względów technologicznych. Nanometryczne rozmiary fazy funkcjonalnej powodują, że siły van der Waalsa bardzo mocno przyciągają do siebie wszystkie nanocząstki, co może prowadzić do zatykania dysz przez aglomeraty [86]. Ponadto, siły te powodują, że nawet niewielki dodatek nanorurek węglowych lub nanopłatków grafenowych znacząco podnosi lepkość takiej pasty [31], [86]. Z tego powodu maksymalna wagowa zawartość fazy funkcjonalnej z nanoformami węgla wynosi ok. 10%, dla porównania proszki metali stanowią ok. 80% wagi pasty. Nanorurki posiadają jednak szereg innych zalet. Charakteryzują się wysoką optyczną przezroczystością, wysoką elastycznością i wytrzymałością mechaniczną oraz dobrą stabilnością chemiczną [29]. Tusze z nanorurkami zazwyczaj nie wymagają utwardzania w wysokich temperaturach, co pozwala na stosowanie ich na tanich, polimerowych foliach, takich jak PE, PET czy PS. Materiały z nanorurkami nie są powszechnie stosowane jako materiał przewodzący w obwodach drukowanych, ale znalazły zastosowanie w wytwarzaniu tranzystorów cienkowarstwowych [87], [88], transparentnych elektrod [89], ekranów dotykowych i wyświetlaczy [90], paneli fotowoltaicznych [91], superkondensatorów czy sensorów [92].

2.2.3. Polimery przewodzące

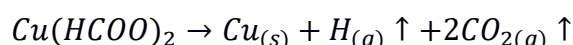
Kolejną grupą materiałów przewodzących prąd elektryczny są polimery przewodzące. Najczęstszym mechanizmem przewodnictwa w tych polimerach jest występowanie zdelokalizowanych elektronów w układzie sprzężonych wiązań wielokrotnych (ang. conjugated electron system) w głównych łańcuchach węglowych [31]. Najczęściej stosowanymi związkami są polietylenodioksytyofen (PEDOT), poliacetylen (PA), polifenyloacetylen (PPA), polisiarczek fenylenu (PPS), polifluoren (PF), polianilina (PANI), polipirol (PPy), a także polifenilenowinylen (PPV). Substancje te z reguły charakteryzują się dobrą mechaniczną stabilnością i adhezją do polimerowych podłoży, elastycznością i niewielką masą [29]. Ich niewątpliwym minusem jest fakt, że w kontakcie z powietrzem i wilgotnością ich przewodność elektryczna ulega degradacji. Ich stabilność mogą poprawić różne dodatki chemiczne, jednak zazwyczaj negatywnie wpływają one na właściwości elektryczne. Tylko nieliczne z polimerów przewodzących są stosunkowo łatwo rozpuszczalne (np. kopolimer PEDOT:PSS [37], [93]–[95]), reszta w materiałach elektronicznych stanowi zazwyczaj fazę funkcjonalną kompozytu. Polimery przewodzące charakteryzują się jednak niską przewodnością elektryczną. Zaledwie niektóre z nich, odpowiednio domieszkowane, osiągają przewodność rzędu 10^5 S/m, zaś najczęściej osiągają ok 10^3 S/m [94]. Ponadto ich właściwości potrafią degradować w stosunkowo niskich temperaturach (ok. 150°C), które często występują przy wytwarzaniu addytywnym. Z tego względu ich zastosowanie jest ograniczone do specyficznych zastosowań takich jak diody OLED [96], organiczne panele fotowoltaiczne [97] i czujniki [98].

2.2.4. Związki metaloorganiczne

Źródłem metalu w materiale drukarskim, poza proszkami, mogą też być ich sole bądź inne związki chemiczne. Prekursorami metali są często ich sole organiczne, dlatego materiały takie nazywane są tuszami prekursorowymi lub metaloorganicznymi. Związki te w podwyższonej temperaturze rozpadają się do czystych metali, a reakcje przebiegają podobnie do próby Tollensa zwanej też próbą lustra srebrowego. Aby uzyskać tusz, związki metaloorganiczne rozpuszczane są w wodzie lub rozpuszczalnikach organicznych. Ponadto w ich składzie spotkać można też różnego rodzaju substancje zapewniające odpowiednią reologię, lepszą adhezję czy jednorodność powstałej warstwy itd. Tusze te nie zawierają żadnych cząstek stałych, co całkowicie zapobiega przed zatykaniem się dyszy np. w drukarkach ink-jet, a jednocześnie pozwalają na uzyskiwanie metalicznych warstw. Dzieje się tak, gdyż po

naniesieniu, tusze te są podgrzewane do ok. od 100-200 °C, co sprawia, że sole metaloorganiczne rozpadają się do czystego metalu oraz gazowych odpadów. W porównaniu do materiałów z nanocząstkami metali, tusze metaloorganiczne charakteryzują się lepszą drukowalnością i terminem przydatności do zużycia [99]. Ze względu na ograniczoną rozpuszczalność tusze metaloorganiczne posiadają jednak niższą procentową zawartość metali (w porównaniu do tuszy z nanocząstkami), co przekłada się na nieco niższą przewodność powstałej warstwy (występuje porowatość). Jednak mimo odparowania nawet 80% objętości materiału w trakcie utwardzania, powstałe struktury charakteryzują się przewodnością na poziomie 10^6 - 10^7 S/m [100]. Co więcej problem wysokiej porowatości powstałej struktury może zostać ograniczony dzięki kolejnemu nanoszeniu tuszu po utwardzeniu poprzedniej warstwy. Wówczas płynny tusz infiltruje porowatą strukturę, co po obróbce wypełnia powstałe wcześniej pory.

Metoda otrzymywania tuszy ze związkami metaloorganicznymi jest wszechstronna, pozwala wykorzystywać różne sole, a także różne rozpuszczalniki. Tusze te mogą zawierać szeroką gamę metali. Istnieją materiały zawierające aluminium [101]–[104] czy nikiel [105], jednak najlepsze właściwości elektryczne osiągają tusze z srebrem [106]–[108] i miedzią [109]–[111]. W literaturze można często spotkać mrówczan miedzi jako źródło metalu [111]–[114]. W podwyższonej temperaturze przebiega następująca reakcja:



Podczas rozpadu, mrówczan miedzi jest samoredukujący, czyli lokalnie wytwarza środowisko redukcyjne (wodór i tlenek węgla). Pomaga to chronić miedź przed utlenianiem i umożliwia utwardzanie tuszu bez atmosfery obojętnej. Co więcej wszystkie związki odpadowe są gazami, co pozytywnie wpływa na czystość powstałej struktury. Mrówczany stanowią sole organiczne o najkrótszym łańcuchu węglowym, dzięki czemu procentowy udział miedzi w tych solach jest największy [115].

Tusze metaloorganiczne bardzo często stanowią związek kompleksowy, w którym atom miedzi znajduje się na pozycji centralnej i otoczony jest przez grupy atomów zwane ligandami. Pomaga to obniżyć temperaturę utwardzania [112] i jednocześnie powoduje, że tusz w formie płynnej nie przewodzi prądu elektrycznego. Uzyskanie związku kompleksowego jest możliwe poprzez wybranie aminowego rozpuszczalnika, który przy atomie azotu w grupie aminowej posiada wolny elektron. Dzięki temu grupa ta bardzo chętnie jest przyłączana do atomu metalu w soli organicznej, stanowiąc jej ligand. Zastosowanie rozpuszczalników z podwójną grupą

aminową jeszcze bardziej zmniejsza temperaturę rozpadu [115]. Dzieje się tak, gdyż monoaminy posiadając większą zasadowość tworzą silniejsze wiązania koordynowane z jonami metalu, co wymaga większej energii do ich zerwania [100].

Związki wykorzystywane do wytwarzania tuszy metaloorganicznych charakteryzują się niewielkim kosztem. Są o kilka rzędów wielkości tańsze niż nanoproszki metali, więc tusze te można wykorzystać do metalizacji kontaktów, powlekania okładek superkondensatorów czy wręcz całych obwodów elektroniki drukowanej [114], [116]–[118]. Co więcej tusze te można z powodzeniem stosować na tanich, foliowych podłożach, a nawet na polimerach wykonanych addytywnie [119]. Otrzymane warstwy charakteryzują się też bardzo dobrą jakością o czym świadczy wykorzystanie ich do wytwarzania anten [120], cewek pracujących w częstotliwościach radiowych [121], czy elektrod tranzystorów cienkowarstwowych [122], zastępując przy tym naparowywanie próżniowe.

Opisane powyżej materiały powstały z myślą o aplikacji w zastosowaniach planarnych. Główne wymagania jakie były przed nimi stawiane, to posiadanie właściwości reologicznych, które pozwolą na ich naniesienie, oraz właściwości elektryczne w finalnej postaci. Wymagania materiałów do wytwarzania elektroniki strukturalnej nie są znacząco różne. Co więcej, aktualne techniki druku przyrostowego, opierają się o wytwarzaniu wielu dwuwymiarowych warstw na sobie [11]. Główną różnicą jest kompatybilność metody nanoszenia i przede wszystkim utrwalać. Niektóre z metod utwardzania (np. termiczna), przy wielokrotnym zastosowaniu mogą negatywnie wpływać zarówno na podłoża, jak i na utwardzony wcześniej materiał przewodzący [67], dlatego w następnej części przedstawiono wybrane metody utrwalać materiałów poligraficznych oraz przeanalizowano możliwość ich integracji z systemem wytwarzania elektroniki strukturalnej.

2.3. Metody utwardzania

Materiały drukarskie są tak zaprojektowane, aby po naniesieniu ich na podłoże możliwe było ich utwalenie. Proces zmiany tuszu lub pasty w ciało stałe w tej pracy jest ogólnie nazwany utwardzaniem, gdyż w zależności od mechanizmy takiej zmiany można mówić o różnych zjawiskach. Przy pastach kompozytowych z reguły możemy mówić o sieciowaniu polimeru lub o odparowaniu rozpuszczalnika. Pozostałe materiały z cząstkami metali z reguły są spiekane, co pozwala wytworzyć spójną warstwę metaliczną. Materiały metaloorganiczne również wytwarzają ciągłą warstwę metaliczną, jednak powstaje ona poprzez wytrącenie

cząstek metalu w trakcie termicznej dekompozycji prekursora. Z technologicznego punktu widzenia wszystkie te procesy są jednak bardzo podobne i polegają na dostarczeniu do materiału odpowiedniej ilości energii. W toku rozwoju elektroniki drukowanej powstało wiele technik utwardzania wydruków, dlatego w tej części pracy zostały przedstawione najpopularniejsze metody utwardzania. Rozważana również będzie ich kompatybilność z procesami wytwarzania elektroniki strukturalnej.

2.3.1. Utwardzanie termiczne

Najprostszą i najczęściej stosowaną metodą jest podgrzewanie z wykorzystaniem suszarek komorowych i pieców. Technika ta polega na nagraniu całej próbki wraz z nadrukiem do zadanej temperatury. Pozwala na uzyskanie bardzo wysokiej przewodności elektrycznej i adhezji warstwy do podłoża [123], jednak temperatury wymagane do wypalania najlepiej przewodzących metalicznych past ze szkliwem, wykluczają możliwość wykorzystania podłoży niskotemperaturowych czyli dużej części polimerów, w tym podłoży wykonanych addytywnie. Negatywny wpływ temperatury na podłoże można ograniczyć zmniejszając temperaturę komory i wydłużając czas utwardzania. Jednak przewodności uzyskane dla utwardzania w niższej temperaturze również są niższe [124]. Dla materiałów miedzianych metoda ta wymaga próżni lub atmosfery obojętnej, gdyż miedź w temperaturze ponad 200 °C ulega znacznemu utlenianiu. Metodę tę jest również dosyć ciężko zintegrować z wielowarstwowym wytwarzaniem addytywnym, gdyż wymagało by to wielokrotnego nagrzewania i studzenia całej komory roboczej. Teoretycznie możliwe byłoby stosowanie materiałów kompozytowych o bardzo niskiej temperaturze utwardzania, jednak materiały takie posiadają niskie parametry elektryczne i krótki termin przydatności do użycia. Z tego powodu utwardzanie termiczne w tej pracy traktowane jest jako punkt odniesienia, a nie alternatywa dla innych, bardziej skomplikowanych metod utwardzania.

2.3.2. Utwardzanie mikrofalowe

Podczas tego utwardzania materiał przewodzący zostaje podgrzany za pomocą fal o częstotliwości z zakresu od 300 Mhz do 300 Ghz (zazwyczaj ok 2,4 Ghz). Fale takie przenikają przez polimery, są odbijane przez lite metale, natomiast proszki metali pochłaniają je bardzo efektywnie. Dzięki temu metoda ta pozwala na jednolite i bardzo szybkie utwardzanie jednocześnie w całej objętości materiałów metalicznych [125]. Znaczna absorpcyjność tych fal przez proszki metali niesie też ze sobą negatywne konsekwencje. Dla najczęściej stosowanych w elektronice metali (srebro, miedź, złoto) głębokość penetracji promieniowania

mikrofalowego nie przekracza 2 μm [126], co ogranicza maksymalną grubość pojedynczej warstwy. Technika ta cały czas napotyka problemu przy implementacji w większej skali. Dużym wyzwaniem jest zapewnienie jednolitego natężenia dużych powierzchni, a występowanie gorących punktów (ang. hot-spots) może prowadzić do miejscowych przegrzań [125]. Kolejnym minusem tej metody jest możliwość korzystania z niej tylko w przypadku utwardzania materiałów z proszkami metali. Niemniej technika ta wygląda na bardzo obiecującą, gdyż pozwala uzyskiwać takie same rezultaty jak utwardzanie termiczne, w nawet 20 razy krótszym czasie [100], [126]. Jej efektywność oraz brak wymagań dodatkowych wymagań technicznych sprawia, że implementacja utwardzania mikrofalowego do wytwarzania elektroniki strukturalnej jest możliwa.

2.3.3. Utwardzanie plazmowe

Materiały przewodzące mogą zostać utwardzone za pomocą zimnej plazmy. Plazma jest to wysoce zjonizowany gaz, który składa się ze swobodnych elektronów, jonów i neutralnych cząstek w podstawowych i wzbudzonych stanach [124], [125]. Cząstki plazmy bombardują powierzchnię tuszu lub pasty z wysoką energią (rzędu od 1 do 10 eV [127]) w rezultacie usuwając z materiału związki organiczne, wytrącając metale ze związków metaloorganicznych czy pomagają w dyfuzji atomom na granicy ziaren metali [128]. Jednocześnie, metoda ta praktycznie nie nagrzewa podłoża (osiągane temperatury nie przekraczają 100 °C), co umożliwia stosowanie nawet wrażliwych termicznie podłoży, takich jak folie PET, PP, czy PEN. Technika ta jest na tyle delikatna, że, w przeciwieństwie do utwardzania termicznego, nie powoduje uszkodzeń struktury na powierzchni nanorurek węglowych [127]. W zależności od wybranego gazu plazmotwórczego możliwe jest stworzenie warunków redukujących (H_2), utleniających (O_2) czy obojętnych (Ar, He, N_2) [124], [125], [127]. Istnieją doniesienia wykorzystania tej metody do utwardzania nadruków na powierzchni addytywnie wytworzonej części [119], jednak inni badacze donoszą o bardzo niskiej adhezji do podłoża tak utwardzonej warstwy [123]. Uzyskiwane przewodności są zazwyczaj kilkukrotnie niższe niż dla innych metod, a ponadto przeciętny czas takiego utwardzania plasuje się pomiędzy kilkunastoma, a kilkudziesięcioma minutami [123], [124], [127], [128]. Przeciętne wyniki i konieczność stosowania skomplikowanego i drogiego oprzyrządowania sprawia, że integracja takiego sposobu utwardzania z systemem wytwarzania jest utrudniona, ale możliwa.

2.3.4. Utwardzanie impulsami światła

W metodzie tej materiał przewodzący podgrzewany jest za pomocą wielu impulsów bardzo intensywnego światła (ang. intense pulsed light – IPL). Jako źródło fotonów stosuje się zazwyczaj lampy ksenonowe o szerokim spektrum długości emitowanej fali, od 200 do 1200 nm [124], [125], [128]. Technika ta jest bardzo chętnie stosowana masowej produkcji układów elektroniki drukowanej z kilku powodów. Większość podłoży w tych aplikacjach to folie, które dla tego spektrum światła są przezroczyste, dzięki czemu takie utwardzanie działa bardzo selektywnie tylko na materiał przewodzący, praktycznie każdego rodzaju [125]. Dzięki temu, podłoże praktycznie się nie nagrzewa podczas utwardzania, występuje jednak nagrzewanie wtórne, od utwardzanej warstwy tuszu. Wpływ nagrzewania wtórnego może być znaczący dla podłoży o niskiej temperaturze zeszklenia T_g , takich jak PET czy PEN. Efekt ten można jednak minimalizować przez wstępne suszenie lub wieloetapowe utwardzanie, z chłodzeniem folii pomiędzy etapami [128]. Przeprowadzone badania wskazują też, że odpowiednio dobierając parametry utwardzania (czas trwania i częstotliwość impulsów, energia pojedynczego impulsu) możliwe jest stosowanie tej techniki do utwardzania materiałów z nanocząstkami metali na nieprzezroczystych, addytywnie wykonanych podłożach [129], [130]. Kolejnym powodem częstego wybierania tego sposobu utwardzania jest jego wydajność. Pojedyncze impulsy trwają zazwyczaj poniżej kilkunastu ms, zaś całe utwardzanie przeprowadzane jest w czasie poniżej minuty [123], [125]. Uzyskiwane przewodności utwardzonych struktur mogą nawet przewyższać te osiągnięte dla metody termicznej, zwłaszcza dla termicznie odpornych podłoży [123], [124]. Metoda utwardzania pulsami światła jest łatwo skalowalna, utwardza jednocześnie całą powierzchnię materiału i nie wymaga dodatkowych środków technicznych. Jej największą wadą jest stosunkowo niewielka głębokość penetracji utwardzanego materiału. Na głębokości poniżej 5 μm całe promieniowanie świetlne jest już praktycznie pochłonięte, a głębsze utwardzanie wynika już tylko z transferu ciepła [131]. Powoduje to, że metodę tę można zastosować tylko do materiałów o niskiej lepkości, nanoszonymi np. drukiem strumieniowym lub aerozolowym.

2.3.5. Utwardzanie laserowe

Utwardzanie laserowe, tak samo jak utwardzanie pulsami światła zaliczane jest do utwardzania fonicznego, gdyż nośnikiem energii w obu tych metodach są fotony. Metody te będą jednak rozważane osobno, gdyż wymagają zupełnie innego oprzyrządowania, występuje tu wiele różnych zjawisk, co finalnie przekłada się na inne problemy i uzyskiwane efekty.

Utwardzanie laserowe wykorzystuje silnie skupioną, koherentną wiązkę światła o ściśle określonej długości fali [125], [128]. Wąski zakres długości emitowanej fali związany jest z zasadą działania lasera. W urządzeniu tym wykorzystuje się odpowiednio dobrane materiały (zwane ośrodkami czynnymi), w których elektrony mogą zostać pobudzone do stanu o ściśle określonej, wyższej energii (stan wzbudzony). Następnie, elektron przy przechodzeniu do podstawowego stanu energetycznego emituje foton o ściśle określonej długości, odpowiadającej różnicy energii pomiędzy stanem wzbudzonym i podstawowym [132]. Długość emitowanej fali ściśle zależy od wykorzystanego do budowy lasera ośrodka czynnego. Do najpopularniejszych należą np. lasery helowo-neonowe (543,36 nm, 632,8 nm), argonowe (488 nm), kryptonowe (521 nm), na parach miedzi (510 nm), CO₂ (10,6 μm), azotowe (337,1 nm), neodymowo-jagowe (1,06 μm), tulowo-jagowe (2,0 μm) czy na azotku galu (405 nm) [133]. Jednak na zaledwie kilkanastu z nich (np. CO₂, Nd:YAG czy GaN) można zbudować lasery o wystarczającej mocy do efektywnego utwardzania materiałów elektronicznych. Z tego powodu dla każdego materiału najkorzystniejsze jest stosowanie konkretnie dobranego lasera, którego długość fali zapewni największą absorpcyjność światła [125]. Wiązka laserowa zazwyczaj jest skupiona w obszarze poniżej kilkuset mikrometrów, przez co technika ta pozwala na uzyskiwanie największych gęstości energii, przekraczających nawet 10⁵ J/cm² [134]. Powoduje to, że na bardzo niewielkim obszarze uzyskiwana jest rzędu kilkuset stopni [125], co ogranicza uszkodzenia podłoża przy jednoczesnym uzyskiwaniu wysokich przewodności [135]. Utwardzanie laserowe na podłożach o niskiej odporności termicznej wymaga jednak bardzo precyzyjnego doboru wielu parametrów technologicznych. Wysoka temperatura może zostać przekazana podłożu, co może spowodować jego miejscowe uszkodzenie i delaminację całej utwardzanej struktury [124]. Duży gradient temperaturowy powoduje też, że struktura powstała po utwardzeniu charakteryzuje się dużą chropowatością i licznymi defektami. Wpływ gradientu temperatury może być regulowany poprzez dobór długości fali lasera. Zastosowanie fali bardziej oddalonej od maksimum absorpcji materiału przewodzącego zwiększa jednorodność nagrzewania tuszu, głębokość penetracji promieniowania, jednak jednocześnie wydłuża to cały proces i zwiększa ryzyko uszkodzenia podłoża [135].

Niewielki obszar oddziaływania wymusza jednak też skanowanie całej powierzchni naniesionego materiału przewodzącego, co ogranicza wydajność tego typu utwardzania [125], [128]. Z tego powodu, technika ta nie jest często stosowana przy produkcji elektroniki drukowanej, jednak z powodzeniem podobne systemy służą do addytywnego wytwarzania.

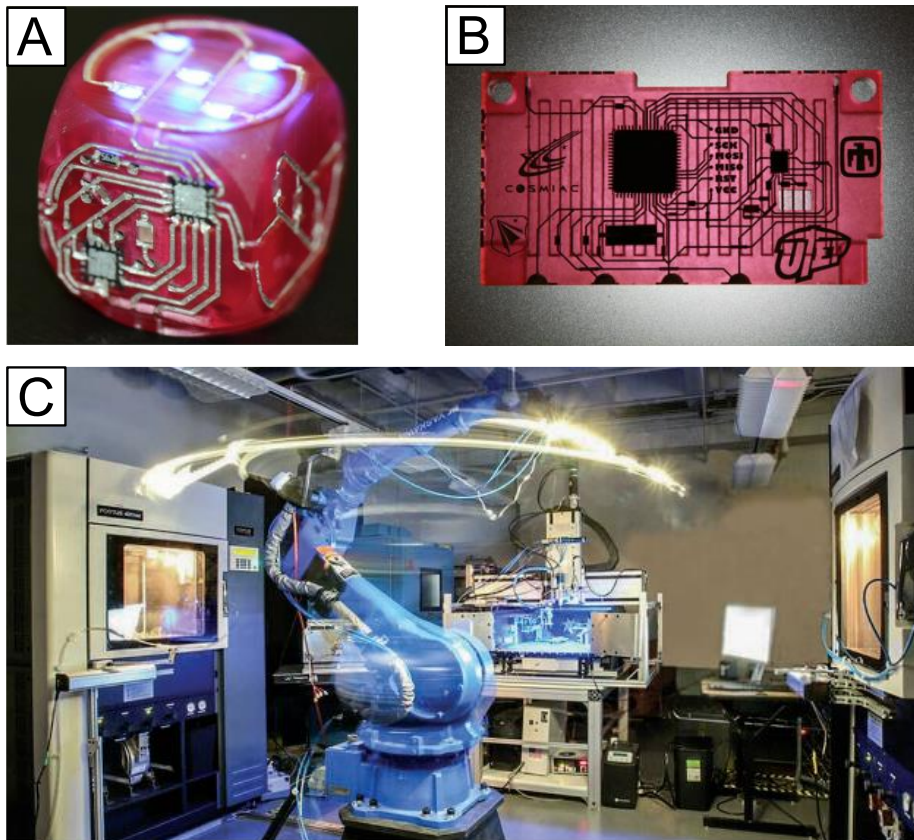
Techniki laserowe są jednymi z niewielu, które pozwalają bezpośrednio wydrukować w pełni metalowe części, nawet z wysokowytrzymałych stopów [5], [136]. Integracja tej techniki utwardzania z systemami bezpośredniego wytwarzania elektroniki nie jest skomplikowana, co zostało już potwierdzone doświadczalnie [137]. Metoda utwardzania laserowego pozwala uzyskiwać wysokie przewodności tego samego rzędu co dla litego materiału [123], [125], jednak dla podłoży o niskiej temperaturze zeszklenia wartości te są kilkukrotnie niższe. Obydwie metody utwardzania fonicznego pozwalają też ograniczyć utlenianie miedzi zarówno przy utwardzaniu materiałów z nanocząstkami jak i związkami metaloorganicznymi, jednak wymagane jest do tego bardzo precyzyjne dobranie parametrów całego procesu [125].

Na przestrzeni lat opracowano wiele technik utrwalania elektronicznych materiałów poligraficznych. Przedstawione techniki różnią się pod wieloma względami, dlatego nie można arbitralnie wskazać lepszych i gorszych metod. Bardziej istotne jest dobranie odpowiedniej metody do danego zastosowania, podłoża, czy utwardzanego materiału. Nie bez znaczenia jest też wzajemne dopasowanie metody nanoszenia i utwardzania. Przy zastosowaniu do wytwarzania elektroniki strukturalnej duże znaczenie ma niewielki wpływ na podłoże i adhezja utwardzonej warstwy. Poziom degradacji podłoża może się kumulować przy utrwalaniu wielu warstw, zwłaszcza przy metodzie wolumetrycznej, działającej na całą komorę (jak np. mikrofalowa). Niska adhezja do podłoża może skutkować delaminacją albo bezpośrednio przy nanoszeniu kolejnej warstwy, albo po pewnym czasie, gdy skumulowane zostaną naprężenia pochodzące od wielu warstw. Istotne jest też wybranie metody, która pozwoli uzyskiwać powtarzalne wyniki w całej objętości komory roboczej, gdyż u podstaw elektroniki strukturalnej stoi różnorodność kształtów i rozmiarów produkowanych elementów. Parametry takie jak wydajność czy skalowalność są mniej istotne, jednak nie bez znaczenia.

