

Uvođenje nanotehnologije u grafičku proizvodnju

Kelčec, Grgur

Master's thesis / Diplomski rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Graphic Arts / Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:216:892606>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-19**



Repository / Repozitorij:

[Faculty of Graphic Arts Repository](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

GRGUR KELČEC

UVOĐENJE NANOTEHNOLOGIJE U
GRAFIČKU PROIZVODNJU

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2022.



Sveučilište u Zagrebu
Grafčki fakultet

UVOĐENJE NANOTEHNOLOGIJE U GRAFIČKU PROIZVODNJU

DIPLOMSKI RAD

Mentor:

Izv.prof.dr.sc. Dubravko Banić

Student:

Grgur Kelčec

Zagreb, 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

GRAFIČKI FAKULTET

Getaldićeva 2

Zagreb, 19. 9. 2022.

Temeljem podnijetog zahtjeva za prijavu teme diplomskog rada izdaje se

RJEŠENJE

kojim se studentu/ici Grguru Kelčecu, JMBAG 0128060386, sukladno čl. 5. st. 5. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, odobrava izrada diplomskog rada, pod naslovom: Uvođenje nanotehnologije u grafičku proizvodnju, pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dubravka Banića.

Sukladno čl. 9. st. 1. Pravilnika o izradi i obrani diplomskog rada od 13.02.2012. godine, Povjerenstvo za nastavu, završne i diplomske ispite predložilo je ispitno Povjerenstvo kako slijedi:

1. doc. dr. sc. Kulčar Rahela, predsjednik/ica
2. izv. prof. dr. sc. Banić Dubravko, mentor/ica
3. doc. dr. sc. Itrić Ivanda Katarina, član/ica



Prof. dr. sc. Nikola Mrvac

SAŽETAK

U ovom radu pokušati će se objasniti koje su prednosti uvođenja nanotehnologije u pojedine segmente grafičke proizvodnje od sinteze novih boja koje se koriste u ovoj inačici tiska, sam proces otiskivanja, na koje se sve podloge može otiskivati i dorade takvih materijala te na završnim produktima.

Potrebno je uvijek imati na umu da tehnologija, neovisno o tome kada je prvi put osmišljena ili korištena, s vremenom se mijenja i evoluira. Koncept preslikavanja motiva s forme na podlogu svoje korijene ima prvi put zabilježene u 9. stoljeću u obliku religijskog budističkog teksta *The Diamond Sutra* koja se smatra prvom tiskanom knjigom. Od tada pa da danas tisak je imao moguće i najveću ulogu u razvoju ljudske civilizacije uz otkriće vatre i struje. Moć otisnute riječi ili nekog motiva služila je za prijenos informacija svim kutovima civilizacije te osigurao napredak znanja i time čovječanstva. No s obzirom kako to inače biva potrebno je ostajati u koraku s vremenom, tisak knjiga, novina i časopisa postao je u nekim granama ponekad i kontroverzan zbog pretjeranog davnog korištenja olova u bojama, zagađivanja ili papira kao tiskovne podloge. Stoga struka uvijek teži otkrivanju i razvijanju novih, sigurnijih, kvalitetnijih i ekološki prihvatljivih tehnika koje će prevladavati u svijetu budućnosti. Jedno od rješenja leži u vrlo malenom svijetu nanomaterijala i nanotehnologije. Tehnologija koja je je sve češća radi svojih povoljnijih i širih horizonta koji mogu pokriti od standardnog ink jeta tiska do fizički i kemijski stabilnijih materijala i podloga od standardnih.

KLJUČNE RIJEČI: fleksibilna elektronika, nanotehnologija, tisak

ABSTRACT

In this paper, we will try to explain what are the advantages of introducing nanotechnologies in certain segments of graphic production, from the synthesis of ink used in this nano printing, the printing process itself, on which substrates it is printed, with which types of machines and the post-printing treatment of such materials and of the final products.

It is necessary to keep in mind that technology, regardless of when it was first invented or used, changes and evolves over time. The concept of copying a motif from a form onto a substrate has its roots first recorded in the 9th century in the form of the religious Buddhist text *The Diamond Sutra*, which is considered the first printed book. Since then, today's press has had possibly the greatest role in the development of human civilization, along with the discovery of fire and electricity. The power of the printed word or a motif served to transmit information to all corners of civilization and ensured the progress of knowledge and with that mankind. But considering how it usually goes, it is necessary to stay in step with the times, the printing of books, newspapers and magazines has become something of a controversial topic in some branches due to the excessive long-ago usage of lead in ink, pollution or paper as a printing substrate. Therefore, the profession always strives to discover and develop new, safer, better quality and environmentally friendly techniques that will prevail in the world of tomorrow.

One of the solutions lies in the very small world of nanomaterials and nanotechnology. A technology that is increasingly common due to its more favorable and wider horizons that can be covered from standard ink jet printing to physically and chemically more stable materials and substrates than the standard ones.

KEY WORDS: flexible electronics, nanotechnology, printing

SADRŽAJ:

1. Uvod	1
1.1. Nanotehnologija	1
1.2. Optička svojstva nanomaterijala	2
1.3. Električna svojstva nanomaterijala.....	3
1.4. Kvantne točke	4
1.5. Vrste kvantnih točaka.....	5
1.6. Aplikacije kvantnih točaka.....	6
2. Nanotehnologija unutar grafičke proizvodnje	7
2.1. Nanomaterijali u tisku	8
2.1.1. Metalne nanočestice	8
2.1.2. Metalne nanožice	8
2.1.3. Ugljikovi nanomaterijali	9
3. Tehnike otiskivanja nanotehnologijom	10
3.1. Beskontaktne tehnike	10
3.1.1. Ink jet otiskivanje	10
3.1.1.1. Istraživanje tržišta ink jet otiskivanja.....	13
3.1.2. Elektrohodinamičko otiskivanje (EHD)	15
3.1.2.1. Istraživanje tržišta elektrohodinamičkog otiskivanja.....	16
3.1.3. Aerosol otiskivanje.....	18
3.1.3.1. Istraživanje tržišta aerosol jet otiskivanja	19
3.2. Kontaktne tehnike	21
3.2.1. Sitotisak.....	21
3.2.2. Duboki tisak	21
3.2.2.1. Istraživanje tržišta dubokog tiska.....	22
3.2.3. Fleksografski tisak	22
3.2.3.1. Istraživanje tržišta fleksografskog tiska	23
4. Nastajanje i sinteza nanomaterijala	24
4.1. Sinteza srebrenih i bakrovih nanočestica	24
4.2. Sinteza srebrenih i bakrovih nanožica.....	25
5. Nastajanje tinte na bazi nanočestica	26
5.1. Dobivanje tinte na bazi ugljikovih nanočestica.....	26
5.2. Istraživanje nastajanja tinte na bazi nanočestica	28
6. Tiskovne podloge	31
6.1. Plastika.....	31

6.2.	Papir	31
6.3.	Elastomeri	31
6.4.	Istraživanje tiskovnih podloga za fleksibilnu elektroniku.....	32
7.	Tisak provodljivih uzoraka na tiskovne podloge	34
7.1.	Ink jet tisak.....	34
7.1.1.	Otiskivanje nanožičanih mreža ink jet tehnikom	34
7.2.	Elektrohidrodinamički tisak.....	35
7.2.1.	Tisak kompleksnih 3D struktura	35
7.2.2.	Otiskivanje nanožičanih mreža	35
7.3.	Aerosol jet tisak	36
7.4.	Sitotisak.....	36
7.4.1.	Tisak nanomaterijala sitotiskom.....	36
7.5.	Duboki tisak	37
7.5.1.	Tisak nanomaterijala	37
7.6.	Fleksografski tisak	37
8.	Dodatna obrada otisaka.....	38
8.1.	Druge tehnike sinteriranja	38
8.2.	Obrada metalnih nanočestica	40
8.3.	Obrada metalnih nanožica.....	40
9.	Aplikacije otisnute elektronike	41
9.1.	Solarne ćelije.....	41
9.2.	Transparentne elektrode	42
9.3.	Transparentni grijači filmovi.....	43
9.4.	Tankoslojni tranzistor.....	44
9.5.	Senzori temperature	45
9.6.	Radio frekvencijske identifikacijske oznake (<i>RFID</i>).....	46
10.	Zaključak	47
11.	Literatura:	48
12.	Popis slika:	50

1. Uvod

1.1. Nanotehnologija

Riječ „nanotehnologija“ često navodi ljude na ideju znanstvene fantastike radi toga što im je pojam vrlo nepoznat i ne susreću se s njim u svakodnevnom životu. Naziv dolazi od grčke riječi „νάνος“: *patuljak* + „τεχνικός“: *vješt, uvježban* što dolazi od riječi „umijeće“. Jedan od prvih opisa nanotehnologije odnosio se na tehnički aspekt vrlo točne manipulacije atoma i molekula za proizvodnju raznih makro-proizvoda. U svrhu standardizacije ovog pojma i znanosti koja leži iza nje, osnovana je „*National Nanotechnology Initiative*“ koje je također zaslužna za opći opis nanotehnologije koja glasi: „Nanotehnologija je grana znanosti koja se bavi manipulacijom materije na atomskoj, molekularnoj i supramolekularnoj razini, razvojem i primjenom struktura do 100 nanometara.“ Ova definicija odražava činjenicu da su kvantno mehanički efekti važni na ovoj razini kvantne realnosti, pa je nanotehnologija iz tehnološkog područja prešla u kategoriju istraživanja koja uključuje sve vrste istraživanja i tehnologija koje se bave posebnim svojstvima materije na atomskoj razini.

Nanotehnologija uključuje široki spektar znanosti, tehnologije i proizvodnje kao što su organska i molekularna biologija, široka sfera fizike, grafičko inženjerstvo te sama izrada malih elektronskih uređaja poput solarnih ćelija i tranzistora. S obzirom na to da se puno danas ulaže u ovu vrstu tehnologije radi svoje raznovrsnosti, nije ni čudo da se znanost proširila i da se očekuje kako će u jednom trenutku nanotehnologija biti komercijalno dostupna svima po relativno povoljnim uvjetima.[1.]

1.2. Optička svojstva nanomaterijala

S obzirom da se cijela tehnologija bazira na nanometarskim veličinama, ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) čestice koje promatramo na kvantnoj razini pokazuju vrlo drugačija mehanička, optička i električna svojstva u usporedbi s mikro i makro česticama. Ono što čini ove čestice i njihova svojstva interesantna je to što se minimalnim promjena njihovih dimenzija, gustoće, površinske funkcionalnosti ili oblika može stvoriti široki spektar optičkih svojstava koje same imaju korisne aplikacije u određenim granama znanosti. Takva optička svojstva često se generiraju uz pomoć različitih fizičkih mehanizama te svaka od tih metoda može rezultirati drugačijim ishodom sa znatnim prednostima, ovisno o ciljanoj primjeni. Nanočestice se nalaze u redu veličina gdje udio raspršene ili apsorbirane svjetlosti može uvelike varirati ovisno o promjeru čestica. Na promjerima manjim od 20 nm, gotovo cijelo izumiranje svjetlosti nastaje uslijed apsorpcije.

Ukoliko je čestica veća od 100 nm, izumiranje je uglavnom posljedica raspršivanja. Manipulacijom čestica tako da budu većeg ili manjeg promjera, može se postići optimalni udio apsorpcije i raspršivanja. Nanoskalne strukture izrađene od metala poput zlata, srebra i aluminijske mogu podržavati površinske plazmoničke modove pri čemu slobodni elektroni u materijalu prirodno rezoniraju frekvencijom koja ovisi o sastavu, veličini i obliku čestice. Kad se valna duljina upadne svjetlosti podudara s oscilacijskom frekvencijom, čestice mogu snažno apsorbarati ili raspršiti svjetlost što rezultira snažno obojenom česticom. Podešavanjem veličine i oblika, valna duljina vršne rezonancije može se pomaknuti kroz vidljivo i u infracrveno područje spektra, omogućavajući širok raspon prilagodljivosti boje. Još jedan način generiranja boje je taj da se nanočestice mogu organizirati u određene strukture čiji su elementi sličnim veličinama valne duljine svjetlosti. Ove strukture mogu selektivno odražavati određene dijelove spektra, stvarajući filmove s optičkim svojstvima koji se mogu prilagoditi odabirom veličine sastavnih čestica. [1.,2.]

1.3. Električna svojstva nanomaterijala

Kada pričamo o električnim svojstvima određenih materijala najčešće se referiramo na to je li taj materijal vodič, poluvodič ili izolator. U nanokristalima, razine elektroničke energije nisu kontinuirane kao u masi, već su diskretne (postoji konačna gustoća stanja), zbog ograničenja elektroničkih valnih funkcija na fizičke dimenzije čestica. Fenomen se naziva kvantno ograničenje i stoga se nanokristali nazivaju i kvantnim točkama.

U bilo kojem materijalu biti će opažena značajna varijacija osnovnih električnih i optičkih svojstava sa smanjenom veličinom kada energetska razmaka između elektroničkih razina premaši toplinsku energiju (kT). Štoviše, nanokristali posjeduju visoku površinu i velik udio atoma u nanokristalima nalazi se na njihovoj površini. Budući da njihov udio uvelike ovisi o veličini čestice (30 % za kristal od 1 nm, 15 % za kristal od 10 nm), može dovesti do učinaka veličine u kemijskim i fizičkim svojstvima nanokristala. [8.]

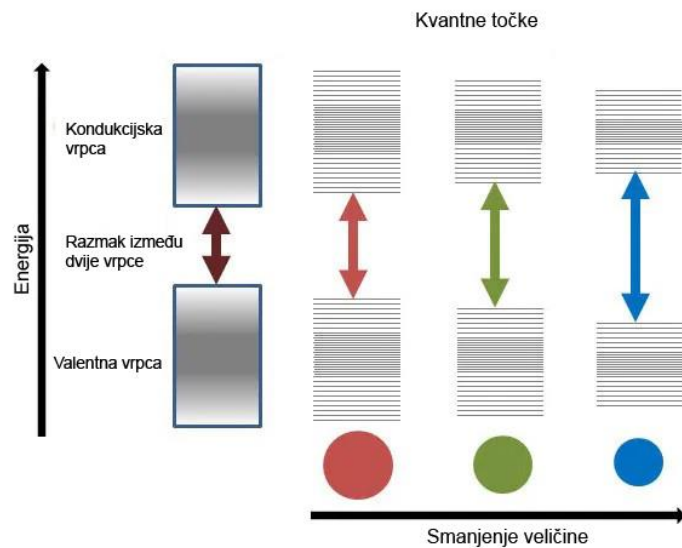
Uočeno je da se ta svojstva mijenjaju na razini nanoskala poput optičkih svojstava.

Primjeri promjene električnih svojstava u nanomaterijalima su:

- 1.) Vodljivost rasutog ili velikog materijala ne ovisi o dimenzijama kao što su promjer ili površina poprečnog presjeka ili broj navoja žice vodiča i dr. Međutim, utvrđeno je da se u slučaju ugljikovih nanocijevi vodljivost mijenja s promjenom površine poprečnog presjeka.
- 2.) Također je primijećeno da se vodljivost nanocijevi mijenja prilikom izvršavanja velikih sila (poput uvijanja).
- 3.) Vodljivost višeslojne ugljikove nanocijevi drugačija je od one jednoslojne nanocijevi istih dimenzija.
- 4.) Ugljikove nanocijevi mogu se ponašati kao vodiči ili poluvodiči, ali opće je poznato da je ugljik (grafit) dobar vodič električne energije.

