

# Inkjet ispis nanočestica srebra na plastične podloge dobivene aditivnom proizvodnjom

---

**Bambić, Leonarda**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2023**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:591210>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-15**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Leonarda Bambić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, listopad 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidatkinja Leonarda Bambić

Predala je izrađen diplomski rad dana: 10. listopada 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić, Sveučilište u Zagrebu  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije  
Dr. sc. Lidija Furač, v. pred., Sveučilište u Zagrebu Fakultet  
kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog  
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 13. listopada 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Leonarda Bambić

INKJET ISPIS NANOČESTICA SREBRA NA PLASTIČNE  
PODLOGE DOBIVENE ADITIVNOM PROIZVODNJOM

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc. dr. sc. Petar Kassal

Članovi ispitnog povjerenstva:

Doc. dr. sc. Petar Kassal

Prof. dr. sc. Domagoj Vrsaljko

Doc. dr. sc. Zvonimir Katančić

Zagreb, listopad 2023.



*Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Petru Kassalu na savjetima, usmjeravanju i pruženoj prilici u izradi diplomskog rada vrlo zanimljive tematike uz koju sam proširila svoja znanja.*

*Zahvaljujem asistentu Marku Zubaku, mag. ing. cheming., na strpljenju, savjetima i pomoći pri izradi eksperimentalnog dijela diplomskog rada kao i tijekom izrade samog rada.*

*Zahvaljujem se prof. dr. sc. Domagoju Vrsaljku i Marijanu-Peri Markoviću, mag. ing. cheming., na podršci i pomoći pri izradi 3D-ispisanih plastičnih podloga potrebnih za rad.*

*Posebno zahvaljujem svojim roditeljima, Elen i Dušku, koji su me podupirali kroz sve godine školovanja, pružali sve što mi je potrebno za studiranje i konačno dočekali moju diplomu. Zahvaljujem dečku Goranu koji me uvijek gurao da postizem bolje rezultate i ostvarujem sve što zamislim. Zahvaljujem i ostalim članovima obitelji koji su me pratili kroz sve godine studiranja i bodrili me. Veliko hvala svim prijateljima koji su slušali moje studentske muke, dijelili ih sa mnom i kreirali uspomene koje ostaju za cijeli život. Posljednje hvala svim profesorima i studentima s Erasmus+ studentske razmjene koji su bili posljednji korak u mojem akademskom obrazovanju te će zauvijek činiti razliku u meni.*



*Ovaj rad financirala je Hrvatska zaklada za znanost kroz projekte UIP-2020-02-9139 i DOK-2021-02-2362.*

## SAŽETAK

S razvojem 3D-ispisane elektronike, stvara se prostor za nova istraživanja o kombinacijama materijala, tehnikama ispisa i sinteriranjima sustava. Od vodljivih materijala posebno se ističu nanočestice plemenitih metala, pogotovo srebra, na podlogama relativno niske cijene i brze izrade. Plastične podloge dobivene aditivnom proizvodnjom pronalaze primjene u fleksibilnoj i nosivoj elektronici. U ovome radu tri različite nanosrebrne tinte su tintno ispisane na šest različitih plastičnih podloga, od kojih su dvije komercijalne (poliimid i poli(etilen-tereftalat), a četiri 3D-ispisane (poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom, akrilonitril/butadien/stiren, poli(mliječna kiselina) i poli(vinil-butiral)). Tehnika 3D-ispisa aditivnih podloga bila je proizvodnja rastaljenim filamentom. Dobiveni uzorci sinterirali su se intenzivnom pulsirajućom svjetlošću, s i bez prethodnog sušenja. Uz preliminarna ispitivanja svake kombinacije podloge i tinte, optimirani su uvjeti ispisa i sinteriranja uz pomoć programske podrške *Design-Expert*. Uzorci su karakterizirani mjerenjem površinskog otpora pomoću sonde u četiri točke. Najniži površinski otpor pokazivali su uzorci komercijalne nanosrebrne Novacentrix JS-B25HV i amfifilne nanosrebrne tinte na komercijalnoj poliimidnoj podlozi. Jedina 3D-ispisana podloga koja je imala prihvatljive vrijednosti površinskog otpora bila je poli(vinil-butiralna).

**Ključne riječi:** Nanosrebrna tinta, tintni ispis, intenzivna pulsirajuća svjetlost, aditivna proizvodnja

## ABSTRACT

With the development of 3D-printed electronics, a space for new research in combinations of materials, printing techniques and sintering systems is created. Nanoparticles of precious metals, especially silver, on relatively low-cost and fast-made substrates stand out among the conductive materials. Plastic substrates obtained by additive manufacturing find application in flexible and wearable electronics. In this work, three different nanosilver inks were inkjet printed on six different plastic substrates, two of which are commercial (polyimide and polyethylene terephthalate), and four 3D-printed (polyethylene terephthalate glycol, acrylonitrile/butadiene/styrene, polylactic acid and poly(vinyl butyral)). The additive substrate 3D-printing technique was fused filament fabrication. Samples were sintered by intense pulsed light, with and without pre-drying. With preliminary tests of each substrate and ink combination, conditions for printing and sintering were optimized with the help of *Design-Expert* software. The samples were characterized by measuring the surface resistance using a four-point probe. The lowest surface resistance was shown by both commercial nanosilver Novacentrix JS-B25HV and amphiphilic nanosilver ink samples on a commercial polyimide substrate. The only 3D-printed substrate that had measurable surface resistance values was poly(vinyl butyral).

**Keywords:** Nanosilver ink, inkjet printing, intense pulsed light, additive manufacturing

# SADRŽAJ

<b>1. UVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2. TEORIJSKI DIO</b> .....	<b>2</b>
2.1. Tiskana elektronika .....	2
2.2. Aditivna proizvodnja .....	3
2.3. Polimeri.....	4
2.4. Nanometalne tinte .....	6
2.5. Tintni ispis .....	8
2.6. Obrada nakon ispisa.....	9
2.6.1. Intenzivna pulsirajuća svjetlost.....	10
2.7. Karakterizacija .....	11
<b>3. EKSPERIMENTALNI DIO</b> .....	<b>12</b>
3.1. 3D plastične podloge.....	12
3.2. Vodljiva tinta .....	13
3.3. Nanošenje tinte na podloge.....	14
3.4. Sinteriranje ispisane nanosrebrne tinte .....	16
3.5. Karakterizacija uzoraka .....	17
<b>4. REZULTATI I RASPRAVA</b> .....	<b>19</b>
4.1. JS-B25HV tinta.....	19
4.1.1. Komercijalna poliimidna podloga.....	19
4.2. Dycotec nanosrebrna tinta.....	31
4.2.1. Komercijalna poli(etilen-tereftalatna) podloga.....	31
4.2.2. Aditivna podloga poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom.....	32
4.3. Amfifilna nanosrebrna tinta .....	33
4.3.1. Komercijalna poliimidna podloga.....	33
4.3.2. Komercijalna poli(etilen-tereftalatna) podloga.....	45
4.3.3. Aditivna podloga poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom.....	58
4.3.4. Aditivna akrilonitril/butadien/stiren podloga.....	60
4.3.5. Aditivna podloga poli(mliječne kiseline).....	62
4.3.6. Aditivna poli(vinil-butiralna) podloga.....	62
<b>5. ZAKLJUČAK</b> .....	<b>75</b>
<b>6. POPIS SIMBOLA I KRATICA</b> .....	<b>77</b>
<b>7. LITERATURA</b> .....	<b>78</b>
<b>ŽIVOTOPIS</b> .....	<b>81</b>