2.4. Podobne rozwiązania techniczne

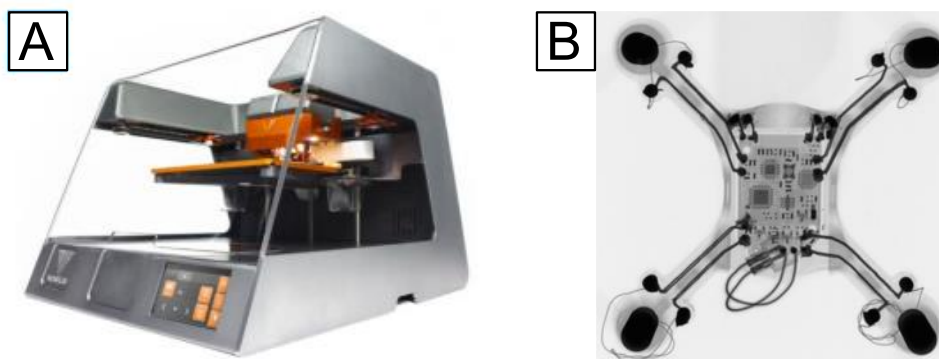
Spośród przedstawionych powyżej technik drukarskich w tej pracy skupiono się nad zbadaniem wykorzystania DIW do wytwarzania elektroniki strukturalnej. Technika ta stanowi kompromis pomiędzy osiąganymi właściwościami ścieżek, a stopniem skomplikowania systemu wytwórczego. Metoda ta zostanie wykorzystana nie tylko do wytworzenia ścieżek przewodzących, ale także do wykonania połączeń. Ponadto, szeroki zakres możliwych do zastosowania materiałów także stanowił argument przemawiający za tym wyborem. Zalety te, oraz potencjał stojący w elektronice strukturalnej został dostrzeżony także przez innych

naukowców i firmy. Jednym z prekursorów elektroniki strukturalnej był Eric MacDonald. Stworzył on dosyć ciekawy układ wytwórczy składający się z dwóch drukarek 3D, stacji DIW i obrabiarki CNC obsługiwanej przez 6-osiowe ramię robotyczne [138]. Donosił on o wykonywaniu funkcjonalnych urządzeń ES, a nawet modułu satelity CubeSat [3]. Jako materiał przewodzący wykorzystywał on termicznie utwardzane kleje przewodzące.



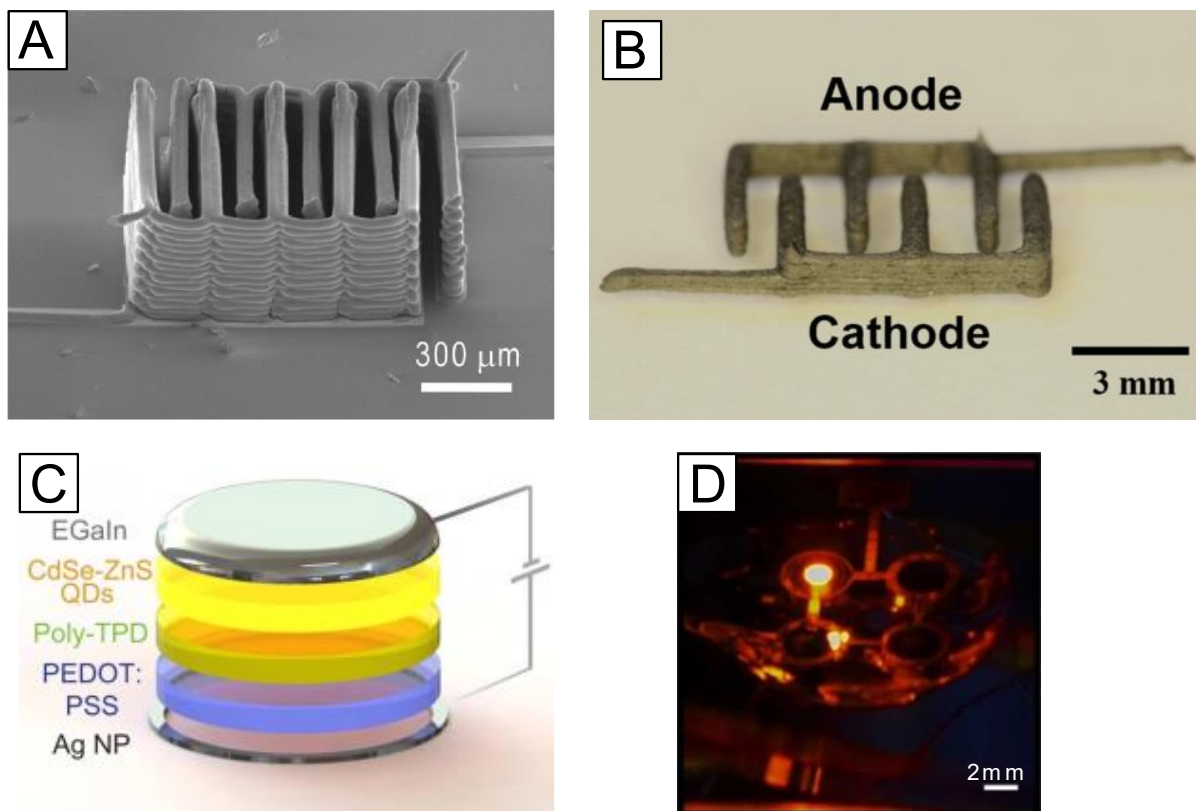
Rys. 9. A- elektroniczna, strukturalna, kostka do gry [138], B- addytywnie wykonany moduł CubeSat [3], C- układ wytwórczy Erica Macdonalda [138]

Podobną koncepcję rozwijała firma Voxel8. Zaprezentowała ona pierwszą na rynku, powszechną drukarkę 3D potrafiącą wytworzyć w pełni przestrzenny układ elektroniczny. Urządzenie to łączyło w sobie głowicę FDM z modułem DIW do nanoszenia kleju przewodzącego [12]. Komponenty elektroniczne umieszczane były ręcznie, przy wstrzymywaniu druku. Poza samymi narzędziami (drukarką, dyszami itd.) firma ta oferowała też dopasowany materiał przewodzący, który po utwardzeniu w 50°C osiągał ok. $2 \cdot 10^6 \text{ S/m}$ [139]. Obecne były opinie, że taka przewodność była niewystarczająca [138], niemniej firma ta prezentowała funkcjonalne urządzenia wykonane jako ES, np. quadrokopter. Ostatecznie, po zmianie właściciela firma Voxel8 zmieniła obszar działania i rozwiązania przez nich opracowane nie są już obecne na rynku.



Rys. 10 A- drukarka firmy Voxel8, B- zdjęcie rtg quadrokoptera ES

Bezpośrednie wytłaczanie rozwijane jest nie tylko jako sposób wykonywania układów elektronicznych, ale także jako sposób wykonywania przestrzennych, funkcjonalnych komponentów. Technologia DIW wykorzystana została do opracowanie w pełni drukowanych baterii litowo-jonowych [140], [141]. Do osiągnięcia tego konieczne było opracowanie szeregu różnych materiałów dla anody, katody i kolektora. Różnorodność możliwych do zastosowania materiałów była jednym z głównych czynników, który zdecydował o wykorzystaniu właśnie tej metody wytwarzania, gdyż konieczne było zastosowanie materiałów na bazie ceramiki, metali, a także tlenku grafenu. Opracowane baterie charakteryzowały się bardzo kompaktową budową i osiągały pojemności około 150-200 mAh/g. Różnorodność stosowanych materiałów konieczna była też do stworzenia w pełni wydrukowanych diod LED opartych o kropki kwantowe (ang. *Quantum Dot Light-Emitting Diodes* – QDLED). Z racji na dużą zależność uzyskiwanych rezultatów od wytwarzanych kształtów niezbędne okazało się zastosowanie również przestrzennego skanera podłoża. Pozwoliło to jednak na w pełni trójwymiarowe wytwarzanie źródeł światła, których barwę można dowolnie ustalać na etapie projektowania [57].



Rys. 11. A,B- 3D drukowane baterie litowo-jonowe [140], [141], C- schemat QDLED, D- efekt działania QDLED [57]

Rosnące zapotrzebowanie na urządzenia do wytwarzania w pełni drukowanej elektroniki strukturalnej zostało zauważone przez niektóre firmy. Na przestrzenie ostatnich kilku lat postanowiły one opracować skomplikowane urządzenia, składające się z wielu modułów do nakładania i utwardzania materiałów przewodzących, a także do addytywnego druku podłoży. Ponadto bardzo często obecne tam są też moduły do automatycznego układania komponentów elektronicznych. Do urządzeń takich zaliczyć można M⁴ 3D Printer [142], Neotech AMT 15x BT [143], czy nScript 3Dn-500 [144]. Maszyny te nie stanowią jednak gotowej technologii, są tylko wyspecjalizowanymi narzędziami. Producenci nie oferują wsparcia w zakresie doboru materiałów i ich parametrów technologicznych, przez co dosyć ciężko jest ustalić uzyskiwane efekty. Mnogość modułów (głowice IJP, AJP, DIW, utwardzanie UV, IPL) z jednej strony sprawdzają się w pracach badawczo-rozwojowych, z drugiej jednak bardzo utrudniają obsługę i stanowią duży próg wejścia przy wytwarzaniu układów ES.

* * *

W ocenie wielu naukowców, elektronika strukturalna pozwoli na zwiększenie miniaturyzacji wielu urządzeń, a także uprości wdrażanie takich idei jak IoT czy Przemysł 4.0. Na drodze rozwoju ES stoi jednak kilka ograniczeń i najczęściej pojawiającymi są materiały elektroniczne o zbyt niskiej przewodności i obciążalności prądowej [3], [50], czy też powiązany problem odpowiedniego procesu utwardzania, który nie powodowałby jednocześnie uszkodzenia (nawet częściowego) podłoża [145]. Dostyc często poruszany jest też aspekt ekonomiczny, gdzie dla upowszechnienia urządzeń ES konieczny jest ich niski koszt [29], [50], [146]. Z tego względu, w tej pracy zdecydowano się na przebadanie techniki DIW i dostosowaniu do niej materiałów, które przy odpowiednim utwardzeniu pozwolą uzyskać ścieżki o niskiej rezystancji. Materiałami, jakie wstępnie wybrano do przebadania, są różne pasty na bazie metali. Właściwości elektryczne materiałów z polimerami przewodzącymi czy różnymi formami węgla oceniono na niewystarczające. W pierwszej kolejności skupiono się nad dostępnymi handlowo pastami kompozytowymi i ze szkliwem. Wśród materiałów przebadane są również niedostępne handlowo pasty z nanoproszkiem srebra opracowane w Zakładzie Mikrotechnologii i Nanotechnologii Politechniki Warszawskiej do wytwarzania połączeń w montażu elektronicznym. Z racji na dużą grubość ścieżek przewodzących planowane jest wykorzystanie laserowego utwardzania. Duża selektywność tej metody powinna pozwolić na osiągnięcie dobrych właściwości elektrycznych przy zminimalizowaniu negatywnego wpływu na podłoże.

3. Cel i zakres pracy

Z analizy literaturowej oraz oferty dostępnych na rynku technologii wytwarzania elektroniki wynika, że istnieje zapotrzebowanie na opracowanie metody w pełni przestrzennego wytwarzania układów elektronicznych ze ścieżkami o dużej grubości i wysokiej przewodności. Obecne na rynku urządzenia albo stosują kleje przewodzące o stosunkowo niskiej przewodności, albo wytwarzają cienkie ścieżki o niskiej obciążalności prądowej. Opracowany system wytwórczy spełniać musi też pozostałe wymagania programu MICE, czyli używać standardowych komponentów elektronicznych i pozwalać nie tylko na addytywne wytwarzanie części elektronicznej, ale też na przestrzenne drukowanie struktury mechanicznej urządzenia. Zastosowany materiał elektroniczny, jego sposób nanoszenia i utwardzania nie mogą prowadzić do znacznego nagrzewania podłoża, co pozwoli stosować popularne polimery termoplastyczne. Produkowane za pomocą takiego systemu układy muszą charakteryzować się też dobrą niezawodnością, gdyż naprawa takich urządzeń jest bardzo utrudniona, a wręcz niemożliwa. Z racji na wczesny etap rozwoju tej technologii, pierwszym krokiem będzie skupienie się na addytywnym wytwarzaniu struktur przewodzących, gdyż stanowią one większość produkowanych układów elektronicznych.

Zagadnienie to sprowadza się do wzajemnego dobrania i/lub dostosowania kilku komponentów ze sobą. Podstawą jest wielomateriałowa drukarka przestrzenna, która pozwoli na cyfrowy druk zarówno podłoży jak i ścieżek przewodzących z zadowalającą rozdzielczością i wydajnością. Naniesione ścieżki muszą zostać utwardzone w szybki sposób zapewniający dobre właściwości elektryczne przy jednoczesnym ograniczonym lub wyeliminowanym ryzyku uszkodzenia termicznego zarówno podłoży jak i utwardzanych wzorów. Istotny jest też dobór odpowiedniego materiału przewodzącego. Ma on kluczowy wpływ na uzyskiwane właściwości elektryczne i jednocześnie musi być skorelowany z układem nanoszenia i utwardzania. Ponadto pożądanym jest, aby charakteryzował się niskim kosztem i niewielką presją na środowisko naturalne.

Celem niniejszej rozprawy jest opracowanie metody wytwarzania ścieżek przewodzących na polimerowych podłożach wykonanych addytywnie. Otrzymane ścieżki powinny charakteryzować się konduktywnością elektryczną wyższą niż kleje przewodzące, ponad $2 \cdot 10^6$ S/m, a zaproponowana metoda nanoszenia i utwardzania materiału przewodzącego powinna również nadawać się do wykonywania połączeń z obecnymi na rynku komponentami elektrycznymi.

Osiągnięcie zakładanego celu wymaga dokładnego zbadania procesu bezpośredniego wytłaczania, a zwłaszcza wpływu parametrów reologicznych nanoszonego materiału i procesowych na uzyskaną geometrię ścieżki, co nie zostało dotychczas przedstawione w literaturze. Konieczne będzie zbadanie ograniczeń tej metody zarówno pod względem wydajności nanoszenia, jak i maksymalnej rozdzielczości.

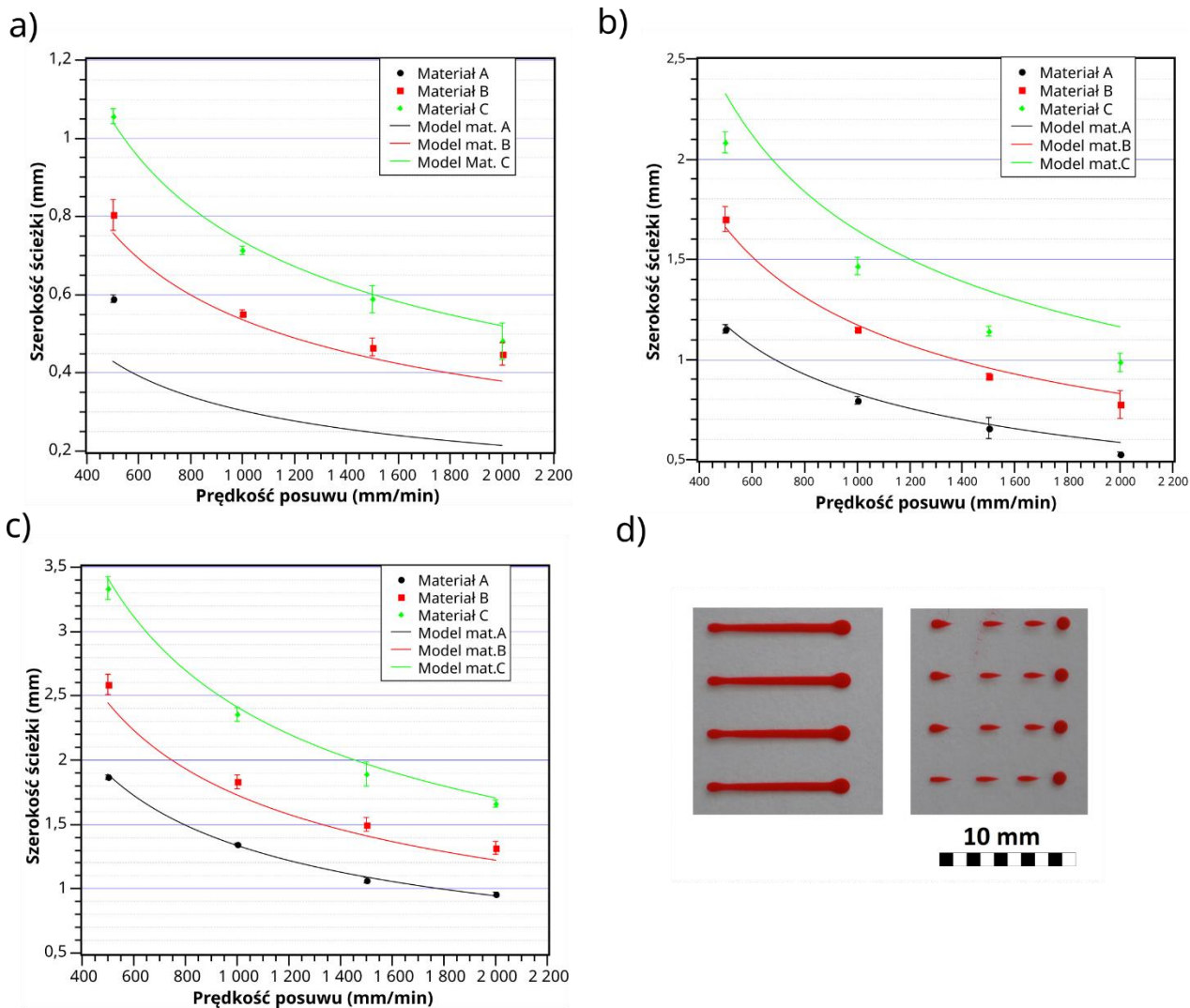
Opracowany zostanie także cały proces utwardzania laserowego, począwszy od wyboru lasera o odpowiedniej mocy, długości fali i trybie pracy poprzez określenie parametrów krytycznych podłoża i utwardzanego materiału, aż po zbadanie okien technologicznych dla wybranych materiałów podłożowych i przewodzących. Określone zostaną także parametry podłoża wpływające na uzyskane właściwości elektryczne utwardzonych ścieżek.

Zbadana zostanie także możliwość wykonywana połączeń elektrycznych za pomocą określonych wcześniej materiałów i narzędzi. Połączenia takie zostaną ocenione zarówno pod względem elektrycznym, mechanicznym jak i niezawodnościowym. Poza wykonaniem pomiarów połączeń zostanie także zaproponowany mechanizm zjawiska prowadzący do uszkodzenia przygotowanych strukturalnych obwodów elektronicznych.

Opracowana metoda pozwoli na w pełni trójwymiarowe wytwarzanie elektroniki strukturalnej o właściwościach elektrycznych i niezawodnościowych porównywalnych z obecnie istniejącymi układami. Zastosowanie addytywnych technik wytwarzania pozwoli na uzyskanie urządzeń o jeszcze wyższym stopniu integracji, a także na jednostkową produkcję układów elektronicznych bez dodatkowych kosztów stałych. Rozwój tej metody umożliwi masową personalizację produkowanych urządzeń, czy oferowanie elektroniki „szytej na miarę”, czyli o właściwościach ściśle dostosowanych do każdego zastosowania.

4. Technologia bezpośredniego wytłaczania

Metoda DIW jest bardzo prosta w swoich założeniach. Polega ona na wytłoczeniu z tuby lepkiego płynu przez dyszę o kształcie zbliżonym do igły. Mimo technicznej prostoty tego rozwiązania, zjawiska występujące przy takim nakładaniu past do opisu wymagają skomplikowanych równań mechaniki płynów. Dotychczas technika ta była stosowana do maszynowego nakładania np. klejów, uszczelnień czy past lutowniczych, więc istnieje w literaturze już jej analityczny opis. W zastosowaniach tych istotą była jednak objętość naniesionej substancji, nie zaś kształt wytworzonej ścieżki. Konieczne było więc sprawdzenie jak na geometrię nanoszonego wzoru wpływają zarówno parametry procesowe (takie jak ciśnienie i prędkość nanoszenia) jak i materiałowo-procesowe (reologia materiału, zwilżalność podłoża). Przeprowadzono test nanoszenia farby wodnej SX Sicotex przeznaczonej do sitodruku, której właściwości reologiczne mieściły się w zakresie materiałów przeznaczonych do DIW[47]. Farbę nanoszono na folię PET za pomocą dyspensera AD-983A, którego końcówka o średnicy wewnętrznej 0,25 mm została umieszczona na trzyosiowej maszynie numerycznej. Farbę nanoszono w stanie nierozcieńczonym (materiał A), która miała lepkość 1,29 Pa·s, a także po zmieszaniu z wodą w proporcjach 6:1 (materiał B) i 6:2 (materiał C) o lepkościach odpowiednio 0,87 Pa·s i 0,66 Pa·s. Lepkość mierzona była na wiskozymetrze stożkowych Wells-Brookfield model DV2T, ze stożkiem CP-40 i dla prędkości ścinania 152 1/s. Materiały nanoszono z ciśnieniami 0,5 bara; 1,0 bar lub 1,4 bara i z prędkością przemieszczania dyszy 500 mm/min; 1000 mm/min; 1500 mm/min lub 2000 mm/min. Szerokość ścieżek mierzono za pomocą zdjęć fotograficznych i programu AxioVision 4. Kąt zwilżania mierzony był poprzez nanoszenie kropli materiału pipetą automatyczną, wykonanie zdjęcia mikroskopowego profilu kropli, a następnie zmierzeniu kąta programem ImageJ za pomocą algorytmu DropSnake.



Rys. 12 Szerokość środkowej części ścieżek nanoszonych z ciśnieniami: a) 1,4 bar; b) 1,0 bar; c) 0,5 bar. d) zdjęcie poprawnie naniesionej ścieżki (po lewej) i ścieżki nieciągłej (po prawej)

Nanoszone ścieżki charakteryzowały się dużą powtarzalnością i jednolitym wymiarem na całej długości. Jedynie w początkowej i końcowej fazie widać zdecydowanie większe struktury spowodowane opóźnieniami w układzie sterowania pomiędzy otwarciem/zamknięciem zaworu i przemieszczaniem końcówki dyspensera. W zależności od parametrów technologicznych, uzyskano ścieżki o szerokościach od ponad 3 mm do poniżej 0,5 mm. Przy nanoszeniu końcówką o średnicy wewnętrznej 0,25 mm farby o lepkości ponad 1,2 Pa·s ścieżki o szerokości ok. 0,5 mm uzyskano tylko dla jednego zestawu parametrów procesowych. Dla ciśnienia 0,5 bara i prędkości dyszy większych niż 500 mm/min powstające linie nie są ciągłe.

Powstawanie nieciągłych ścieżek jest wskaźnikiem definiującym górne ograniczenie lepkości nanoszonego materiału. Z jednej strony, z materiałów stosowanych w elektronice drukowanej te o większej lepkości z reguły posiadają wyższą przewodność elektryczną,

z drugiej strony, nanoszenie materiałów o dużej lekkości może prowadzić do przerw w obwodach elektrycznych, co jest szczególnie niebezpieczne w elektronice strukturalnej, gdzie detekcja takich błędów jest utrudniona. Zarówno dla materiału B jak i C zaobserwowano znaczną (ok. sześciokrotną) różnicę w szerokości ścieżki zmieniając jedynie parametry procesowe (ciśnienie i prędkość dyszy). Pozwala to na zmianę wydajności druku, bez zmniejszenia rozdzielczości czy zmiany dyszy. Badania te pokazują też, że naniesione ścieżki zawsze są szersze od średnicy wewnętrznej dyszy, od 2 do ponad 12 razy, co powoduje, że uzyskanie dużych rozdzielczości możliwe jest tylko przy zastosowaniu bardzo wąskich dysz. Z zależności tej wynika też ograniczenie maksymalnego rozmiaru cząstek stałych materiałów, gdyż cząstki większe niż 1/10 średnicy wewnętrznej dyszy mogą prowadzić do jej zatkania [147], [148].