1.4. Kvantne točke

Kvantne točke su sitne čestice ili nanokristali poluvodičkog materijala promjera u rasponu od 2-10 nm. Radi svoje male veličine pokazuju jedinstvena električna svojstva, srednje između onih poluvodiča i diskretnih molekula, koja su djelomično rezultat neuobičajeno visokih omjera površine i volumena za te čestice. Najočitiiji rezultat od toga je fluorescencija, pri čemu nanokristali mogu proizvesti karakteristične boje koje se mogu odrediti veličinom čestice.[7.]



Slika 1. Shema kako se formira određena valna duljina pod utjecajem veličine čestica
izvor: https://www.researchgate.net/figure/The-quantum-confinement-effect-on-the-energy-levels-in-semiconductor-quantum-dots-QDs_fig25_261702372

Zbog svoje male veličine, elektroni u tim česticama su zatvoreni u malom prostoru (kvantna kutija), a kada su radijusi poluvodičkog nanokristala manji od Bohrovog radijusa, postoji kvantizacija energetske razine prema Paulijevom principu isključenja. Diskretne, kvantizirane energetske razine ovih kvantnih čestica više ih povezuju s atomima nego s konkretnim materijalima te je radi toga rezultiralo njihovim nadimkom 'umjetni atomi'. Općenito, kako se veličina kristala smanjuje, razlika u energiji između najvišeg valentnog pojasa i najnižeg vodljivog pojasa se povećava. Tada je potrebno više energije za pobuđivanje kvantne točke, a istodobno se više energije oslobađa kada se kristal vrati u svoje osnovno stanje, što rezultira promjenom boje iz crvene u plavu u emitiranoj svjetlosti (slika 1.).

Kao rezultat ovog fenomena, ovi nanomaterijali mogu emitirati bilo koju boju svjetlosti iz istog materijala jednostavnom promjenom veličine točke. Dodatno, zbog visoke razine moguće kontrole nad veličinom proizvedenih nanokristala, te se poluvodičke strukture mogu podesiti da emitiraju bilo koju valnu duljinu svjetlosti čak i tijekom njihove proizvodnje što daje puno mogućnosti za brze promjene. [8.]

1.5. Vrste kvantnih točaka

Kvantne točke mogu biti klasificirane po tome kakve su strukture i kompozicije. Najčešća podjela je na:

a) *Core-type quantum dots*

- kvantne točke koje su sačinjene od jednog materijala
- najčešće su to neki oblici halkogenida (selenidi, sulfidi ili teluridi) metala (Cd, Pb, Zn) npr. *CdTe* (*Kadmij telurid*), *PbS* (*Olovo-sulfid*)
- optička i elektroluminiscentna svojstva mogu biti precizno namještena promjenom veličine kristala

b) *Core-shell quantum dots*

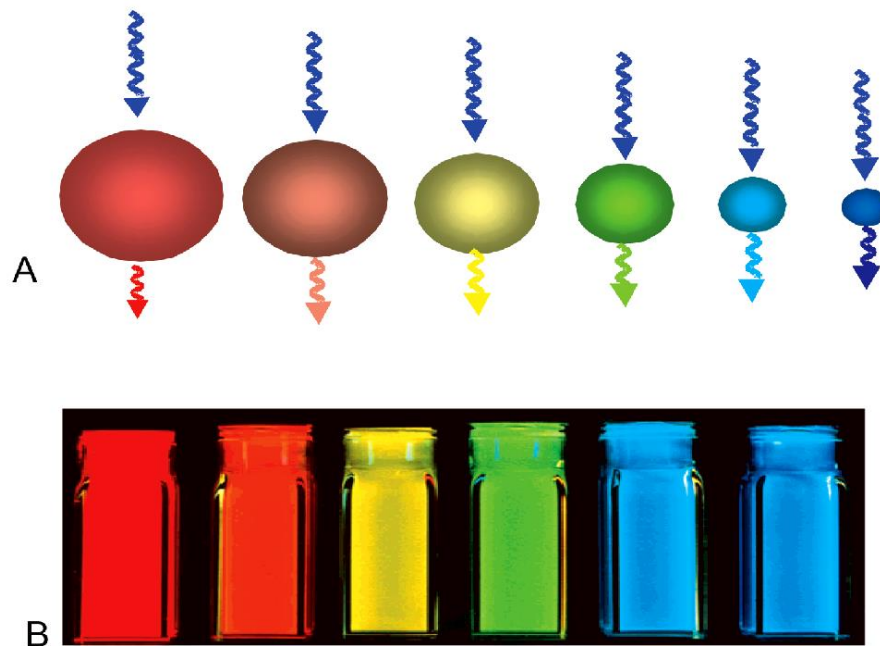
- kvantne točke napravljene od kombinacije različitih kristala
- npr. u jezgri kvantne točke nalazi se *CdTe*, dok je oko njega ljuska napravljena od *PbS*

c) *Alloyed quantum dots*

- kvantne točke napravljene od različitih legura kristala
- ovakve strukture kvantnih točaka omogućavaju promjenu valne duljine bez promjenom kompozicije i unutarnje strukture kristala
- nije potrebna promjena veličine kristala
- koristi ih sve više radi veće mogućnosti iskorištavanja prostora [10.]

1.6. Aplikacije kvantnih točaka

Radi njihovih interesantnih proporcija i mogućnosti manipulacije njihovom veličinom te jednostavnih sastava, kvantne točke su pronašle aplikaciju u raznim tehnologijama. Uz to što pružaju vrlo svijetle i čiste boje te sama sposobnost emitiranja čitavog spektra boja, također imaju vrlo dugačak životni vijek te velik koeficijent ekstinkcije [9.]



Slika 2. Prolaskom vidljive svjetlosti kroz kvantne točke moguće je obojenje tekućina kroz cijeli vidljivi spektar
izvor: <https://www.semanticscholar.org/paper/Lighting-up-cells-with-quantum-dots.-Watson-Wu/512876008ca0862a53a2d477c52f9fcf273d9fae/figure/1>

2. Nanotehnologija unutar grafičke proizvodnje

U proteklih deset do 20 godina postignuti su veliki napredci po pitanju načina otiskivanja, materijala za tisak, tiskovnih površina i strojeva. Dobar primjer toga je 3D tisak koji je dobio veliki potisak naprijed radi svoje pristupačnosti i pojeftinjenju dijelova. Danas je privatna osoba u mogućnosti u okruženju vlastitog doma isprintati potrebne dijelove koji će biti dovoljno izdržljivi kako bi služili svojoj svrsi. S druge strane u velikim tvornicama 3D tisak je pripojio i tehnologiju nanočestica u printu kojima se povećava izdržljivost i dugotrajnost otiska tako što se unutar samog ispisnog materijala ubacuju nanočestice koje omogućavaju veći strukturalni integritet motiva. Za razliku od mikro-proizvodnje, tisak nanomaterijalima pruža puno veće prednosti poput isplativosti, pouzdanosti, čistoću te skalabilnosti tiskanog materijala.

Trenutno nanotehnologija ima velikog utjecaja na području medicine, elektronike, fizike, kemije, biologije te *IoT (Internet of Things)*. U zadnje vrijeme viđen je veliki napredak u pripremi nanomaterijala i tehnologijama ispisa koji pruža razvoj za fleksibilne hibridne elektronike koje zasad najviše imaju primjenu u zdravstvenom sektoru. Tisak takvih elektroničkih materijala je aditivni proces u kojem se uređaji izrađuju ispisom nanomaterijala sloj po sloj bez dodatne uporabe jetkanja, litografije i ostalih načina stvaranja motiva. Ovakav sustav ispisa omogućuje ispis rola na rolu za proizvodnju elektroničkih uređaja u industrijskim količinama s malim kemijskim otpadom i minimalnim zahtjevom za opremom. Prilikom otiskivanja ovakvih uređaja, ubacuju se dodani hibridni metalni materijali i biokompatibilni polimeri koji proširuju spektar korištenja sa striktno elektroničkog stajališta na nešto što se može koristiti u praćenju zdravlja, dijagnostici bolesti te određenim terapijama. S obzirom da je u tom segmentu uključen i ljudski faktor, takvi elektronički uređaji moraju biti udobni nositelju, fleksibilni, rastezljivi te ono najbitnije, kompatibilni s ljudskim tkivom.

2.1. Nanomaterijali u tisku

Nanomaterijali imaju dimenzionalne komponente unutar 1 nm za najmanje jednu dimenziju. Ovi materijali su pokazali mnoga zanimljiva svojstva koja omogućuju tisak elektronike visokih performansi. Na primjer, dizajn senzora i elektronike mora uzeti u obzir sljedeće parametri: niski otpor za elektrode i među spojeva, velika pokretljivost praznina i elektrona za poluvodiče te visoku propusnost za zaslone. Optička i električna svojstva koja su ovisno o veličini i obliku također treba uzeti u obzir. Neki primjeri nove sinteze govorit će se o nanomaterijalima koji obuhvaćaju kontrolu veličine i duljine nanomaterijala, i njihovih hibridnih komplementarnih hetero-materijala za nadilaženje intrinzičnih nedostataka korištenja čisti nanomaterijali.

2.1.1. Metalne nanočestice

Materijali napravljeni od metala jedan su od najvažnijih faktora u grafičkoj djelatnosti, neki od tih materijala su cink (Zn), bakar (Cu), srebro (Ag), nikal (Ni) i dr. S druge strane nanotehnologije uz ove nabrojene pripojila i neke druge metale u tisak elektroničkih vodiča kao što su zlato (Au) i paladij (Pd). Svi ovi metali imaju jako dobra svojstva električne provodljivosti te nizak afinitet za reakciju s kisikom što smanjuje mogućnost oksidacije te produžava vijek trajanja. Dok su svi materijali trenutno u korištenju, bakar i srebro imaju najveću ulogu u ovome, srebrno zbog svoje velike provodljivosti, biokompatibilnosti i stabilnosti, bakar s druge strane nudi veliku pristupačnost po pitanju cijene materijala, svoje velike vodljivosti, no dolazi do problema jer s vremenom reagira na kisik te oksidira što mu daje prepoznatljivu zelenu boju. [3.]

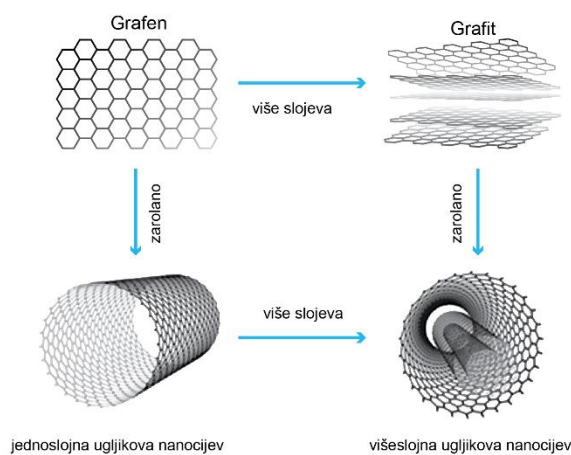
2.1.2. Metalne nanožice

Metalne nanožice (slika 4.) su također novitet unutar nanotehnologije te su s vremenom privukle veliki interes kao materijali korišteni za izradu nove generacije nosivih grijača, solarnih ćelija i prozirnih vodljivih elektroda. Među njima najzastupljenije su nanožice od srebra i bakra koje će s vremenom zamijeniti konvecionalne prozirne elektrode napravljene od indij-kositrov oksid za koje se ispostavilo da su prekrute i preskupe za

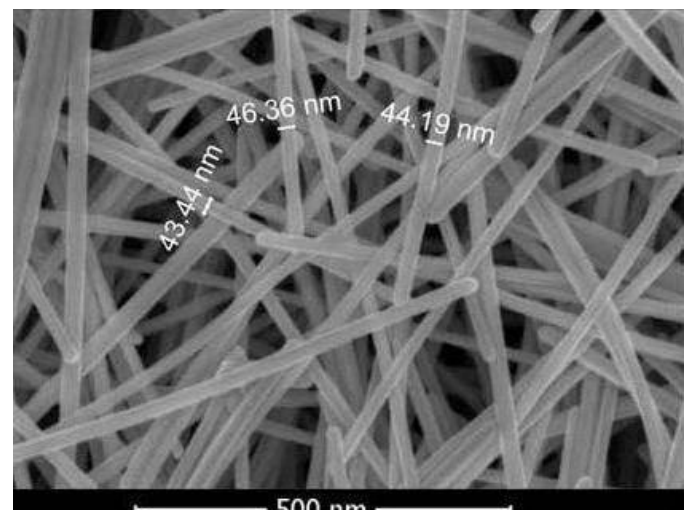
široku primjenu u nosivoj elektronici. Takve elektrode moraju imati visoku optičku propusnost, niski otpor lima i veliku fleksibilnost. Iako imaju vrlo visoka toplinska i električna svojstva, optička propusnost predstavlja smetnju. Omjer dužine i promjera nanožica je ključni faktor u tome kako će funkcionirati. [4.]

2.1.3. Ugljikovi nanomaterijali

Materijali napravljeni od ugljika (slika 3.) imaju sposobnost održati veliku stabilnost svojih čestica u teškim uvjetima kao što su temperatura i pritisak. Sadrže jako dobra električna, optička i mehanička svojstva te su biokompatibilni s tkivom. Uzeći u obzir tako dobra svojstva, ugljikove nanočestice pronašle su uporabu u raznim područjima: tisk tankih filmova tranzistora, elektrofizioloških senzora te mikro-superkondenzatora. Jedini veliki nedostatak ovog materijala je taj da ugljikove nanočestice nemaju dobro raspršenje ili topivost u otopinama. [3.]



Slika 3. Shema drugačijih oblika ugljikovih nanocijevi
 izvor: <https://tuball.com/articles/single-walled-carbon-nanotubes>



Slika 4.. Miskroskopska slika srebrenih nanožica
 Izvor: <https://www.novarials-store.com/collections/silver-nanowire-powders/products/silver-nanowires-45nm-15um>

3. Tehnike otiskivanja nanotehnologijom

3.1. Beskontaktne tehnike

Pod pojmom beskontaktnih tehnika otiskivanja (*Non-impact Printing – NIP*) podrazumijevaju se sve metode tehnike ispisa između kojih tijekom samog otiskivanja nema kontakta, što znači da nema direktnog dodirivanja uređaja za prijenos boje i tiskovne podloge. U nekim slučajevima unutar strojeva postoje prijenosni mediji, u obliku valjaka ili ravnih ploha, koji služe za prebacivanje motiva na podlogu.

Tehnike koje spadaju pod NIP tehnologiju su elektro-fotografija, ionografija, magnetografija, termografija, fotografija te ink jet tisak. U slučaju ink jet i laserskog otiskivanja, koji se najviše koriste u standardnim kućnim printerima, boja se prebacuje na tiskovnu podlogu uz pomoć mlaznica koje vuku boju iz posebnih uložaka (*cartridge*) unutar printera.