# 1. UVOD

U posljednjem desetljeću značajno se povećao rast i razvoj fleksibilne elektronike kao i visoko-personalizirane nosive elektronike [1,2,3]. Za nosivu elektroniku potrebno je imati prilagodiv i ponekad fleksibilan supstrat. Aditivnom proizvodnjom moguće je dobiti proizvode kompleksnih geometrija te željenih svojstava uz minimalnu potrošnju u usporedbi s tradicionalnim metodama [1,4]. Također, korištenje polimera kao što su poliimid (PI), poli(etilen-tereftalat) (PET) i poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (PETG) doprinosi pristupačnosti nosive elektronike zbog niske cijene polimera [5]. Osim supstrata, ključna komponenta za izradu nosive elektronike je vodljivi kontakt [6]. Tijekom razvoja područja nanotehnologije, ističu se nanočestice vodljivih metala, sinteza nanometalnih tinti i tehnika ispisa istih. Izbacivanje na zahtjev (eng. *Drop-On-Demand*, DOD) tintni ispis (eng. *inkjet printing*, IJP) razvijena je tehnika ispisa, primjenjiva na nanočestice zbog prilagodljivosti, brzine, beskontaktnosti, ekološke prihvatljivosti i masovne proizvodnje [7,8]. Raspon nanometalnih tinti s različitim fizikalnim svojstvima proširuje prostor raznolikosti 3D-ispisane elektronike [1]. Ispisane nanočestice metala inicijalno imaju visok otpor te zahtijevaju termalno sinteriranje pri temperaturama višim nego što podnose polimerne podloge što može ograničiti upotrebu takvih supstrata. Potrebno je zamijeniti tradicionalno termalno sinteriranje s tehnikama sinteriranja koje ne bi naštetile supstratima niskih temperatura taljenja. Među alternativnim metodama sinteriranja izdvaja se intenzivna pulsirajuća svjetlost (eng. *intense pulsed light*, IPL) zbog svoje iznimne brzine te kompatibilnosti s masovnom proizvodnjom [7]. Integriranje nanočestica i 3D-ispisanih plastičnih supstrata omogućuje poboljšanje proizvoda kao što su: radio-frekvencijska identifikacija (eng. *radio-frequency identification*, RFID), fleksibilni zasloni (eng. *flexible displays*), fleksibilne solarne ćelije i nosiva elektronika [3,5,9]. Također, mogućnost povezivanja malih, a vodljivih komponenti u kompaktnim strukturama otvara primjenu IJP u *CubeSat* sistemima kao i dronovima [9]. Zbog navedenih činjenica, procjenjuje se da će tržište fleksibilne i 3D-ispisane elektronike do 2029. godine doseći vrijednost od 77,3 milijarde dolara [10].

## 2. TEORIJSKI DIO

### 2.1. Tiskana elektronika

Pojam pametnih strojeva pa čak i cijelih pametnih tvornica proteže se među inženjerima posljednjih godina. Pridjev pametan odnosi se na strojeve, objekte ili alate u kojima su implementirani napredni senzori ili ispisana elektronika. Senzori su uređaji koji konstantno, u realnom vremenu, prate određene fizikalne veličine kao što su temperatura, vodljivost, deformacije ili vibracije i time omogućuju brzo djelovanje u slučaju značajne promjene mjerene veličine. Pametan objekt prema dobivenim informacijama od senzora sam može djelovati na promjenu ili može poslati informacije drugim uređajima koji potom djeluju na uzrok. Pametni objekti se dijele u dvije vrste: aktivni i pasivni. Aktivni pametni objekt sastoji se od senzora, senzorskog sučelja, napajanja, procesne jedinice i bežičnog odašiljača. Odašiljač šalje informacije u središte koje se mogu naknadno obrađivati. Pasivni pametni objekt je značajno jednostavniji i sastoji se samo od senzora. Senzor je povezan sa svojim sučeljem preko bežične veze za prijenos podataka te se podaci obrađuju daleko od samog senzora [11]. Pasivni pametni objekti dopuštaju lakšu implementaciju zbog svoje veličine i jednostavnosti.

Tradicionalne metode izrade elektronike su kompleksne, vremenski zahtjevne te koriste materijale koji nisu ekološki prihvatljivi. Nasuprot tome, 3D-ispisana elektronika zbog raspona mogućih materijala podloga, brzine i zelenog karaktera ima puno potencijala u trenutnim kao i budućim istraživanjima. Između ostalog, 3D-ispis omogućuje direktnu depoziciju vodljivog materijala koji može konstruirati strujne krugove na podlozi. Nanočestice metala predstavljaju vodljivi materijal koji se jednostavno ispisuje na podloge. Materijali koji su savitljivi također mogu poslužiti kao supstrati u fleksibilnoj i nosivoj elektronici. Iako sinterirane, nanočestice nisu fleksibilne te postoje druga rješenja za njihovu primjenu. Nosiva elektronika je oblik pasivnog pametnog objekta, senzora, koja primjenu može naći čak i u bežičnom nadzoru zdravlja [1].

Višeslojno više-materijalni (eng. *multilayered and multimaterial*, MLMM) procesi izrade omogućuju poboljšanja u fleksibilnoj elektronici kao što su RFID etikete, tranzistori, senzori niske cijene i dronovi [5,12]. U navedenim primjenama, supstrati mogu biti kruti i fleksibilni te su idealni za upotrebu metalnih nanočestica [1].

## 2.2. Aditivna proizvodnja

Aditivna proizvodnja (eng. *Additive Manufacturing*, AM) obuhvaća sve tehnologije izrade trodimenzionalnih predmeta sloj-po-sloj. Ovom tehnologijom moguće je smanjiti količinu materijala potrebnu za izradu oblika jednake veličine zbog opcije nepotpune ispunje predmeta materijalom. Također, značajno se smanjuje vrijeme razvoja i dobivanja gotovog proizvoda, a time i smanjenja troškova. Kvaliteta dobivenih proizvoda je jednaka ili viša u usporedbi s tradicionalno proizvedenim proizvodima. Od početka razvoja do danas primijene aditivne proizvodnje su sve sofisticiranije, pa tako je danas moguće izraditi cijeli ljudski organ [2].

Proizvodnja započinje izradom modela u računalnom programu za CAD (eng. *computer-aided design*). Model se sprema u obliku STL datoteke (eng. *Standard Triangle Language*) koja sadrži informacije o geometriji kreiranog modela. Informacije o parametrima i putanji ispisa bit će postavljene nakon učitavanja STL datoteke u programsku podršku pojedinog 3D-pisača, u rezač (eng. *slicer*). Nakon završenog ispisa predmeta, predmet je spreman za upotrebu, no moguće je pristupiti dodatnoj obradi površine.

Aditivna proizvodnja se može podijeliti na:

1. postupke brze proizvodnje prototipova (eng. *Rapid Prototyping* – RP),
2. postupke brze proizvodnje alata i kalupa (eng. *Rapid Tooling* – RT) i
3. postupke brze (izravne) proizvodnje (eng. *Rapid Manufacturing* – RM).

Materijali s kojima se aditivnom proizvodnjom izrađuju predmeti jesu: polimeri, metali te ostali materijali kao što su keramika, vosak i drvo. Polimeri su vrlo podoban materijal za izravnu izradu trodimenzionalnih predmeta. Iako nisu jedini zastupljen materijal, razvijen je značajan broj metoda za aditivnu proizvodnju polimera. Tehnika s najviše primjene i potencijala današnjice je proizvodnja rastaljenim filamentom (eng. *Fused Filament Fabrication* – FFF) [13]. Tehnika uključuje filament, najčešće polimerni materijal, koji rastaljen prolazi kroz glavu pisača i polaže se na podlogu sloj po sloj uz pomicanje glave u smjeru x i y osi. Neke od ostalih široko korištenih metoda 3D-ispisa jesu stereolitografija (eng. *stereolithography* – SLA) i mlazno izbacivanje materijala (eng. *material jetting* – MJ). SLA metodu obilježava kontinuirano sinteriranje slojeva fotosenzitivnog tekućeg polimera pomoću laserskog zračenja, dok MJ ispisa strukture koje je nakon ispisa potrebno odmah izložiti UV zračenju kako bi očvrstnule [8,13]. Prednosti FFF tehnike su cijena ispisa u odnosu na druge

tehnike te brzina izrade prototipova. Između ostalog, tehnika omogućuje izradu strukturne elektronike u kojoj su vodljive komponente integrirane u 3D objektu [14]. Nedostatak navedene tehnike uviđa se tijekom neravnomjernog hlađenja plastike pri ispisu sloj po sloj pri kojemu može doći do savijanja (eng. *warping*) rubova modela. Savijanje je posljedica zaostalih toplinskih naprezanja koja se s prethodno ispisanih slojeva prenose na novo ispisane slojeve [15].