Następnie opracowano model analityczny opisujący zjawisko bezpośredniego nanoszenia, który po określeniu parametrów procesowych i materiałowych wyznaczy szerokość naniesionej ścieżki. Z racji na wcześniejsze stosowanie tej techniki druku w innych aplikacjach, podobne modele można znaleźć w literaturze, jednak przeważnie wyznaczają one tylko strumień [149]–[151]. Aby określić geometrię naniesionego materiału, konieczne jest połączenie modelu przepływu z modelem kształtu kropli na powierzchni. Opisując całe zjawisko przyjęto założenia:

1. płyn jest nieściśliwy i jego właściwości nie zmieniają się w czasie;
2. podczas nanoszenia przepływ płynu jest laminarny;
3. pomiędzy płynem, a ściankami zarówno dyszy jak i tuby nie występuje poślizg;
4. średnica wewnętrzna tuby jest znacznie większa niż średnica wewnętrzna dyszy;

Wówczas strumień, Q , może być opisane następującym wzorem [152]:

$$Q = \frac{\pi D^3}{8K^n \tau_w^3} (\tau_w - \tau_0)^{\frac{n+1}{n}} \times \left[\frac{n}{3n+1} \tau_w^2 + \frac{2n^2}{(2n+1)(3n+1)} \tau_w \tau_0 + \frac{2n^3}{(n+1)(2n+1)(3n+1)} \tau_0^2 \right] \quad (1)$$

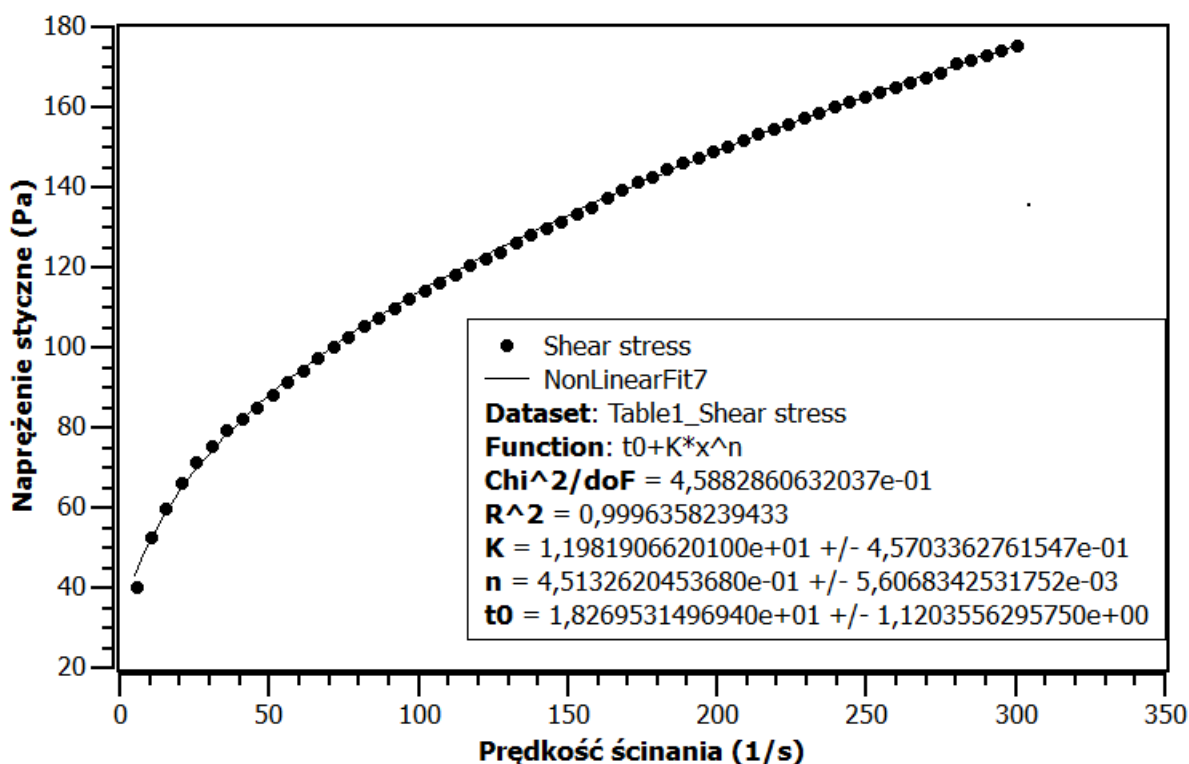
gdzie τ_w jest naprężeniem stycznym przy ściankach dyszy i określone jest wzorem:

$$\tau_w = \frac{DP}{4L} \quad (2)$$

D i L to odpowiednio średnica wewnętrzna i długość dyszy, P to ciśnienie nanoszenia (wpływ ciśnienia hydrostatycznego materiału wewnątrz tuby i dyszy oraz wpływ ruchu płynu został pominięty ze względu na wartości o 4 rzędy wielkości mniejsze), τ_0 to naprężenie graniczne płynności, K to współczynnik konsystencji, a n to wskaźnik płynięcia. Zmienne τ_0, K i n to parametry opisujące nanoszony materiał, zakładając że jest on cieczą pseudoplastyczną. Zostały one wyznaczone na podstawie dopasowania krzywej płynięcia określonej wzorem:

$$\tau = \tau_0 + K\gamma^n \quad (3)$$

gdzie τ i γ to odpowiednio naprężenie styczne i prędkość ścinania, które zostały wyznaczone podczas pomiarów lepkości.



Rys. 13. Krzywa płynięcia materiału B

Tabela 2. Parametry reologiczne nanoszonych materiałów

	τ_0 (Pa)	K (Pa·s ⁿ)	n	θ (°)
Materiał A	12,1720	30,1726	0,361009	57,9
Materiał B	18,2695	11,9819	0,451326	52,9
Materiał C	10,7062	9,4897	0,448878	50,0

Bardzo dobrym przybliżeniem dla niewielkich kropli (o średnicy poniżej 5 mm) jest odcinek kuli [153]. Wobec tego, profil poprzeczny ścieżki można przybliżyć odcinkiem koła, którego szerokość (b) można określić wzorem:

$$b = \sqrt{\frac{Q \cdot 4 \sin^2 \theta}{V \cdot (\theta - \sin \theta \cos \theta)}} \quad (4)$$

gdzie Q to natężenie przepływu materiału, V to prędkość przemieszczania dyszy, θ to kąt zwilżania podłoża wyrażony w radianach.

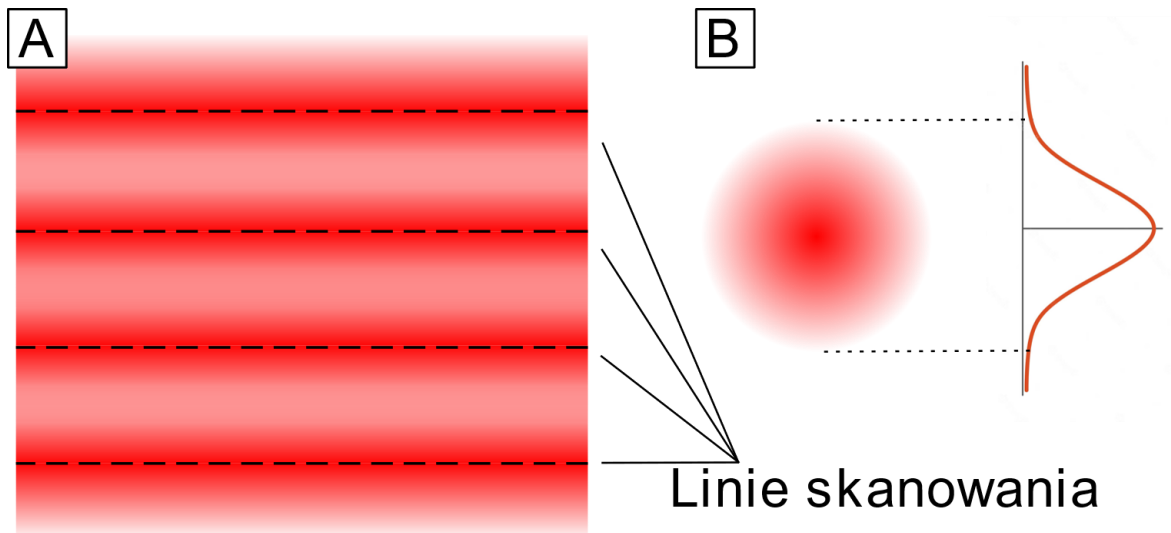
Dobry model dobrze oddaje monotoniczność uzyskanych wyników. Największa rozbieżność pomiarów z modelem widoczna jest dla nanoszenia najbardziej lepkiego materiału (A) przy najniższym ciśnieniu (0,5 bara). Parametry te znajdują się jednak poza oknem technologicznym, gdyż prowadzą do powstania nieciągłych ścieżek. Przy tym ciśnieniu widać także odchyły dla nanoszenia pozostałych materiałów z największą prędkością posuwu. Zjawisko te zostało prawdopodobnie wywołane napięciem powierzchniowym pomiędzy końcówką dyszy, a nanoszonymi materiałami. Przemawia za tym fakt, że zarówno dla materiału B jak i C uzyskano ścieżki o szerokości niewiele poniżej 0,5 mm, co pokrywa się też z zewnętrzną średnicą dyszy. Duże różnice widoczne są też dla materiału C przy nanoszeniu z ciśnieniem 1,0 bara. Modelowa krzywa znajduje się powyżej pomiarów, jednak dosyć wiernie oddaje kształt wyników i przedstawia wyniki o ok. 0,2 mm większe niż zmierzone. Ten uchyb został prawdopodobnie spowodowany niedokładną nastawą ciśnienia nanoszenia. Ciśnienie to było ustawiane ręcznie na manometrze glicerynowym, a taką zmianę wyników spowodowałyby zniżenie ciśnienia o 0,08 bara. Dla reszty wyników pomiary są dosyć zgodne z wartościami wynikającymi z modelu, co potwierdza słuszność założeń zarówno odnośnie nanoszenia jak i kształtu przekroju poprzecznego ścieżek.

5. Addytywne wytwarzanie ścieżek przewodzących

Ścieżki przewodzące stanowią bardzo ważną część każdego układu elektronicznego. Dla pojedynczej warstwy, wytwarzanie ścieżek przewodzących w elektronice strukturalnej jest dosyć podobne do elektroniki drukowanej, dlatego w pierwszej kolejności zbadano komercyjnie dostępne materiały opracowane dla elektroniki drukowanej. Główną różnicą jest stosowanie podłoży z mniej odpornych termicznie polimerów takich jak ABS, PLA czy PET-G. Z tego powodu, poza sprawdzeniem nowego sposobu nanoszenia, konieczne było dobranie parametrów utwardzania laserowego materiału przewodzącego, która z jednej strony pozwoli uzyskać wysoką przewodność elektryczną, a z drugiej nie uszkodzi termicznie podłoża. Utwardzanie przeprowadzono za pomocą diodowej głowicy laserowej z ciągłą falą o długości 980nm i mocy maksymalnej 10W. Wiązka laserowa skupiana była do plamki o średnicy ok. 200 μm i przemieszczana za pomocą 3-osiowej maszyny numerycznej o maksymalnej prędkości posuwu równej 2000 mm/min. Pomiarów elektrycznych wykonywano metodą czteroprzewodową za pomocą multimetru Escort 3145A.

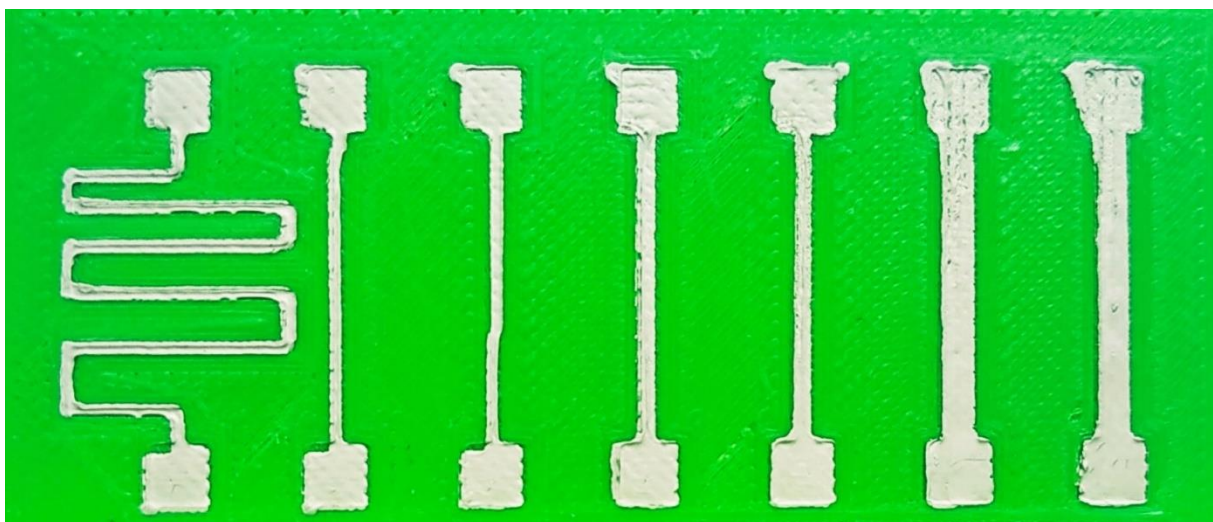
5.1. Adaptacja materiałów dostępnych komercyjnie

Początkowo testowanymi materiałami były pasty srebrne przeznaczone do nanoszenia sitodrukiem. Wybrano dwa rodzaje past. Pierwsza, Henkel QMI 2419MS, posiadająca w składzie szkliwo, wg. deklaracji producenta po spieczeniu jej w 440°C przez 7 minut, powinna uzyskać przewodność właściwą większą niż $6,5 \cdot 10^6$ S/m. Druga, Loctite EDAG 479SS E&C, jest pastą kompozytową, która po wysuszeniu przez 15 minut w 93°C uzyskuje ok. $2 \cdot 10^6$ S/m. Pasty te naniesiono na folię PET, a następnie utwardzono skanując powierzchnię liniami oddalonymi od siebie o pół średnicy plamki (100 μm). Nakładanie się poszczególnych ścieżek na siebie spowodowane jest gaussowskim rozkładem natężenia promieniowania laserowego i ma za zadanie ujednoczyć efekt utwardzania.



Rys. 14. A- Schemat nakładanie się linii skanowania, B- rozkład intensywności mocy w obrębie plami lasera

Utwardzanie obydwu past zakończyło się niepowodzeniem i przebiegało w podobny sposób. Po utwardzeniu 2-3 linii podłoże ulegało miejscowemu spaleni, zaś zmniejszenie mocy lasera lub większe rozsuniecie linii powodowało do miejscowego utwardzenia materiału. Z tego powodu przeprowadzono test kolejnego materiału kompozytowego, LOCTITE EDAG PM 460A E&C, który wg producenta po utwardzaniu w 60°C przez 15 minut osiąga prawie $4 \cdot 10^6$ S/m. Pastę tę naniesiono na wydrukowane podłoża z PET-G, zaś z racji tak niskiej temperatury utwardzania zrezygnowano ze skanowanie wiązką lasera na rzecz wygrzewania na stole drukarki 3D w 50°C przez 30 min. Przygotowano 3 zestawy ścieżek o różnych kształtach przekroju. Dla przekroju 0,5x0,12 mm uzyskano $1,92 \pm 1,38 \cdot 10^6$ S/m, dla 1,0x0,12 mm uzyskano $1,85 \pm 0,81 \cdot 10^6$ S/m, a dla przekroju 2,0x0,12 mm uzyskano $1,86 \pm 0,90 \cdot 10^6$ S/m. Badania nad wykorzystaniem tej pasty do elektroniki strukturalnej przedstawiono w [154].



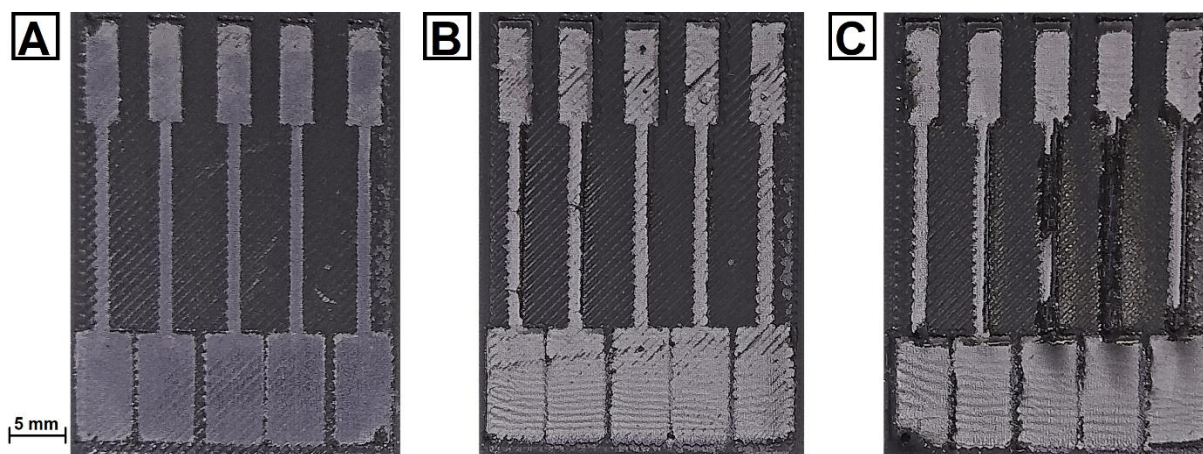
Rys. 15. Addytywnie wykonanie ścieżki z pasty LOCTITE EDAG PM 460A E&C.

Obliczone wartości przewodności elektrycznej dla tego materiału są znacząco niższe, niż te zadeklarowane przez producenta. Ta różnica, a także duży rozstęp mierzonych wartości, mógł być spowodowany dużą chropowatością podłoża. Dla technologii FDM różnica pomiędzy najwyższymi wzniesieniami i największymi dolinami profilu chropowatości dochodzi do 50-100 μm [155], [156]. Wpływ chropowatości jest bardziej widoczny dla węższych ścieżek, ponieważ dla nich ta sama różnica grubości będzie posiadała procentowo większy udział. Wpływ innej niż zalecana metody utwardzania został wykluczony w kolejnych badaniach, przy wygrzewaniu próbek przez kilkanaście godzin w temperaturze 70°C, co zmniejszyło rezystancję średnio o mniej niż 1,5%. Badanie to zostanie dokładniej opisane w rozdziale 7.

5.2. Zastosowanie materiałów opracowanych laboratoryjnie

Z powodu niskiej przewodności uzyskanej dla past kompozytowych, kolejne badania przeprowadzono na materiale zawierającym nanoproszek srebra. Wykorzystano materiał opracowany w Zakładzie Mikrotechnologii i Nanotechnologii zaprojektowany przez dra Jerzego Szałapaka do niskotemperaturowych połączeń elektronicznych [71]. Materiał ten składa się w 14% wagowo z nanoproszku srebra o średnim rozmiarze 30,5±5,4 nm i w 59% wagowo z płatków srebra Amepox AX20LC o średnicy ok 2-4 μm i grubości ok 100 nm. Resztę, 27% wagowo, stanowiły organiczne stabilizatory i nośnik. Pasta ta osiąga przewodność elektryczną ponad 30·10⁶ S/m, jednak do tego konieczne jest wygrzewanie przez 5 min w 300°C i spiekanie w 350°C przez 15 min z dodatkowym ciśnieniem 5MPa. Z racji na spodziewane wysokie wymagania przy utwardzaniu tego materiału, jako podłoża wybrano tworzywa wytworzone na bazie 4 rodzajów polimerów o różnej temperaturach przetwarzania: polilaktydu (PLA), akrylonitrylo-butadieno-styrenu (ABS), polieteroimidu (ULTEM 9085), oraz poliamidu (HPPA). Materiały te mają różne właściwości termiczne, co może pomóc w typowaniu kluczowych parametrów podłoża. PLA (temperatura dyszy ok. 200°C) stanowi jeden z najpowszechniejszych materiałów stosowanych w druku 3D i stanowi punkt odniesienia. ABS jest tworzywem o najwyższych temperaturach druku spośród dostępnych dla domowych drukarek FDM (temperatura dyszy ok. 250°C). ULTEM jest jednym z najbardziej odpornych termicznie termoplastów (temperatura dyszy ok. 370°C), jednak może być on drukowany tylko przez profesjonalne drukarki firmy Stratasys. HPPA (zwanym przez producenta HP 3D HR PA12) jest autorskim materiałem opracowanym przez Hewlett-Packarda wytworzonym na bazie poliamidu PA12 i drukowanym w technologii multijet fusion (MJF), która, w porównaniu do FDM, charakteryzuje się dużo mniejszą chropowatością i porowatością wydruku, co pozwoli ocenić wpływ tych czynników.

Po naniesieniu materiału przewodzącego na podłoże z ABS-u, na powierzchni pasty pojawiła się sieć pęknięć. Spowodowana ona była rozpuszczaniem podłoża przez octan 2-(2-butoksyetoksy)etylu, nośnik pasty. Z tego powodu dalsze badania z wykorzystaniem tego podłoża zostały porzucone. Na pozostałych podłożach (PLA, ULTEM i HPPA) nie zaobserwowano tego zjawiska. Przeprowadzone na nich utwardzenia laserowe pozwoliły wychwycić różne efekty utwardzania. Dla mniejszej mocy wiązki odnotowano tylko częściowe utwardzenie, przejawiające się tylko miejscową zmianą koloru pasty z fioletowego na srebrny i stopniowym wzrostem przewodności wraz ze wzrostem mocy wiązki. W środkowym zakresie mocy, odnotowano całkowitą zmianę koloru, a także ustabilizowanie się poziomu przewodności. Dla największych mocy widoczne były przepalenia prowadzące do przzerwania warstwy przewodzącej.



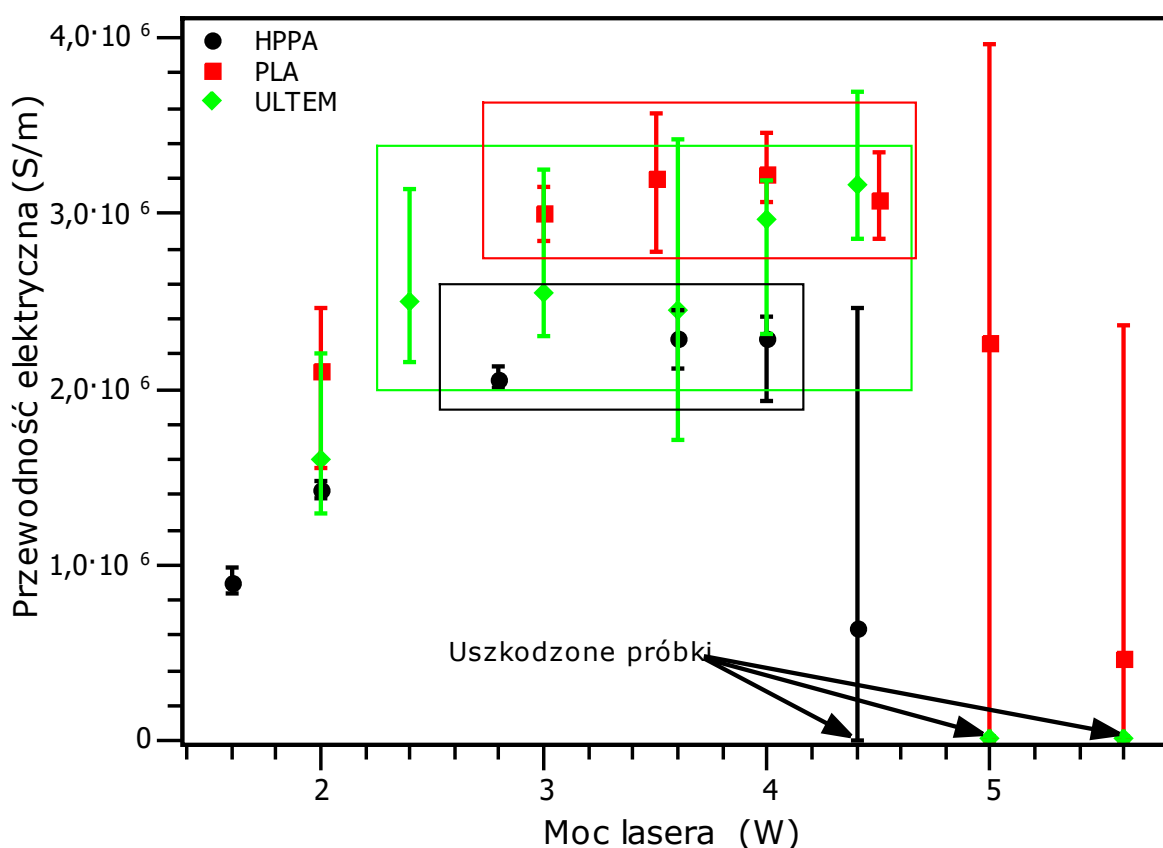
Rys. 16. Efekty utwardzania laserowego pasty z nanoproszkiem srebra na podłożu PLA. A- częściowe utwardzenie, B- poprawna obróbka, C- efekt utwardzania zbyt dużą mocą, widoczne częściowe przepalenia

Najwyższą przewodność, $3,23 \pm 0,13 \cdot 10^6$ S/m, uzyskano dla utwardzania z mocą 4,0 W na podłożu z PLA. Podobną wartość, $3,16 \pm 0,29 \cdot 10^6$ S/m, osiągnięto przy utwardzaniu nadruku na ULTEM-ie z mocą 4,4 W, zaś najwyższa wartość przy utwardzaniu na HPPA wynosiła $2,29 \pm 0,11 \cdot 10^6$ S/m dla utwardzania z mocą 3,6 W. Pełen zestaw wyników pomiarów dla poszczególnych mocy wiązki przedstawiono na rysunku 17 i w tabeli nr 3. Prędkość skanowania wiązką wynosiła 1000 mm/min. Mniejsza prędkość dawała podobne rezultaty utwardzania dla proporcjonalnie mniejszej mocy wiązki i wydłużała cały proces. Większe prędkości skanowania były problematyczne ze względu na spore drgania wywołane bezwładnością elementów maszyny numerycznej. Dla badanego materiału przewodzącego określono okno technologiczne utwardzania 980nm laserem o średnicy plamki ok. 200 μ m i wynosi ono od 2,5 W do 4,2 W dla HPPA, od 2,3 W do 4,6 W dla ULTEM-u i od 2,8 W do 4,6 W dla PLA. Badania te pokazują bardzo podobne wyniki zarówno dla PLA jak i dla

ULTEM-u, pomimo prawie dwukrotnie wyższej temperatury dyszy przy drukowaniu ULTEM-em. Przewodność uzyskana na HPPA jest niższa, jednak charakteryzuje się wyraźnie niższym rozstępem. Jest to kolejne potwierdzenie hipotezy, że duży rozstęp przy tych pomiarach wynikać może z dużej chropowatości podłoża. Wyniki utwardzania pasty z nanoproszkiem srebra opublikowano w [157]. Wymaganie jakie musi spełniać podłoże do laserowego utwardzania tej pasty, a także określenie parametru podłoża wpływającego na uzyskane wyniki opisano dokładniej w rozdziale 8.