Općenito govoreći, ove metode nastoje prenijeti medij za ispis na supstrat jednostavnim kontaktom između uređaja za slikanje i podloge ili polaganjem medija za ispis na tiskovnu podlogu i kontroliranjem postavljanja medija za ispis pomoću topline, pritiska, statičkog elektriciteta ili vode. Iako svaka od njih ima svoje snage i slabosti, ove metode ispisa zamijenile su metode konvencionalnog ispisa zbog svoje sposobnosti da proizvedu rezultate ispisa više kvalitete i veće razlučivosti te radi fleksibilnosti u pogledu onoga što mogu ispisati. [12.]

3.1.1. Ink jet otiskivanje

1982. godine Robert Howard osmislio je sustav za ispis koji se koristio piezoelektični efekt koji pomaže pri izbacivanju tinte. 1984. nastaje prvi kolorni printer pod nazivom Pixelmaster koji koristi čvrstu tintu koji koristi termo jet tehnologiju. Ova tehnologija sastoji se od cjevastog generatora akustičnih valova s jednom mlaznicom. Ono što je učinilo ink jet otiskivanje toliko popularno su prednosti koje nudi. Tisak na ovakvim printerima bio je puno jeftiniji po stranici, mogao je otisnuti jako fine detalje

velike rezolucije, nije bilo potrebno zagrijavanje stroja te su bili jako tihi s obzirom na konkurenciju.

S nastankom nanotehnologije ink jet je dobio novo mjesto u svijetu otiskivanja. Radi toga što direktno ispisuje motiv na tiskovnu podlogu postao je vrlo atraktivna metoda za postupak ispisivanja elektronike, nosivih uređaja, solarnih čelika i drugih proizvoda. Unutar tinte korištene za ispis ubrizgani su različiti nanomaterijali u obliku koloidne ili kemijske disperzije koji se talože kroz mlaznicu promjera oko 10 mikrometara. Ono što još dodatno olakšava integraciju ove tehnike u nano svijet je ta da je ink jet tisak vrlo svestran i dostupan po pitanju industrije, sadrži vrlo malo procesa do dobivanja otiska, lagana kontrola količine materijala koji se ispušta na supstrat. Također sama kontaminacija podloge svedena je na minimum jer nisu potrebne maske ili kontakt s mlaznicom. [13.]

Trenutno postoje dva pristupa ink jet otiskivanju:

- a) kontinuirani ink jet ispis
 - ovaj oblik ispisa rezerviran je često za kodiranje i označavanje radi svojeg većeg promjera kapi
 - također je vrlo rasipan proces te se višak tinte reciklira što uzrokuje kontaminaciju tinte stoga je prikladna za znanost o materijalima
- b) *drop-on-demand* ispis
 - ova tehnika ispisa kontrolira izbacivanje kapi tek kada kontroler to zatraži
 - koristi se piezoelektrični ili termalni akuator za izbacivanje kapljica tinte iz mlaznice
 - veća preciznost kapljica

Kako bi se formirali ravnomjerni uzorci tijekom ispisa bez nakupljanja tinte, koja bi mogla začepiti i oštetiti mlaznice, potrebno je proizvesti tintu sličnih svojstava kao onih u standardnoj ink jet tinti. Ta svojstva uključuju veličinu čestica, viskoznost, površinsku napetost i gustoću. Ponašanje tinte može se prikazati s nekoliko karakteristika

bezdimezionalnih brojeva. To su Reynoldsov broj (Re), Weberov broj (We) i Ohnesorgeov broj (Oh) koji su definirani kao [3.]:

$$\text{Re} = \frac{v\rho\alpha}{\eta} \quad \text{We} = \frac{v^2\rho\alpha}{\gamma} \quad \text{Oh} = \frac{\sqrt{\text{We}}}{\text{Re}} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma\rho\alpha}}$$

ρ – gustoća, η – viskoznost, γ – površinska napetost tinte, v – brzina,
 α – karakteristična dužinu (najčešće promjer mlaznice)

Učestali fenomen koji se javlja usred otiskivanja je efekt prstena kave koji dolazi iz kapilarnog protoka koji se javlja usred neravnomjernog isparavanja preko cijele kapi. Efekt nastaje kada se višak otapala izgubljen na rubovima nadopunjuje otapalom iz središta što uzrokuje kružni kapilarni tok. Kapilarni tok unosi otopljene tvari kapljica prema kontaktnoj liniji pri čemu nastaje prstenasta morfologija. Ovakvi uzorci izravno utječu na izgled i oblik uzoraka na tiskovnoj podlozi što posljedično može utjecati na rezoluciju uzoraka i performanse uređaja. Ovaj efekt najčešći je u ink jetu tehnici radi niske viskoznosti tinte. Neki od načina supresije ovog efekta su sušenje na glatkoj podlozi ili ograničavanje isparavanja na rubu s centralno perforiranom pločom iznad kapi, elektro močenje (sušenje kapljica u električnom polju), mješavina dviju ili više različitih tekućina s različitim parnim tlakom i površinske napetosti.

Jedna od novijih metoda ispisa ink jet tehnikom je tehnika pod nazivom „*double-shot*“ (hrv. dvostruki hitac ili samo dvostruki ink jet) proces. Ovaj proces koristi dvije mlaznice koje talože dvije vrste tinte na istom mjestu. Tijekom samog procesa na jednolični kristalni poluvodič prvo se iz jedne mlaznice taloži antisolvent te se nakon toga iz druge mlaznice predeponira otopina poluvodiča pri čemu se formiraju sjedeće kapljice na površini supstrata, nakon sušenja otiska, stvara se kristalni poluvodič debljine 200 nm. Ova tehnika se najviše koristi u svrhu proizvodnje tankih polimernih filmova. [3.,4.]

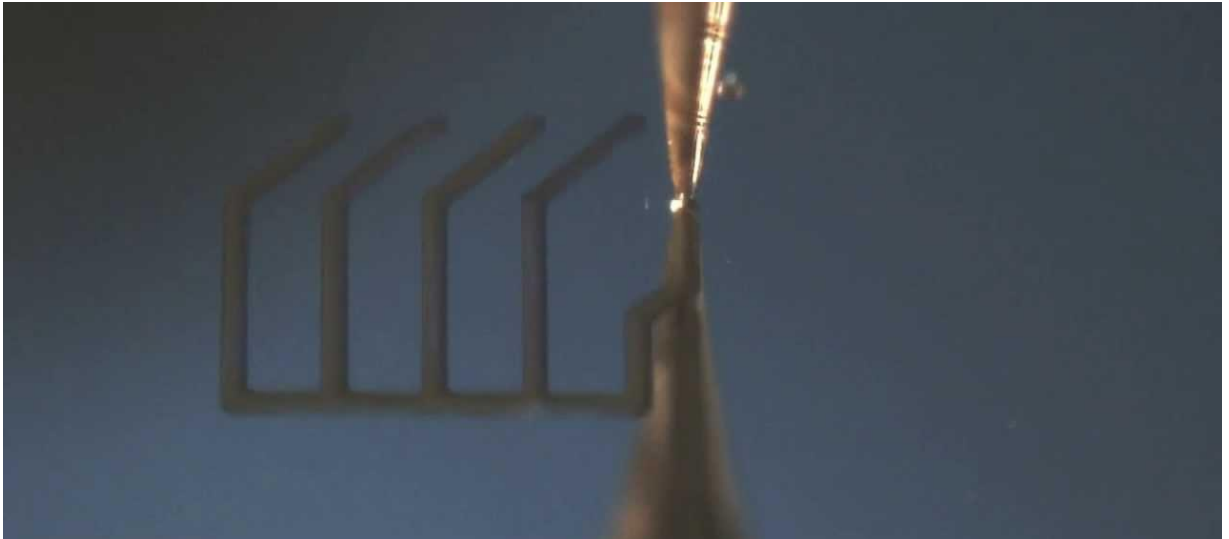
3.1.1.1. Istraživanje tržišta ink jet otiskivanja

Trenutno ink jet slovi za najpraktičniju i najrašireniju tehniku otiskivanja elektoničkih uređaja. Jedna od kompanija koje su se usredotočile na tu tehnologiju je SonoPlot, američka kompanija koja specijalizirala za izradu elektoničkih uređaja koji mogu biti korišteni u mehaničku ili biološku svrhu. Iako se bave otiskivanjem, primarno su fokusirani na proces istraživanja i razvijanja opreme za tisak što ih je dovelo do stvaranja strojeva pod nazivima Microplotter Proto (slika 5.) i Microplotter II. Ovi strojevi služe za otiskivanje mikronizova i električnih uređaja koristeći se razvijenim sustavom kontroliranog ultrazvučnog signala kako bi beskontaktno deponirali tintu na tiskovnu podlogu. Ova tehnologija može proizvesti pikolitarske kapljice koje se mogu formirati na podlogama i do 20 μm . U kombinaciji s automatskom kalibracijom visine površine, mogu se postići koeficijenti varijabilnosti do 10% po pitanju promjera deponiranog materijala. Također ovi strojevi imaju mogućnost prihvatiti i otiskivati široki spektar tinte od onih na bazi vode te razno raznih organski umiješanih boja, čak su u mogućnosti i otiskivati tintu na bazi ugljikovih nanocijevi što se pokazalo vrlo teško u drugim tehnologijama. Microplotter je također vrlo lagan za održavanje zahvaljujući svojom ultrazvučnom tehnologijom koja potpuno uklanja ostatke tinte sa i iz mlaznice. Zahvaljujući samoj veličini stroja (80 x 70 x 50 cm) i težini od 90 kg moguće je ga smjestiti na veći radni stol ili u labos u svrhu istraživanja.[21.,22.]



Slika 5. Microplotter Proto; izvor: <https://www.sonoplot.com/microplotter-proto>

SonoPlot navodi da su glavne karakteristike njihovih uređaja lagano upravljanjem softwareom koji dolazi s uređajem, velika pokrivenost različitih tipova tinte, viskozitet do 450 cP, prave ravne linije (slika 6.), otiskivanje u X,Y i Z koordinatama, automatska površinska kalibracija prije svakog otiskivanja te integrirana digitalna kamera za snimanje procesa otiskivanja. Iako nije javno izložena cijena, moguće je zaključiti da iako je stroj mali i koristi relativno jednostavnu tehniku da je dalje skuplji od uobičajenog ink jet printera. Ovakvi strojevi vrlo su usko specijalizirani te svatko tko se želi baviti ovim oblikom posla ne bi trebao tražiti dalje od Microplottera. Razlog tome je što nudi jako puno zanimljivih značajki, potrebno je malo održavanja, može otiskivati širok spektar tinte i otiskuje uzorke u vrlo velikoj rezoluciji.[21.,22.]



Slika 6. Proces otiskivanja provodljivih uređaja Microplotter strojem; izvor: <https://www.sonoplot.com/>

3.1.2. Elektrohodinamičko otiskivanje (EHD)

EHD ispis je tehnologija koja koristi električno polje za stvaranje protoka tekućine potrebne za isporuku tinte na podlogu. Radi toga što je u stanju proizvesti kapljice dva do pet puta manje od veličine otvora mlaznice znači da otisak koji ostavlja na podlozi je vrlo visoke rezolucije. Osim toga, električno polje između mlaznice i podloge ima pozitivan učinak na kontrolu oblika sklopljenih nanočestica u tiskanim kapljicama. EHD se do sada i koristio kao aditivna proizvodnja 3D struktura na mikro metarskoj skali visoke rezolucije.

Glavni elementi EHD pisača uključuju regulator tlaka, komoru za tintu, vrh mlaznice, podlogu i translacijsku fazu. Uvjeti ispisa prvenstveno su kontrolirani regulatorom protutlaka, visinom razlike između mlaznice i podloge te primijenjenim naponskim potencijalom. Vrsta primijenjenog napona definira način rada izbacivanja tinte iz mlaznice. Istosmjerni napon (DC) rezultira netaknutim mlazom, dok je izmjenični napon (AC) na drugačijim frekvencijama i funkcijama definira *drop-on-demand* način rada sustava. Također vrsta primijenjenog napona između mlaznice i podloge odlučuje o jakosti električnog polja.

Kada su brzina protoka i električnog polja optimizirani, mlaz sa "stožastim mlazom" načinom rada se izbacuje, u suprotnom ako je preveliko povećanje jakosti električnog polja dolazi do "kompleksnog mlaza" načina rada. Iako može proizvesti jako dobre otiske velike rezolucije, EHD ispis nije bez svojih mana. S obzirom da radi na principu struje i električne provodljivosti, problemi mogu nastati ukoliko se u trenutku „stožastog mlaza“ načina rada, podloga i mlaznica dođu u kontakt preko električno provodljive tinte. Takav kontakt rezultira električnim pražnjenjem i prekidom procesa ispisa. Kako bi se poboljšala razlučivost i performanse samog otiskivanja razvijeni su različiti setovi mlaznica: mlaznica s više mlaznica, mlaznica s više rupa za mlaz, koaksijalna mlaznica i mlaznica s vrhom. Mlaznica s vrhom je do sada vidjela veći broj korištenja jer je u stanju smanjiti početni i radni napon što poboljšava stabilnost i ujednačenost samog mlaza. [3., 14.]

3.1.2.1. Istraživanje tržišta elektrohidrodinamičkog otiskivanja

2021. godine, *Silicon Austria Labs* (SAL) i švicarska kompanija SCRONA ujediniile su se kako bi razvili jedinstveni i najnapredniji stroj za otiskivanje elektrohidrodinamičkom tehnologijom otiskivanja. Kroz njihovu suradnju, SAL je postala prva svjetska institucija koja nudi potpuno nove mogućnosti ispisa visoke rezolucije EHD tehnikom koja koristi više mlaznica u jednom trenutku. Navode kako se aditivnom proizvodnjom, funkcionalne strukture poput senzora, elektroda i dr. mogu realizirati na puno održiviji i ekološki prihvatljiviji način te potencijalno za puno jeftiniju cijenu po površini u usporedbi s dosad već utvrđenim procesima. S obzirom da smo prije naveli kako je ink jet najisplativija tehnika otiskivanja elektroničkih uređaja, EHD nudi potpuno novu dimenziju otiskivanja što ju čini velikom konkurencijom čim se ostvari slična financijska isplativost.[23.]

Iako su obje kompanije pridonijele razvoju, potrebno je naglasiti kako se SCRONA baci EHD otiskivanjem nešto malo duže od SAL-a. Njihova verzija ink jet otiskivanja je glavni razlog uspjeha ove suradnje radi toga što se umjesto piezoelektričnog efekta služi elektrostatikom pri kojoj se kapljice ne izbacuju iz mlaznice već se povlače prilikom utjecaja električne struje što omogućuje prijenos vrlo sitnih kapljica na tiskovnu podlogu. Energija potrebna za takvo izbacivanje temelji se na fizikalnom principu elektrohidrodinamike, da je u osnovi svaka tekućina električki vodljiva te da se može pokrenuti prilikom izlaganja električnoj struji. SCRONA je uspjela postići dinamičku ravnotežu između kretanja tekućine i električne sile pri čemu nastaje tekući meniskus koji gotovu svu energiju koncentrira na svom vrhu što uzrokuje izbacivanje kapljica iz mlaznica.[24.]