### 2.3. Polimeri

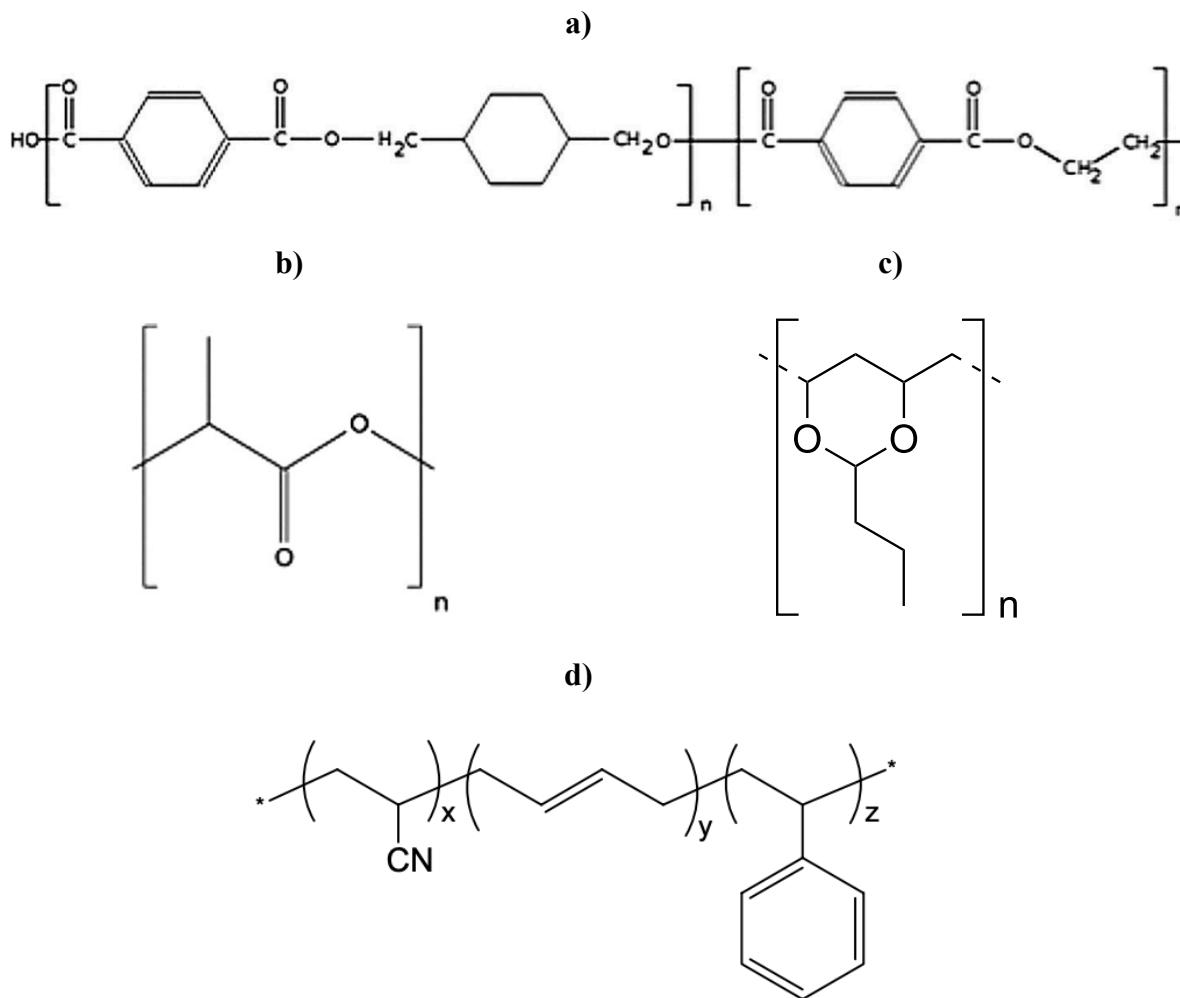
Polimeri su kemijski spojevi vrlo velikih molekulskih masa sastavljeni od velikog broja ponavljajućih, jednakih ili različitih, atomskih skupina – monomera. Monomeri su osnovne strukturne jedinice polimera, međusobno povezane kovalentnom vezom. Najosnovnija podjela polimera je prema porijeklu, a prema njoj dijele se na prirodne i sintetske polimere. Prirodni polimeri nalaze se u prirodi gdje nastaju biosintezom, dok sintetski polimeri nastaju reakcijom polimerizacije monomera organskog ili anorganskog porijekla [16]. Kako je već spomenuto, ako se polimer sastoji samo od jedne vrste monomera, smatrat će se homopolimerom, a u suprotnom kopolimerom. Primjer homopolimera je poli(mliječna kiselina) (PLA), a akrilonitril/butadien/stiren (ABS) je pravi primjer kopolimera.

Važna podjela polimera je i prema termomehaničkim svojstvima. Polimeri se dijele na plastomere ili termoplaste, duromere ili termosete i elastomere. Plastomeri su tipični po tome što se i nakon polimerizacije mogu prerađivati taljenjem bez značajne promjene svojstava. S druge strane, duromeri nakon polimerizacije zauzimaju konačan oblik i ne mogu se ponovno taliti. Amorfna struktura i uobičajena povratna deformacija pri sobnoj temperaturi karakteristična je za elastomere [17].

Upravo zbog svojstava pri 3D-ispisu koriste se isključivo plastomeri. Najčešće korišteni polimeri za FFF jesu PETG, PLA i ABS. U ovom radu uz tri najčešće korištena polimera, korišten je i poli(vinil-butiral) (PVB). PETG je amorfni poliestar, odnosno kopolimer koji ima određene razlike u svojstvima od PET-a kao što su bolja toplinska otpornost, velika duktilnost i kemijska otpornost. PETG je odličan polimer za 3D-ispis zbog dobre adhezije između slojeva [18]. PLA je biorazgradiv termoplastični linearni poliestar što mu daje prednost za upotrebu u nosivoj elektronici zbog zelenog aspekta, uz dobra svojstva slična PET-u. ABS je kopolimer niske toplinske provodnosti što je također vrlo primjenjivo u nosivoj elektronici. Akrilonitril je monomer koji doprinosi kemijskoj otpornosti i toplinskoj stabilnosti, butadien



je zaslužan za žilavost i udarnu čvrstoću, dok stiren doprinosi krutosti i obradivosti ABS-a. PVB je poseban polimer koji kao filament je više toplinski otporan od PLA. Također, opisuje ga dobra adhezija s mnogim materijalima, žilavost i fleksibilnost. Sve strukture spomenutih polimera prikazane su na Slici 2.1.



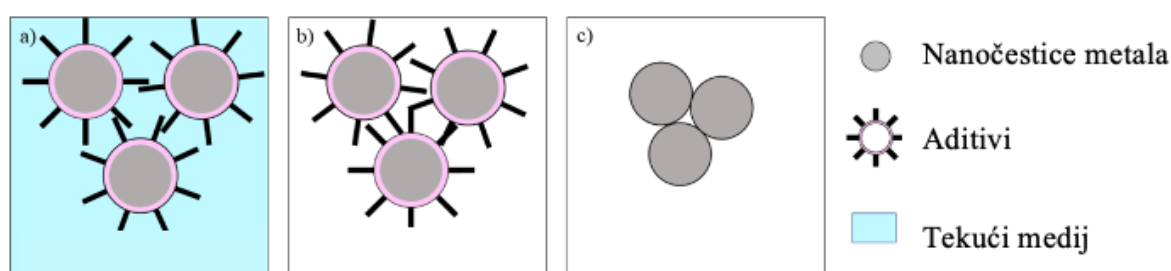
Slika 2.1. Razlike u strukturama a) PETG-a, b) PLA-e, c) PVB-a i d) ABS-a [19,20,21].

Ostali polimeri koji se koriste kao fleksibilni supstrati nosive elektronike, a nisu 3D-ispisani, jesu polimerni filmovi PET, PI i poli(etilen naftalata) (PEN). Polimerni filmovi imaju male mase, a relativno su niske cijene uz dobra mehanička svojstva, nepropusnost kisika i vode što odgovara primjeni u električnim uređajima. Većina navedenih polimera ima nisko staklište ( $T_g \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ) s iznimkom PI čije staklište iznosi  $T_g = 310 - 365 \text{ }^\circ\text{C}$  [8]. Ukoliko se polimeri izlažu višim temperaturama, očekivana je degradacija odnosno nepovratno oštećenje.