Tabela 3. Wartości okien technologicznych laserowego utwardzania pasty z nanoproszkiem srebra naniesionej na podłoża polimerowe wykonane technikami przyrostowymi

	PLA	ULTEM	HPPA
Minimalna moc lasera [W]	2.8	2.3	2.7
Maksymalna moc lasera [W]	4.6	4.5	4.1
Wartość najwyższej osiągniętej przewodności [$S\ m^{-1}$]	$3.2 \cdot 10^6$	$3.2 \cdot 10^6$	$2.3 \cdot 10^6$
	$\pm 1.3 \cdot 10^5$	$\pm 2.9 \cdot 10^5$	$\pm 1.1 \cdot 10^5$



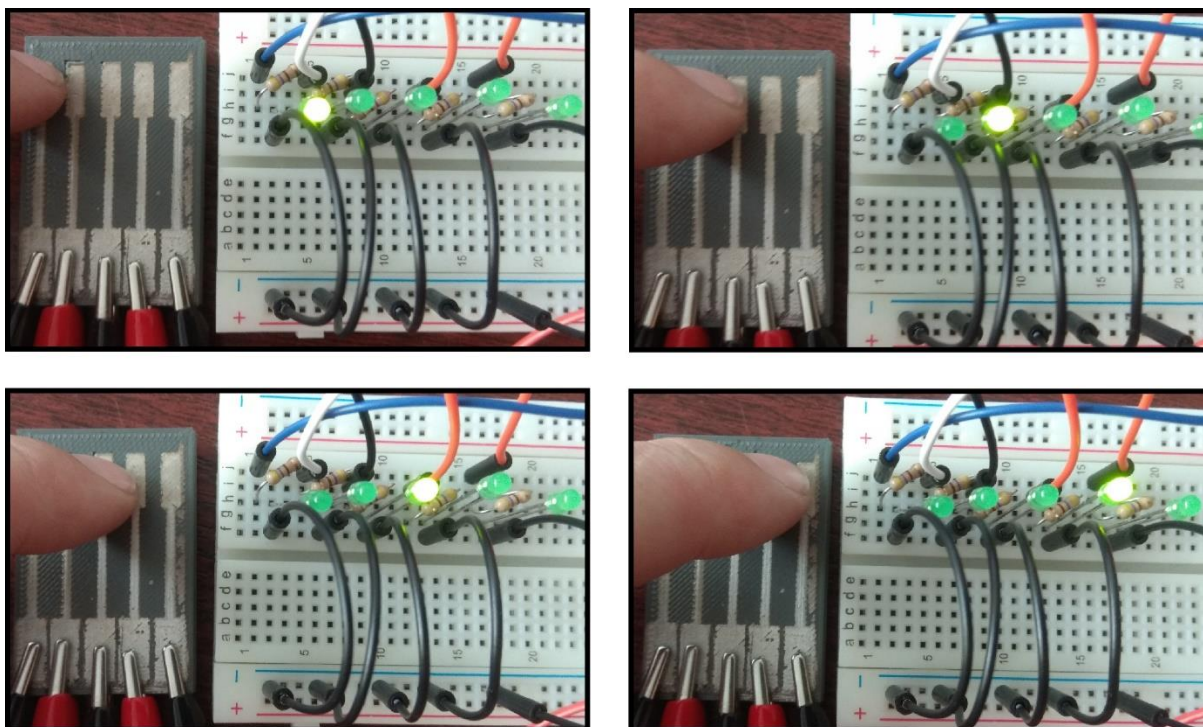
Rys. 17. Właściwości elektryczne ścieżek wykonanych z pasty z nanoproszkiem srebra na różnych podłożach polimerowych. Prostokątami zaznaczono okna technologiczne dla każdego z badanych podłoży.

Zgodnie z posiadaną wiedzą otrzymane wyniki należą do ścisłej czołówki wśród opublikowanych prac poruszających tematykę utwardzania materiałów na bazie srebra. Co więcej nie znaleziono w literaturze innych prób utwardzania pasty naniesionej po podłożu wykonane technikami przyrostowymi i nie poddane wcześniejszym dodatkowym obróbkom wyrównującym. Zgłaszane badania najczęściej dotyczą znacznie cieńszych ścieżek, których pełne utwardzenie bez zniszczenia podłoża jest znacznie łatwiejsze. Ponadto, wiele z raportowanych wyników uzyskano na odpornych termicznie podłożach, takich jak poliimid, szkło czy papier fotograficzny. Dokładne porównanie z innymi pracami zamieszczono w tabeli 4. Na tle innych metod, opracowane w ramach tej pracy rozwiązanie jako jedyne pozwoliło na addytywne wytworzenie ścieżek o tak dużej obciążalności prądowej. Składa się na to połączenie dużej grubości i przewodności, co pozwoliło uzyskać rezystancję poniżej 200 mΩ, dla ścieżki o wymiarach 19x1x0,035.

Tabela 4. Porównanie opracowanej metody z doniesieniami obecnymi w literaturze

Technika		Przewodność [S/m]	Grubość [μm]	Podłoże	Inne	Źródło
DIW utwardzanie laserowa	+	$3.2 \cdot 10^6$	35	wydruk PLA		Ta praca
IJP + termiczna		$2.74 \cdot 10^6$	1.22	folia PET	Godzinny czas utwardzania	Bhat[158]
Nanoszenie termiczna	+	$0.7 \cdot 10^6$	0.5	folia PET	Nieznany czas suszenia	Polavarapu[159]
DIW utwardzanie laserowa	+	$3.7 \cdot 10^6$	>10	Wydruk ABS	Dodatkowe wyrównanie podłoża	Niese[160]
Spin coating utwardzanie laserowe	+	$14.28 \cdot 10^6$	0.16	Szkło	Pokrycie całej powierzchni podłoża	Hong[161]
IJP + termiczna		$21.28 \cdot 10^6$	0.5	Papier fotograficzny	10 warstw	Huang[162]
DIW prasowanie gorąco	+	$25.51 \cdot 10^6$	4	Papier fotograficzny	Spiekane pod ciśnieniem 25 MPa	Wang[163]
Sitodruk termiczna	+	$11.36 \cdot 10^6$	0.5	Kapton	Folia odporna termicznie	Kell[122]

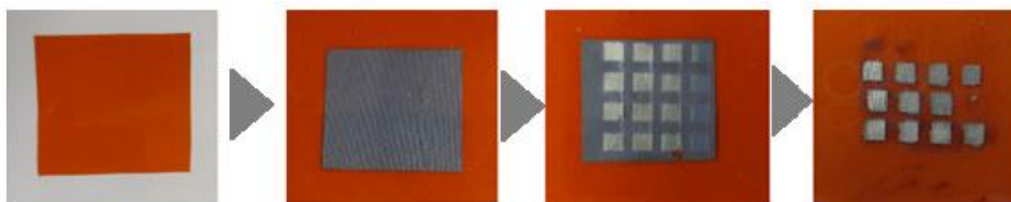
Opisana metoda posłużyła do wykonania pojemnościowej klawiatury dotykowej sterowanej za pomocą kontrolera Arduino. Efekt działania takiej klawiatury pokazano na rysunku nr 18.



Rys. 18. W pełni addytywnie wykonana, pojemnościowa klawiatura dotykowa sterowana przy pomocy kontrolera Arduino

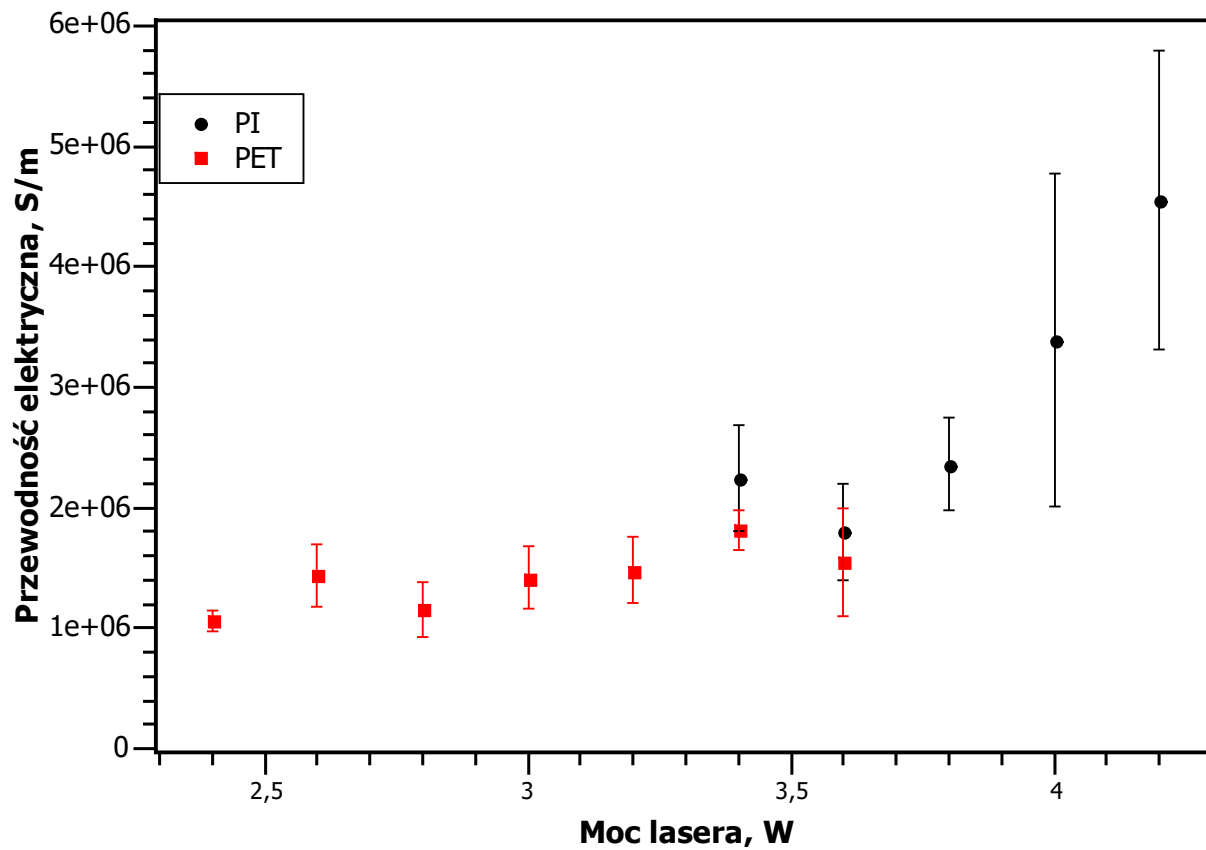
Utwardzanie laserowe pasty z nanoproszkiem srebra wykorzystano też do opracowania metody szybkiego prototypowania układów elektroniki drukowanej. Obecne na rynku metody druku cyfrowego (np. IJP i AJP) z racji małej wydajności zazwyczaj stosowane są tylko do produkcji małoseryjnej lub która wymaga dużego zróżnicowania wydruków. Masowe, powtarzalne wydruki dużo korzystniej jest nanosić metodami wymagającymi różnego rodzaju sit, szablonów czy form (np. sitodruk, flexografia czy rotograwitura). Przygotowanie takich narzędzi jest czaso- i kosztochłonne, dlatego bardzo przydatne byłyby metody szybkiego prototypowania takich nadruków. Techniki druku bezpośredniego zazwyczaj wykorzystują materiały o innych właściwościach reologicznych niż tusze do IJP i AJP, dlatego stosowanie druku cyfrowego do prototypowania mogłoby dawać odmienne rezultaty. Ponadto grubości nadruków wykonanych technikami bezpośrednimi jest znacząco mniejsza (nawet o rząd wielkości), przez co konieczne byłyby wielokrotne procesy drukowania i utwardzania.

Z tego powodu opracowano metodę opartą o sitodruk, która może wykorzystywać dokładnie te same materiały i jednocześnie pozwala na dowolną zmianę kształtu wzoru bez konieczności wykonywania nowego sita. Metoda ta polega na nadrukowaniu większego nadruku, selektywnym jego utwardzeniu, a następnie wypłukaniu nieutwardzonego materiału w myjce ultradźwiękowej wypełnionej acetonem. Przebadanymi materiałami podłożowymi były folia PET oraz folia Kapton (poliimid).



Rys. 19. Poszczególne etapy opracowanej metody szybkiego prototypowania elektroniki drukowanej

Dla utwardzania na folii PET odnotowano względnie stabilną wartość przewodności od $1 \cdot 10^6$ S/m do $1,8 \cdot 10^6$ S/m w całym badanym zakresie mocy, czyli od 2,4 W do 3,6 W. Mniejsza moc wiązki powodowała tylko częściowe utwardzenie, co skutkowało wymyciem całej struktury w późniejszym etapie. Dla mocy 3,6 W widoczne już były miejscowe przepalenia, co przejawia się większym rozstępem uzyskanych wyników. Większa moc wiązki powodowała też powstanie na obrzeżach wzoru linii częściowo utwardzonego materiału, który zmniejsza rozdzielczość tej metody prototypowania. Utwardzanie na folii kaptonowej okazało się bardziej wymagające. Początkowo utwardzony nadruk, nawet dla większych mocy wiązki, charakteryzował się bardzo niską adhezją do podłoża, co powodowało wymycie całej utwardzonej struktury w acetonie. Pozytywne rezultaty uzyskano dopiero po podgrzaniu całej próbki do temperatury 80°C przed utwardzaniem. Finalnie, pozwoliło to uzyskać funkcjonalne wzory dla utwardzania w zakresie mocy od 3,4 W do 4,2 W. Zaobserwowano wzrost przewodności wraz ze wzrostem mocy wiązki, co sugerowałoby niedostateczną moc wiązki. Jednak, dla utwardzania z mocą 4,0 W i 4,2 W widoczne już były miejscowe przepalenia, które na wykresie przejawiają się szerokimi słupkami błędów. Ta metoda szybkiego prototypowania układów elektroniki drukowanej została przedstawiona w [164].



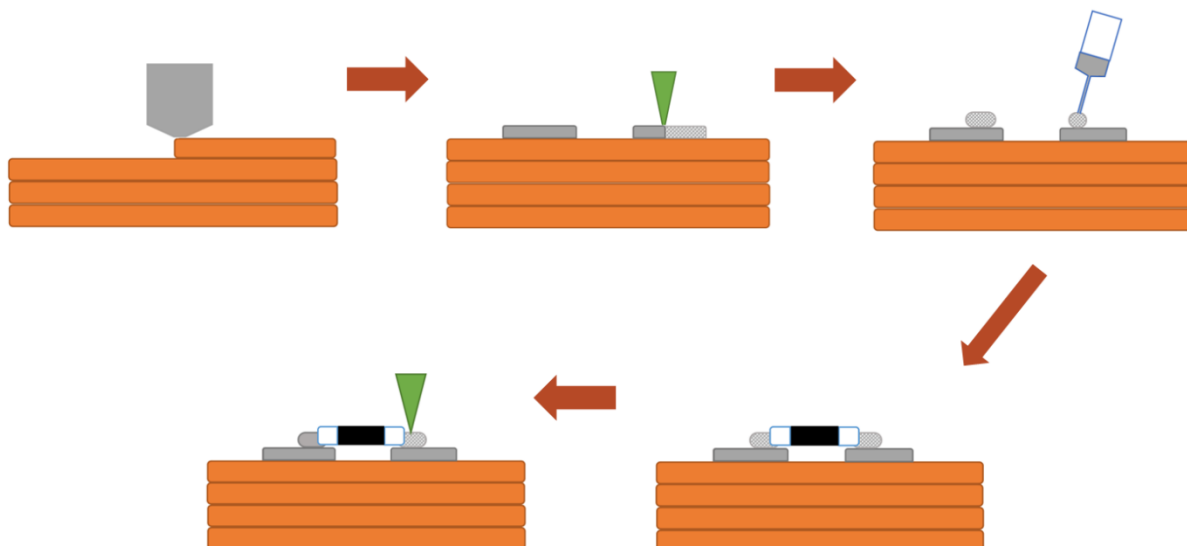
Rys. 20. Parametry elektryczne nadruków wytworzonych opracowaną metodą.

6. Połączenia w elektronice strukturalnej

W układach elektronicznych wyprowadzenia podzespołów łączone są ze ścieżkami przewodzącymi. Połączenia takie poza utrzymaniem komponenty w odpowiednim miejscu, jak i zapewniają przepływ prądu z resztą układu [165]. Poza tym, duży nacisk kładzie się na wystarczającą niezawodność połączeń, gdyż odpowiedzialne są one (wraz z PCB) za prawie 40% awarii układów elektronicznych [166]. W konwencjonalnej elektronice do wykonywania połączeń wykorzystuje się specyficzne materiały takie jak lutowia lub kleje przewodzące. W elektronice strukturalnej możliwe jest wykorzystanie tych samych materiałów, które stosuje się do wykonywania ścieżek przewodzących. W tej części przedstawione zostaną wyniki badań połączeń wykonanych z pasty z nanoproszkiem srebra na trzech rodzajach podłoży polimerowych. Dla tych próbek zostały wykonane pomiary rezystancji każdego połączenia, a także pomiar siły ścinającej całej rezystor. Następnie przetestowano komercyjnie dostępną pastę kompozytową, LOCTITE EDAG PM 460A E&C, dla której wykonano pomiary rezystancji.

6.1. Połączenia wykonane z pasty z nanoproszkiem srebra

Na tym etapie prac, na płaskie drukowane przestrzennie podłoża, naniesiono i utwardzono laserowo opisaną wcześniej pastę z nanoproszkiem srebra. Zbadano 3 rodzaje podłoży: PLA, HPPA i ULTEM. Następnie naniesiono kolejną porcję pasty, na której ręcznie ułożono 0-omowe rezystory SMD w rozmiarze 1206. W kolejnym kroku połączenie zostało utwardzone wiązką laserową. Schemat wytwarzania próbek przedstawiono na rysunku nr 21. Tak przygotowane próbki posłużyły do pomiaru rezystancji złącza metodą czteroprzewodową za pomocą multimetru Escort 3145A. Po pomiarze elektrycznym przystąpiono do pomiaru siły ścinającej za pomocą stanowiska opracowanego wcześniej w Zakładzie Mikrotechnologii i Nanotechnologii PW.



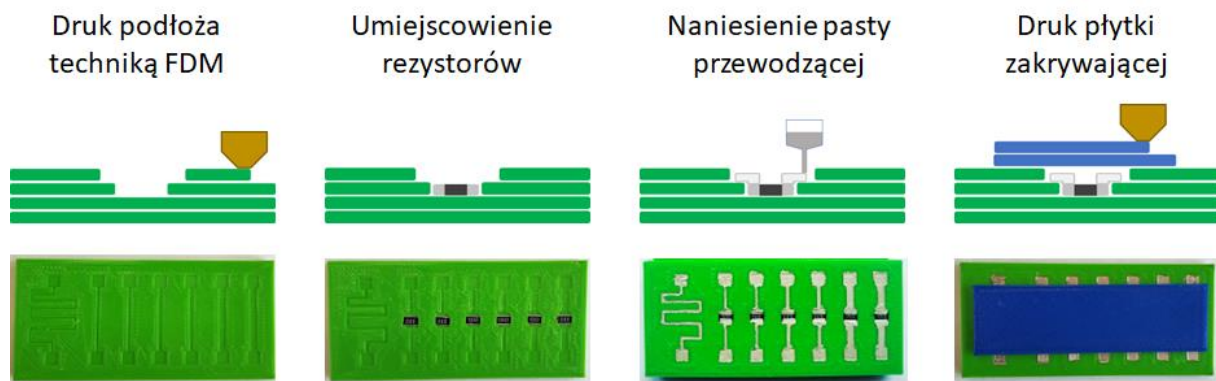
Rys. 21. Schemat poszczególnych etapów wytwarzania addytywnie wykonanych próbek do pomiarów połączeń

Największą rezystancję pojedynczego połączenia zmierzono dla połączeń wykonanych na PLA, $60 \text{ m}\Omega \pm 11 \text{ m}\Omega$. Nieco niższe wartości odnotowano dla HPPA, $42 \text{ m}\Omega \pm 16 \text{ m}\Omega$. Najniższą rezystancję miały połączenia wykonane na ULTEM-ie, $34 \text{ m}\Omega \pm 18 \text{ m}\Omega$. Podobnie wyglądały wyniki pomiarów siły ścinającej. Najwyższą wartość, $50 \text{ N} \pm 12 \text{ N}$ zmierzono dla rezystorów połączonych ze ścieżką na PLA. Na HPPA połączenia wytrzymały siłę ścinającą ok. $28 \text{ N} \pm 8 \text{ N}$. Dla połączeń na ULTEM-ie zmierzono najniższe wartości, a mianowicie średnio $14,4 \text{ N} \pm 7,8 \text{ N}$. Z pomiarów tych wywnioskować można, że nie istnieje jednoznacznie najlepsze podłoże - te o najlepszych właściwościach mechanicznych posiada z kolei najgorsze właściwości elektryczne i vice versa. Należy jednak zaznaczyć, że o ile wszystkie wartości rezystancji są na akceptowalnym poziomie, o tyle połączenia na ULTEM-ie posiadają zdecydowanie za małą wytrzymałość na ścinanie. Podczas ścinania zauważono, że w zdecydowanej większości przypadków element został oderwany od połączenia bez uszkodzenia samego połączenia. Wskazuje to, na niską siłę adhezji utwardzonej pasty z fabrycznie dostępnym rezystorem. Prace nad połączeniami wykonanymi z pasty z nanoproszkiem srebra zostały opublikowane w [167]. W kolejnym kroku przebadano więc inny materiał, testowaną wcześniej pastę LOCTITE EDAG PM 460A E&C.

6.2. Połączenia wykonane z pasty dostępnej handlowo

Przed sprawdzaniem kolejnego materiału przeanalizowano istotę połączeń w elektronice strukturalnej. W podejściu tym, komponenty elektroniczne bardzo często zostają w całości otoczone przez materiał konstrukcyjny, dlatego wytrzymałość mechaniczna nie jest kluczowa dla takiego rozwiązania. Rozwiązanie to może jednak ograniczać odprowadzanie

ciepła, co może negatywnie wpłynąć na niezawodność takiego urządzenia. W związku z tym, aby jak najwierniej oddać warunki pracy rzeczywistego urządzenia, zdecydowano się na zrezygnowanie z pomiarów mechanicznych i zmianę kształtu przygotowanych próbek. W tym podejściu, początkowo wydrukowano podłoże wraz z miejscem na ścieżki przewodzące i rezystor, następnie umieszczono rezystory w tych przestrzeniach, naniesiono materiał przewodzący i ostatecznie przykryty cały układ kolejną warstwą wydrukowanego polimeru. Na zewnątrz pozostawiono tylko pola kontaktowe do pomiaru rezystancji. Schemat wytwarzania

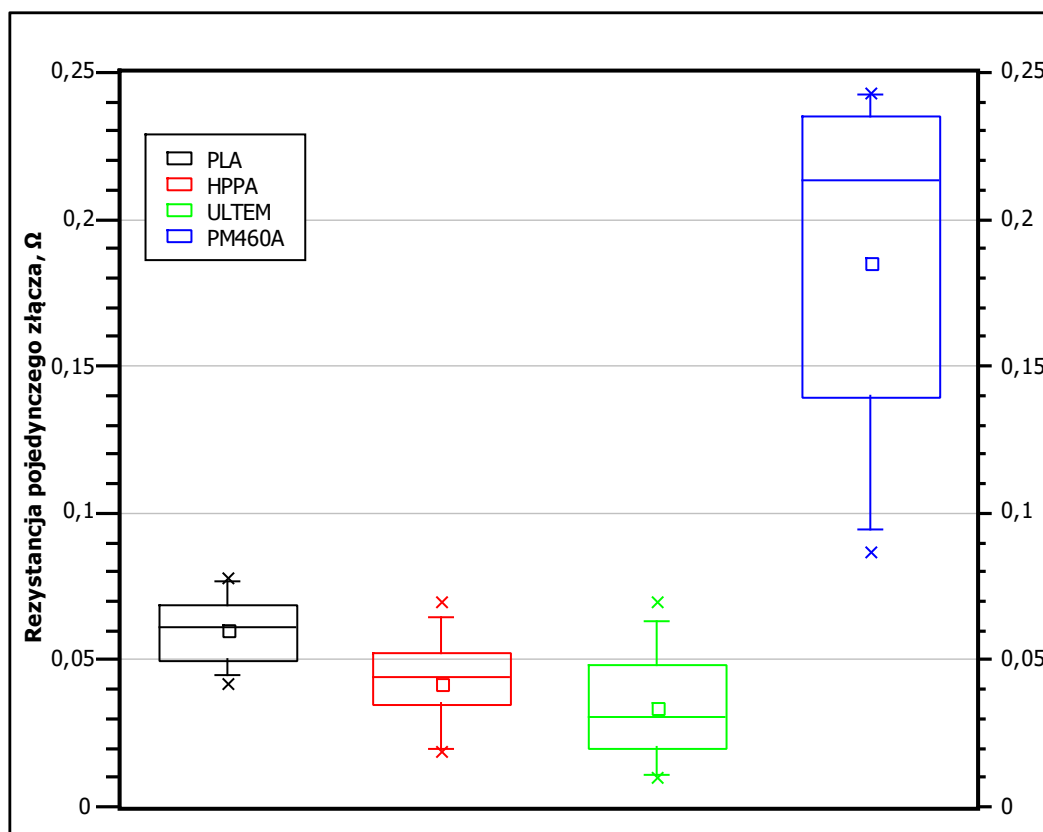


Rys. 22. Poszczególne etapy wykonania próbek połączeń z pasty PM 460A

takich układów wraz ze zdjęciami z poszczególnych etapów przedstawiono na rysunku nr 22.

Z racji na utrudniony dostęp do rezystorów, tym razem pomiar rezystancji pojedynczego złącza wykonany był pośrednio. Wykonane zostały 2 rodzaje próbek- jeden z rezystorem i drugi bez rezystora, ale ze ścieżkami o takiej samej geometrii. Średnia rezystancja złącza liczona była z różnicy pomiędzy średnimi wartościami dla każdej z grup. Badano 3 szerokości ścieżek: 0,5 mm, 1 mm i 2 mm.

Dla badanego układu średnia wartość rezystancji pojedynczego złącza wyniosła $186 \text{ m}\Omega \pm 61 \text{ m}\Omega$. Podobnie jak przy pomiarze rezystancji samego materiału przewodzącego, ta pasta kompozytowa daje wyższe wartości rezystancje niż materiał z nanoproszkiem srebra. Trzeba jednak zaznaczyć, że wartość ta jest jednocześnie niższa, niż ta, przewidziana przez producenta rezystorów przy zastosowaniu do montażu klejów przewodzących, czyli $200 \text{ m}\Omega$. Różnice rezystancji na tym poziomie są czymś powszechnym w układach elektronicznych, bardzo często tolerancja stosowanych rezystorów jest na poziomie 5% i wyższym.