Kod elektrostatičkog ispisa, sama činjenica da je tekućina u isto vrijeme pokretač i ono što se pokreće, rezultira dinamičko prilagođavanje procesa skoro svakoj tinti. I s obzirom na to da se izbacivanje odvija u dijelu koji nije ograničen stijenkama mlaznice, mogu se koristiti tinte vrlo visoke viskoznosti, navodno 100 puta veće nego u standardnim glavama za ispis.

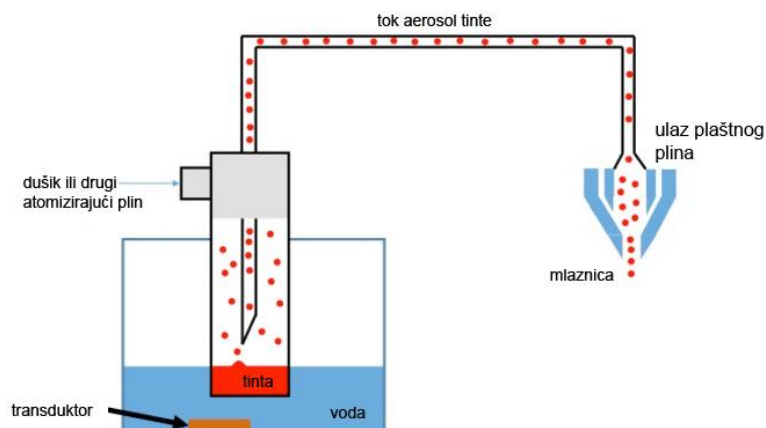


Slika 7. n.jet EHD stroj za otiskivanje, proizvodi ga njemačka firma Notion Systems; izvor: <https://www.notion-systems.com/scrona-nanodrip-en.html>

Iako je EHD vrlo obećavajuća i možda čak najkvalitetnija tehnika otiskivanja i dalje postoje velike mane. Kada se pogleda u kompletu, EHD daje jako dobre otiske, vrlo brzo te čak i donekle isplativo, ali kada se sve zbroji, od strojeva, tinte i održavanja same tehnologije, jako je skupo kako bi se integriralo u standardne procese otiskivanja.

3.1.3. Aerosol otiskivanje

Aerosol otiskivanje smatra se potencijalnim konkurentom ink jet ispisu i EHD ispisu u proizvodnji funkcionalnih i strukturnih materijala budući da dopušta taloženje bez maske i bez kontakta. Osim toga, zbog velike udaljenosti mlaznice od podloge, ispis aerosolnim mlazom kompatibilan je s neravnim podlogama; komplicirani uzorci i strukture mogu se ispisati na teksturirane, stepenaste ili zakrivljene površine s gotovo konstantnom širinom linija. U aerosolnom ispisu, funkcionalna tinta je raspršena i uvučena u plin nosač (raspršivač) kao što je N_2 ili He. Mlaz tinte u aerosolnom tisku sastoji se od mnogo malih kapljica promjera 2-5 μm . Postoje dvije mogućnosti za stvaranje aerosola putem pneumatskih i ultrazvučnih raspršivača. Mlaz aerosola usmjerava se na ispisnu glavu, gdje se aerodinamički fokusiran koaksijalnim protokom plina omotača.



Slika 8. Princip otiskivanja aerosol jet tiskom; izvor https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-Aerosol-jet-printing-process_fig1_311577009

Koristi se ultrazvučni ili pneumatski raspršivač atomizirane suspenzije ili otopinu prekursora u kapljice veličine 1–5 μm . Te kapljice su zatim zahvaćene plinom nosačem i transportira do glave taloženja te je usmjeren na uzak tok velike brzine s drugim protokom plina (plašni plin). Kapljice putuju od vrha i udaraju na podlogu, koja se translata pod programiranom kontrolom za stvaranje željenih uzoraka.

Glavni faktor kontroliranja veličine linije i željenog uzorka je omjer plašnog plina prema toku plina nosača koji se naziva omjer fokusiranja (*focusing ratio – FR*). Niski omjer FR uzrokuje loše definirane i šire linije, dok se povećanjem tog omjera kvaliteta taloženja i oštrijih linija poboljšava. U slučaju povećanja FR vrijednosti od željene, može također uzorkovati loše definirane linije stoga je ključno da taj omjer bude u optimalnom dijelu. [3.,4.]

$$FR = \frac{\text{tok plašnog plina}}{\text{tok plina nosača}}$$

3.1.3.1. Istraživanje tržišta aerosol jet otiskivanja

U svijetu aerosol ink jet otiskivanja, kompanija Optomec možda ima najveću sposobnost otiskivanja visoko kvalitetnih električnih uređaja. Osnovana je 1997. godine u Sjedinjenim Američkim Državama i od tada prinosi razvoju tehnologiju na razini koja se ne viđa često. Njihova tehnologija aditivne proizvodnje pridonijela je velikim prednostima u usporedbi s ostalim tehnološkim pristupima. Omogućuje kupcima da otiskuju 3D strukture, ali također i da nadograđuju već otisnute 3D strukture, uz to omogućuje i ispis potpuno funkcionalnih električnih uređaja za krajnju upotrebu u određenim područjima kao što su tiskana elektronika i metali. S obzirom da omogućuje toliku masovnu proizvodnju pametnih uređaja, Optomec je uspio dostići onu granicu gdje može otiskivati uz visoko kvalitetne uređaje, bilo kojih veličina uz minimalne troškove proizvodnje. Trenutačno su jedan od najvećih proizvođača metalnih tinta sa zlatom, platinom, srebrom i bakrom, ne metalnih vodiča kao što su ugljikove jednoslojne i višeslojne nanocijevi, proizvode dielektrike i veziva za tinte te organske poluvodiče. S obzirom na široku proizvodnju nanomaterijala također razvijaju i vlastite strojeve (slika 9.) za aerosol ink jet tisak.[25.]



Slika 9. Aerosol Jet Flex stroj; izvor: <https://optomec.com/aj-flex/>

Specifikacije Aerosol Jet Flex stroja:

Radna površina	200 x 250 mm (XY); 200 mm (Z)
Viskoznost materijala	1-1000 cP
Atomizatori	hidraulični i ultrazvučni
Osnovna veličina otiska	1-300 mikrona
Opcionalna veličina	300-2800 mikrona
Dimenzije	1066 x 762 x 2185 mm
Težina	567 kg

Izvor: <https://optomec.com/aj-flex/>

Iako je sama tehnika u nekom svoje začecu pokazuje trenutno velika obećanja u sferi aditivne proizvodnje. S obzirom na to da može koristiti široki spektar tinte te da radi otiske vrlo velike rezolucije te da je relativno pristupačna ekonomski i ekološki i dalje zahtjeva vrlo visoku razinu razumijevanja i upravljanja kako bi se postigla navedena rezolucija. S toga bi uključivanje ove tehnike kao vodeću tehniku u otiskivanju elektroničnih uređaja bilo vrlo dobro, ali i vrlo riskantno s obzirom da ne postoji još toliko dobro razvijeni sistemi koji bi ju održavali.

3.2. Kontaktne tehnike

3.2.1. Sitotisak

Sitotisak je metoda masovnog tiska koja se ostvaruje utiskivanjem tinte kroz šablonu s uzorkom pomoću gumenog rakela. Rakel se pomiče po ekranu i protiskuje kroz ekran direktno na tiskovnu podlogu. Najistaknutija značajka sitotiska u usporedbi s drugim metodama tiska je visok omjer širine i visine ispisanih uzoraka. Uobičajena debljina mokrog sloja je rasponu od 10 do 500 μm , što može biti korisno za otisnutu elektroniku gdje je potrebna visoka provodljivost. Viskoznost boje, vlaženje podloge i drugi parametri određuju primjenjivost ove metode. (slika 10.b)

Ravna sita mogu se zamijeniti rotirajućim sitima kako bi se poboljšala brzina i učinkovitost ispisa. Rješenje viskoznost, brzina ispisa, kut i morfologija rakela, razmak između sita i podloge, veličina mreže i materijali mogu utjecati na ujednačenost i razlučivost ispisa. Nedostatak metode sitotiska je relativno niska rezolucija, koja se obično kreće u rasponu od 50-100 μm . Kako bi se poboljšala rezolucija, korištena je silikonska šablona. Fini šablonski uzorak razvijen je fotolitografijom i reaktivnim ionskim jetkanjem. Otvor šablone bio je mali od 5 μm , što je rezultiralo rezolucijom ispisane linije ispod 40 μm [4.]

3.2.2. Duboki tisak

Duboki tisak (slika 10.c) koristi izravan prijenos tinte fizičkim kontaktom graviranih struktura s podlogom. Ova tehnika ima vrlo široku uporabu u svijetu tiska radi svoje svestranosti što se tiče načina otiskivanja poput ploča-ploča, ploča-cilindar, cilindar-cilindar.

Važno je znati da je pravilan kontakt između cilindra/ploče i tiskovne podloge jako bitan te o njemu može uvelike ovisiti kvaliteta finalnog produkta. Ugravirane ćelije neprestano se pune tintom dok metalni rakel uklanja višak boje s cilindra. [3.]

3.2.2.1. Istraživanje tržišta dubokog tiska

Iako često korištena tehnika u konvencionalnom tisku, duboki tisak elektroničkih uređaja vrlo često se izbjegava radi same ideje ugraviranja tiskovnih elemenata u formu što može biti nekad ekološki neprihvatljivo ili s druge strane jako skupo. Kao primjer možemo uzeti bakrotisak koji je jako kvalitetna tehnika, ali kako bi se postigla neka isplativost potrebno je imati milijunske naklade nakon proizvoda. S tim na umu moramo razmisliti i o tome kako će otisnuti električni uređaji s vremenom dobiti maha i naklade će postojati sve veće i veće tako da bi se u nekoj budućnosti moglo dogoditi da duboki tisak postane puno isplativiji.

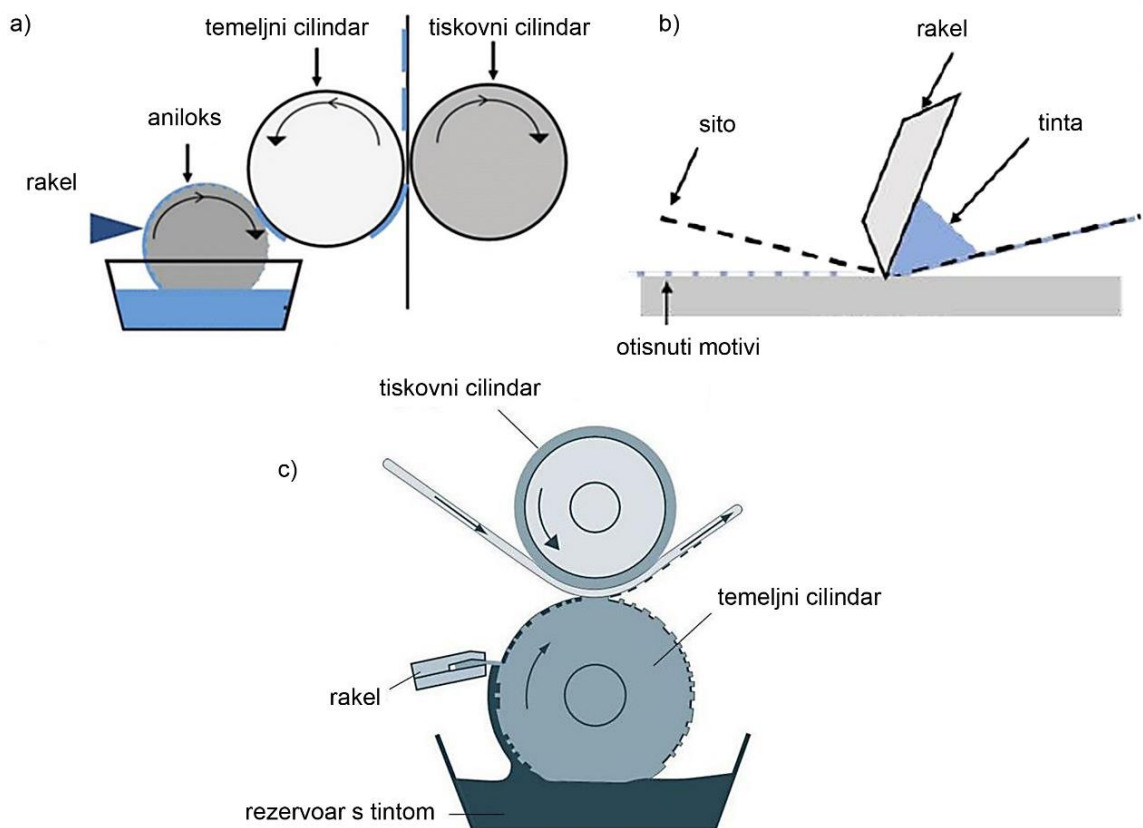
3.2.3. Fleksografski tisak

Fleksotisak je direktna tehnika otiskivanja koja tijekom svog procesa koristi fleksibilnu reljefnu ploču. Boja se iz uređaja za obojenje prenosi na aniloks valjak koji zatim prenosi na reljefnu ploču montiranu na temeljni cilindar, s tog reljefa se motiv otiskuje na tiskovnu podlogu koja se nalazi na tiskovnom cilindru. (slika 10.a)

Fleksografski tisak nudi različite vrste bojila i omogućuje ispis na širok izbor poroznih i neporoznih podloga. Nedavno je nova metoda fleksografskog tiska osmišljena koja proizvodi sub-mikrometarske uzorke na krutim i na fleksibilnim površinama. Vertikalno napravljene ugljikove nanocijevi ugrađeni su u polimerne matrice koje ispunjavaju nanoporozne mikrostrukture otiska koje su uspješno povećale rezoluciju otisnutih Ag uzoraka. Ova tehnika se također može prebaciti i u cilindar-cilindar vrstu stroju što znači da bi se industrijski fleksografski standard rezolucije mogao jednostavno povećati. [3.,4.]

3.2.3.1. Istraživanje tržišta fleksografskog tiska

S obzirom na svoju svestranost, dobru rezolucija otiska i generalno jeftinu proizvodnju formi, fleksotisak bi se mogao implementirati kao vodeća kontaktna tehnika za proizvodnju električnih uređaja. Iako se ne može mjeriti sa ink jet tehnikom, pokazuje dobre znakove za uspješnu budućnost. Također puno konvencionalnih i novijih tiskara već imaju nekakav oblik fleksografskog tiska uključen u proizvodnju. To je jako dobro jer ukoliko se odluče za novi smjer proizvodnje, imaju već jednu tehniku s kojom mogu sigurno započeti te ju postepeno nadograđivati.