## 2.4. Nanometalne tinte

Metali su materijali koji zbog svoje tipične metalne veze imaju svojstva kao što su električna i toplinska vodljivost. Električna vodljivost je izrazito zanimljivo svojstvo u izradi vodiča. S razvojem 3D-ispisane elektronike, zbog njihove relativno male veličine, rastu i zahtjevi za podobnim ispisom metala u svrhu izrade vodljivih kontakata u tiskanoj elektronici. Za upotrebu u 3D elektronici, nanometalne tinte mogu se podijeliti na: tinte metalnih nanočestica, vodljive polimere, dielektrične tinte, poluvodičke tinte, tinte ugljikovih nanocjevčica, grafenske tinte i metalno-organske razgradive tinte (eng. *metallic organic decomposition inks*, MOD). Za ostvarivanje najveće električne vodljivosti, najšire korištene, ali i najdostupnije na tržištu jesu nanometalne tinte [1].

Nanometalne tinte se dalje mogu podijeliti na: tinte nanočestica jednog metala, tinte nanočestica legura, tinte nanočestica metalnih oksida i tinte nanočestica bimetala u odnosu jezgra-ljuska (eng. *core-shell bimetallic nanoparticles inks*). Generalno, nanometalne tinte se sastoje od metalnih nanočestica, tekućeg medija i raznih aditiva (Slika 2.2). Metalne nanočestice veličina su od 1 – 100 nm, barem u jednom smjeru. Aditivi su nužni u tintama zbog olakšane aglomeracije nanočestica, a točnije radi se o stabilizatorima i inkapsulirajućim organskim aditivima [1]. Tekući medij kao i aditive potrebno je ukloniti nakon ispisa tinte, a to se ostvaruje obradom. Nakon isparivanja aditiva, nanočestice ostvaruju međusobni kontakt te čine veću povezanu cjelinu koju karakterizira električna vodljivost.



Slika 2.2. Izgled a) nanočestica s aditivima u tekućem mediju (tinte), b) nanočestica s aditivima i c) samih nanočestica [1].

Ispravan odabir nanometalne tinte direktno utječe na električna i mehanička svojstva konačnog proizvoda. Nanometalne tinte plemenitih metala, kao što su srebro i zlato, puno su više cijene od ostalih nanometalnih tinti no također imaju i bolja svojstva zbog kojih se cijena opravdava. Temperatura taljenja ( $T_m$ ) takvih metala je iznimno visoka, no nanočestice istih

materijala imaju značajno nižu  $T_m$ . Za usporedbu,  $T_m$  čistog srebra je 961,8 °C, dok talište nanočestica srebra može biti niže od 200 °C. Ovisno o veličini nanočestica, za nanočestice veličine 3,0 nm  $T_m$  postiže temperaturu od 112 °C što je višestruko niže od čistog srebra [22]. Ta činjenica omogućuje primjenu metalnih nanočestica na supstratima koji ne podnose visoke temperature. Neka od ostalih svojstava poželjna za nanometalne tinte jesu električna vodljivost, oksidacijska stabilnost i željena električna i magnetna svojstva. Tinte će se uvijek birati prema primjeni, pa tako ukoliko se odabire tinta za ispisanu elektroniku, posezat će se za srebrom, zlatom ili bakrom zbog njihove iznimne električne vodljivosti [1]. Bakar će se izbjegavati ako je sustav izložen visokim temperaturama jer ubrzano oksidira, a njegovi oksidi imaju značajno nižu električnu vodljivost. Također, zbog želje za dostupnošću nosive elektronike, zlato će se izbjegavati zbog vrlo visoke cijene koja ne može opravdavati svojstva za široku upotrebu. Konačno, srebro se javlja kao potencijalno dobar odabir uz kombinaciju iznimnih svojstva i niže cijene od zlata.

Srebro, kao materijal, iako je kroz povijest imalo jaku monetarnu vrijednost, zbog svojih svojstava pronalazi primijene u raznim industrijama. Neka od nezamjenjivih svojstava su antibakterijsko djelovanje te optička svojstva [1]. Široko je korišteno u elektronici zbog svoje električne vodljivosti te potom razmatrano kao nanosrebro u 3D-ispisanoj elektronici. Nanosrebrna tinta već je komercijalno dostupna, a može se sintetizirati putem dva postupka: *top-down* i *bottom-up*. Određeni zahtjevi tinte za postizanje dobre električne vodljivosti su i maseni udio nanočestica, u komercijalnim tintama kreće se od  $w = 10 - 60 \%$ , a čestice moraju biti veličine 1 % promjera glave pisača [3]. Također, tinta može biti prilagođena za ispis na podloge putem IJP i aerosolnog ispisa (eng. *aerosol jet print*, AJP). Ispisane tinte na podloge koje su često plastične, zahtijevaju temperature sinteriranja od 100 do 300 °C. Zbog degradacije većine plastika na temperaturama višim od 100 °C, poseže se za alternativnim tehnikama sinteriranja kao što su IPL, UV sinteriranje i lasersko sinteriranje. Nanočestice srebra veličine manje od 50 nm kompatibilne su s IPL sinteriranjem jer imaju apsorpcijski pik pri oko 400 nm što odgovara ljubičastom svjetlu vidljivog spektra [1,23]. Što se veličina čestica povećava, pik se širi i prelazi na sve više valne duljine [1].

Uz sve navedene vrline nanosrebrne tinte, postoje i nedostaci kao što je još uvijek visoka cijena koja rezultira nemogućnosti postizanja široko dostupne ispisanu elektronike te crnjenje u atmosferi vodikovog sulfida,  $H_2S$ . Također, nije potpuno kompatibilna s FFF ispisanim plastikama zbog njihove valovite površine te je potrebno više slojeva tinte kako bi se postigla vodljivost [9].

## 2.5. Tintni ispis

Ispis elektronike razvijao se tijekom stoljeća od gravure, preko sitotiska pa sve do rotacijskog oblaganja (eng. *spin coating*). Zbog nedostataka starih metoda koje uključuju dugotrajnost i neekonomičnost procesa, rezultat je bio potražnja ekološki prihvatljivijih i brzih tehnika kao što su IJP i AJP [11]. Tintni ispis, poznatiji kao *inkjet* ispis, jedan je od mnogih tehnika 2D i 3D-ispisa, a pripada skupini ekstruzije i mlaznog izbacivanja materijala. *Inkjet* tehnologija razvila se kao vrsta stolnih pisača koja koristi mnogo malih mlaznica za izbacivanje kapljica tinte, a danas joj je primjena proširena i na ispis nanotinti [4]. Postoje tri načina kako se ispis može odvijati: kontinuirano i diskontinuirano, od kojih se razlikuje termalni DOD i piezoelektrični DOD. Jedina razlika dvije diskontinuirane tehnike je vrsta impulsa koju dobiva prilikom ispisa [11]. Tehnike koriste *bitmap* sliku za depoziciju tinte koja omogućuje minimalan gubitak materijala [4,24,25]. Još neke od prednosti IJP jesu brzina, cijena, prilagodljivost različitim podlogama, niska kontaminacija, visoka rezolucija, beskontaktni ispis i skalabilnost [1,3,12,25]. Razvijene su razne tinte za IJP, ne samo metalne već i tinte ugljikovih nanocjevčica, vodljivi polimeri i organometalni spojevi, a prvi korak do vodljivosti istih je njihov ispis [3].

Iako, uz dokazane efikasne primjene u realnim slučajevima kao što je izrada strujnih krugova, RFID etiketa i organskih solarnih ćelija, postoje nedostaci IJP [3]. Efekt prstena kave (eng. *coffee-ring effect*) specifičan je za *inkjet* ispis. Nakon isparivanja vodenog medija i aditiva iz tinte ispisane na podlogu, čestice neće biti jednako distribuirane u obliku kruga, već u obliku prstena s nedostatkom materijala u sredini [1]. Ostali problemi s kojima se IJP suočava jesu čepljenje glave pisača, ograničenje na planarne podloge i ograničenja formulacija tinti [12]. Idealna tinta za IJP trebala bi imati dobru mogućnost ispisa (eng. *printability*), postizati dobru adheziju s određenim podlogama, dug vijek trajanja, postizanje visoke rezolucije ispisa i optimiziranost s pisačima [1,8]. Dobiti tintu koja posjeduje sve od navedenog, gotovo je nemoguće, pa se često odabiru prioriteta i postiže se kompromis.