Rys. 23. Porównanie właściwości elektrycznych połączeń wykonanych z pasty z nanoproszkiem srebra na różnych podłożach (PLA, HPPA, ULTEM) oraz wykonanych z pasty kompozytowej (PM460A)

Badania nad połączeniami w elektronice strukturalnej pokazały, że większy wpływ na uzyskane rezystancje ma dobór materiału przewodzącego niż polimeru podłożowego. Uzyskane wartości dla obydwu materiałów przewodzących są na akceptowalnym poziomie. Materiał z nanoproszkiem srebra pozwolił uzyskać rezystancje na tym samym poziomie co występujące w konwencjonalnych połączeniach [168], [169]. Zastosowanie materiału kompozytowego prowadzi do uzyskania wyższych rezystancji, jednak jest to wystarczający poziom do większości zastosowań. W związku z tym w dalszych pracach przystąpiono do zbadania niezawodności takich układów.

7. Badanie niezawodności elektroniki strukturalnej

Niezawodność bardzo często jest istotnym aspektem elektroniki. Współczesne układy mogą posiadać setki i więcej komponentów, a awaria któregośkolwiek z nich najczęściej prowadzi do uszkodzenia całego urządzenia [170]. Doprowadziło to do rozwinięcia koncepcji projektowania pod kątem niezawodności [171], która pozwala na zmniejszenie kosztów w całym cyklu życia urządzenia, poprzez minimalizację kosztów napraw [165]. Ponadto, układy elektroniczne stanowią często części systemów bezpieczeństwa w urządzeniach, co wpłynęło na powstanie filozofii zero defektów (ang. *Zero Defects*) [166]. Co więcej, niezawodność jest niezwykle istotna w elektronice strukturalnej, gdzie detekcja awarii i naprawa jest bardzo utrudniona, a czasami wręcz niemożliwa. Dlatego postanowiono przetestować niezawodność układów strukturalnych poprzez przeprowadzenie pilotażowego badania. Badanie to ma za zadanie zbadać czy obecne na rynku metody wytwarzania addytywnego mogą być zaadaptowane do opracowania elektroniki strukturalnej, dając układy o akceptowalnej niezawodności. Z racji na wstępną fazę przeprowadzonego badania, zdecydowano się na wysoce przyspieszony test trwałości (ang. *Highly Accelerated Life Test-HALT*), gdzie czynnikiem obciążającym była podwyższona temperatura.

7.1. Przygotowanie próbek układów strukturalnych

Przedmiotem badania były ścieżki przewodzące wykonane podobnie do próbek do badania połączeń z pasty komercyjnej. Podłożem były wydruki FDM z filamentu PET-G firmy Spectrum, które posiadały zagłębienia na pastę i ewentualne rezystory. Przygotowano 70 próbek, z których 30 było tylko prostymi ścieżkami w jednej z trzech szerokości (0,5 mm, 1 mm lub 2 mm). Kolejne 30 sztuk posiadało 0 omowe rezystory SMD i również różniły się szerokościami. Ostatnie 10 próbek posiadało meandryczny kształt, aby uwypuklić ewentualny problem delaminacji materiału przewodzącego. Następnie utworzono 3 szeregowo połączone ciągi próbek, które zasilone były stałym prądem 1 A. Na końcu wszystkie próbki podłączono do układu wykrywającego spadek natężenia prądu poniżej 20 mA, co uznane zostało za zniszczenie próbki. Wszystkie trzy grupy próbek umieszczono w komorze z podniesioną temperaturą do 71°C. Temperatura badania ograniczona była przez temperaturę zeszklenia podłoża (78°C), powyżej której polimer staje się lepkosprężysty. Zmierzono czas, po którym zniszczeniu uległa pierwsza próbka w każdej grupie, co posłużyło do wyliczenia średniego czasu do uszkodzenia (ang. *mean time to failure- MTTF*) pracy w normalnych warunkach (21°C). MTTF wyliczono ze wzoru:

$$MTTF = \frac{D \cdot H \cdot A_f}{r} \quad (5)$$

gdzie:

MTTF= średni czas do uszkodzenia

D= liczba próbek w testowanej grupie

H= czas trwania badania

r= liczba uszkodzeń

A_f = czynnik przyspieszenie, wyliczony z modelu Arrheniusa:

$$A_f = e^{\frac{E_a}{k} \left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_b} \right)} \quad (6)$$

gdzie:

E_a = energia aktywacji (w eV) dla tego typu uszkodzeń, przyjęto 0,7 eV

k= stała Boltzmana, przyjęto $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K

T_p = temperatura pracy (w K), przyjęto 294 K

T_b = temperatura badania (w K), przyjęto 344 K

Energia aktywacji dominującego procesu uszkodzenia teoretycznie powinna być wyznaczona empirycznie, jednak w literaturze dla badań niezawodności elektroniki bardzo często przyjmowana jest wartość 0,7 eV, co potwierdzono też praktycznymi badaniami [172]–[174].

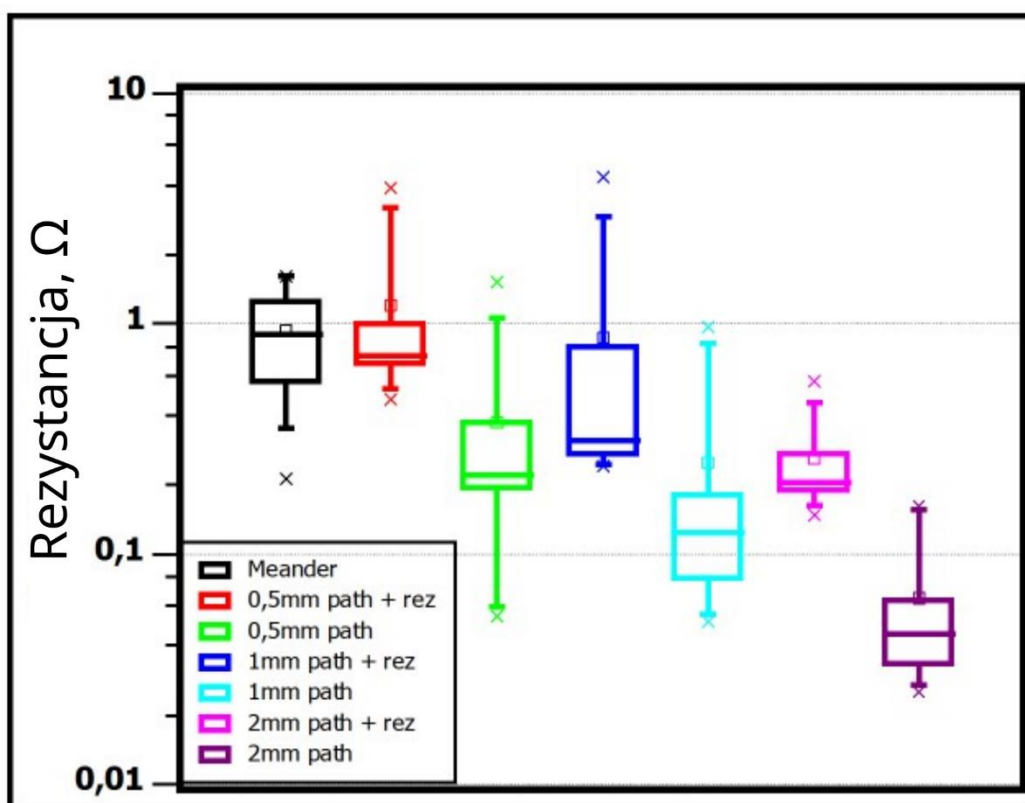
7.2. Wyniki badania niezawodności

Początkowo zakładano, że najbardziej prawdopodobnym mechanizmem uszkodzenia będzie przerwanie ścieżki przewodzącej np. przez uwolnienie naprężeń powstałych w trakcie druku podłoży. Okazało się jednak, że w trakcie badania prąd przepływający przez każdy z szeregowo wielokrotnie spadał poniżej 20mA, a następnie znów wzrastał. Ostatecznie spadł on na stałe poniżej wartości granicznej, jednak jako wynik badania przyjęto czas do pierwszego jej przekroczenia. Czas badania każdej z grup, a także dokładniejsze informacje o nich przedstawia tabela 5.

Tabela 5. Wyniki przyspieszonych badań niezawodności elektroniki strukturalnej.

Nazwa grupy	Liczba próbek w grupie (D)	Czas badania (H), h	MTTF, h
A	21	0,67	200
B	14	2	400
C	35	17	8000

Zgodnie ze wzorem 5, zakładając, że wszystkie wyprodukowane próbki mają zbliżoną wartość MTTF, im bardziej liczna grupa, tym wcześniej powinno zakończyć się badanie. Dzieje się tak, ponieważ awaria któregokolwiek z elementów w grupie powoduje zakończenie badania, a im więcej z elementów, tym więcej szans na awarię. W przeprowadzonym badaniu zaobserwowano przeciwną sytuację: najdłuższy czas badania zanotowano dla najliczniejszej grupy. Warto zauważyć, że różnice są bardzo duże, gdyż największa grupa (C) była ponad trzykrotnie większa od najmniejszej (B), zaś najdłuższy czas badania (dla grupy C) był ponad 20-krotnie dłuższy niż najkrótszy czas. Tak duże różnice jasno pokazują, że proces wytwarzania próbek posiadał niską powtarzalność, co mogło wynikać z laboratoryjnych metod produkcji i ręcznych operacji. Brak powtarzalności procesu wytwarzania widoczny jest również na wykresie pomiaru rezystancji próbek, przedstawionego na rysunku 24. Dla niektórych rodzajów zmierzono rozstęp rezystancji o ponad jeden rząd wielkości.

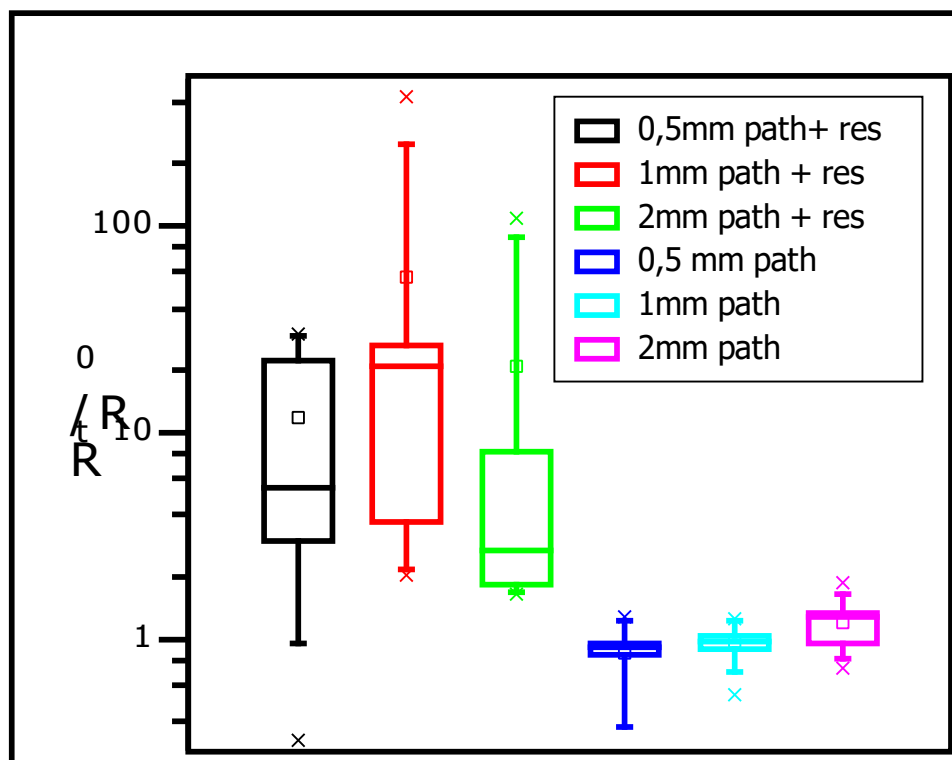


Rys. 24. Wyniki pomiaru początkowej rezystancji addytywnie wykonanych układów elektronicznych

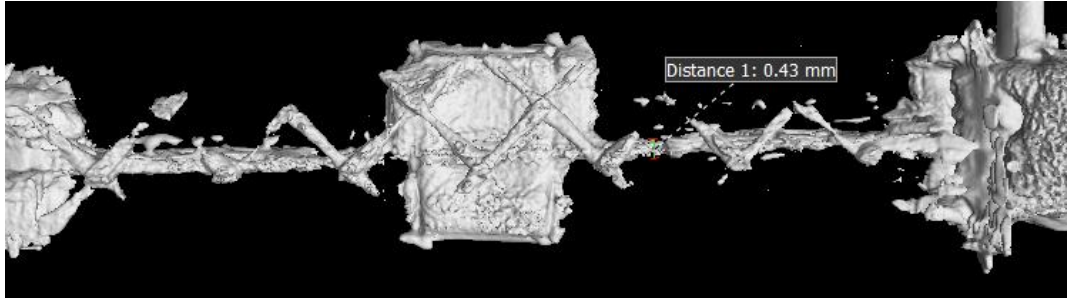
Niska niezawodność wytworzonych próbek w grupach A i B najprawdopodobniej wynika z braku kontroli jakości na poszczególnych etapach, nie zaś z zastosowanej metody wytwarzania. Jest to przykład tzw. chorób wieku dziecięcego, a próbki, które uległy zniszczeniu w grupie A i B powinny zostać odrzucone w trakcie wytwarzania i nie uczestniczyć w badaniu niezawodności. Niemniej, czas MTTF, który obliczono dla grupy C, pokazuje, że zastosowane technologie są już wystarczająco dopracowane, aby zastosować je w niektórych aplikacjach. Uzyskana wartość zbliża się do projektowego czasu życia komponentów z przemysłu motoryzacyjnego, który wynosi 10 000 h [175]. Zastosowanie wspomnianych wcześniej metod kontroli jakości zapewne wystarczyłoby, aby sprostać tym wymaganiom.

Kolejnym etapem było poznanie mechanizmu uszkodzenia. Jak wspomniano wcześniej, zaobserwowano postępującą degradację, która finalnie prowadziła do znacznego wzrostu rezystancji próbek. Możliwe są dwa rodzaje zjawisk prowadzące do takiej sytuacji: postępująca zmiana geometrii ścieżki przewodzącej lub zmiany chemiczne w materiale przewodzącym. Zmiana kształtu ścieżki przewodzącej może być spowodowana np. elektromigracją atomów srebra (czyli ich przemieszczaniem pod wpływem przepływu prądu [176]–[178]) lub termiczną degradacją polimerowego spoiwa utwardzonej pasty. Przed pomiarami geometrycznymi

w pierwszej kolejności zmierzono rezystancję każdej z próbek po zakończeniu testu trwałości. Pozwoli to określić poziom zmian, a także wytypować próbki, w których te zmiany będą najbardziej widoczne. Wynik pomiarów pokazano na rysunku 25. Zauważono, że zmiana rezystancji dotyczyła praktycznie tylko próbek z rezystorami. Dla niektórych przypadków odnotowano wzrost o ponad 2 rzędy wielkości, więc w dalszych poszukiwaniach skupiono się tylko na próbkach z rezystorami. Kolejnym krokiem było sprawdzenie wymiarów ścieżek i połączeń po teście trwałości. Zdecydowano się na komputerową tomografię rentgenowską, która pozwoli w nieniszczący sposób zmierzyć próbki trójwymiarowo, a ponadto znaczne różnice podłoża i materiału przewodzącego w pochłanianiu promieniowania rtg powinny pomóc uzyskać bardzo czytelny obraz. Zdjęcie z pomiaru próbki o największej różnicy rezystancji przedstawiono na rysunku 26. Zaobserwowano, że w największym miejscu ścieżka szerokość ok. 0,43 mm. Jest to wynik nieznacznie mniejszy niż pierwotnie naniesiona pasta (0,5 mm), jednak należy pamiętać, że pomiar ten dokonany był z dokładnością $\pm 0,05$ mm, a także przy utwardzaniu ścieżka mogła ulec niewielkiemu zwężeniu poprzez odparowanie rozpuszczalnika. Co więcej zaobserwowana zmiana geometrii nie tłumaczy wzrostu rezystancji aż o 2 rzędy wielkości.



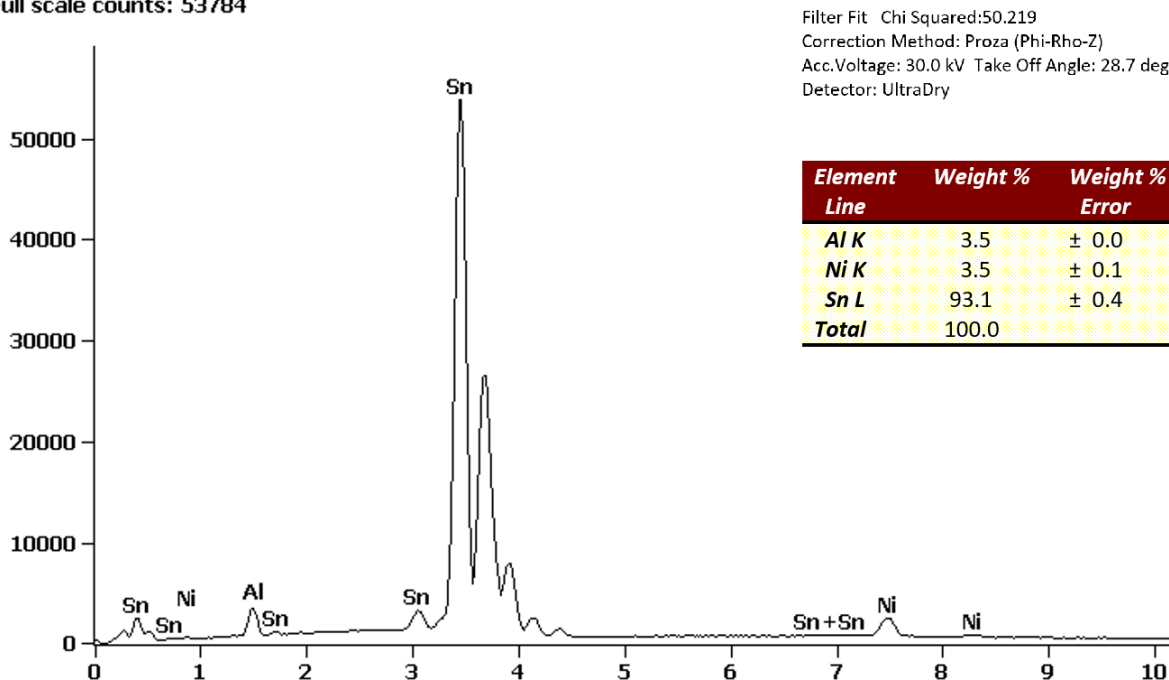
Rys. 25. Zmiana rezystancji próbek na koniec badania przyspieszonego testu trwałości



Rys. 26. Widok tomografii rtg próbki o największej rezystancji po wykonanym badaniu HALT. Widoczne znaki X stanowią artefakty pomiaru tomograficznego.

W tradycyjnej elektronice dosyć częstym mechanizmem uszkodzeń połączeń jest powstawanie pustych przestrzeni (pęcherzyków) w objętości lutu. Wiąże się to często z uwięzieniem odparowanego topnika wewnątrz takiego połączenia i teoretycznie jest również możliwe przy połączeniach materiałami kompozytowymi podczas odparowywania rozpuszczalnika. Zjawisko takie jest jednak mało powszechne, a co więcej pustki takie byłyby widoczne w badaniu rtg. Procesem, który może wyjaśnić postępujący wzrost rezystancji jest rozrost warstwy międzymetalicznej. Efekt ten może powstawać na styku powierzchni wykonanych z dwóch lub więcej rodzajów metali i polega na stopniowym przenikaniu się atomów metali i utworzeniu przejściowej fazy zawierającej kilka rodzajów atomów. Głównym składnikiem materiału przewodzącego jest srebro, zaś standardowe rezystory produkowane są z myślą o łączeniu ich za pomocą lutowania, przez co ich wyprowadzenia pokrywane są stopem na bazie cyny. Skład chemiczny powierzchni wykorzystanych rezystorów został potwierdzony przy pomocy spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDX), a wynik tego badania przedstawiono na rysunku 27. Z analizy literaturowej wynika, że cyna i srebro tworzą stopy, które mogą posiadać rezystancję nawet o dwa rzędy wielkości większą niż dla czystego srebra. Sytuacja pojawiania się warstw o takiej rezystywności została opisana przy powstawaniu rezystorów opartych o srebro [179], czy przy opracowywaniu warstw dla mikroelektroniki [180]. Co więcej, dyfundowanie tych dwóch metali zaobserwowano w stosunkowo niskich temperaturach i wzrost rezystancji w czasie zachodzi w tempie eksponentyjnym [181]. Wszystkie zebrane informacje i obserwacje wskazują więc, że przyczyną zużycia przygotowanych próbek poprzez znaczny wzrost rezystancji najprawdopodobniej było powstanie warstwy międzymetalicznej. Zjawisko to tłumaczy zarówno wielokrotne przekraczanie granicznej wartości przepływu prądu (poprzez powolny wzrost i wahania średniej rezystancji dla wszystkich próbek) jak i występowanie tylko dla próbek z rezystorami.

Full scale counts: 53784



Rys. 27 Wynik spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną (EDX) wyprowadzeń wykorzystanych rezystorów

Podsumowując, dostępne na rynku technologie pozwalają na wykonanie elektroniki strukturalnej spełniającej niezawodnościowe wymagania niektórych gałęzi przemysłu, takich jak np. branża automotive. Niemniej, bardzo istotne jest przestrzeganie zasad kontroli jakości na poszczególnych etapach wykonania. Głównym czynnikiem ograniczającym żywotność takich układów jest zastosowanie materiałów przewodzących na bazie srebra. Rozwiązaniem, które pozwoliłoby na aplikację w bardziej wymagających branżach takich jak lotnictwo czy przy liniach produkcyjnych byłoby zastosowanie warstw pośrednich lub zastosowanie materiałów nie wytwarzających z cyną międzymetalicznych warstw o znacznie wyższej rezystancji (np. miedź). Powyższe prace nad niezawodnością elektroniki strukturalnej zostały opublikowane w [154].

8. Badanie wpływu właściwości podłoża na efekty utwardzania laserowego

Wytrzymałość termiczna podłoża jest istotnym zagadnieniem w elektronice drukowanej, która stanowiła podwaliny pod elektronikę strukturalną. Problem ten, zazwyczaj rozwiązuje się poprzez stosowanie materiałów elektronicznych o niskich temperaturach utwardzania (co implikuje gorsze właściwości elektryczne) bądź używanie podłoży odpornych termicznie, takich jak papier bądź folie poliimidowe. Zastosowanie zarówno papieru lub poliimidu jako materiału strukturalnego w druku przestrzennym jest jednak bardzo utrudnione, a wręcz niemożliwe z zastosowaniem technologii FDM. Z tego powodu istotne było opracowanie metody utwardzania wysokotemperaturowych materiałów na niskotemperaturowych podłożach, stosowanych w druku 3D.

W ramach wcześniej opisanych badań, pokazano zakończoną sukcesem próbę utwardzania laserowego materiałów o temperaturze utwardzania wyższej niż temperatura zeszklenia podłoży polimerowych. Zaobserwowano też różnice w osiągniętych przewodnościach w zależności od wykorzystanych tworzyw sztucznych. W tej części pracy skupiono się na wskazaniu teoretycznych podstaw tego zjawiska, a także na określeniu wymagań, jakie musi spełniać podłoże do skutecznego utwardzania laserowego. Wytypowano też właściwości podłoży wpływających na uzyskaną konduktywność.

8.1. Wymagane właściwości podłoża

Pozytywny wynik utwardzania pasty zawierającej nanoproszek srebra pokazały, że temperatura nie jest parametrem krytycznym utwardzania laserowego. Wykorzystany materiał zazwyczaj utwardzany był w temperaturze 300-350°C, która powodowałaby rozpułnienie i degradację termiczną większości termoplastów. Z racji, na mikroskopowy charakter zjawiska (plamka lasera ma ok. 200 μm średnicy i oddziałuje z materiałem na głębokości poniżej 1 μm), skupiono się na mikroskopowym opisie zjawisk termodynamicznych. Skorzystano z kinematyczno-molekularnej teorii gazów, w której mikroskopowym przejawem temperatury jest średnia energia kinetyczna cząsteczek. Kolejnym założeniem było stwierdzenie, że zarówno laserowe utwardzanie jak i termiczna degradacja polimerów może zostać opisana równaniem Arrheniusa. Równanie to łączy szybkość reakcji chemicznych z temperaturą i ma postać:

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}} \quad (7)$$

gdzie:

k - szybkość reakcji,

A - stała, zależna od rodzaju reakcji,

e - podstawa logarytmu naturalnego,

E - energia aktywacji ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),

R - stała Boltzmana, ok. $8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

T - temperatura (K).

Równanie Arrheniusa jest dosyć często stosowane (w tej pracy wykorzystane już było przy obliczaniu współczynnika przyspieszenia badań przyspieszonych testy trwałości), w literaturze można znaleźć jego zastosowanie właśnie do opisu termicznej degradacji polimerów [182], [183]. W tym równaniu energia aktywacji jest wartością progową, która musi być przekroczona, aby zaszła dana reakcja chemiczna lub fizyczna. Postawiono więc hipotezę, że warunkiem pozwalającym na utwardzanie laserowe jest większa wartość energii aktywacji degradacji termicznej podłoża niż energia aktywacji utwardzania naniesionego materiału. Energię aktywacji zarówno dla podłoża jak i materiału przewodzącego obliczono wykorzystując dane z analizy termogravimetrycznej (TGA) wykorzystując metodę Coatsa-Redferna (CR) [184], z równania pierwszego rzędu:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \quad (8)$$

gdzie:

α - stosunek wagi materiału, który uległ dekompozycji do wyjściowej wagi próbki,

β - szybkość narastania temperatury, przeważnie 10 K/min .