Slika 10. a) princip otiskivanja fleksografskim tiskom; b) princip otiskivanja sitotiskom; c) princip otiskivanja dubokim tiskom

4. Nastajanje i sinteza nanomaterijala

4.1. Sinteza srebrenih i bakrovih nanočestica

Trenutno postoje dva pristupa prilikom izrade nanočestica: *top-down* (hrv. odozgo) i *bottom-up* (hrv. odozdo). *Top-down* pristup koristi glodanje, brušenje, jetkanje i pirolizu, dok *bottom-down* gradi nanočesticu sintetiziranjem od samog atoma. Iako oba pristupa imaju svoje prednosti i mane, *bottom-down* tehnika je puno popularnija jer nudi veću mogućnost manipulacije veličine čestice. Od svih metoda unutar *bottom-up* najviše se koristi tehnika mokre kemije koji je već duži niz godina zastupljen kao jedan od najboljih načina dobivanja nanočestica.

Proces nastajanja Ag i Cu nanočestica započinje njihovim ionskim smjesama poput AgNO_3 , CH_3COOHAg , CuCl_2 i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ u reakciji s reaktantima poput dietanolaminom, monoetanolaminom, formaldehidom, natrij borohidridom, hidrazinom i dr. u otopini sa sredstvima za zatvaranje poput poli(akrilna kiselina), karboksilna kiselina, natrij poliakrilat i dr. Uz pomoć mokre kemije prosječna veličina, distribucija veličine i stabilnost nanočestice mogu se kontrolirati mijenjanjem eksperimentalnih parametara tijekom sinteze.

Primjer: upotrebom vodene otopine koja sadrži AgNO_3 , poli(akrilnu kiselinu) i dietanolamin, veličina nanočestice srebra bila bi svedena na 20 ± 5 nm i distribucije 5-50 nm. [4.,6.]

4.2. Sinteza srebrenih i bakrovih nanožica

Sinteza srebrenih nanožica može se izvesti s nekoliko metoda. Neke od njih bile bi metoda poliola, metoda mikrovalova, metoda UV zračenja te metoda šablone. Trenutno je najzastupljenija metoda poliola radi svoje niske cijene, visoke iskoristivost te je najjednostavnija od gore navedenih. U procesu poliola koriste se iste otopine kao i one za dobivanje nanočestica, AgNO_3 se reducira se u poliolu u prisutnosti polivinilpirolidona. U tu otopinu često se dodaju aditivi koji potpomažu reakciji i bržim nastajanjem nanokockica AgCl , takvi aditivi su PtCl_2 , AgCl , FeCl_3 , i CuCl_2 . Takve nanokocke induciraju heterogenu nukleaciju metalnog Ag na svojoj površini te nanožice srebra „rastu“ iz mjesta nukleacije.

Nanožice srebra obično su promjera 50-200nm i duljine 1-20 μm . Promjer i omjer stranica tih žica ključni su strukturni parametri kada dođe u pitanju optička propusnost materijala te otpornost sloja otisnutih srebrenih nanožica. Kako bi se uspješno povećala duljina tih nanožica, metoda poliola morala je biti modificirana. Sam proces produljivanja uključivao bi kontinuiranu redukciju AgNO_3 u istoj otopini kao i prije te samim ponavljanjem ovog postupka rezultira u prosječnom povećanju žice na 160nm duljine te promjera od 96 μm .

S druge strane, bakrove nanožice proizvode se metodama deponiranjem isparenog materijala kemijskim postupkom, elektrokemijskim deponiranjem u šablonama, obrnutom mikroemulzijom te redukcijom faze otopine. Zadnja metoda rezultira najvećim brojem proizvedenih nanožica, također je najviše financijski isplativija, relativno je jednostavna te time i vidi najveću uporabu. U toj tehnici kao baza koristi se ion bakra koji se reducira u prisutnosti organskih aditiva. Tipični proces sinteze, Cu (II) reducira se u hidrazinu (N_2H_4) s uobičajenih reaktantom za zatvaranje. Dobljene nanožice promjera su $90 \pm 10 \text{ nm}$ i duljine $10 \pm 3 \mu\text{m}$. Kao i u slučaju sa srebrenih nanožicama, osmišljena je tehnika produljivanja koja rezultira žicom dimenzija promjera od 78 nm te duljinom 10-100 μm . [4.]

5. Nastajanje tinte na bazi nanočestica

Načelna metoda dobivanja tinte s metalnim nanočesticama je disperziranje dobivenih nanočestica i nanožica unutar odgovarajućih otapala u kojima se nalaze određena veziva i aditivi. (slika 11.) Specifični proces izrade tinte na bazi vode s bakrovim nanočesticama za tehniku sitotiska sastoji se od etilen kugličnog mljevenja bakrovih nanočestica, etilen glikola te polivinilpriolidona u trajanju od 4 sata.

U slučaju tinte na bazi vode sa srebrenih nanožicama taj proces se odvija putem miješanja (hidroksipropil)metil celuloze, fluorosurfaktanta i agenta protiv pjenjenja koji služe kao organska veziva i aditivi. Hidroksilna skupina u (hidroksipropil)metil služi kao jako vezivo na po na površini nanožica te funkcionira kao jako dobar raspršivač. Fluorosurfaktanti smanjuju površinsku napetost tinte te time povećavaju moćivost tinte tijekom otiskivanja. U slučaju izrade tinte srebrenih nanožica za elektreohidrodinamično otiskivanje, materijal je disperziran u vodenoj otopini poli(etilen oksida) koji pripomaže u formulaciji tinte iz nekoliko razloga: velika molekularna masa koja povećava viskoznost koja uvelike povećava tiksotropno ponašanje tinte, omogućuje dobro stvaranje sedimenata nakon otiskivanja. Sličan postupak vrijedi i za duboki tisak. Kako bi se formirali otisci bez pukotina te da se otisak primi kvalitetno za podlogu, često se dodaju nano ili mikrometerska staklena fritta. [3.,4.]

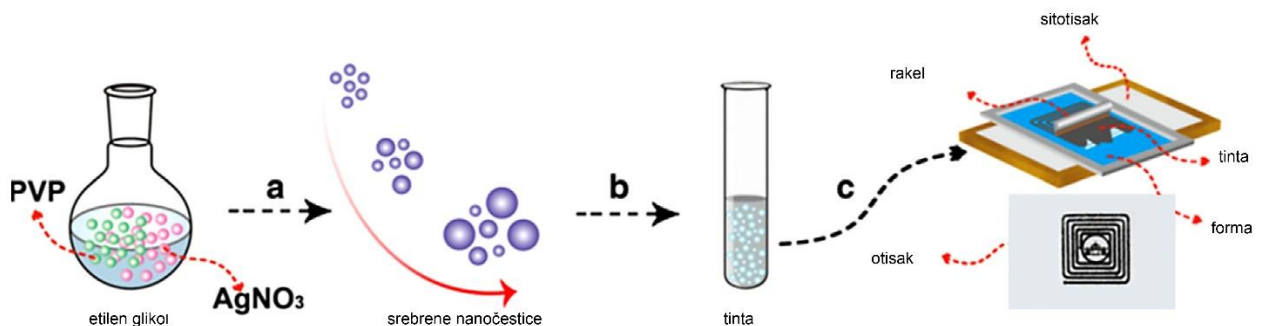
5.1. Dobivanje tinte na bazi ugljikovih nanočestica

Kao što je gore navedeno, nanočestice ugljika mogu stvarati velike probleme radi svoje loše sposobnosti disperzije u otapalima što ih čini vrlo izazovnim u stvaranju tinte pogodne za tisak. Nekoliko tehnika je razvijeno tijekom godina koje pomažu u raspršivanju: eksfolijacija tekućinom, sonikacijom ili pak eksfolijacija potpomognuta silom. Ove tehnike pružaju veliku jednostavnost i nizak trošak proizvodnje.

Tinta na bazi ugljikovih nanočestica načelno ima dva principa nastajanja:

- a) disperzija grafita direktno u soluciju vode, etanola, isopropilnog alkohola i dr. bez dodavanja aditiva
- b) stabilizacija grafita u širokom rasponu organskih otapala (terpineol, dipropil glikol) i aditiva (etil celuloza, polivinilpriolid)

U primjeru sinteze za ink jet navodi se da je tinta pripremljena eksfolijacijom grafitnih čestica u N,N-dimetilformamidu te naknadnim dodavanjem terpinolom tijekom destilacije kako bi se povećala razliku između točka vrenja. Kako ne bi došlo do agregacije tijekom destilacije, dodana je određena količina etil celuloze koja služi kao stabilizator. Koncentracija grafita u smjesi bila bi do $\approx 1 \text{ mg mL}^{-1}$. Naknadnom obradom nakon otiskivanja uklonio bi se ostatak etil celuloze termalnim sinteriranjem na $300\text{-}400^\circ$ na 1 h. [3.,4.]



Slika 11. Postupak sintetiziranja srebrenih nanočestica za potrebe otiskivanja sitotiskom
izvor: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/2/234/htm>

5.2. Istraživanje nastajanja tinte na bazi nanočestica

U ovom segmentu pričati ćemo o dvije kompanije koje se specijaliziraju u izradi kvalitetnih tinta na bazi nanočestica, Copprint i GenesInk.

Copprint je kemijska tvrtka za napredne materijale koja se primarno bavi proizvodnjom vodljive bakrene tinte za ispis elektroničkih uređaja. Njihova tinta u zadnjih par godina dosegla je ubrzani porast radi sve veće potrebe i potražnje za pametnim uređajima.

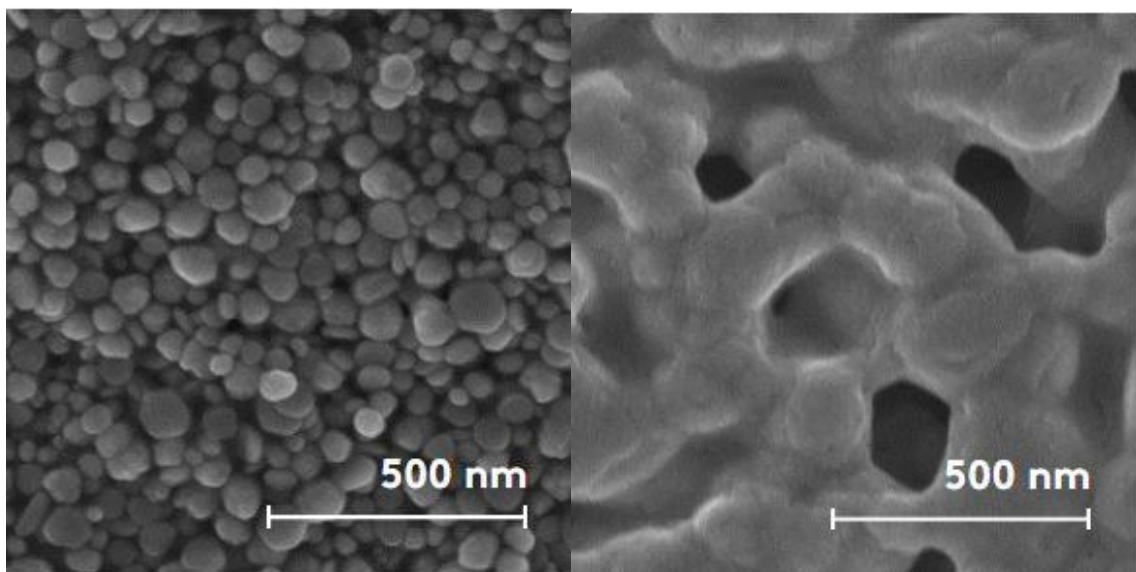
Uspješno su pokrili parametre brzine izrade, kvalitete i financijske isplativosti što su glavni faktori u svijetu tiska. Njihove tinte koriste se u raznim tehnikama od sitotiska, ink jeta, fleksotiska i dubokog tiska te se mogu otiskivati na različite podloge, poput papira (slika 12.), plastike, aluminijska, stakla i dr., zahvaljujući tome što su razvili nekoliko različitih vrsti tinte s različitim svojstvima kako bi sušenje i prianjanje za podlogu bilo optimalno. Copprint navodi kako su glavne značajke njihove tinte vrlo visoka provodljivost, odlična adhezija, vrlo niska cijena proizvodnje s jako malo viška materijala, jako dobri rezultati otisnutih uzoraka te mogućnosti brze obrade sinteriranja. (slika 13.) [26.,27.]



Slika 12. LF-300 tinta za papir, od Copprint; izvor: <https://www.copprint.com/products/#order-form>

Tehničke specifikacije LF-300 tinte za papir:[27.]

Veličina čestice bakra	$\mu\text{m} < 0.15$
Solidifikacija	nakon 30 min na 150°C , 85%
Gustoća	3 g/ml
Viskoznost	4000-6000 cP
Sušenje	15 sek na 150°C
Sinteriranje	10 sek na 250°C



Slika 13. Copprint tinta prije i nakon sinteriranja; izvor: <https://www.copprint.com/products/#order-form>

Cijena ove tinte također je vidljiva te iznosi oko €700 po kili dok druge mogu ići do i preko €1000 što ih čini relativno skupljima ako se tvrtka odluči baciti u posao otiskivanja elektronike.

GenesInk je kompanija koja se bavi proizvodnjom fleksibilne i organske elektronike, transparentnih tankih filmova, zaslona, tinte i dr. stvari. Iako proizvode puno toga, najpoznatiji su po svojim inovacija poput SmartInk, HeliosInk i fleksibilnih ekrana. U ovom segmentu držati ćemo se primarno tinte.[28.]

SmartInk je vrsta tinte na bazi nanočestica koja se koristi u izradi fleksibilnih elektronskih uređaja. Tijekom godina razvili su puno verzija SmartInk tinte koja pokriva široki spektar tiskovnih podloga i načina korištenja.

Proizvod	Tehnika tiska	Temperatura stvrdnjavanja	Specifičan otpor ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)	Rezolucija	Aplikacija
Smart Screen F	sitotisak	60 ~ 250	2.5	80 ~ 100	RFID, fleksibilni ekrani
Smart Screen R	rotacijski sitotisak	100 ~ 250	2.5	40 ~ 80	NFC, fleksibilni ekrani, PCB
Smart Screen M	sitotisak	100 ~ 250	30	80 - 100 μm	fleksibilna elektronika
Smart Screen P	sitotisak	60 ~ 250	3	80 - 100 μm	OPV, PEDOT PSS
Smart Screen I	sitotisak	100 ~ 250	2,5	80 - 100 μm	kompatibilnost s <i>IoT</i>
Smart Jet I	ink jet (industrija)	120 ~ 250	2,5	40	ekrani na dodir, fleksibilna elektronika
Smart Jet L	Ink jet (labos)	120 ~ 250	2.5	40	istraživanje i razvoj
Smart Flexo	fleksotisak	100 ~ 250	3	30	RFID, sigurnosna folija, OLED (elektrode)
Smart Gravure	rotogravura	60 ~ 250	2.5	30	RFID, fleksibilni ekrani, OLED elektrode
Smart Aero	aerosol jet	60 ~ 250	3	100	antene, PCB
Smart Spray	Ink jet	120 ~ 250	2.5	NA	elektromagnetni štitovi
Smart Syringe	sprej	100 ~ 250	3	NA	ITO

Slika 14. Karakteristike svake inačice SmartInk tinte; izvor: <https://www.genesink.com/smartink/>

Glavni benefiti SmartInk tinte vrlo niski električni otpor, odlična rezolucija otiska, odlična adhezija na tiskovnu podlogu, smanjenje neiskoristivosti materijala, niske temperature stvrdnjavanja te velika fleksibilna svojstva. Na kraju se može vidjeti koliko je zapravo GenesInk utjecao na grafičku proizvodnju fleksibilnih uređaja.