Upravo kombinacija skupocjene tinte, kao što je nanosrebrna, i IJP-a, zbog prednosti minimalnog otpadnog materijala, doprinosi dostupnosti nanosrebrne ispisane elektronike. Ukoliko se spomenuti sustav kombinira s brzim i neškodljivim procesom sinteriranja kao što je IPL, otvaraju se mnoge mogućnosti istraživanja [1]. Novija istraživanja pokušavaju riješiti probleme efekta prstena kave kao i razvijati IJP tehniku u smjeru simultanog korištenja više različitih materijala [1,25].

## 2.6. Obrada nakon ispisa

Posljednji dio postupka izrade 3D-ispisane elektronike je sinteriranje. Kao što je već spomenuto, potreba za sinteriranjem javlja se zbog prisutnosti tekućeg medija i aditiva u nanotinti, a i zbog konačnog povezivanja samih nanočestica metala [26]. Tradicionalno i najšire korišteno je toplinsko sinteriranje zbog jednostavnog postizanja visokih temperatura potrebnih za sinteriranje nanočestica metala. Prvi korak u takvom sinteriranju je stvaranje preklapanja (eng. *necking*) nanočestica nakon čega slijedi stvaranje perkolacijskih puteva. Nakon izlaganja toplini nanočestica srebra ispisanih na podlogama kao što su staklo, silicij i PI, moguće je dostići otpore od samo 2 – 15 puta manje od srebra u makroobliku [3]. Plastične i papirnate podloge korištene u nosivoj elektronici ne podnose visoke temperature te je potrebno sinterirati metalne nanočestice alternativnim metodama [3,27]. Također, toplinsko sinteriranje je dugotrajno i prema tome nemoguće je ostvariti brzu i jeftinu proizvodnju njegovom upotrebom [23]. Od alternativnih tehnika sinteriranja pojavljuju se: fotonsko sinteriranje (ultraljubičasto (eng. *ultraviolet*, UV), IPL, infracrveno (eng. *infrared*, IR) i lasersko), sinteriranje plazmom, mikrovalno sinteriranje i električno (Omsko) sinteriranje [3].

Fotonsko sinteriranje (eng. *photonic sintering*) ističe se kao vrijedna zamjena toplinskom sinteriranju. Kao što i sam naziv govori, temelji se na selektivnoj apsorpciji svjetla određenog dijela spektra ovisno o specifičnoj primjeni. Apsorbirano svjetlo stvara lokalno zagrijavanje metala kojemu omogućuje taljenje bez da se podloga ošteti. Takav mehanizam naziva se fototermalni efekt. Od navedenih fotonskih sinteriranja, intenzivna pulsirajuća svjetlost ima najveći potencijal u primjeni. Lasersko sinteriranje se razlikuje od ostalih fotonskih jer zrači samo jednu, točno određenu valnu duljinu i time osigurava selektivnost [7]. Nedostatak je što generira visoku temperaturu pa se može koristiti samo na toplinski stabilnim podlogama [3].

Sinteriranje plazmom označava izlaganje uzoraka niskotlačnoj argonovoj plazmi koja konačno rezultira degradacijom organskih aditiva u nanotintama nakon čega se nanočestice spoje u cjelinu. Metoda je pogodna za sve podloge, pa čak i plastične, jer ne razvija temperature više od 100 °C. Mikrovalno sinteriranje karakterizira velika brzina, no mala dubina prodiranja zračenja. Slijedno, mikrovalno sinteriranje bit će uspješno samo ukoliko je metal dobar toplinski vodič, kao što je srebro. Ako se na ispisani trag primjenjuje napon, govori se o električnom ili Omskom sinteriranju. Funkcionira po sličnom principu lokalnog zagrijavanja,

no za ostvarenje sinteriranja potrebno je imati uzorak koji je barem malo vodljiv i prije sinteriranja [3].

### 2.6.1. Intenzivna pulsirajuća svjetlost

Tretman intenzivnom pulsirajućom svjetlošću (IPL) je vrlo perspektivna alternativna metoda fotonskog sinteriranja koja često rezultira visoko vodljivim proizvodima. Izvor svjetla IPL-a je ksenonska lampa koja emitira svjetlo visokog intenziteta u širokom spektru valnih duljina, 400 – 1200 nm [9,23,26]. Raspon obuhvaća vidljivi spektar i dio infracrvenog spektra elektromagnetnog zračenja. Osim što aditivi i tekući medij ispare tretmanom, sinteriranje se temelji na fototermalnom efektu. Zračenje se odvija brzo te odjednom ili u šaržama. Atomi nanočestica metala apsorbiraju zračenje određene valne duljine koja pobuđuje njihove elektrone te vraćanjem u osnovno stanje oni ispuštaju energiju, u ovome slučaju toplinsku. Mogućnost takvog pretvaranja energije u toplinsku, posebno kod nanomaterijala, karakterizirana je površinskom plazmonsom rezonancijom (eng. *surface plasmonic resonance*, SPR). Rezonancijom elektromagnetskog zračenja i prirodne frekvencije materijala, elektroni se pobuđuju i zbog nehomogenosti elektronske gustoće, lokalno se stvara električno polje koje će poticati pomicanje ravnoteže naboja. Dok elektroni prolaze kroz novonastalo električno polje, prikupljaju dovoljno energije za pobuđivanje i osciliranje. Nakon što se efektivno proizvodi toplina, SPR djeluje kao antena i prikuplja sve više fotona [28]. Površinski sloj filma odmah se počinje sinterirati putem preklapanja, a unutarnji slojevi se griju zbog prijenosa topline. Takvim mehanizmom čestice potpuno sinteriraju dok supstrati, kao što su plastike koje ne podnose visoke temperature, ostanu neoštećeni [3,5,6,8,26].

Osim najveće prednosti IPL-a što je neškodljivost za podloge, metoda je vrlo brza (od milisekundi do nekoliko sekundi), beskontaktna, može sinterirati velike površine i lako se integrira u proizvodni proces [5,23]. U nekoliko sekundi IPL-a postižu se slični površinski otpori i morfologija metala kao nakon dugotrajnog izlaganja povišenoj temperaturi u peći [3]. Prema tome neupitna je kompatibilnost s proizvodnjom fleksibilne i nosive elektronike, ujedno i aditivnom proizvodnjom [9]. Javlja se sumnja kod primjene IPL-a na 3D strukturama kompleksnih oblika gdje se nanočestice nalaze na različitim udaljenostima od izvora svjetla [7]. Za svaki sustav supstrat – tinta potrebno je optimizirati uvjete tretmana što zahtjeva određeno vrijeme. Bez takve optimizacije, sinteriranje može rezultirati pucanjem materijala te degradacijom istog [12]. Tekući medij nalazi se u velikom masenom postotku u tinti i potrebna

je dovoljna energija kako bi ispario, a da istovremeno njegovo isparivanje ne šteti nanočesticama [26]. Rješenje može biti prethodno sušenje uzoraka ili primjena IPL-a u više bljeskanja. Također, nije moguće potpuno zanemariti utjecaj grijanja metalnih nanočestica na granici sa supstratom [6].

## 2.7. Karakterizacija

Senzori izrađeni od sinteriranih nanočestica metala bit će karakterizirani njihovom električnom vodljivosti. Vodljivost se indirektno mjeri putem otpora, a točnije slučajevima 2D filmova putem površinskog otpora. Površinski otpor definiran je:

$$R_{sq} = \rho/h \quad [\Omega/\text{sq}]$$

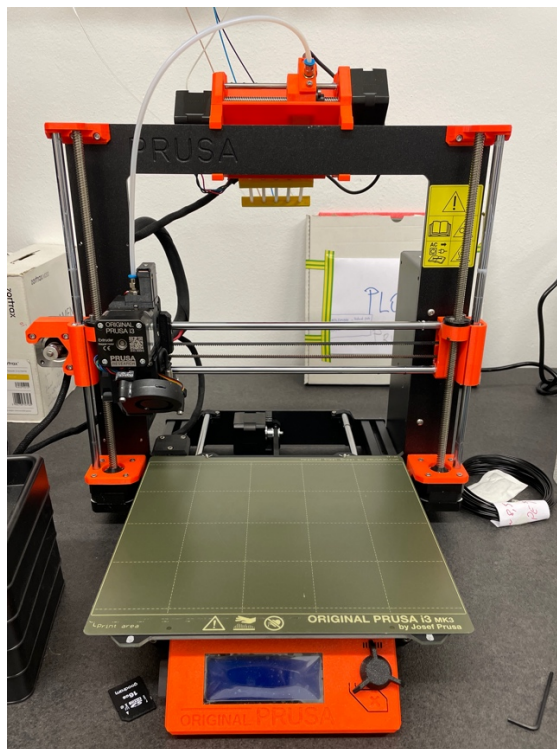
u kojemu je  $R_{sq}$  – površinski otpor vodiča,  $\rho$  – električna otpornost i  $h$  – debljina sloja [3]. Uobičajeno se mjeri pomoću sonde u četiri točke i podoban je za usporedbu otpora različitih materijala bez unošenja ili znanja o debljini sloja. Jedinica površinskog otpora,  $\Omega / \text{sq}$ , je jednaka veličini  $\Omega$ , no pošto se odnosi na uniformno tanak sloj dodaje se 'po kvadratu' tako da ne dođe do zamjene sa samim otporom.