Zauważając, że $\frac{2RT}{E} \ll 1$ (energia aktywacji dla polimerów jest rzędu setek kJ) równanie (8)

uproszczono do formy:

$$\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \right] - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

Następnie energię aktywacji obliczono jako nachylenie wykresu $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ w dziedzinie $\frac{1}{T}$, pomnożone przez $-R$. Źródłem danych były artykuły z analizą TGA dla następujących materiałów: PLA [185], PA12[186], ULTEM[187] i dla pasty przewodzącej [71]. W artykułach z danymi termogravimetrycznymi dla PLA i PA12 energia aktywacji została już policzona, jednak albo skorzystano z innej metody (dla PLA), albo wręcz metoda policzenia energii aktywacji nie była opisana, a użyto tylko ogólnego stwierdzenia, że obliczono ją „na podstawie równań typu Arrheniusa”. Co więcej, inne badania pokazują, że obliczanie energii aktywacji różnymi metodami może dawać różne wyniki, nawet na podstawie tej samej analizy TGA. Energia aktywacji termicznej dekompozycji PLA potrafiła wynosić od 141 kJ mol^{-1} do 299 kJ mol^{-1} [188]. Taki rozstęp wyników (ponad dwukrotny) budzi pewne pytania o rzeczywistą wartość tego parametru i wybór odpowiedniej metody jego wyznaczania. Niemniej celem tej pracy nie było dokładne poznanie energii aktywacji dla każdego z wykorzystanych materiałów, lecz tylko poznanie zależności pomiędzy nimi. Z tego względu uznano, że do porównania energii aktywacji dekompozycji polimerów i utwardzania pasty z nanoproszkiem srebra wystarczające będą wyniki policzone jedną, tą samą metodą.

Otrzymane wartości energii aktywacji potwierdzają postawioną hipotezę. Energia aktywacji utwardzania pasty jest prawie dwukrotnie niższa niż energia aktywacji dekompozycji polimeru o najniższej wartości. Szczegółowe wyniki obliczeń, wraz z innymi parametrami termicznymi badanych polimerów zamieszczono w tabeli 6. Uzyskane wartości zarówno dla PLA jak i PA12 dosyć dobrze pokrywają się z tymi obecnymi w literaturze. Obliczona wartość

energii aktywacji dla PLA jest mniej niż o 0,5% niższa niż podana w innej pracy [188], zaś wartość obliczona dla PA12 jest nieco ponad 4% wyższa niż zgłoszona wcześniej [186]. Obliczona energia aktywacji dla termicznej dekompozycji ULTEM-u jest o 30% niższa niż wartość znaleziona w literaturze [189], jednak jedyny wynik obliczony metodą CR jaki znaleziono, badany był dla nieco innego rodzaju ULTEM-u, którego temperatura zeszklenia była o 16% wyższa. Niemniej, zarówno obliczona jak i opublikowana wartość jest znacząco większa niż energia aktywacji utwardzania pasty, która wyniosła $119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 6. Właściwości termiczne badanych polimerów.

	PLA	PA12	ULTEM
Temperatura zeszklenia, °C	63 ^a	42	177 ^a
Temperatura płynięcia, °C	175 ^b	173 ^c	ok. 330 ^d
Energia aktywacji degradacji termicznej, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	228	234	465
Przewodność cieplna właściwa, $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$	0,125	0,30	0,121 ^a

Źródła:

a- dane producenta dostępne na www.stratasy.com

b- [190]

c- [186]

d- dane techniczne dostępne na www.3d4makers.com

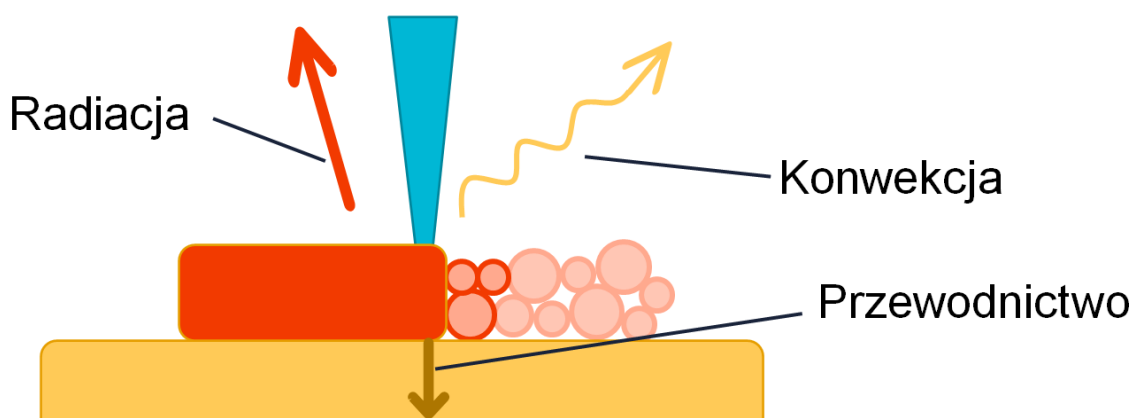
pozostałe dane materiałowe (poza energiami aktywacji) pochodzą z materiałowej bazy danych CES EduPack 2013

Zebrane dane pokazują, że parametry makroskopowe polimerów (takie jak temperatury płynięcia i zeszklenia) nie miały znacznego wpływu na powodzenie utwardzania laserowego. Pozytywne rezultaty uzyskano zarówno na podłożach o temperaturze płynięcia zbliżonej do temperatury utwardzania pasty z nanoproszkiem srebra (ULTEM), jak i na tych o temperaturze płynięcia zdecydowanie niższej (PLA i PA12). Zebrane wyniki sugerują też, że relacje pomiędzy mikroskopowymi parametrami (takimi jak energia aktywacji dekompozycji termicznej) mogą być zupełnie inne niż pomiędzy parametrami makroskopowymi. PLA posiada zdecydowanie wyższą temperaturę zeszklenia, zbliżoną temperaturę płynięcia i nieco niższą energię aktywacji niż PA12.

8.2. Wpływ parametrów termicznych podłoża na przewodność utwardzonych laserowo warstw

Stosunek wartości energii aktywacji dekompozycji podłoża i utwardzania materiału dosyć dobrze tłumaczy pozytywny efekt utwardzania laserowego, jednak nie jest w stanie wyjaśnić różnicy uzyskanych najwyższych konduktywności elektrycznych dla różnych podłoży. Przewodności uzyskane zarówno na ULTEM-ie jak i na PLA przekraczają $3,2 \cdot 10^6$ S/m, zaś energia aktywacji ULTEM-u jest ponad dwukrotnie wyższa. Ponadto, PLA i PA12 posiadają dosyć zbliżone wartości energii aktywacji, zaś konduktywność elektryczna uzyskana na PA12 jest o prawie 30% niższa dla PLA.

Różnice w uzyskanych parametrach elektrycznych można wytłumaczyć poprzez różnice konduktywności termicznej zastosowanych podłoży. Ciepło dostarczone przez laser do utwardzanego materiału jest ciągle rozpraszane poprzez radiację, konwekcję i przewodnictwo. Schemat przepływu ciepła podczas utwardzania laserowego przedstawiono na rysunku nr 28. Wyższa konduktywność termiczna podłoża powoduje większy udział strat ciepła, co skutkuje gorszym połączeniem ziaren pasty z nanoproszkiem srebra i w efekcie gorszymi parametrami elektrycznymi. Większe straty ciepła mogą być kompensowane wyższą intensywnością promieniowania laserowego tylko w ograniczonym stopniu, gdyż w stanie ustabilizowanym duży odpływ ciepła do podłoża może prowadzić do jego degradacji. Efekt ten odpowiada za wypłaszczenie wykresu uzyskanej konduktywności elektrycznej dla utwardzania z różną mocą lasera. W przeprowadzonym badaniu wpływ mógł mieć także fakt, że podłoża wykonane z PA12 wytworzone zostały w innej technologii, MJF, której wydruki posiadają znacząco niższą porowatość niż wydruki w technologii FDM, nawet o ponad 30% [191]. Wydruki FDM zapewne posiadają jeszcze niższą przewodność cieplną, co tylko wzmacnia zaobserwowany efekt.



Rys. 28. Rodzaje transportu ciepła przy utwardzaniu laserowym

Podobne spostrzeżenia można spotkać w literaturze [192], gdzie opisano utwardzanie laserowe wydruków z tuszu z nanoproszkiem srebra naniesionym na folię PET lub szkło. Utwardzane warstwy zostały nadrukowane drukarką inkjet, co dało efekt warstw o grubości poniżej 0,5 μm . Autorzy również zauważyli początkowy znaczny spadek rezystywności elektrycznej wraz ze wzrostem ilości dostarczonego ciepła i późniejsze ustabilizowanie się tego parametru na danym poziomie. Dzięki naniesieniu cienkiej warstwy i zastosowaniu stosunkowo odpornych termicznie podłoży (zwłaszcza szkło) możliwe było uzyskanie rezystywności na tym samym poziomie co dla utwardzania termicznego w piecu. Niemniej, z uwagi na o rząd wielkości większą przewodność cieplną szkła, możliwe było zaobserwowanie różnic w częściowo utwardzonych warstwach. Autorzy odnotowali, że podczas utwardzania nadruku na folii PET wiązka lasera o intensywności 40 W/cm² daje podobne rezystywności co wiązka 126 W/cm² przy utwardzaniu nadruku na szkle.

Podsumowując warunkiem koniecznym do utwardzenia laserowego materiału naniesionego na podłoże polimerowe jest niższa wartość energii aktywacji utwardzania materiału niż degradacji termicznej podłoża. Parametr ten nie ma jednak bezpośredniego wpływu na właściwości elektryczne uzyskanej warstwy. Czynnikiem oddziałującym z uzyskaną przewodnością elektryczną jest konduktywność cieplna materiału podłożowego, a także porowatość podłoża. Opisane w tym rozdziale prace zostały opublikowane w [157].

9. Badanie warstw metalicznych na bazie miedzi

W trakcie badań niezawodności układów elektroniki strukturalnej, spostrzeżono, że stosowanie materiału przewodzącego na bazie srebra i standardowych komponentów elektronicznych negatywnie wpływa na niezawodność takiego urządzenia. W związku z tym przystąpiono do sprawdzenia możliwości wykonania warstw metalicznych na bazie miedzi. Tusze i pasty wykorzystujące ten metal posiadają kolejne zalety jak koszt mniejszy o 2 rzędy wielkości (porównując lite materiały) [193], [194], czy mniejsza skłonność do elektromigracji [114], [122], [195]. Ponadto, dzięki rozpowszechnieniu miedzi jako standardowy materiał dla klasycznej elektroniki, jest on dopasowany do połączeń ze zdecydowaną większością komponentów elektronicznych [110]. Materiał ten posiada jednak też bardzo duże wyzwanie. Z racji na dużo większą reaktywność, miedź dużo łatwiej ulega oksydacji (nawet w warunkach pokojowych), a co więcej tlenek miedzi stanowi bardzo dobry izolator. Dlatego do pełnego wykorzystania potencjału stojącego za użyciem miedzi konieczne jest wzajemne skorelowanie składu materiału i jego proces utwardzania.

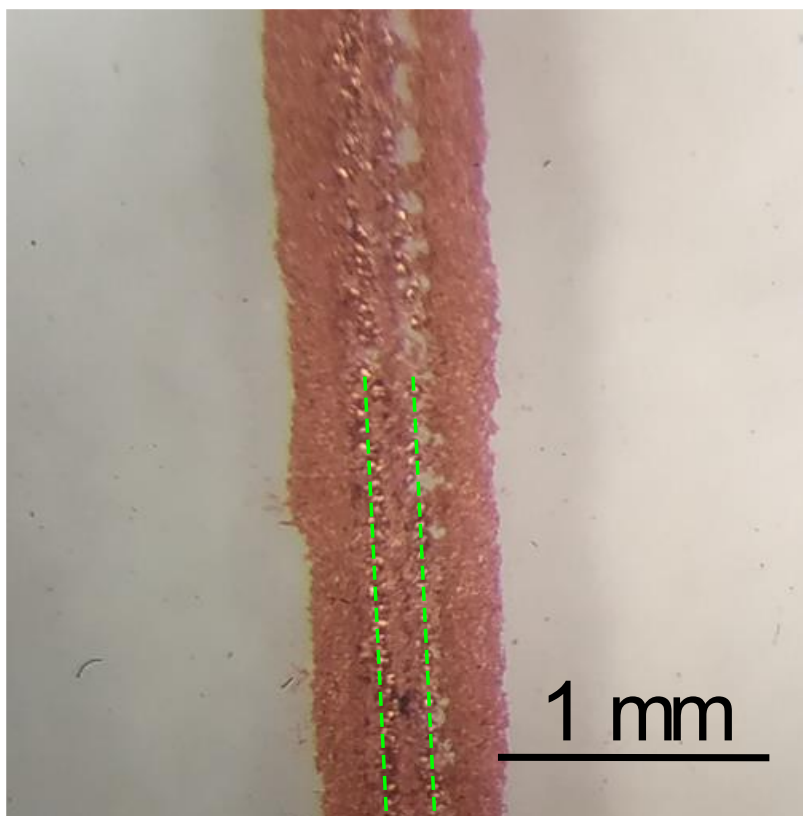
Z racji na teoretyczne możliwości stojące za materiałem na bazie miedzi zdecydowano się przeprowadzić wstępne badanie koncepcji (ang. proof of concept) mające na celu potwierdzić lub odrzucić kierunek dalszych badań. Celem tej części badań jest sprawdzenie, czy możliwe jest wytworzenie metalicznych warstw za pomocą opracowanego wcześniej stanowiska, składającego się z dyspensera DIW oraz głowicy z laserem NIR. Wszystkie badania poniżej przeprowadzono na szkiełkach mikroskopowych.

9.1. Materiały ze spiekaniem proszkiem miedzi

Do utwardzania pasty z nanoproszkiem srebra nie stosowano więcej niż połowę mocy dobranego lasera. Fakt ten skłonił do opracowania pasty z proszkiem miedzi, który pod wpływem skanowania laserowego uległby spieczeniu, podobnie do past przewodzących ze szkliwem. Utlenianie się miedzi podczas laserowego spiekania można ograniczyć poprzez atmosferę obojętną (np. azot) albo dobierając skład pasty tak, by niemetaliczne składniki podczas skanowania laserowego tworzyły atmosferę redukcyjną lub przynajmniej obojętną. Podczas prac w ramach pracy magisterskiej przeprowadzono laserowe przetapianie proszków żelaza. Badania te pokazały, że utrzymanie obojętnej atmosfery podczas skanowania laserowego jest wymagającym zadaniem, dlatego tym razem postanowiono przetestować drugie podejście. Dlatego w pierwszej generacji miedzianych materiałów poza proszkiem miedzi postanowiono wykorzystać organiczny nośnik składający się z PMMA rozpuszczonego

w 2-(2-butoksyetoksy)etylu (ten sam nośnik co użyty w paście z nanoproszkiem srebra). Ponadto, przygotowano też 3 materiały z dodatkiem różnych popularnych reduktorów: glukozy, kwasu askorbinowego i sadzy technicznej.

Przeprowadzone próby spiekania laserowego zaproponowanych materiałów na szkle okazały się połowicznym sukcesem. Moc lasera okazała się wystarczająca to przetopienia proszku o ziarnie ok. 20 μm . Dla ścieżek o wymiarach $8 \times 0,8 \times 0,2$ zmierzono rezystancję poniżej $0,8 \Omega$. Pomiar ten wykonano metodą dwupunktową, dlatego zapewne uzyskana rezystancja była jeszcze mniejsza. Po spieczeniu materiał ten nie był wymywany przez alkohol izopropylowy, co również stanowiło hipotezę nad poprawnym spiečeniami miedzi. Co więcej, przewidywane właściwości samoosłonowe również zostały potwierdzone. Nawet bez dodatkowych reduktorów, nośnik w trakcie skanowania laserowego skutecznie zabezpieczał miedź przed utlenianiem. Tlenek miedzi(II) jest czarny, tak więc jego obecność widoczna byłaby w obserwacjach mikroskopowych. Zdjęcie z takich obserwacji przedstawiono na rysunku nr 29. Jednak obserwacje mikroskopowe potwierdziły występowanie innego zjawiska. Uzyskana przewodność nie pochodziła od jednolitej struktury metalicznej, ale od styku ziaren ze sobą. Odporność na wymywanie była efektem nadtopienie podłoża szklanego i wtopienia w nie ziaren miedzi. Spiekanie laserowe proszku miedzi z mniejszą mocą prowadziło do jeszcze gorszych rezultatów. Zaobserwowano zjawisko ballingu występujące także przy spiekaniu/przetapianiu proszków metali w druku przestrzennym. Polega ono na utworzeniu pojedynczych, losowo rozłożonych ziaren na drodze linii skanowania, a także obszarów pozbawionych spiekane materiału. Powoduje to, że tak utworzona ścieżka nie jest ciągła, co wyklucza taki materiał z zastosowań elektronicznych. Balling jest to objaw zbyt wysokiej prędkości skanowania lub zbyt niskiej mocy wiązki. Tak więc utwardzanie/spiekanie laserowe materiału z proszkiem miedzi z dużą mocą z pewnością powodowałoby uszkodzenie podłoża polimerowego, zaś obróbka z mniejszą intensywnością nie skutkowałam powstaniem ścieżek przewodzących. Z tego powodu materiał przewodzący ze spiekany proszkiem miedzi uznano za nieodpowiedni do zastosowań przy wytwarzaniu elektroniki strukturalnej.

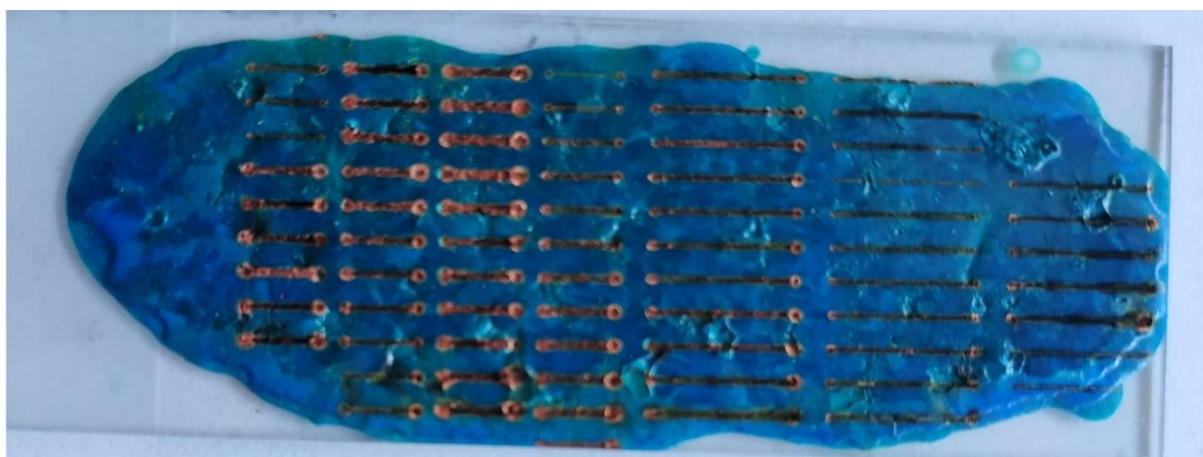


Rys. 29. Efekt spiekania laserowego ze średnią mocą pasty z proszkiem miedzi na podłożu szklanym. Zielonymi, przerywanymi liniami zaznaczono kierunki linii skanowania wiązki lasera, wzdłuż których zaobserwowano efekt ballingu.

9.2. Materiał ze związkami metaloorganicznymi

Następnym krokiem były badania nad materiałami opartymi o metaloorganiczne związki miedzi. Celem tych badań było opracowanie materiału, w którym zastosowany prekursor miedzi nie będzie jedynym źródłem metalu. Materiał ten posiadać też będzie proszek miedzi, zaś rozpad związku metaloorganicznego posłuży przede wszystkim do wytworzenia fazy wiążącej ziarna miedzi ze sobą i podłożem. Rozwiązanie takie zgłoszono do ochrony patentowej (M. Słoma, B. Wałpuski; „Materiał z metaliczną fazą wiążącą do zastosowań w technikach addytywnych”; 2021; zgłoszenie patentowe nr P.438920). Opracowanie składu takiego materiału poprzedzone zostało jednak testami. Badanym metaloorganicznym związkiem miedzi był mrówczan miedzi (II), który z racji posiadania reszty kwasowej od najprostszego kwasu karboksylowego posiadał największy udział miedzi w swojej masie molowej spośród soli organicznych miedzi. Jest to związek rozpuszczalny w wodzie, dlatego w pierwszej kolejności przygotowano nasycony roztwór wodny, który miał posłużyć do zbadania wpływu wiązki lasera NIR na warstwy mrówczanu miedzi (II). Utwardzanie laserowe wysuszonego roztworu mrówczanu miedzi (II) zakończyło się pełnym powodzeniem, a efekt

tego procesu przedstawiono na rysunku nr 30. Początkowo jednak, zawartość wody skutecznie odbierała ciepło od mrówczanu miedzi (II), przez co nie następował rozpad tego związku. Wysuszenie próbki pozostawiło na powierzchni szkła dobrze związaną warstwę mrówczanu miedzi (II) o jednolitej grubości co pozwoliło precyzyjnie dobrać parametry utwardzania laserowego. Przy utwardzaniu z mniejszą mocą zaobserwowano rozpad mrówczanu tylko na powierzchni warstwy (brak oznak rozpadu na spodniej stronie). Prawdopodobnie z powodu niewystarczającej ilości gazów osłonowych wytrącona miedź uległa utlenieniu, co można zaobserwować jako czarny efekt utwardzania. Wraz ze wzrostem mocy widoczne były coraz większe udziały warstwy z czystą miedzią, którą można było zaobserwować także od spodu próbki. Dla ścieżek o wymiarach 4x0,3 mm wstępnie zanotowano rezystancję ok 1Ω. Przy dalszym zwiększaniu mocy wiązki laserowej, ponownie zaobserwowano coraz większy udział czarnych struktur, tym razem widocznych również od spodu próbki. Jest to zapewne utleniona miedź, tym razem podgrzana do zbyt wysokiej temperatury. Jeszcze niższe rezystancje ścieżek o tych samych wymiarach zaobserwowano dla mieszaniny gliceryny z mrówczanem miedzi (II). Pomiar wyniósł ok 0,3-0,4Ω jednak wartość tę należy przyjmować bardzo orientacyjnie, gdyż ze względu na wstępny etap badań mierzona ona była metodą dwupunktową. Uzyskaniu niższej wartości rezystancji zapewne pomógł fakt, że glicerol jest palny, dzięki czemu miedź była lepiej chroniona przed dostępem tlenu podczas utwardzania. Co prawda, możliwe jest, że różnica w rezystancjach wynika z różnej grubości próbek, jednak celem tych prób było sprawdzenie czy rozpad termiczny mrówczanu miedzi (II) jest możliwy za pomocą lasera DIW, co zostało w pełni potwierdzone.



← Kierunek zwiększania
mocy wiązki lasera

Rys. 30. Efekty utwardzania wysuszonego roztworu mrówczanu miedzi laserem NIR

Kolejnym etapem było przetestowanie materiału zawierającego proszek miedzi oraz kompleksowy związek miedzi składający się z mrówczanu miedzi (II) i etylenodiaminy (EDA). Związek ten dobrano na podstawie analizy literaturowej, gdzie doniesiono, że substancja z dwoma grupami aminowymi prowadzi do niższej temperatury rozpadu termicznego i skuteczniej zabezpiecza przed utlenianiem [115]. Stosowanie tuszu z metaloorganicznymi związkami miedzi rozpuszczonymi w rozpuszczalniku aminowym jest dosyć dobrze przebadane [110], [112], [114], [195]. W artykułach tych stosowany jest jednak materiał przewodzący bez proszku miedzi, gdzie jedynym źródłem metalu są związki metaloorganiczne. Skutkuje to powstawaniem bardzo cienkich warstw, rzędu 1 μm , które mogą być niewystarczające do stosowania na chropowatych podłożach wydrukowanych przestrzenie. Z tego względu badanie to obarczone było dużą dozą niepewności. Co więcej oszacowanie optymalnego stosunku rozpuszczonego mrówczanu miedzi (II) do proszku miedzi jest bardzo skomplikowane. Zbyt duża ilość mrówczanu miedzi (II) może doprowadzić do cienkiej struktury z daleko oddalonymi od siebie ziarnami proszku miedzi, które nie będą uczestniczyć w efektywnym przekazywaniu ładunku elektrycznego. Jest to spowodowane stratą nawet 85% wagi w trakcie wytrącania się miedzi [110], [195]. Zbyt mała zawartość mrówczanu miedzi (II) prowadzi może z kolei do braku połączeń między ziarnami co postawi pod wątpliwość stosowanie tego materiału do wytwarzania ścieżek przewodzących. Finalnie przetestowano więc materiał składający się wagowo z: 70% proszku miedzi o rozmiarze ziaren poniżej 20 μm , 14% EDA, 12% mrówczanu miedzi (II) i 4% z gliceryny. Otrzymane wyniki są niejednoznaczne. Początkowo uzyskano rezystancję ok. $0,7\Omega$ dla ścieżki o wymiarach $20 \times 0,3$. Otrzymana wartość jest o rząd wielkości niższa niż dla spotykanych w literaturze tuszach metaloorganicznych (porównując rezystancję powierzchniową), jednak grubość takiej ścieżki szacowana jest na ok 100 μm , czyli o 2 rzędy wielkości większa. Przy próbie powtórzenia tych wyników nie udało się uzyskać podobnych wyników. Próby spiekania kończyły się albo przepaleniem ścieżki, albo brakiem jakiegokolwiek obróbki. Problem ten prawdopodobnie wynikał z nierównomiernego nanoszenia materiału na podłoże, gdyż w trakcie nanoszenia następowało przytykanie się dyszy dyspensera. Spowodowane to mogło być długim czasem pomiędzy próbą powtórzenia badań i wytrąceniem się osadu z roztworu mrówczanu miedzi (II) w etylenodiaminie. W czasie tym wytworzone wcześniej próbki uległy utlenieniu w warunkach pokojowych.