6. Tiskovne podloge

Iako je moguće otiskivati na sve vrste tiskovnih podloga, te podloge i dalje moraju ispunjavati neke uvjete koji će omogućiti maksimalnu iskoristivost otisnutih uzoraka. Za razliku od podloga u konvencionalnom tisku koji su u većini slučajeva krute, nanotisak zahtjeva puno veću fleksibilnost. Stoga su najraširenije podloge plastika, papir i elastomeri. [3.]

6.1. Plastika

Plastika se koristi pretežito za dugotrajne primjene, dok papir može koristiti za jednokratnu uporabu ili primjenu. Plastične podloge također imaju hidrofobnu površinu što osigurava da se provodljivi elementi ne moće te visoku mehaničku čvrstoću što direktno utječe na kvalitetu ispisa. Jedini veliki nedostatak plastičnih podloga je taj da tijekom dodatne obrade i sinteriranja, plastika sklona mrljanju i uništavanju radi visoke temperature stoga se često koriste nedestruktivne tehnike poput električnog, ionskog i mikrovalnog sinteriranja

6.2. Papir

Celulozni papir pokazao se jako dobrom tiskovnom u ovoj tehnici pretežito radi toga što je kao materijal vrlo dostupan, u nekim slučajevima jeftin, biorazgradiv te se može slagati i savijati u različite oblike. Radi svoje upojnosti, papir je sklon prekomjernom širenju tinte, radi toga često se koriste papiri s raznim teksturama i premazima.

6.3. Elastomeri

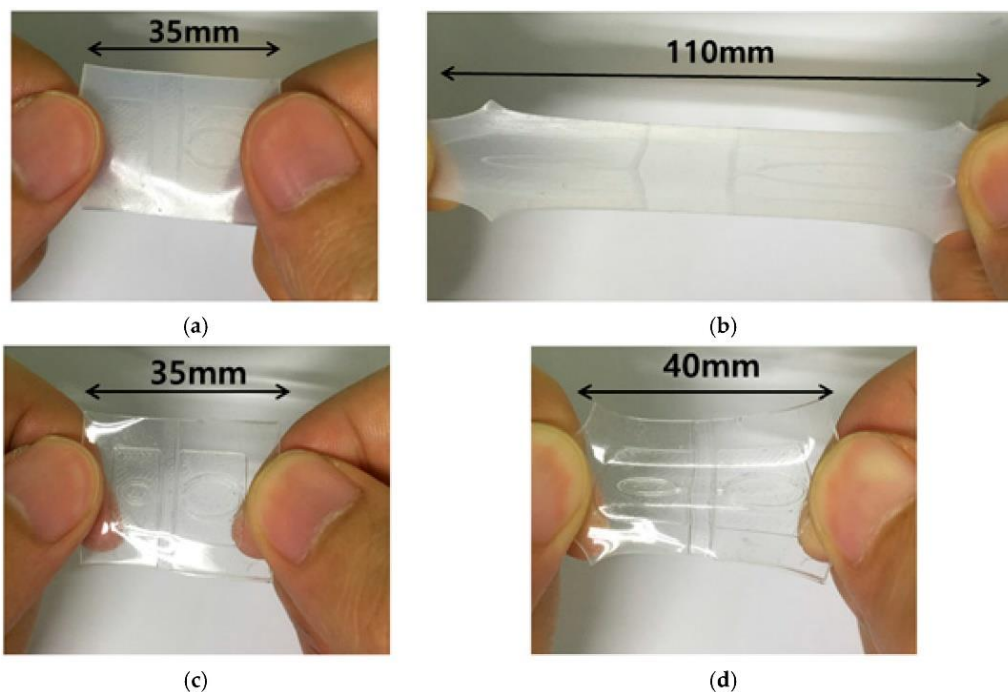
Elastomeri su trenutno nabolji izbor za otiskivanje fleksibilne elektronike s obzirom na svoju fleksibilnost i rastezljivost. Silikonski elastomeri poput Ecoflex, Dragon Skin i Silbione općentio su najkorišteniji radi svoje biokompatibilnosti s tkivom i svoje maksimalne rastezljivosti koja može ići i do 900%. Unutar elastomera moguće je ugraditi senzorske nanomaterijale koji će poboljšati električna svojstva materijala uz to što će i održavati mehanička svojstva podloge.

6.4. Istraživanje tiskovnih podloga za fleksibilnu elektroniku

Kada se dovedu u pitanje tiskovne podloge na kojima se mogu otiskivati elektronički uređaji, odgovor je vrlo jednostavan, na sve što može i konvencionalne tehnike tiska. Ne postoji prevelika razlika između podloga, na standardnom A4 papiru mogu se otisnuti normalni vodljivi uzorci koji na njemu mogu ili ostati ili se skinuti s njega za kasniju uporabu, jedini uvjeti su da papir mora biti u određenim slučajevima premazan te se ne smije izlagati velikoj temperaturi.

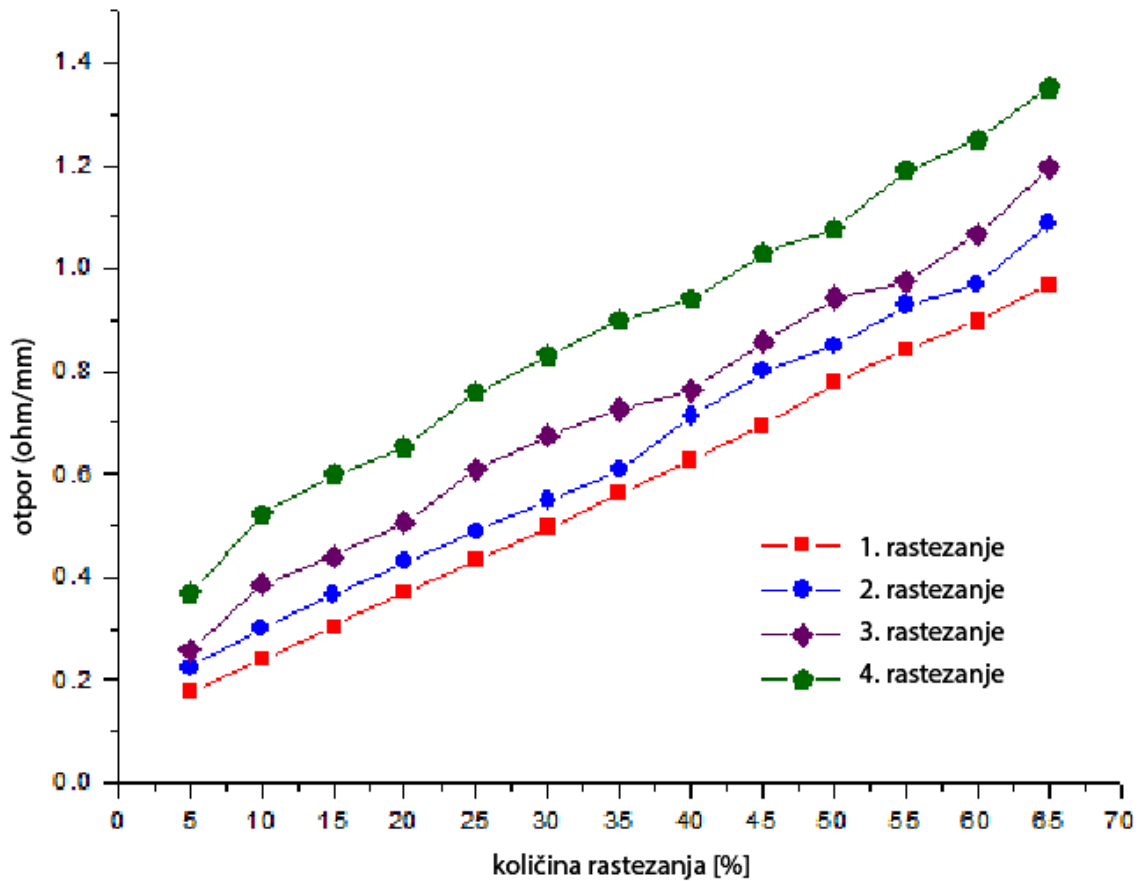
Plastični tanki filmovi također vide veliku uporabu ako je potrebno da otisak bude na stabilnoj i čvrstoj površini te sama plastika može više izdržati kasniju obradu.

Najkorisniji su zapravo elastomeri, specifično Dragon Skin i EcoFlex (slika 15.). Oni nisu specifični materijali već nazivi za specijalnu vrstu elastomera čija je primjena u svim grafama znanosti, umjetnosti i zabave. To su čvrsti gumeni materijali koji se mogu vrlo lagano rastegnuti te su u stanju vratiti se u svoje prvobitno stanje bez znakova pucanja.



Slika 15. Demonstracija fleksibilnosti EcoFlex elastomera; izvor: <https://www.mdpi.com/1424-8220/16/10/1667/htm>

Elastomeri kao materijali generalno su jako povoljni što ih čini izvrsnima za tisak elektroničkih uređaja, također jedini su koji imaju neku ideju kako bi zapravo trebao izgledati nosivi senzor kojeg će ljudi moći staviti na sebe bez da ih smeta ili da popuca.



Slika 16. Grafički prikaz gubitka otpora DragonSkin elastomera u odnosu na broj i količinu rastezanja; izvor: https://www.researchgate.net/figure/Resistance-of-an-AgNW-Dragon-Skin-stretchable-conductive-strip-as-a-function-of-tensile_fig3_281449851

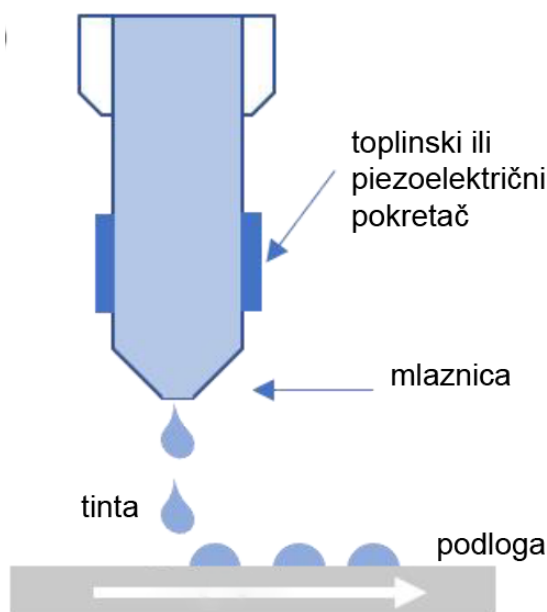
7. Tisak provodljivih uzoraka na tiskovne podloge

7.1. Ink jet tisak

S vremenom se ispostavilo kako je ink jet tisak (slika 17.) jedna od najboljih i najzastupljenijih metoda otiskivanja radi pretežito radi jednostavnosti i dobre manipulacije te direktnom kontrolom mlaznica preko računalnih programa. Iako ova tehnika ima sposobnost otiskivanja na raznim podlogama poput papire, plastike, polimernih filmova i dr., najveći rast vidio je tisak na papir. Specifično obostrano premazani papir s mogućnosti brzog sušenja.

7.1.1. Otiskivanje nanožičanih mreža ink jet tehnikom

Sustav otiskivanja nanožičanih struktura može predstavljati veliki problem tijekom ink jet otiskivanja. Radi svojih većih duljina, nanožice su u mogućnosti totalno začepiti otvor mlaznice. U posljednje vrijeme pokušani su razni načini kako bi se omogućio uspješan prijenos tinte na tiskovnu podlogu. Neki od tih načina uključivali su smanjenje koncentracije prekursora AgNO_3 te povećanje same viskoznosti tinte.



Slika 17. Princip otiskivanja ink jet tiskom
izvor: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32823736/>

7.2. Elektrohidrodinamički tisak

Ova tehnika zabilježila je veći rast naspem ink jet tehnike jer nudi više od prosječnog ink jet otiskivanja. EHD je u stanju otiskivati s većom količinom mlaznica, s tintom veće viskoznosti, puno veće kapljice te sve to u puno većoj rezoluciji. Pokazalo se da je EHD u stanju otisnuti linije širine manje od 10 μm za prozirne elektrode srebrnih mreža. No ono gdje ova tehnika najviše napreduje je u otiskivanju 3D vodljivih struktura. [14.]

7.2.1. Tisak kompleksnih 3D struktura

Ovaj oblik tiska mogli bi usporediti sa standardnim 3D otiskvanjem polimernih metala kojim se mogu dobiti razni 3D oblici poput šalica, malih igračaka i dr. samo što se sve događa na jako malim razinama te se kao materijali koriste srebrene nanočestice. Ovakav tisak moguć je radi velike kontrole otiskivanja i obrade nakon tiska. EHD tehnikom uspješno su otisnuti tzv. „nanozidovi“ velike rezolucije, malog otpora lima i velike optičke transparentnosti.

Prije provođenja otiskivanja potrebno je podesiti određene parametre kako bi tisak bio uspješan. Mlaznicu je potrebno premazati hidrofobnim slojem kako bi se spriječilo močenje stjenki mlaznice tintom, također korištena su i druga, puno agresivnija, otapala kako bi se kapljica počela sušiti prije nego što dotakne tiskovnu podlogu što omogućava tisak kapljice na kapljicu što rezultira formiranim okomitim nanozidom. [3.,14.]

7.2.2. Otiskivanje nanožičanih mreža

EHD tehnika nije zaživjela previše u ovoj sferi proizvodnje provodljivih materijala. Razlog tome je što srebrene nanožice imaju vrlo malu gustoću i time vrlo malu provodljivost što ih u kombinaciji s električnim tokom EHD tiska, te jakog mlaza, čini potpuno neprovodljivima i time beskorisna. Iako se i dalje može koristiti za otiskivanje

jer rezultira dobrim otiskom i finim linijama, ne može se koristiti u svrhu elektronike.

7.3. Aerosol jet tisak

Aerosol jet tisak koristi se primarno kao direktna tehnika otiskivanja vodljivih električnih krugova i komponenata na razne podloge. Zbog relativno visoke razlike između podloge i mlaznica te velike žarišne duljine izlazećeg materijala, aerosol jet tisak koristi se pretežito za tisak na neravnim površinama. Također je moguće njime otiskivati na 3D materijale neravnih površina uz pomoć plazme kao i otiskivanje 3D struktura poput onih u EHD tisku. [4.]

7.4. Sitotisak

Tehnika sitotiska u nanotehnologiji, ali i u uobičajenom obliku, vrlo je svestrana po pitanju što i na što može otiskivati. Kao takva ima obećavajuću budućnost unutar nanotiska provodljiv materijala za stvaranje masovne proizvodnje provodljivih elektroda.