## 3. EKSPERIMENTALNI DIO

### 3.1. 3D plastične podloge

Za potrebe ovog rada aditivnom proizvodnjom izrađuju se plastične podloge u obliku pločica dimenzija 100 mm x 100 mm x 1,5 mm. Pločice se prvobitno dizajniraju u CAD programu Fusion 360 (Autodesk, SAD), a modeli pločica spremaju se u STL formatu datoteke. Prije pristupanja 3D-ispisu, STL datoteka učitava se u programu, rezač, PrusaSlicer (Prusa Research, Češka Republika) koji definira putanju ispisa. Debljina sloja ispisa namješta se na 0,20 mm uz 100 % ispunu modela materijalom. Ovisno o materijalu od kojega se izrađuje pločica, postavljaju se specifične postavke kao što su temperatura mlaznice i temperatura podloge. Postavke iz rezača spremaju se u obliku kompatibilnog G-koda (eng. *G-code*) koji se preko memorijske kartice prenosi u 3D-pisač.

Primijenjena tehnologija aditivne proizvodnje za izradu pločica bila je proizvodnja rastaljenim filamentom. 3D-pisač pomoću kojega se izrađuju pločice je Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa Research, Češka Republika) prikazan na Slici 3.1.



Slika 3.1. Original Prusa i3 MK3S+ (Prusa Research, Češka Republika) 3D-pisač.



Materijali korišteni u svrhu izrade podloga putem aditivne proizvodnje dobivaju se u obliku filameta debljine 1,75 mm, a sastavom su:

- prozirni poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom (Devil Design Sp. J., Poljska) ispisan na hrapavoj podlozi (eng. *textured plate*),
- prozirni akrilonitril/butadien/stiren (Devil Design Sp. J., Poljska) na glatkoj podlozi,
- prozirna poli(mliječna kiselina) (FilamentPM, Češka Republika) ispisan na glatkoj podlozi i
- prozirni poli(vinil-butiral) (Prusa Research, Češka Republika) ispisan na glatkoj površini.

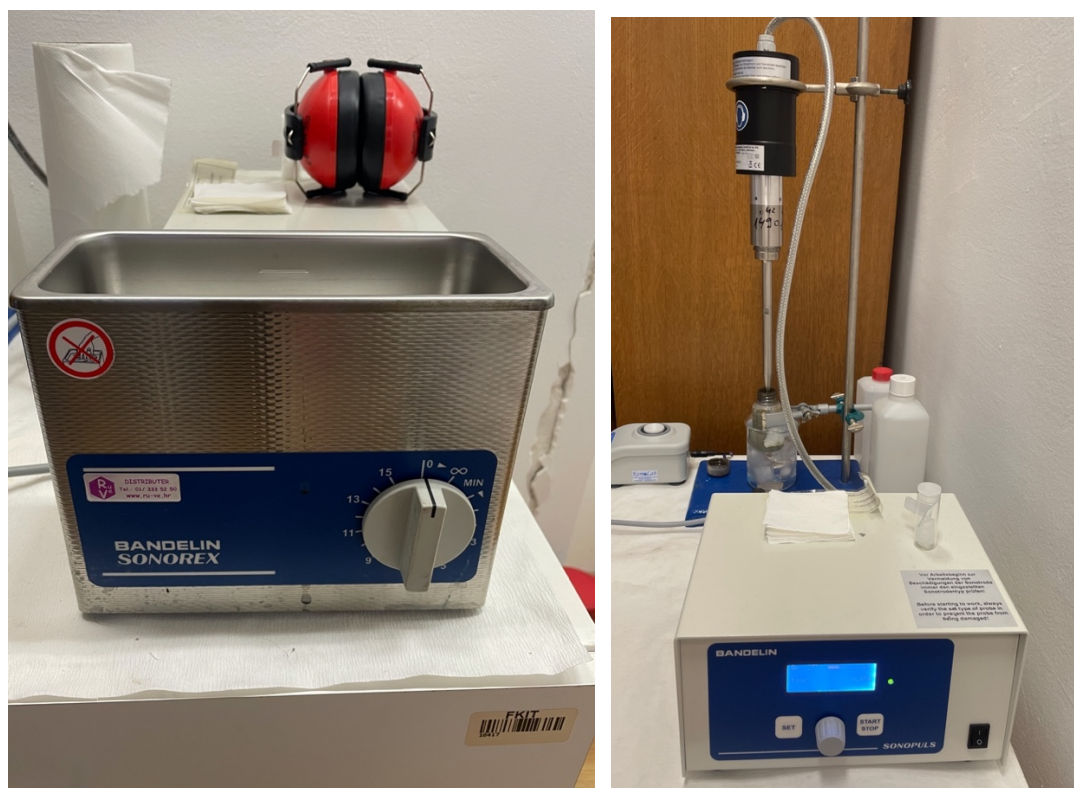
Dovršene pločice skidaju se ručno s podloge 3D-pisača i bez daljnje obrade spremne su za iduće postupke rada. Bez dodatne obrade, plastične podloge nemaju homogenu površinu pa osim njih se, radi usporedbe, dodatno koriste komercijalne plastične folije PET-a i PI-a kao homogene podloge.

### 3.2. Vodljiva tinta

Tijekom rada koriste se tri različite tinte koje sadrže nanočestice srebra za ispis na različite plastične podloge. Od ukupno tri tinte, dvije korištene tinte su komercijalne tinte, a treća se sintetizira u laboratoriju. JS-B25HV tinta (Novacentrix, SAD) ima 25 % masenog udjela nanočestica srebra i predviđeni otpor od  $1,5 \times 10^{-5}$  do  $3,0 \times 10^{-6} \Omega / \text{cm}$ . Tinta je prilagođena ispisu na fotopapir. Dycotec DM-SIJ-3201 tinta (Dycotec Materials Ltd, UK) ima znatno viši udio nanočestica srebra, od 36 – 40 %, i predviđena je za ispis na staklu i plastikama kao što su PET i PI. Njezin predviđeni otpor iznosi  $5 \text{ m}\Omega / \text{sq} / 25 \mu\text{m}$  nakon sinteriranja pri  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  [29]. Amfifilna tinta sintetizira se prema postupku opisanom u *Ivanišević et al* i kao rezultat dobiva se tinta s 10 % masenog udjela nanočestica srebra u trokomponentnoj smjesi otapala vode, etanola i etilen glikola, volumnog omjera 0,45 : 0,45 : 0,10 [30].