Podsumowując, wytworzenie warstw miedzianych jest możliwe przy pomocy prostego stanowiska składającego się z dyspensera DIW i głowicy laserowej. Jest to bardzo ciekawy

obszar badań, gdyż koszty substratów koniecznych od opracowania tuszy z metaloorganicznymi związkami miedzi są nawet o 3 rzędy wielkości niższe niż koszty nanoproszku srebra. Jest to szczególnie istotne przy wytwarzaniu ES, gdyż wytwarzane ścieżki w ES są kilkukrotnie, a nawet i o rząd wielkości grubsze niż w elektronice drukowanej. Niemniej jest to zagadnienie skomplikowane, gdyż poza wymaganymi właściwościami elektrycznymi i reologicznymi, materiał taki musi posiadać odpowiednią stabilność, aby stosowanie nie wymagało każdorazowego przygotowania nowej porcji materiału. Opracowanie takiego materiału stanowić będzie kontynuację opisanych w tej pracy badań. Konieczne będzie też określenie czy materiał ten pozwala na wykonywanie nim połączeń, a także jaką niezawodność posiadać będą układy ze ścieżkami przewodzącymi z materiałów na bazie mrówczany miedzi (II).

10. Podsumowanie i wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono metodę wytwarzania wysokoprzewodzących ścieżek na polimerowych podłożach wykonanych technikami przyrostowymi. Opracowana metoda składa się z nanoszenia materiału przewodzącego techniką DIW i utwardzania laserowego, co pozwala na w pełni trójwymiarowe wytwarzanie układów elektroniki strukturalnej.

Na podstawie analizy literatury naukowej oraz ofert rynkowych sformułowano cel pracy, którego podstawowym założeniem było opracowanie w pełni przestrzennej metody wytwarzania elektroniki na podłożach termoplastycznych. Cel ten został osiągnięty, a wytworzone ścieżki o długości 20 mm posiadają rezystancję poniżej $0,2\Omega$, dzięki czemu ścieżki takie mogą być stosowane do wytwarzania wysokowydajnych układów elektronicznych.

Bezpośrednie wytłaczanie pozwala na jednolitą depozycję materiałów w szerokim zakresie ciśnień nanoszenia i prędkości posuwu. Szeroki zakres parametrów technologicznych pozwala w szybki sposób zmieniać wydajność i rozdzielczość tego procesu. Dla precyzyjnych układów istotne jest odpowiednie dobranie czasów otwarcia i zamknięcia zaworu, gdyż wszelkie opóźnienia prowadzi do powstania zgrubień na końcach ścieżek. Zaobserwowano też, że uzyskane ścieżki zawsze są przynajmniej dwukrotnie szersze niż średnica wewnętrzna igły. Implikuje to wymagania odnośnie rozmiaru cząstek stałych w nanoszonych materiałach, gdyż ziarna o średnicy większej niż $1/10$ średnicy wewnętrznej dyszy mogą prowadzić do jej zatkania. Wyniki uzyskane w trakcie pomiarów geometrycznych ścieżek z pasty testowej dobrze pokrywają się z wartościami przewidzianymi w modelu. Jednak jego zakres stosowania musi być ograniczony do ścieżek szerszych od zewnętrznej średnicy igły. Poniżej tej wartości model załamuje się, zapewne poprzez wpływ napięcia powierzchniowego nanoszonego materiału. Dostatecznie duże odstępstwa od modelu (o ok. 10 %) widoczne są dla jednej z grupy próbek, jednak różnica ta wynika zapewne z niedokładnego ustawienia ciśnienia. Parametr ten ustawiany był ręcznie, a takie zmiany w uzyskanych wynikach powodowałyby już różnica o 0,08 bara. Model ten pozwala na precyzyjne dobranie zarówno parametrów procesowych nanoszenia jak i właściwości reologicznych materiału do konkretnego zastosowania.

Laserowe utwardzanie pasty srebrowej ze szkliwem, a także niektórych past kompozytowych nie zakończyło się sukcesem. Stopniowe zwiększanie mocy wiązki lasera i zmniejszanie prędkości skanowania sprawiło, że po kilku liniach następowało przepalenie

podłoża. Zapewne jest to spowodowane większą energią aktywacji utwardzania tych past, niż energią aktywacji rozkładu termicznego podłoża. Pasta kompozytowa po naniesieniu na podłoże wydrukowane w technologii FDM i wygrzewaniu termicznym posiadała ponad dwukrotnie niższą przewodność elektryczną niż ta zadeklarowana przez producenta. Różnica w otrzymanych wartościach mogła wynikać z dużej chropowatości podłoża.

Próba utwardzenia pasty z nanoproszkiem srebra na ABS-ie uwidoczniła potrzebę doboru materiału i podłoża pod względem kompatybilności chemicznej. Rozpuszczalnik obecny w paście spowodował miejscowe rozpuszczenie podłoża, co poskutkowało popękaniem nadruku jeszcze przed utwardzeniem. Na pozostałych podłożach, tj. PLA, ULTEM i HPPA utwardzanie przebiegło pomyślnie i największą przewodność elektryczną, ponad $3,23 \pm 0,13 \cdot 10^6$ S/m, uzyskano na PLA. Badania te pokazały, że dla utwardzania laserowego kluczowe są mikroskopowe parametry podłoży takie jak energia aktywacji degradacji termicznej czy przewodność cieplna. Energia aktywacji jest wartością krytyczną. Większa wartość energii aktywacji dekompozycji podłoża niż utwardzania materiału przewodzącego ogranicza ryzyko przepalenia podłoża co potwierdzają pozytywne próby utwardzania laserowego na badanych podłożach. Na uzyskaną wartość przewodności elektrycznej większy wpływ ma przewodność cieplna. Energia aktywacji dla ULTEM-u jest kilkukrotnie większa niż dla PLA, w wyniku utwardzania otrzymano zaś podobną wartość. Jednak zarówno PLA jak i ULTEM posiadają zbliżone wartości przewodności cieplnej, zaś PA12 posiada większą przewodność cieplną, co poskutkowało niższą przewodnością elektryczną.

Opracowana w trakcie badań technika szybkiego prototypowania układów elektroniki drukowanej pozwala na uzyskanie funkcjonalnych prototypów i symulowanie nanoszenia wzorów sitodrukiem. Dzięki znacznej elastyczności, metoda umożliwia na zmianę drukowanego wzoru w przeciągu minut, co pozwala na niezwykle szybką optymalizację geometryczną wzoru. Uzyskane przewodności elektryczne potwierdzają wcześniejszą hipotezę o wpływie przewodności cieplnej podłoża na uzyskane maksymalne przewodności elektryczne. PET posiada o niecałe 20% wyższą przewodność cieplną niż PLA, co poskutkowało uzyskaniem maksymalnej przewodności elektrycznej na poziomie $1,8 \cdot 10^6$ S/m. Folia kaptonowa posiada z kolei przewodność cieplną o około 20% niższą niż PLA, dzięki czemu możliwe było uzyskanie przewodności elektrycznej przekraczającej $4 \cdot 10^6$ S/m. Trzeba tu jednak zauważyć, że dla próbek na kaptonie maksymalne wartości

uzyskano przy miejscowym przepaleniu, a ponadto wszystkie próbki na tej folii musiały być wcześniej podgrzewane do ok 80°C, aby zapewnić zadowalającą adhezję nadruku do podłoża.

Zaadoptowanie opracowanych technik wytwarzania ścieżek przewodzących na rzecz wykonywania połączeń dało pozytywne rezultaty. Połączenia wykonane z pasty z nanoproszkiem srebra posiadały rezystancję złącza poniżej 100 mΩ, co jest wynikiem porównywalnym z tradycyjnymi połączeniami lutowanymi. Połączenia wykonane z pasty kompozytowej posiadają wyższe rezystancje, około 200 mΩ, jednak takie wartości cały czas są akceptowalne dla większości zastosowań. Zaobserwowano jednak niższą wytrzymałość mechaniczną takiego połączenia oraz niską adhezję pomiędzy wyprowadzeniami rezystora, a utwardzonym materiałem połączenia. Badanie niezawodności układów strukturalnych również potwierdziło problem na styku standardowych wyprowadzeń i połączeń wykonanych z materiału na bazie srebra. Najprawdopodobniej w połączeniach takich dochodzi do rozrostu warstwy międzymetalicznej Sn-Ag. Chcąc poprawić zarówno parametry mechaniczne jak i niezawodnościowe takiego połączenia należałoby opracować materiał bazujący na jakimś innym pierwiastku, np. na miedzi. Niemniej zarówno uzyskana niezawodność przygotowanych układów, jak i mechaniczna wytrzymałość połączeń jest porównywalna do parametrów klasycznych układów, co pozwala stwierdzić, że obecny poziom technologii pozwala na adaptację elektroniki strukturalnej np. w branży automotive.

Przeprowadzone testy uzyskania warstw miedzianych pokazały, że możliwe jest wytworzenie przewodzących ścieżek na bazie laserowo utwardzanych metaloorganicznych związków miedzi. Do dokładnego zbadania osiągniętych przez taki materiał możliwości konieczne będzie przeprowadzenie dalszych badań, które pozwolą na opracowanie dokładnej receptury materiału przewodzącego. Należy pamiętać, że opracowany materiał poza odpowiednimi parametrami reologicznymi i elektrycznymi, musi posiadać też wystarczające cechy użytkowe, jak np. stabilność w czasie przechowywania.

* * *

Wyniki opublikowanych badań zostały opublikowane w 9. artykułach w czasopiśmie recenzowanych, w tym 4 z listy JCR, a także na 4 konferencjach międzynarodowych. W latach 2017-2019 autor był stypendystą programu FIRST TEAM. Osiągnięcia naukowe zostały dostrzeżone na arenie międzynarodowej, czego owocem jest blisko 50 cytowań. Autor jest także recenzentem w topowym czasopiśmie z tematyki technik przyrostowych „Additive Manufacturing”.

Bibliografia

- [1] R. Olivas *et al.*, ‘Structural Electronics through Additive Manufacturing and Micro-Dispensing’, *Int. Symp. Microelectron.*, vol. 2010, no. 1, pp. 000940–000946, Jan. 2010.
- [2] A. Joe Lopes, E. MacDonald, and R. B. Wicker, ‘Integrating stereolithography and direct print technologies for 3D structural electronics fabrication’, *Rapid Prototyp. J.*, vol. 18, no. 2, pp. 129–143, Mar. 2012.
- [3] D. Espalin, D. W. Muse, E. MacDonald, and R. B. Wicker, ‘3D Printing multifunctionality: structures with electronics’, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 72, no. 5–8, pp. 963–978, May 2014.
- [4] S. Ford and M. Despeisse, ‘Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges’, *J. Clean. Prod.*, vol. 137, pp. 1573–1587, Nov. 2016.
- [5] T. D. Ngo, A. Kashani, G. Imbalzano, K. T. Q. Nguyen, and D. Hui, ‘Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges’, *Compos. Part B Eng.*, vol. 143, pp. 172–196, Jun. 2018.
- [6] S. Lee *et al.*, ‘Electroless Deposition-Assisted 3D Printing of Micro Circuitries for Structural Electronics’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 7, pp. 7123–7130, 2019.
- [7] P. Palm, J. Moisala, A. Kivikero, R. Tuominen, and A. Iihola, ‘Embedding active components inside printed circuit board (PCB) - a solution for miniaturization of electronics’, in *Proceedings. International Symposium on Advanced Packaging Materials: Processes, Properties and Interfaces, 2005.*, 2005, vol. 2005, pp. 1–4.
- [8] T. Löher, D. Schütze, A. Ostmann, and R. Aschenbrenner, ‘Module miniaturization by ultra thin package stacking’, in *2010 IEEE CPMT Symposium Japan, ICSJ10*, 2010.
- [9] G. Giordano, ‘Plastics Get Flexible for Electronics’, *Plast. Eng.*, vol. 72, no. 2, pp. 14–21, Feb. 2016.
- [10] O. Rusanen, T. Simula, P. Niskala, V. Lindholm, and M. Heikkinen, ‘Injection molded structural electronics brings surfaces to life’, *2019 22nd Eur. Microelectron. Packag. Conf. Exhib. EMPC 2019*, 2019.
- [11] A. H. Espera, J. R. C. Dizon, Q. Chen, and R. C. Advincula, ‘3D-printing and advanced manufacturing for electronics’, *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 4, no. 3, Springer, pp. 245–267, 01-Sep-2019.
- [12] B. H. Lu, H. B. Lan, and H. Z. Liu, ‘Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics’, *Opto-Electronic Adv.*, vol. 1, no. 1, pp. 1–10, 2018.
- [13] R. Smith, ‘A Vision for Flexible Hybrid Electronics (FHE)’, in *NextFlex’s FHE Applications for Aerospace Workshop*, 2019.
- [14] S. B. Muttana, R. K. Dey, and A. Sardar, ‘Trends in Lightweighting of BEVs: A Review of Strategies - Part II’, *Auto Tech Rev.*, vol. 3, no. 10, pp. 18–23, Oct. 2014.
- [15] S. Hebbalkar, ‘Unveiling additive manufacturing with metal powders industry trends with technology interventions and competitive landscape as frame of reference’, *Met. Powder Rep.*, vol. 73, no. 4, pp. 198–201, 2018.
- [16] A. H. Espera, J. R. C. Dizon, Q. Chen, and R. C. Advincula, ‘3D-printing and advanced manufacturing for electronics’, *Progress in Additive Manufacturing*, vol. 4, no. 3, 2019.
- [17] V. Marinov, ‘Direct-write technologies for rapid prototyping applications: sensors, electronics, and integrated power sources by A. Piqué and D. B. Chrisey (eds.)’, Academic Press, New York, 2002, ISBN 0-12-174231-8, 726pp’, *Int. J. Adapt. Control Signal Process.*, vol. 19, no. 9, pp. 741–743, Nov. 2005.
- [18] M. Maher, A. Smith, and J. Margiotta, ‘A synopsis of the Defense Advanced Research Projects Agency (DARPA) investment in additive manufacture and what challenges remain’, *Laser 3D Manuf.*, vol. 8970, p. 897002, 2014.
- [19] S. Stoukatch, F. Dupont, L. Seronveaux, D. Vandormael, and M. Kraft, ‘Additive low temperature 3D printed electronic as enabling technology for IoT application’, in *2017 IEEE 19th Electronics Packaging*

- Technology Conference (EPTC)*, 2017, pp. 1–6.
- [20] W. Wu, ‘Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review’, *Nanoscale*, vol. 9, no. 22, pp. 7342–7372, Jun. 2017.
- [21] Y. Khan, A. Thielens, S. Muin, J. Ting, C. Baumbauer, and A. C. Arias, ‘A New Frontier of Printed Electronics: Flexible Hybrid Electronics’, *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 15, p. 1905279, Apr. 2020.
- [22] J. S. Chang, A. F. Facchetti, and R. Reuss, ‘A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches’, *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.*, vol. 7, no. 1, pp. 7–26, Mar. 2017.
- [23] K. S. Kwon, M. K. Rahman, T. H. Phung, S. D. Hoath, S. Jeong, and J. S. Kim, ‘Review of digital printing technologies for electronic materials’, *Flexible and Printed Electronics*, vol. 5, no. 4. IOP Publishing Ltd, p. 043003, 15-Dec-2020.
- [24] G. Hennig *et al.*, ‘Lasersonic ® LIFT Process for Large Area Digital Printing’, vol. 7, no. 3, 2012.
- [25] S. Smyth, ‘The Future of Digital Printing to 2032’, *Smithers Pira*, 2022.
- [26] Junfeng Mei, M. R. Lovell, and M. H. Mickle, ‘Formulation and processing of novel conductive solution inks in continuous inkjet printing of 3-D electric circuits’, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 28, no. 3, pp. 265–273, Jul. 2005.
- [27] J. Fuh, ‘Micro- and Bio-Rapid Prototyping Using Drop-on-Demand 3D Printing Introduction to Inkjet Printing’, pp. 1–15, 2013.
- [28] I. M. Hutchings and G. D. Martin, *Inkjet Technology for Digital Fabrication*. Wiley, 2012.
- [29] H. W. Tan, Y. Y. C. Choong, C. N. Kuo, H. Y. Low, and C. K. Chua, ‘3D printed electronics: Processes, materials and future trends’, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 127, no. June 2020, p. 100945, 2022.
- [30] D. Wallace *et al.*, ‘Ink-jet as a MEMS manufacturing tool’, in *Proceedings of the International Conference on Integration and Commercialization of Micro and Nanosystems 2007*, 2007, vol. B, pp. 1161–1168.
- [31] G. Cummins and M. P. Y. Desmulliez, ‘Inkjet printing of conductive materials: a review’, *Circuit World*, vol. 38, no. 4, pp. 193–213, Nov. 2012.
- [32] E. Tekin, P. J. Smith, and U. S. Schubert, ‘Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles’, *Soft Matter*, vol. 4, no. 4, pp. 703–713, Mar. 2008.
- [33] A. K. Sen and J. Darabi, ‘Droplet ejection performance of a monolithic thermal inkjet print head’, *J. Micromechanics Microengineering*, vol. 17, no. 8, pp. 1420–1427, Aug. 2007.
- [34] S. Magdassi and A. Hudd, ‘Inkjet Printing Technologies’, *Chem. Inkjet Inks*, pp. 3–18, 2010.
- [35] B. H. Kim, H. S. Lee, S. W. Kim, P. Kang, and Y. S. Park, ‘Hydrodynamic responses of a piezoelectric driven MEMS inkjet print-head’, *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 210, pp. 131–140, Apr. 2014.
- [36] J. A. Paulsen, M. Renn, K. Christenson, and R. Plourde, ‘Printing conformal electronics on 3D structures with Aerosol Jet technology’, in *2012 Future of Instrumentation International Workshop (FIIW) Proceedings*, 2012, pp. 1–4.
- [37] N. J. Wilkinson, M. A. A. Smith, R. W. Kay, and R. A. Harris, ‘A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing’, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 11, pp. 4599–4619, Dec. 2019.
- [38] L. Bayvel and Z. Orzechowski, *Liquid Atomization*. Routledge, 2019.
- [39] K. Y. Kim and W. R. Marshall, ‘Drop-size distributions from pneumatic atomizers’, *AIChE J.*, vol. 17, no. 3, pp. 575–584, May 1971.
- [40] X. Wang, F. E. Kruis, and P. H. McMurry, ‘Aerodynamic Focusing of Nanoparticles: I. Guidelines for Designing Aerodynamic Lenses for Nanoparticles’, *Aerosol Sci. Technol.*, vol. 39, no. 7, pp. 611–623, Jul. 2005.
- [41] E. B. Secor, ‘Principles of aerosol jet printing’, *Flex. Print. Electron.*, vol. 3, no. 3, p. 035002, Sep. 2018.

- [42] T. Seifert, E. Sowade, F. Roscher, M. Wiemer, T. Gessner, and R. R. Baumann, ‘Additive manufacturing technologies compared: Morphology of deposits of silver ink using inkjet and aerosol jet printing’, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 2, pp. 769–779, Jan. 2015.
- [43] S. Pestotnik *et al.*, ‘Aerosol Jetting for Multifunctional Additive Manufacturing’, in *Additive Manufacturing Processes*, ASM International, 2020, pp. 437–445.
- [44] K. B. Perez and C. B. Williams, ‘Combining additive manufacturing and direct write for integrated electronics - A review’, *24th Int. SFF Symp. - An Addit. Manuf. Conf. SFF 2013*, pp. 962–979, 2013.
- [45] B.-H. Lu, H.-B. Lan, and H.-Z. Liu, ‘Additive manufacturing frontier: 3D printing electronics’, *Opto-Electronic Adv.*, vol. 1, no. 1, pp. 17000401–17000410, Feb. 2018.
- [46] G. L. Goh, H. Zhang, T. H. Chong, and W. Y. Yeong, ‘3D Printing of Multilayered and Multimaterial Electronics: A Review’, *Adv. Electron. Mater.*, vol. 7, no. 10, pp. 1–28, 2021.
- [47] M. A. S. R. Saadi *et al.*, ‘Direct Ink Writing: A 3D Printing Technology for Diverse Materials’, *Adv. Mater.*, 2022.
- [48] Y. Zhang *et al.*, ‘Recent Progress of Direct Ink Writing of Electronic Components for Advanced Wearable Devices’, *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 1718–1734, 2019.
- [49] F. Tricot *et al.*, ‘Fabrication of 3D conductive circuits: print quality evaluation of a direct ink writing process’, *RSC Adv.*, vol. 8, no. 46, pp. 26036–26046, Jul. 2018.
- [50] Z. Hou, H. Lu, Y. Li, L. Yang, and Y. Gao, ‘Direct Ink Writing of Materials for Electronics-Related Applications: A Mini Review’, *Front. Mater.*, vol. 8, no. April, pp. 1–8, 2021.
- [51] J. S. Park, T. Kim, and W. S. Kim, ‘Conductive Cellulose Composites with Low Percolation Threshold for 3D Printed Electronics’, *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 3246, Dec. 2017.
- [52] B. Podsiadły, A. Skalski, B. Wałpuski, and M. Słoma, ‘Heterophase materials for fused filament fabrication of structural electronics’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 2, pp. 1236–1245, Jan. 2019.
- [53] N. J. Wilkinson, M. A. A. Smith, R. W. Kay, and R. A. Harris, ‘A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing’, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 105, no. 11, pp. 4599–4619, Dec. 2019.
- [54] J. A. Lewis and B. Y. Ahn, ‘Three-dimensional printed electronics’, *Nature*, vol. 518, no. 7537, pp. 42–43, Feb. 2015.
- [55] R. Su, S. H. Park, X. Ouyang, S. I. Ahn, and M. C. McAlpine, ‘3D-printed flexible organic light-emitting diode displays’, *Sci. Adv.*, vol. 8, no. 1, Jan. 2022.
- [56] L. M. Bollig, P. J. Hilpisch, G. S. Mowry, and B. B. Nelson-Cheeseman, ‘3D printed magnetic polymer composite transformers’, *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 442, pp. 97–101, Nov. 2017.
- [57] Y. L. Kong *et al.*, ‘3D printed quantum dot light-emitting diodes’, *Nano Lett.*, vol. 14, no. 12, pp. 7017–7023, Dec. 2014.
- [58] N. White, ‘Thick films’, *Springer Handbooks*, p. 1, 2017.
- [59] M. Jakubowska, *Techniki drukarskie w elektronice. Materiały i technologie*. Warszawa: Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2013.
- [60] A. H. Wilson, *The theory of metals*. Cambridge University Press, 2011.
- [61] S.-Y. Wu, C. Yang, W. Hsu, and L. Lin, ‘3D-printed microelectronics for integrated circuitry and passive wireless sensors’, *Microsystems Nanoeng.*, vol. 1, no. 1, p. 15013, Dec. 2015.
- [62] H. Ota *et al.*, ‘Application of 3D Printing for Smart Objects with Embedded Electronic Sensors and Systems’, *Adv. Mater. Technol.*, vol. 1, no. 1, p. 1600013, Apr. 2016.
- [63] J. P. Swensen, L. U. Odhner, B. Araki, and A. M. Dollar, ‘Injected 3D electrical traces in additive manufactured parts with low melting temperature metals’, in *Proceedings - IEEE International Conference on Robotics and Automation*, 2015, vol. 2015–June, no. June, pp. 988–995.

- [64] Y. Zhou *et al.*, ‘Rheological effect on screen-printed morphology of thick film silver paste metallization’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 28, no. 7, pp. 5548–5553, 2017.
- [65] Y. Gao, J. Feng, F. Liu, and Z. Liu, ‘Effects of Organic Vehicle on the Rheological and Screen-Printing Characteristics of Silver Paste for LTCC Thick Film Electrodes’, *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 5, p. 1953, Mar. 2022.
- [66] S. Kirkpatrick, ‘Percolation and Conduction’, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 45, no. 4, pp. 574–588, Oct. 1973.
- [67] B. Illés, O. Krammer, A. Géczy, and T. Garami, ‘Characterizing the conductivity of ICA joints by the mean intercept length of Ag flakes’, *Solder. Surf. Mt. Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 2–6, Feb. 2016.
- [68] M. J. Yim, Y. Li, K. S. Moon, K. W. Paik, and C. P. Wong, ‘Review of recent advances in electrically conductive adhesive materials and technologies in electronic packaging’, *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 14, pp. 1593–1630, 2008.
- [69] H. Gao, L. Liu, Y. F. Luo, D. M. Jia, F. Wang, and K. H. Liu, ‘Effect of curing procedures on the electrical properties of epoxy-based isotropic conductive adhesives’, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, vol. 60, no. 6, pp. 409–427, Jan. 2011.
- [70] K.-S. Moon *et al.*, ‘Thermal behavior of silver nanoparticles for low-temperature interconnect applications’, *J. Electron. Mater.*, vol. 34, no. 2, pp. 168–175, Feb. 2005.
- [71] K. Kielbasiński *et al.*, ‘Influence of nanoparticles content in silver paste on mechanical and electrical properties of LTJT joints’, *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, no. 3, pp. 907–913, May 2015.
- [72] K. S. Siow and Y. T. Lin, ‘Identifying the Development State of Sintered Silver (Ag) as a Bonding Material in the Microelectronic Packaging Via a Patent Landscape Study’, *J. Electron. Packag.*, vol. 138, no. 2, p. 020804, Apr. 2016.
- [73] K. T. Chung, A. Sabo, and A. P. Pica, ‘Electrical permittivity and conductivity of carbon black-polyvinyl chloride composites’, *J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 10, pp. 6867–6879, Oct. 1982.
- [74] S. Varma and C. K. Mitra, ‘Low Frequency Impedance Studies on Covalently Modified Glassy Carbon Paste’, *Electroanalysis*, vol. 14, no. 22, pp. 1587–1596, Nov. 2002.
- [75] J. Wang, Ü. Anik Kirgöz, J. W. Mo, J. Lu, A. Nasser Kawde, and A. Muck, ‘Glassy carbon paste electrodes’, *Electrochem. commun.*, vol. 3, no. 4, pp. 203–208, Apr. 2001.
- [76] I. Švancara, A. Walcarius, K. Kalcher, and K. Vytrás, ‘Carbon paste electrodes in the new millennium’, *Cent. Eur. J. Chem.*, vol. 7, no. 4, pp. 598–656, 2009.
- [77] D. R. Cooper *et al.*, ‘Experimental Review of Graphene’, *ISRN Condens. Matter Phys.*, vol. 2012, pp. 1–56, 2012.
- [78] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, and E. Hernández, ‘Electronic, thermal and mechanical properties of carbon nanotubes’, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 362, no. 1823. Royal Society, pp. 2065–2098, 15-Oct-2004.
- [79] X. Y. Fang, X. X. Yu, H. M. Zheng, H. B. Jin, L. Wang, and M. S. Cao, ‘Temperature- and thickness-dependent electrical conductivity of few-layer graphene and graphene nanosheets’, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, vol. 379, no. 37, pp. 2245–2251, 2015.
- [80] P. L. McEuen, M. S. Fuhrer, and H. Park, ‘Single-walled carbon nanotube electronics’, *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 1, no. 1, pp. 78–84, 2002.
- [81] S. Li, Z. Yu, C. Rutherglen, and P. J. Burke, ‘Electrical properties of 0.4 cm long single-walled carbon nanotubes’, *Nano Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 2003–2007, 2004.
- [82] P. Avouris, Z. Chen, and V. Perebeinos, ‘Carbon-based electronics’, pp. 605–615, 2007.
- [83] A. Kamyshny and S. Magdassi, ‘Conductive Nanomaterials for Printed Electronics’, *Small*, vol. 10, no. 17, pp. 3515–3535, Sep. 2014.
- [84] G. L. Goh, S. Agarwala, and W. Y. Yeong, ‘Directed and On-Demand Alignment of Carbon Nanotube: A Review toward 3D Printing of Electronics’, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 4, 2019.