7.4.1. Tisak nanomaterijala sitotiskom

Metalizacija sitotiskom je trenutno najšire korištena tehnika za stvaranje komercijalnih silicijskih solarnih ćelija. Također je i najzastupljenija po pitanju materijala i tehnike za proizvodnju srebrenih vodiča. No unatoč tome i dalje ima svojih mana, otisak srebrenih nanočestica ne daje rezultate velike rezolucije s linijama manjim od 70 μm što može uzrokovati gubitak sjena u tisku i manju kvalitetu otiska. Ono što su pomaže da se dobije bolji otisak je da se podloga prije otiskivanja može zagrijati kako bi se smanjila količina taložene tinte i njeno širenje, modifikacija površine mrežice za bolju kontrolu vezanja tinte na mrežicu te smanjenje širine otvora šablone.

7.5. Duboki tisak

Duboki tisak, iako nije najzastupljeniji, ima svojih prednosti radi otiskivanja vrlo precizinih otisaka visoke rezolucije velikim brzinama.

7.5.1. Tisak nanomaterijala

Dvije karakteristične tinte za ovu tehniku tiska su na bazi srebrenih pahulja i srebrenih nanočestica. Razlike između ovih dviju tinti direktno utječu na njihove mogućnosti ispisa i električnih svojstava

7.6. Fleksografski tisak

Fleksografski tisak ima vrlo obećavajuću ulogu po pitanju otiskivanja nanotehnologijom. Razvijena je u svrhu otiskivanja tanjih i ujednačenijih slojeva koji pružaju bolji integritet i uže rubove uzorka za razliku od npr. dubokog tiska. Vrlo je tehnološki napredna te najviše koristi u svrhu proizvodnje solarnih ćelija. Sam proces u sebi sadrži međukorak prilikom kojeg se srebrene nanočestice suše te služe kao materijal za metalizaciju između silicijevih solarnih ćelija.

8. Dodatna obrada otisaka

Kako i u standardnom tisku nakon otiskivanja moramo napraviti određene post procese da bi poboljšali integritet otiska u svrhu dugotrajnosti, tako moramo i u nanotisku. S obzirom da ovi proizvodi moraju imati dobru provodljivost potrebno ih je podlegnuti procesu sinteriranja. U ovom finalnom dijelu otiskivanja sve neželjene tvari, kao što su tenzidi, ukloniti će se s površine kako bi se povećala električna provodljivost. U slučaju metalnih nanočestica, one će se spojiti i formirati (slika 18.) kontinuirani električni vodič, a kontakt između nanožica će se rastaliti i smanjiti otpor između njih. Trenutno najkorištenija metoda sinteriranja je toplinsko sinteriranje, ali s obzirom da se puno otisaka radi na papirnatim, plastičnim ili elastomernim podlogama, ovaj oblik dorade vrlo je destruktivan za njih stoga se pokušavaju naći novi načini. [4.]

8.1. Druge tehnike sinteriranja

a) Električno sinteriranje

- otisak se sinterira pomoću struje koja prelazi preko njega pri čemu nastaje tok struje koji se postepeno zagrijava
- prednosti ove metode su kratko vrijeme potrebno za sintezaciju te manje zagrijavanje tiskovne podloge

b) Sinteriranje plazmom

- ionizirani plin visoke energije čije pobuđene čestice poput iona, elektrona i neutrona mogu ukloniti tenzide s površine nanočestica
- nedostatak ove metode je to što može trajati i do 30 minuta kako bi se materijal u potpunosti obradio

c) Sinteriranje elektromagnetskim zračenjem

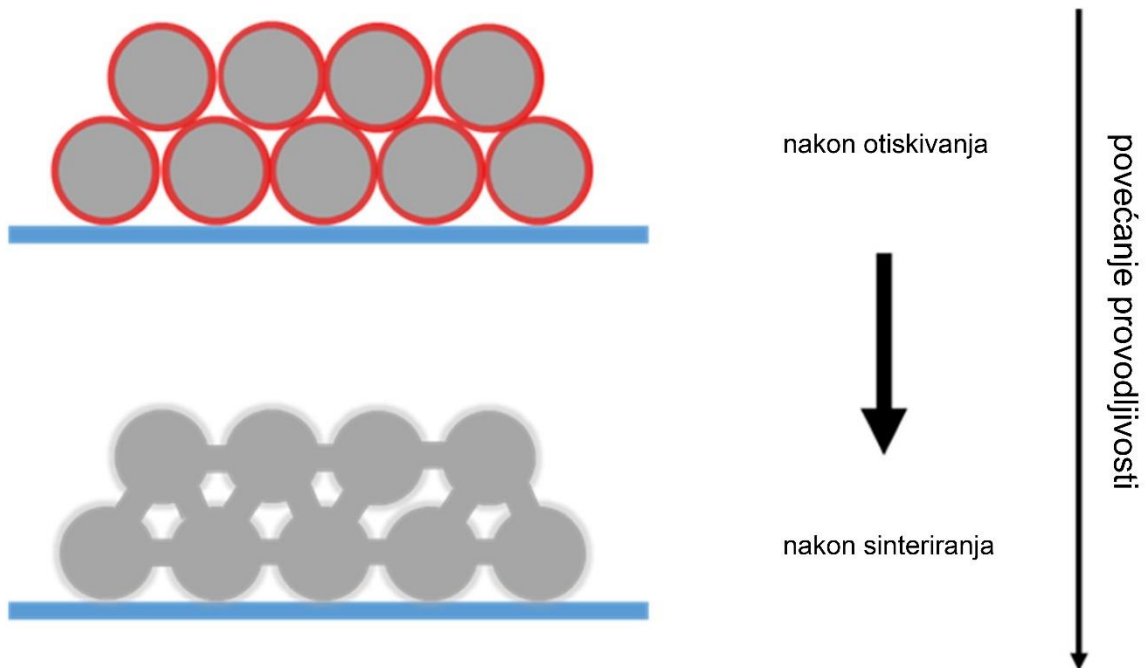
- obrada uz pomoć elektromagnetskog zračenja: UV - IR spektra (10^{-10} – 10^6 nm)
- vrlo brza metoda, ima mogućnost za izravnu obradu unutar tiska
- korišteni laser ima opciju finog namještanja da odgovara otisnutoj tinti

d) Sinteriranje mikrovalovima

- metoda volumetrijskog zagrijavanja
- pretvara elektromagnetsku energiju u toplinsku
- prednosti ove metode su brzina i velika efikasnost

e) Sinteriranje kemijskim procesom

- metoda sjedinjavanja metalnih nanočestica na sobnoj temperaturi
- nanočestice dolaze u kontakt sa suprotno nabijenim polimerima ili elektrolitima koji omogućuju tim česticama da postignu veliku provodljivost
- ova metoda izrazito je korisna na plastičnim i papirnatim podlogama



Slika 18. Shema što se događa s nanočesticama prilikom procesa sinteriranja
izvor: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/2/234/htm>

8.2. Obrada metalnih nanočestica

U svrhu obrade metalnih nanočestica obrada elektromagnetskim zračenjem pokazala se kao najprihvatljivija zamjena za toplinsko sinteriranje. Kako bi se ubrzao proces moguće je postaviti ispolirani aluminijski reflektor koji povećava infracrveno zračenje koje znatno ubrzava proces. Trenutačno su razvijene dvije metode *layer-by-layer* (hrv. *sloj po sloj*) i *swathe-by-swathe* (hrv. *povoj po povoj*) koje pomažu pri formiranju 3D struktura srebrenih nanočestica.

Moguće je koristiti i više tehnika obrade koje se zapravo i često koriste jer njihove kombinacije mogu znatno ubrzati proces te stvoriti još konduktivnije otiske. Kao primjer uzeti ćemo kombinaciju elektromagnetskog i mikrovalnog sinteriranja što rezultira čak i do 60% većoj provodljivosti od pojedinačnog komada srebra. Kako bi se postigla takva količina provodljivosti putem toplinskog sinteriranja potrebna je temperatura veća od 450 °C koji bi većinu tiskovnih podloga rastalili u sekundi.

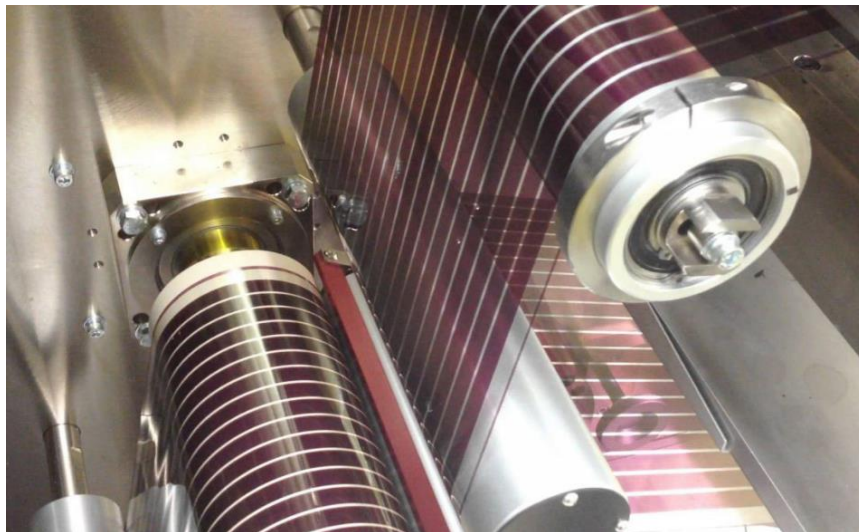
8.3. Obrada metalnih nanožica

Obrada metalnih nanožica generalno je ista kao i obrada nanočestica. Jedina razlika od nanočestica je ta da otpor lima nanožica proizlazi najviše iz samog kontakta između dviju nanožica.

9. Aplikacije otisnute elektronike

9.1. Solarne ćelije

Od svih verzija solarnih ćelija koje se danas proizvode, najoptimalnije za tisak nanotehnologije pokazale su se organske i perovskit solarne ćelije (slika 19.). Unutar njih možemo često pronaći i prethodno spomenute transparentne elektrode napravljene od nanočestica srebra. Dimenzije i provodljivost materijala lako se mogu kontrolirati brzinom otiskivanja, temperaturom i brojem prijelaza tinte tijekom tiska. Trenutno najzastupljenija tehnika otiskivanja ovakvih ćelija je ink jet radi malog troška proizvodnje koji je moguće primijeniti širi spektar proizvodnje



Slika 19. Rola otisnutih solarnih nanoćelija u roli
izvor: <https://chargearoundaustralia.com/what-are-printed-solar-cell-panels/>

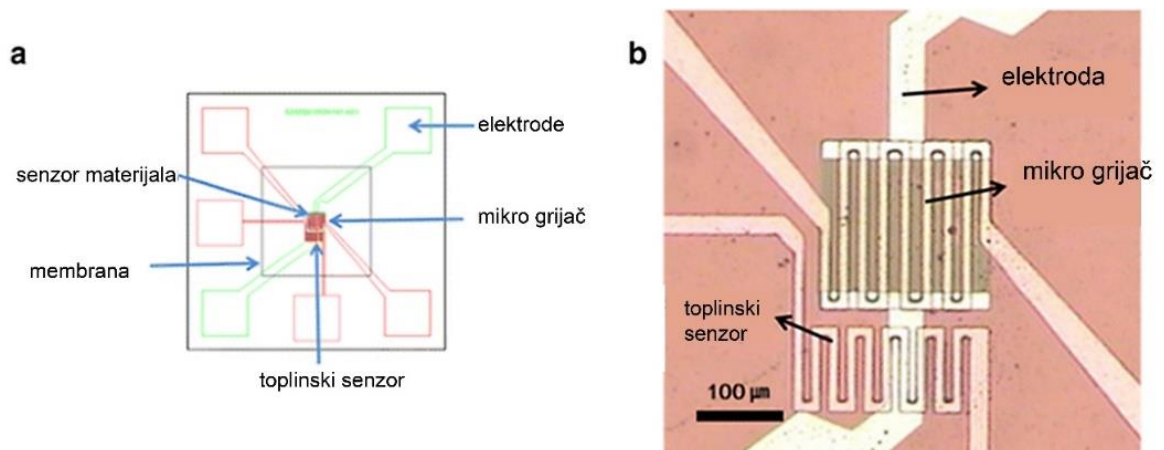
9.2. Transparentne elektrode

Vrsta elektroda koje su sastavni dio optoelektroničkih uređaja. Njihova važnost leži u tome da su u mogućnosti u istom trenutku provoditi svjetlost (uglavnom u vidljivom dijelu spektra) i električnu struju. Dosadašnja proizvodnja ovih elektroda bazirala se na indij-koistar oksidu, koji uz to što je vrlo skup također je težak za proizvesti te je vrlo lomljiv što ga ne čini dobrim izborom za fleksibilne elektroničke uređaje.

Novitet u proizvodnji ovih elektroda je korištenje srebrenih nanožica i nanočestica za koje smo naveli da imaju vrlo visoku optičku propusnost, niski otpor lima i veliku fleksibilnost. Na to možemo i dodati kako su ovi materijali u mogućnosti biti otisnuti raznim tehnikama i na razne podloge. Iako vrlo zahvalan materijal, čestice srebra i dalje imaju ponekad svoje mane, posjeduju veliku hrapavost površine, lako oksidiraju i loše se prihvaćaju za podlogu. Radi toga se posljednjih godina razvijaju tehnike hibridnih filmova koji bi mogli spriječiti takve mane. Kombinacijom Ag nanočestica i indij-kositar oksida te proširivanje mreže srebra uspješno je povećana optička propusnost i otpor lima.