Prije upotrebe svake pojedine tinte osigurava se prihvatljiva dispergiranoost nanočestica. Prema tome, prvobitno se pristupa homogenizaciji pomoću ultrazvučne kupelji Sonorex Super RK 31 (Bandelin electronic GmbH & Co., Njemačka) u trajanju od 1 sata nakon čega se priprema ledena kupelj potrebna za izlaganje ultrazvučnoj sondi Sonopuls HD 2070.2 (Bandelin electronic GmbH & Co., Njemačka) od 15 minuta (Slika 3.2). Boca s tintom se postavlja u ledenu kupelj, a u tintu se uranja vrh sonde. Obavezno se koriste zaštitne slušalice za vrijeme rada ultrazvučne sonde. Boca s tintom se potom stavlja na miješalicu Vortex V-1

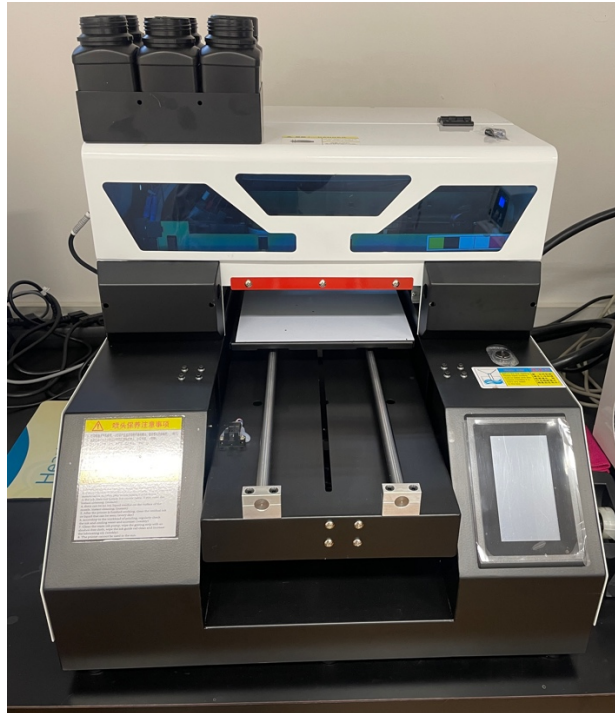
plus (Biosan, Latvija) u trajanju od 2 min nakon čega se može smatrati da su nanočestice dovoljno homogenizirane u tinti.



Slika 3.2. Ultrazvučna kupelj Sonorex Super RK 31 (lijevo) i ultrazvučna sonda Sonopuls HD 2070.2 (Bandelin electronic GmbH & Co., Njemačka) (desno).

### 3.3. Nanošenje tinte na podloge

Nakon pripremljenih podloga i tinte za ispis, pristupa se konfiguriranju tintnog pisača. Kao tintni pisač koristi se poluindustrijski pisač ravne podloge koji upotrebljava DOD tehniku s Epson L800 glavom pisača, prikazan na Slici 3.3. Željeni oblik ispisa jesu kvadrati veličine 1 cm x 1 cm. Oblici se prethodno crtaju pomoću programa CorelDraw X8, a ispisuju se pomoću programske podrške PartnerRIP Pro (DMPS, Južna Koreja). Ispis se kontrolira s obližnjeg računala na koje je direktno spojen pisač. Zbog uštede materijala, prethodno depoziciji na plastičnu podlogu, uzorci se ispisuju na papir kako bi se omogućilo pozicioniranje podloge na isto mjesto prilikom ponovljenog ispisivanja.



Slika 3.3. Poluindustrijski tintni pisač s glavom Epson L800.

Tinta pomoću koje se ispisuje može se špricom postavljati u originalne patrone pisača ili se cijev pisača izravno postavlja unutar boce s tintom bez dodatnih koraka. Pisač se pali na glavnu sklopku te putem ekrana na dodir upravlja se ispisnom podlogom. Odabire se tipka 'Online' kako bi pisač ostvario vezu s računalom. Na računalu u programu pisača odabiru se postavke depozicije koje su sljedeće: rezolucija od 1440 x 720 točaka po inču (eng. *Dots Per Inch*, DPI) i veličina točke: srednja + velika (eng. *color dot size: medium + large*). Kao boja odabire se samo jedna, crna, zbog jedne korištene patrone. Prije odabira samog ispisa odabire se opcija čišćenja glave pisača (eng. *head cleaning*) kako bi se osigurao što uspješniji ispis bez čepčenja glave pisača. Ukoliko se primjećuje da ispis nije jednolik, ručno se čisti glava pisača pomoću šprice i pogodnog otapala kao što je etanol, metanol ili voda.

Plastična podloga namješta se na podlogu pisača i pričvršćuje kako bi se smanjila mogućnost pomicanja te se započinje s ispisom srebrne tinte. Redovi kvadrata ispisuju se s dovoljnim razmakom za olakšano naknadno rezanje pojedinačnih uzoraka. Uzorci se ispisuju od 1 do 5 slojeva tinte kako bi se razmatrao utjecaj broja slojeva na vodljivost materijala. Između slojeva ručno se suše uzorci sušilom za kosu kako bi se osigurala dobra adhezija novog sloja s prethodnim. Različite tinte ispisuju se na različitim podlogama, prikazano u Tablici 3.1. Nakon svih ispisa ponovno se detaljno čisti glava pisača kako ne bi došlo do trajnog začepljenja uslijed taloženja nanočestica srebra.

Tablica 3.1. Shema eksperimenata ispisa vodljivih tinti na različite komercijalne i aditivne podloge.

<b>Tinta \ Podloga</b>	<b>PI</b>	<b>PET</b>	<b>PETG</b>	<b>ABS</b>	<b>PLA</b>	<b>PVB</b>
<b>Novacentrix JS-B25HV</b>	x					
<b>Dycotec DM-SIJ-3201</b>		x	x			
<b>Amfilna tinta</b>	x	x	x	x	x	x

### 3.4. Sinteriranje ispisanе nanosrebrne tinte

Nakon depozicije tinte na plastične podloge uzorci se izlažu određenoj temperaturi ili energiji intenzivne pulsirajuće svjetlosti kako bi otapalo isparilo, a nanočestice srebra se sinterirale. Metode sinteriranja koje su se koristile u radu bile su toplinske ili fotonske pomoću IPL sustava te obje u kombinaciji.

Komercijalne plastične podloge moguće je izložiti višim temperaturama od temperatura koje aditivne podloge podnose pa prethodno IPL obradi postavljaju se u sušionik (Nabertherm GmbH, Njemačka) na 100 °C kroz 1 i 2 sata.

Za sinteriranje ispisanih tinti na 3D podlogama koristi se isključivo IPL zbog relativno niskih temperatura taljenja plastičnih podloga, visokih energija potrebnih za sinteriranje srebra te iznimno kratkog vremena trajanja postupka. IPL uređaj koji se koristi je Xenon™ X-1100 IPL sustav (XENON Corporation, SAD) s izvorom svjetla Xenon LH-912 u spiralnom kućištu, prikazan na Slici 3.4. Sustav se još sastoji od komore za uzorke te sustava za hlađenje. Putem dodirnog ekrana na IPL uređaju odabiru se parametri izvođenja tretmana kao što su napon, broj bljeskanja te energija. Uređajem se rukuje s oprezom i koriste se zaštitne naočale za vrijeme trajanja tretmana.

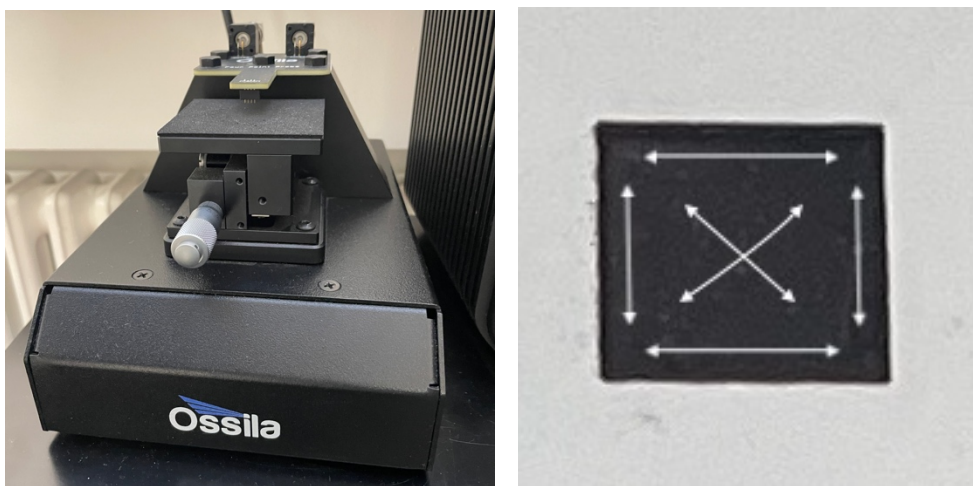


Slika 3.4. IPL sustav Xenon X-1100.