- [85] X. Zhang, W. Lu, G. Zhou, and Q. Li, ‘Understanding the Mechanical and Conductive Properties of Carbon Nanotube Fibers for Smart Electronics’, *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 5, pp. 1–21, 2020.
- [86] A. Kamyshny and S. Magdassi, ‘Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics’, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 6, pp. 1712–1740, Mar. 2019.
- [87] J. Vaillancourt *et al.*, ‘All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, no. 24, p. 243301, Dec. 2008.
- [88] K. Xiao, Y. Liu, P. Hu, G. Yu, X. Wang, and D. Zhu, ‘High-mobility thin-film transistors based on aligned carbon nanotubes’, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 1, pp. 150–152, Jul. 2003.
- [89] G. Wroblewski, B. Swatowska, L. Dybowska-Sarapuk, M. Jakubowska, and T. Stapinski, ‘Optical properties of transparent electrodes based on carbon nanotubes and graphene platelets’, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 27, no. 12, pp. 12764–12771, Dec. 2016.
- [90] M. Słoma, G. Wróblewski, D. Janczak, and M. Jakubowska, ‘Transparent electrodes with nanotubes and graphene for printed optoelectronic applications’, *J. Nanomater.*, vol. 2014, pp. 1–7, Jan. 2014.
- [91] K. Siuzdak *et al.*, ‘Spray-deposited carbon-nanotube counter-electrodes for dye-sensitized solar cells’, *Phys. status solidi*, vol. 213, no. 5, pp. 1157–1164, May 2016.
- [92] M. Słoma, D. Janczak, A. Młodziak, M. Jakubowska, and G. Wróblewski, ‘Screen printed resistive pressure sensors fabricated from polymer composites with carbon nanotubes’, *Challenges Mod. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 14–19, 2012.
- [93] J. H. We, S. J. Kim, and B. J. Cho, ‘Hybrid composite of screen-printed inorganic thermoelectric film and organic conducting polymer for flexible thermoelectric power generator’, *Energy*, vol. 73, pp. 506–512, 2014.
- [94] K. R. Ryan, M. P. Down, N. J. Hurst, E. M. Keefe, and C. E. Banks, ‘Additive manufacturing (3D printing) of electrically conductive polymers and polymer nanocomposites and their applications’, *eScience*, vol. 2, no. 4, pp. 365–381, Jul. 2022.
- [95] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, ‘Inkjet printing-process and its applications’, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 673–685, 2010.
- [96] J. G. Tait *et al.*, ‘Uniform Aerosol Jet printed polymer lines with 30 μm width for 140 ppi resolution RGB organic light emitting diodes’, *Org. Electron.*, vol. 22, pp. 40–43, 2015.
- [97] C. Zhan, G. Yu, Y. Lu, L. Wang, E. Wujcik, and S. Wei, ‘Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 5, no. 7, pp. 1569–1585, 2017.
- [98] H. Liu *et al.*, ‘Electrically conductive polymer composites for smart flexible strain sensors: a critical review’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 45, pp. 12121–12141, 2018.
- [99] M. Manoj, ‘Effect of process conditions on feature size of inkjet printed silver’, Rochester Institute of Technology, 2019.
- [100] Y. Choi, K. dong Seong, and Y. Piao, ‘Metal–Organic Decomposition Ink for Printed Electronics’, *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 20, pp. 1–14, 2019.
- [101] H. M. Lee, S. Y. Choi, and A. Jung, ‘Direct deposition of highly conductive aluminum thin film on substrate by solution-dipping process’, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 11, pp. 4581–4585, Jun. 2013.
- [102] H. M. Lee, H. B. Lee, D. S. Jung, J. Y. Yun, S. H. Ko, and S. Bin Park, ‘Solution processed aluminum paper for flexible electronics’, *Langmuir*, vol. 28, no. 36, pp. 13127–13135, Sep. 2012.
- [103] H. M. Lee *et al.*, ‘A Novel Solution-Stamping Process for Preparation of a Highly Conductive Aluminum Thin Film’, *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 46, pp. 5524–5528, Dec. 2011.
- [104] C. J. Curtis, ‘(54) PRINTING ALUMINUM FILMS AND PATTERNED CONTACTS USING ORGANOMETALLIC PRECURSORINKS S371 (c)(1), (2), (4) Date’, Nov. 2010.

- [105] N. Thakur and H. Murthy, 'Nickel-Based Inks for Inkjet Printing: A Review on Latest Trends', *Am. J. Mater. Sci.*, vol. 2021, no. 1, pp. 20–35, 2021.
- [106] Y. Dong, X. Li, S. Liu, Q. Zhu, J. G. Li, and X. Sun, 'Facile synthesis of high silver content MOD ink by using silver oxalate precursor for inkjet printing applications', *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 381–387, Aug. 2015.
- [107] K. F. Teng and R. W. Vest, 'Metallization of Solar Cells with Ink Jet Printing and Silver Metallo-Organic Inks', *IEEE Trans. Components, Hybrids, Manuf. Technol.*, vol. 11, no. 3, pp. 291–297, 1988.
- [108] A. L. Dearden, P. J. Smith, D.-Y. Shin, N. Reis, B. Derby, and P. O'Brien, 'A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks', *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 26, no. 4, pp. 315–318, Feb. 2005.
- [109] Y. S. Rosen, A. Yakushenko, A. Offenhäusser, and S. Magdassi, 'Self-Reducing Copper Precursor Inks and Photonic Additive Yield Conductive Patterns under Intense Pulsed Light', *ACS Omega*, vol. 2, no. 2, pp. 573–581, Feb. 2017.
- [110] B. Deore *et al.*, 'Formulation of Screen-Printable Cu Molecular Ink for Conductive/Flexible/Solderable Cu Traces', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 11, no. 42, pp. 38880–38894, Oct. 2019.
- [111] J. Lee, B. Lee, S. Jeong, Y. Kim, and M. Lee, 'Microstructure and electrical property of laser-sintered Cu complex ink', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 42–45, Jul. 2014.
- [112] D.-H. Shin *et al.*, 'A Self-Reducible and Alcohol-Soluble Copper-Based Metal–Organic Decomposition Ink for Printed Electronics', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 6, no. 5, pp. 3312–3319, Mar. 2014.
- [113] W. Xu and T. Wang, 'Synergetic Effect of Blended Alkylamines for Copper Complex Ink To Form Conductive Copper Films', *Langmuir*, vol. 33, no. 1, pp. 82–90, Jan. 2017.
- [114] H. Min, B. Lee, S. Jeong, and M. Lee, 'Fabrication of 10 μm -scale conductive Cu patterns by selective laser sintering of Cu complex ink', *Opt. Laser Technol.*, vol. 88, pp. 128–133, Feb. 2017.
- [115] Y. Dong, Z. Lin, X. Li, Q. Zhu, J.-G. Li, and X. Sun, 'A low temperature and air-sinterable copper–diamine complex-based metal organic decomposition ink for printed electronics', *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, no. 24, pp. 6406–6415, Jun. 2018.
- [116] S. Cho, Z. Yin, Y. Ahn, Y. Piao, J. Yoo, and Y. S. Kim, 'Self-reducible copper ion complex ink for air sinterable conductive electrodes', *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 45, pp. 10740–10746, Nov. 2016.
- [117] S. Bai *et al.*, 'Laser-assisted reduction of highly conductive circuits based on copper nitrate for flexible printed sensors', *Nano-Micro Lett.*, vol. 9, no. 4, pp. 1–13, 2017.
- [118] J. H. Yu, Y. Rho, H. Kang, H. S. Jung, and K. T. Kang, 'Electrical behavior of laser-sintered Cu based metal-organic decomposition ink in air environment and application as current collectors in supercapacitor', *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 333–337, Oct. 2015.
- [119] Y. Farraj, A. Smootha, A. Kamyshny, and S. Magdassi, 'Plasma-Induced Decomposition of Copper Complex Ink for the Formation of Highly Conductive Copper Tracks on Heat-Sensitive Substrates', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 10, pp. 8766–8773, Mar. 2017.
- [120] P. Zhao, J. Huang, J. Nan, D. Liu, and F. Meng, 'Laser sintering process optimization of microstrip antenna fabricated by inkjet printing with silver-based MOD ink', *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 275, p. 116347, Jan. 2020.
- [121] M. Vaseem, G. McKerricher, and A. Shamim, 'Robust Design of a Particle-Free Silver-Organo-Complex Ink with High Conductivity and Inkjet Stability for Flexible Electronics', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 1, pp. 177–186, Jan. 2016.
- [122] A. J. Kell *et al.*, 'Versatile Molecular Silver Ink Platform for Printed Flexible Electronics', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 20, pp. 17226–17237, May 2017.
- [123] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, and D. Lupo, 'Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink', *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452–459, Apr. 2014.

- [124] W. Li *et al.*, ‘The rise of conductive copper inks: challenges and perspectives’, *Appl. Mater. Today*, vol. 18, p. 100451, Mar. 2020.
- [125] S. Wünscher, R. Abbel, J. Perelaer, and U. S. Schubert, ‘Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 48, pp. 10232–10261, Sep. 2014.
- [126] J. Perelaer, B. J. De Gans, and U. S. Schubert, ‘Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks’, *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2101–2104, 2006.
- [127] Y. Sui, C. A. Zorman, and R. M. Sankaran, ‘Plasmas for additive manufacturing’, *Plasma Process. Polym.*, vol. 17, no. 5, pp. 1–25, 2020.
- [128] X. Zeng *et al.*, ‘Copper inks for printed electronics: a review’, *Nanoscale*, 2022.
- [129] M. N. Jahangir, J. Cleeman, H. J. Hwang, and R. Malhotra, ‘Towards out-of-chamber damage-free fabrication of highly conductive nanoparticle-based circuits inside 3D printed thermally sensitive polymers’, *Addit. Manuf.*, vol. 30, p. 100886, Dec. 2019.
- [130] A. Chletsou, J. F. Locke, and J. Papapolymerou, ‘Additive Manufactured Antennas on Automotive ABS Using Intense Pulsed Light Sintering’, 2022, pp. 1–2.
- [131] J. West, M. Carter, S. Smith, and J. Sears, ‘Photonic Sintering of Silver Nanoparticles: Comparison of Experiment and Theory’, in *Sintering - Methods and Products*, InTech, 2012.
- [132] D. Haley and O. Pratt, ‘Basic principles of lasers’, *Anaesthesia and Intensive Care Medicine*, vol. 18, no. 12. Elsevier Ltd, pp. 648–650, 01-Dec-2017.
- [133] R. Powell, ‘Types of Lasers’, in *Springer Handbooks*, Springer, 2006, pp. 1035–1049.
- [134] B. Nagarajan, Z. Hu, X. Song, W. Zhai, and J. Wei, ‘Development of Micro Selective Laser Melting: The State of the Art and Future Perspectives’, *Engineering*, vol. 5, no. 4. Elsevier Ltd, pp. 702–720, 01-Aug-2019.
- [135] K. Maekawa *et al.*, ‘Drop-on-Demand Laser Sintering With Silver Nanoparticles for Electronics Packaging’, *IEEE Trans. Components, Packag. Manuf. Technol.*, vol. 2, no. 5, pp. 868–877, May 2012.
- [136] I. Gibson, D. Rosen, and B. (Brent) Stucker, *Additive manufacturing technologies : 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing*. .
- [137] A. J. Lopes, I. H. Lee, E. Macdonald, R. Quintana, and R. Wicker, ‘Laser curing of silver-based conductive inks for in situ 3D structural electronics fabrication in stereolithography’, *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 214, no. 9, pp. 1935–1945, 2014.
- [138] E. MacDonald and R. Wicker, ‘Multiprocess 3D printing for increasing component functionality’, *Science*, vol. 353, no. 6307. American Association for the Advancement of Science, 30-Sep-2016.
- [139] A. Vallecchi, C. J. Stevens, and E. Shamonina, ‘3D coupled resonators for enhanced filter design’, in *IET Conference Publications*, 2018, vol. 2018, no. CP741, p. 128 (4 pp.)-128 (4 pp.).
- [140] K. Sun, T.-S. Wei, B. Y. Ahn, J. Y. Seo, S. J. Dillon, and J. A. Lewis, ‘3D Printing of Interdigitated Li-Ion Microbattery Architectures’, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 33, pp. 4539–4543, Sep. 2013.
- [141] K. Fu *et al.*, ‘Graphene Oxide-Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries’, *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 13, pp. 2587–2594, Apr. 2016.
- [142] D. J. Roach, C. M. Hamel, C. K. Dunn, M. V. Johnson, X. Kuang, and H. J. Qi, ‘The m4 3D printer: A multi-material multi-method additive manufacturing platform for future 3D printed structures’, *Addit. Manuf.*, vol. 29, no. July, p. 100819, 2019.
- [143] Neotech, ‘15x bt Technical Brochure’.
- [144] nScrypt, ‘2021-3Dn-Technical Overview’, no. 407, p. 32826, 2021.
- [145] J. Persad and S. Rocke, ‘Multi-material 3D printed electronic assemblies: A review’, *Results Eng.*, vol. 16, no. September, p. 100730, 2022.

- [146] H. W. Tan, J. An, C. K. Chua, and T. Tran, ‘Metallic Nanoparticle Inks for 3D Printing of Electronics’, *Adv. Electron. Mater.*, vol. 5, no. 5, p. 1800831, May 2019.
- [147] W. Niu, L. Liu, and X. Chen, ‘Influence of fine particle size and concentration on the clogging of labyrinth emitters’, *Irrig. Sci.*, vol. 31, no. 4, pp. 545–555, 2013.
- [148] R. Lavanholi *et al.*, ‘Methodology to Evaluate Dripper Sensitivity to Clogging due to Solid Particles: An Assessment’, *Sci. World J.*, vol. 2018, 2018.
- [149] C. P. Chen, H. X. Li, and H. Ding, ‘Modeling and control of time-pressure dispensing for semiconductor manufacturing’, *Int. J. Autom. Comput.*, vol. 4, no. 4, pp. 422–427, 2007.
- [150] H.-X. Li, J. Liu, C. P. Chen, and H. Deng, ‘A Simple Model-Based Approach for Fluid Dispensing Analysis and Control’, *IEEE/ASME Trans. Mechatronics*, vol. 12, no. 4, pp. 491–503, Aug. 2007.
- [151] Y. X. Zhao and X. Du Chen, ‘Model-based robust design for time-pressure fluid dispensing using surrogate modeling’, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 55, no. 5–8, pp. 433–446, 2011.
- [152] X. B. Chen, W. J. Zhang, G. Schoenau, and B. Surgenor, ‘Off-line control of time-pressure dispensing processes for electronics packaging’, *IEEE Trans. Electron. Packag. Manuf.*, vol. 26, no. 4, pp. 286–293, Oct. 2003.
- [153] C. W. Extrand and S. I. Moon, ‘When Sessile Drops Are No Longer Small: Transitions from Spherical to Fully Flattened’, *Langmuir*, vol. 26, no. 14, pp. 11815–11822, Jul. 2010.
- [154] B. Wałpuski and M. Słoma, ‘Accelerated Testing and Reliability of FDM-Based Structural Electronics’, *Appl. Sci.*, vol. 12, no. 3, p. 1110, Jan. 2022.
- [155] N. Jayanth, P. Senthil, and C. Prakash, ‘Effect of chemical treatment on tensile strength and surface roughness of 3D-printed ABS using the FDM process’, *Virtual Phys. Prototyp.*, vol. 13, no. 3, pp. 155–163, Jul. 2018.
- [156] I. Buj-Corral, A. Domínguez-Fernández, and R. Durán-Llucià, ‘Influence of Print Orientation on Surface Roughness in Fused Deposition Modeling (FDM) Processes’, *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 23, p. 3834, Nov. 2019.
- [157] B. Wałpuski and M. Słoma, ‘Additive Manufacturing of Electronics from Silver Nanopowders Sintered on 3D Printed Low-Temperature Substrates.’, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 4, p. 2001085, Apr. 2021.
- [158] K. S. Bhat, R. Ahmad, Y. Wang, and Y.-B. Hahn, ‘Low-temperature sintering of highly conductive silver ink for flexible electronics’, *J. Mater. Chem. C*, vol. 4, no. 36, pp. 8522–8527, Sep. 2016.
- [159] L. Polavarapu, K. K. Manga, H. D. Cao, K. P. Loh, and Q.-H. Xu, ‘Preparation of Conductive Silver Films at Mild Temperatures for Printable Organic Electronics’, *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 14, pp. 3273–3276, Jul. 2011.
- [160] B. Niese, P. Amend, S. Roth, and M. Schmidt, ‘Laser-based generation of conductive circuits on additive manufactured thermoplastic substrates’, in *Physics Procedia*, 2016, vol. 83, pp. 954–963.
- [161] S. Hong *et al.*, ‘Nonvacuum, maskless fabrication of a flexible metal grid transparent conductor by low-temperature selective laser sintering of nanoparticle ink’, *ACS Nano*, vol. 7, no. 6, pp. 5024–5031, 2013.
- [162] Q. Huang, W. Shen, Q. Xu, R. Tan, and W. Song, ‘Properties of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle ink for inkjet printing conductive tracks on paper with high conductivity’, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 147, no. 3, pp. 550–556, Oct. 2014.
- [163] F. Wang, P. Mao, and H. He, ‘Dispensing of high concentration Ag nano-particles ink for ultra-low resistivity paper-based writing electronics’, *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 21398, Aug. 2016.
- [164] B. Wałpuski, J. J. Szałapak, B. J. Podsiadły, P. A. Walter, and M. Słoma, ‘Rapid prototyping in printed electronics’, in *Photonics Applications in Astronomy, Communications, Industry, and High-Energy Physics Experiments 2018*, 2018, vol. 10808, p. 54.
- [165] M. Judd and K. Brindley, *Soldering in electronics assembly*. Elsevier, 1999.
- [166] S. Yang, D. Xiang, A. Bryant, P. Mawby, L. Ran, and P. Tavner, ‘Condition monitoring for device

- reliability in power electronic converters: A review', *IEEE Trans. Power Electron.*, vol. 25, no. 11, pp. 2734–2752, 2010.
- [167] B. Wałpuski, B. Podsiadły, J. Krzemiński, and M. Słoma, 'Conductive paths and connections on polymer substrates for structural electronics', *Period. Polytech. Electr. Eng. Comput. Sci.*, vol. 63, no. 2, 2019.
- [168] J. C. Jagt, 'Reliability of electrically conductive adhesive joints for surface mount applications: A summary of the state of the art', *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part A*, vol. 21, no. 2, pp. 215–225, Jun. 1998.
- [169] P. Matkowski, 'Reliability of SnAgCu solder joints during vibration in various temperature', in *Proceedings of the International Spring Seminar on Electronics Technology*, 2011, pp. 341–347.
- [170] J. Falck, C. Felgemacher, A. Rojko, M. Liserre, and P. Zacharias, 'Reliability of Power Electronic Systems', *IEEE Ind. Electron. Mag.*, vol. 12, no. 2, pp. 24–35, 2018.
- [171] Y. Yang, H. Wang, A. Sangwongwanich, and F. Blaabjerg, *Design for Reliability of Power Electronic Systems*, 4th ed. Elsevier Inc., 2018.
- [172] F. Bayle and A. Mettas, 'Temperature acceleration models in reliability predictions: Justification & improvements', in *Proceedings - Annual Reliability and Maintainability Symposium*, 2010.
- [173] M. G. Pecht, A. A. Shukla, N. Kelkar, and J. Pecht, 'Criteria for the assessment of reliability models', *IEEE Trans. Components Packag. Manuf. Technol. Part B*, vol. 20, no. 3, pp. 229–233, Aug. 1997.
- [174] V. Lakshminarayanan and N. Sriraam, 'The effect of temperature on the reliability of electronic components', in *IEEE CONECCT 2014 - 2014 IEEE International Conference on Electronics, Computing and Communication Technologies*, 2014.
- [175] W. Huai *et al.*, 'Transitioning to physics-of-failure as a reliability driver in power electronics', *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Power Electron.*, vol. 2, no. 1, pp. 97–114, 2014.
- [176] S. Magdassi, M. Grouchko, and A. Kamyshny, 'Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability', *Materials (Basel)*, vol. 3, no. 9, pp. 4626–4638, Sep. 2010.
- [177] T. Bin Song *et al.*, 'Nanoscale joule heating and electromigration enhanced ripening of silver nanowire contacts', *ACS Nano*, vol. 8, no. 3, pp. 2804–2811, Mar. 2014.
- [178] Z. Trzaska and J. P. Monchoux, 'Electromigration experiments by spark plasma sintering in the silver-zinc system', *J. Alloys Compd.*, vol. 635, pp. 142–149, Jul. 2015.
- [179] J. Horo, P. G. Harne, B. B. Nayak, and S. Vitta, 'Low temperature coefficient of resistivity Ag-Cd and Ag-Sn alloys - Structure and transport', *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 107, no. 1, pp. 53–57, Feb. 2004.
- [180] J. H. Liu, Y. C. Lin, J. T. Lue, and C. J. Wu, 'Resistivity measurements of layered metallic films at various microwave frequencies and temperatures using the micro-strip T-junction method', *Meas. Sci. Technol.*, vol. 13, no. 7, pp. 1132–1137, Jun. 2002.
- [181] M. Yamashita and K. Suganuma, 'Degradation mechanism of Ag-epoxy conductive adhesive/Sn-Pb plating interface by heat exposure', *J. Electron. Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 551–556, 2002.
- [182] H. M. Ng, N. M. Saidi, F. S. Omar, K. Ramesh, S. Ramesh, and S. Bashir, 'Thermogravimetric Analysis of Polymers', in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2018, pp. 1–29.
- [183] I. Dubdub and M. Al-Yaari, 'Pyrolysis of low density polyethylene: Kinetic study using TGA data and ANN prediction', *Polymers (Basel)*, vol. 12, no. 4, p. 891, Apr. 2020.
- [184] A. W. Coats and J. P. Redfern, 'Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data', *Nature*, vol. 201, no. 4914, pp. 68–69, Jan. 1964.
- [185] H. Zou, C. Yi, L. Wang, H. Liu, and W. Xu, 'Thermal degradation of poly(lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy', *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 97, no. 3, pp. 929–935, 2009.

- [186] T. McNally, W. Raymond Murphy, C. Y. Lew, R. J. Turner, and G. P. Brennan, 'Polyamide-12 layered silicate nanocomposites by melt blending', *Polymer (Guildf)*, vol. 44, no. 9, pp. 2761–2772, Apr. 2003.
- [187] S. Saimani and A. Kumar, 'Semi-IPN asymmetric membranes based on polyether imide (ULTEM) and polyethylene glycol diacrylate for gaseous separation', *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 110, no. 6, pp. 3606–3615, Dec. 2008.
- [188] A. F. Rojas-González and J. I. Carrero-Mantilla, 'Thermal Degradation Kinetic of Polylactic Acid in Multiple Extrusions', *Ing. y Univ.*, vol. 19, no. 1, pp. 189–206, 2015.
- [189] M. K. Pitchan, S. Bhowmik, M. Balachandran, and M. Abraham, 'Effect of surface functionalization on mechanical properties and decomposition kinetics of high performance polyetherimide/MWCNT nano composites', *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 90, pp. 147–160, Nov. 2016.
- [190] K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, 'An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research', *Bioresource Technology*, vol. 101, no. 22. Elsevier, pp. 8493–8501, 01-Nov-2010.
- [191] M. Bodaghi, D. Ban, M. Mobin, C. H. Park, S. V. Lomov, and M. Nikzad, 'Additively manufactured three dimensional reference porous media for the calibration of permeability measurement set-ups', *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 139, p. 106119, Dec. 2020.
- [192] Myong-Ki Kim *et al.*, 'Laser sintering of inkjet-printed silver nanoparticles on glass and PET substrates', in *10th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 2010, pp. 520–524.
- [193] M. Kanzaki, Y. Kawaguchi, and H. Kawasaki, 'Fabrication of Conductive Copper Films on Flexible Polymer Substrates by Low-Temperature Sintering of Composite Cu Ink in Air', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 24, pp. 20852–20858, Jun. 2017.
- [194] W. Li *et al.*, 'Highly conductive copper films based on submicron copper particles/copper complex inks for printed electronics: Microstructure, resistivity, oxidation resistance, and long-term stability', *J. Alloys Compd.*, vol. 732, pp. 240–247, Jan. 2018.
- [195] J. Lee, B. Lee, S. Jeong, Y. Kim, and M. Lee, 'Enhanced surface coverage and conductivity of Cu complex ink-coated films by laser sintering', *Thin Solid Films*, vol. 564, pp. 264–268, Aug. 2014.