9.3. Transparentni grijači filmovi

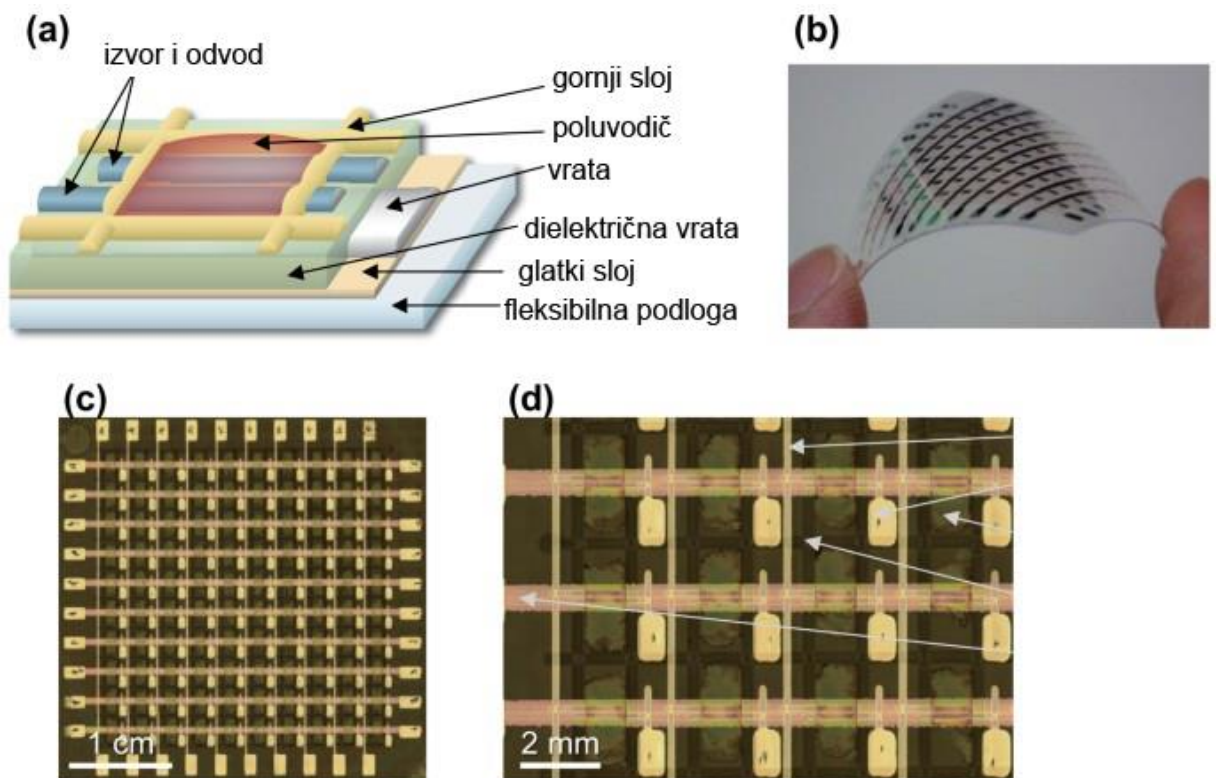
Oblik transparentnog elektroničkog uređaja koji se pod utjecajem električne struje zagrijava. U posljednje vrijeme veliki je interes u fleksibilnim filmovima radi svoje upotrebe u vjetrobranskim staklima u svrhu odmrzavanja i odmagljivanja stakla te u zaslonima korišteni za vanjsku upotrebu i zahtijevaju neki oblik zaštite od vremenskih uvjeta. Ovakvi filmovi (slika 20.) obično se rade tako da se između dva sloja stakla ili transparentne plastike postavi provodljivi materijal. U ovom dijelu javlja dovodi se u pitanje koji takav materijal ima dovoljno veliku vodljivost i prozirnost da može uspješno zagrijati površinu da se pritom i dalje zadrži transparentcija materijala oko filmova. [17.]



Slika 20. Shema transparentnih grijaćih filmova;
izvor <https://mnsi-journal.springeropen.com/articles/10.1186/s40486-017-0060-z>

9.4. Tankoslojni tranzistor

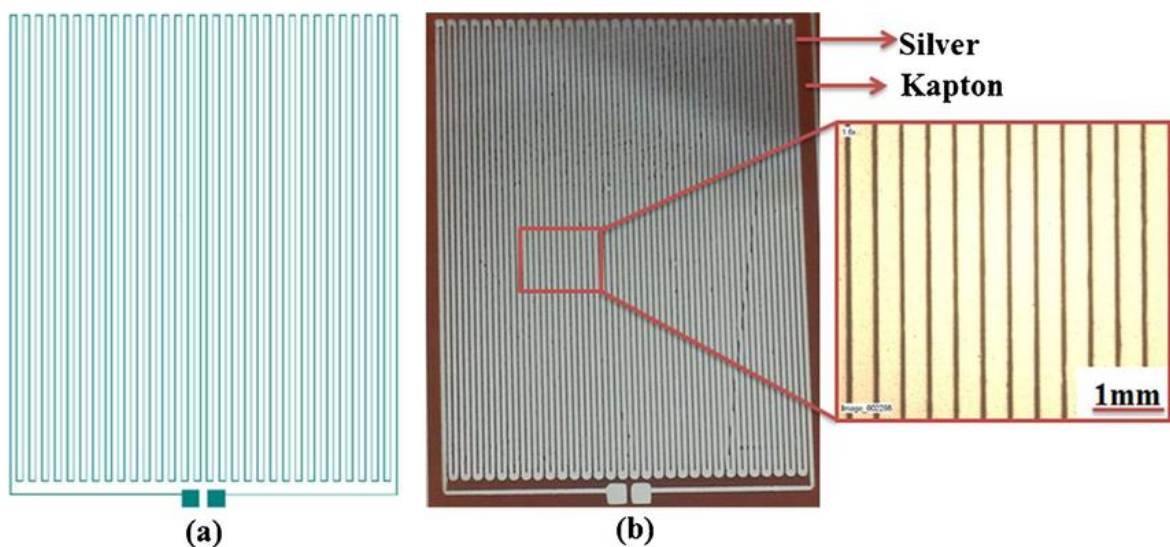
Tip tranzistora koji se pretežito koristi u izradi tekućih kristala koji se nalaze unutar LCD ekrana. Takva vrsta zaslona iza svakog pojedinačnog piksela ima jedan takav tranzistor koji funkcioniraju kao prekidači koji brzo mijenjaju stanje kristala u kontekstu paljenja i gašenja. Tanki tranzistori su izgrađeni od puno slojeva tankih filmova aktivnog poluvodiča okruženog neprevodljivim materijalom poput stakla koje ima izvrsnu optičku čistoću za takvu uporabu. Filmovi tranzistora najčešće su izgrađeni od tri elektrode: izvor, odvod i vrata (MOSFET) (slika 21.a). Srebrne nanočestice i nanožice često se koriste za izradu elektroda izvora, ugljikove nanocijevi, grafen i organski poluvodički materijali te oksidi metala koriste se za ispis poluvodičkih kanala dok se organski i metalni dielektrični materijali koriste za ispis dielektrik vrata. [20.]



Slika 21. a) prikaz TFT tranzistora i njegovih elemenata; b) stvarni TFT pri kojem se može vidjeti njegova fleksibilnost; c) tankoslojni tranzistor veličine 4 cm; d) uvećana verzija TFT-a u kojem se mogu vidjeti pojedini sitni elementi
izvor: <https://www.nature.com/articles/srep03947>

9.5. Senzori temperature

Praćenje tjelesne temperature važan je aspekt ljudskog zdravlja, može ukazati na već postojeće probleme ili može upozoriti na nadolazeće probleme. Standardni toplomjeri prate temperaturu periodičnim mjerenjem što ne može upozoriti na opasnosti poput toplinskog udara, akutne bolesti ili kongestivnog zatajenja srca. Ovdje u priču ulaze nosivi senzori temperature koji se direktno mogu primijeniti na kožu ili drugi željeni dio tijela. Ovakvi senzori moraju biti udobni za nošenje, moraju imati veliku preciznost, brz odaziv te dugotrajnu stabilnost. Također takvi senzori su podešeni da funkcioniraju na temperature između 25 i 40 °C u kojima je pokrivena većina ljudskih temperaturnih uvjeta. S obzirom na gore navedene uvjete, nanotehnologija je jako dobar izbor za tisak ovakvih uređaja radi mogućnosti velike i jeftinije proizvodnje, biokompatibilnosti i fleksibilnosti materijala. Trenutno se ovakvi uređaji otiskuju tehnikama ink jeta i sitotiska radi toga što je moguće otisnuti direktno na materijal koji će se kasnije nalaziti na koži ili mogućnosti lakog prebacivanja kasnije na određeni elastomer. [3., 4.]



Slika 22. a) shema temperaturnog senzora; b) otisnuti senzor srebrenim nanočesticama na Kapton podlozi
izvor: https://www.researchgate.net/figure/Photographs-of-a-designed-temperature-sensor-and-b-inkjet-printed-silver-temperature_fig4_287801779

9.6. Radio frekvencijske identifikacijske oznake (RFID)

Uređaji koji omogućuju pohranu i daljinsko čitanje podataka iz drugih predmeta koji također sadrže iste oznake. RFID oznake (slika 23.) koriste napajanje iz baterija i imaju puno veći doseg, za razliku od pasivnih oznaka koje koriste antene te imaju vrlo mali doseg. Glavni elementi ovih oznaka su silikonski čip i fleksibilna antena. [4.]



Slika 23. Princip kako funkcioniraju radio frekvencijske identifikacijske oznake
izvor: https://www.researchgate.net/figure/Basic-radio-frequency-identification-RFID-system-Source-own-elaboration_fig2_350478741

10. Zaključak

U posljednjih nekoliko desetljeća možemo vidjeti kako je grafička struka napredovala iz skromnih dana otiskivanja novina, magazina i ostalih tiskovina u tehnologiju koja je u stanju pokriti svaku sferu proizvodnje sve od tiska, dizajna, 3D modeliranja pa čak i medija. Moglo bi se reći da je grafička tehnologija jedna od najsvestranijih grana tehnologije koja danas postoji. Uspješno je implementirala čak i najnoviju tehnologiju nanomaterijala koja se još uvijek pronalazi i otkriva u ostalim dijelovima istraživanja i proizvodnje.

Otiskivanje fleksibilne elektronike korak je prema obećavajućoj budućnosti koja će imati velikog utjecaja na trenutni ekološki problem radi svoje male potrošnje štetnih kemijskih tvari i otpada koji ne pronađu svoj put u prirodu, pruža jeftiniji i brži pristup otiskivanju potpuno funkcionalnih solarnih ćelija kojima će se smanjiti ovisnost o fosilnim gorivima i time donekle smanjiti štetne emisije. Također veliki utjecaj ima i u medicini i zdravstvu zahvaljujući nosivim biokompatibilnim sensorima koji mogu ukazati u stvarnom vremenu na zdravstvene potrebe osobe.

Iako je već puno toga postignuto po pitanju nanotehnologije i dalje postoje određene barijere. Sve je pitanje vremena kada će se one uspjeti probiti i pokazati koliko je tisak jaka tehnologija te koliko je u mogućnosti utjecati na razvoj proizvodnje i poboljšanja života zajednice i pojedinaca.

11. Literatura:

1. Završni rad; Nanografski tisak.pdf – Grgur Kelčec
<https://eprints.grf.unizg.hr/3180/>
2. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/optical-property-of-nanomaterials>
3. Advanced Nanomaterials, Printing Processes, and Applications for Flexible Hybrid Electronics - Sehyun Park 1,2, Hojoong Kim 2, Jong-Hoon Kim 1 and Woon-Hong Yeo 2,3, - <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32823736/>
4. Printing Conductive Nanomaterials for Flexible And Stretchable Electronics: A review of Materials, Processes, and Applications
https://www.researchgate.net/publication/330634064_Printing_Conductive_Nanomaterials_for_Flexible_and_Stretchable_Electronics_A_Review_of_Materials_Processes_and_Applications
5. Improvement in Thermo-chromic, Offset Print UV stability by applying PCL Nanocomposite Coating
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9002658/>
6. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes - Iara J. Fernandes^{1,2}, Angélica F. Aroche^{1,2}, Ariadna Schuck^{1,2}, Paola Lamberty¹, Celso R. Peter¹, Willyan Hasenkamp¹ & Tatiana L. A. C. Rocha¹
https://www.researchgate.net/publication/341803146_Silver_nanoparticle_conductive_inks_synthesis_characterization_and_fabrication_of_inkjet-printed_flexible_electrodes
7. <https://winnerscience.com/electrical-properties-of-nanomaterials/>
8. <https://www.slideshare.net/ParthaPMishra/properties-of-nanomaterials>
9. https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dot
10. <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/quantum-dots>

11. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adom.201901429>
12. <https://www.labelplanet.co.uk/glossary/non-impact-printing/>
13. https://en.wikipedia.org/wiki/Inkjet_printing
14. <https://pikul-lab.seas.upenn.edu/projects/electrohydrodynamic-printing-e-jet/>
15. <https://www.hielscher.com/hr/information-about-sonication.htm>
16. <https://www.hielscher.com/hr/how-to-make-nanofluids.htm>
17. <https://www.chasmtek.com/applications/transparent-electric-heating-film>
18. https://en.wikipedia.org/wiki/Thin-film_transistor
19. <https://www.techopedia.com/definition/3630/thin-film-transistor-tft>
20. <https://angstromengineering.com/applications/thin-film-transistors/>
21. <https://www.sonoplot.com/printed-electronics>
22. <https://www.sonoplot.com/products>
23. <https://silicon-austria-labs.com/en/news/details/sal-und-scrona-entwickeln-hochmodernen-ehd-drucker0-1/>
24. [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smsc.202100073#:~:text=Electrohydrodynamic%20\(EHD\)%20jet%20printing%20is%20a%20noncontact%20printing%20technique%2C,much%20attention%20in%20recent%20years.&text=It%20works%20by%20applying%20an,conductive%20nozzle%20onto%20a%20substrate](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/smsc.202100073#:~:text=Electrohydrodynamic%20(EHD)%20jet%20printing%20is%20a%20noncontact%20printing%20technique%2C,much%20attention%20in%20recent%20years.&text=It%20works%20by%20applying%20an,conductive%20nozzle%20onto%20a%20substrate)
25. <https://optomec.com/printed-electronics/aerosol-jet-technology/>
26. <https://www.copprint.com/company/>
27. <https://www.copprint.com/products/>
28. <https://www.genesink.com/smartink/>

12. Popis slika:

Slika 1.: https://www.researchgate.net/figure/The-quantum-confinement-effect-on-the-energy-levels-in-semiconductor-quantum-dots-QDs_fig25_261702372

Slika 2.: <https://www.semanticscholar.org/paper/Lighting-up-cells-with-quantum-dots.-Watson-Wu/512876008ca0862a53a2d477c52f9fcf273d9fae/figure/1>

Slika 3.: <https://tuball.com/articles/single-walled-carbon-nanotubes>

Slika 4.: <https://www.novarials-store.com/collections/silver-nanowire-powders/products/silver-nanowires-45nm-15um>

Slika 5.: <https://www.sonoplot.com/microplotter-proto>

Slika 6.: <https://www.sonoplot.com/>

Slika 7.: <https://www.notion-systems.com/scrona-nanodrip-en.html>

Slika 8.: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-Aerosol-jet-printing-process_fig1_311577009

Slika 9.: <https://optomec.com/aj-flex/>

Slika 10.:

- a) https://www.researchgate.net/figure/a-Schematic-illustration-of-flexographic-printing-Direct-printing-of-ultrathin_fig4_333008086
- b) <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32823736/>
- c) https://www.researchgate.net/figure/a-Schematic-illustration-of-flexographic-printing-Direct-printing-of-ultrathin_fig4_333008086

Slika 11.: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/2/234/htm>

Slika 12.: <https://www.copprint.com/products/#order-form>

Slika 13.: <https://www.copprint.com/products/#order-form>

Slika 14.: <https://www.genesink.com/smartink/>

Slika 15.: <https://www.mdpi.com/1424-8220/16/10/1667/htm>

Slika 16.: https://www.researchgate.net/figure/Resistance-of-an-AgNW-Dragon-Skin-stretchable-conductive-strip-as-a-function-of-tensile_fig3_281449851

Slika 17.: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/32823736/>

Slika 18.: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/2/234/htm>

Slika 19.: <https://chargearoundaustralia.com/what-are-printed-solar-cell-panels/>

Slika 20.: <https://mnsj-journal.springeropen.com/articles/10.1186/s40486-017-0060-z>

Slika 21.: <https://www.nature.com/articles/srep03947>

Slika 22.: https://www.researchgate.net/figure/Photographs-of-a-designed-temperature-sensor-and-b-inkjet-printed-silver-temperature_fig4_287801779

Slika 23.: https://www.researchgate.net/figure/Basic-radio-frequency-identification-RFID-system-Source-own-elaboration_fig2_350478741