### 3.5. Karakterizacija uzoraka

Dobiveni uzorci nakon fototermalne obrade karakteriziraju se mjerenjem površinskog otpora. Za mjerenje površinskog otpora korištena je Ossila sonda u četiri točke (eng. *four-point probe*) (Ossila, UK). Svaki uzorak se ispituje na šest pozicija, prikazano na Slici 3.5. U programskoj podršci uređaja zadaje se geometrija uzorka kao pravokutna, obje stranice se postavljaju na 10 mm, a debljina ispisanih slojeva postavlja se na 1  $\mu\text{m}$ . Pazi se da se na uređaj ne postavlja još uvijek vlažan uzorak zbog mogućeg zadržavanja srebra na elektrodama, a ukoliko se to dogodi pažljivo se elektrode brišu filter papirom natopljenim s metanolom. Površinski otpor očitava se u mjernoj jedinici  $\Omega / \text{sq}$ .

Za preliminarna ispitivanja sinteriranja pojedine kombinacije tinte i podloge koristi se jedan uzorak od 5 slojeva i podvrgava se fototermalnoj obradi pomoću IPL uređaja od najniže prema višim energijama, počevši od 200 J. S tretmanom se prekida nakon što uzorku značajno poraste površinski otpor ili nakon što je uzorak vidno uništen. Odabire se raspon energija pri kojima uzorak ima prihvatljiv površinski otpor te unutar kojega je površinski otpor dostigao minimum.



Slika 3.5. Ossila uređaj za mjerenje površinskog otpora (lijevo) i uzorak sa skicom postavljanja sonde za mjerenje površinskog otpora (desno).

Nakon izvođenja preliminarnih eksperimenata pristupa se statističkom računalnom programu *Design-Expert* v6.0.8. (Stat-Ease Inc., SAD) koji pruža mogućnost optimalnog izvođenja eksperimenata uz kasniju obradu rezultata. Za optimizaciju se koristi Box-Behnkenov dizajn, metoda odzivne površine (eng. *response surface methodology*, RSM). U program se unose numerički faktori: energija, broj slojeva i broj pulsiranja, a kao kategorički faktor smatra se različita plastična podloga. Broj slojeva razmatra se od 3 do 5 zbog nedovoljno homogenog ispisa za dva i manje slojeva. Zadani broj bljeskova je 1 - 3. Uz sve navedene faktore, *Design-Expert* ispisiuje 17 eksperimenata za svaki sustav (Slika 3.6).

Notes for Leonarda Bambii	Std	Run	Block	Factor 1 A: Energija J	Factor 2 B: Broj slojeva	Factor 3 C: Broj bljeskov
Design						
Status						
Evaluation	13	1	Block 1	1100.00	4	2.00
Analysis						
Površinski otpor (An	5	2	Block 1	900.00	4	1.00
Standardna devijaci	2	3	Block 1	1300.00	3	2.00
Optimization	10	4	Block 1	1100.00	5	1.00
Numerical	6	5	Block 1	1300.00	4	1.00
Graphical	17	6	Block 1	1100.00	4	2.00
Point Prediction	8	7	Block 1	1300.00	4	3.00
	14	8	Block 1	1100.00	4	2.00
	9	9	Block 1	1100.00	3	1.00
	1	10	Block 1	900.00	3	2.00
	11	11	Block 1	1100.00	3	3.00
	16	12	Block 1	1100.00	4	2.00
	3	13	Block 1	900.00	5	2.00
	12	14	Block 1	1100.00	5	3.00
	4	15	Block 1	1300.00	5	2.00
	15	16	Block 1	1100.00	4	2.00
	7	17	Block 1	900.00	4	3.00

Slika 3.6. Primjer kombinacije faktora za jedan sustav u *Design-Expertu*.



## 4. REZULTATI I RASPRAVA

### 4.1. JS-B25HV tinta

Novacentrix JS-B25HV tinta ispisivala se samo na komercijalnu podlogu PI zbog ograničene količine.

#### 4.1.1. Komercijalna poliimidna podloga

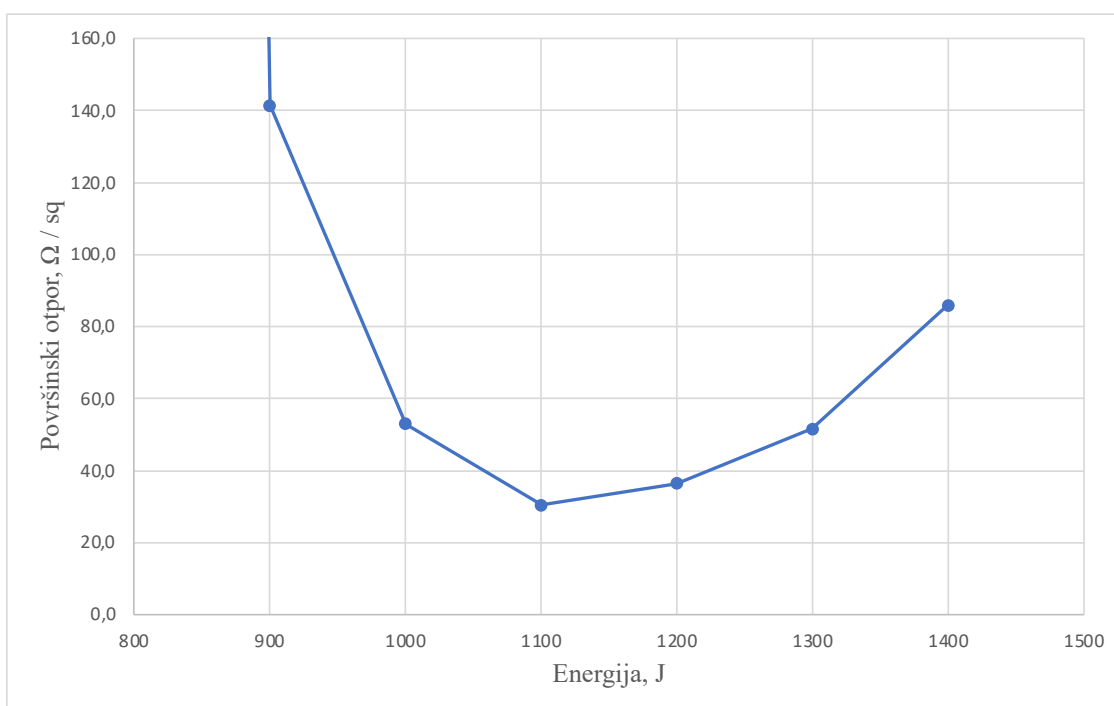
Na poliimid ispisani su uzorci s brojem slojeva od 1 do 5. Adhezija je bila prihvatljiva i ispis je vizualno homogen uz minimalno razlijevanje tinte izvan oblika (Slika 4.1). Uzorci su stavljeni u sušionik na 2 h nakon čega su slijedili preliminarni eksperimenti, prikazani u Tablici 4.1. Zbog lakšeg odabira raspona energija za dizajn eksperimenta, rezultati preliminarnih ispitivanja prikazuju se i grafički (Slika 4.2).



Slika 4.1. Ispis JS-B25HV tinte na PI komercijalnoj podlozi od 5 do 1 slojeva, s lijeva na desno, odvojeni crnim crtama.

Tablica 4.1. Rezultati preliminarnih ispitivanja JS-B25HV tinte na PI podlozi.

Napon, V	Energija, J	Broj bljesaka	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
2500	300	1	Izvan mjernog raspona
2500	500	1	Izvan mjernog raspona
2500	600	1	Izvan mjernog raspona
2500	700	1	91091,4
2500	800	1	2300,5
2500	900	1	141,344
2500	1000	1	52,958
2500	1100	1	30,416
2500	1200	1	36,350
2500	1300	1	51,642
2500	1400	1	85,879



Slika 4.2. Grafički prikaz rezultata preliminarnog ispitivanja JS-B25HV tinte na PI podlozi.

Iz tabličnog i grafičkog prikaza rezultata vidi se kako se minimum površinskog otpora postiže nakon obrade energijom od 1100 J. Raspon energija odabire se od 900 J do 1300 J, a broj slojeva 3 do 5 zbog nedovoljne količine materijala za manje od 3 sloja.

Svi parametri unose se u *Design-Expert* i dobiva se tablica s planom od 17 eksperimenata od kojih je 5 eksperimenata istih parametara kako bi se provjerila ponovljivost (Tablica 4.2). Izmjerene vrijednosti površinskog otpora upisuju se u istu tablicu te nakon dovršenih svih eksperimenata može se pristupiti statističkoj obradi podataka.



Tablica 4.2. Plan eksperimenata s rezultatima iz *Design-Experta* za JS-B25HV tintu na komercijalnoj PI podlozi.

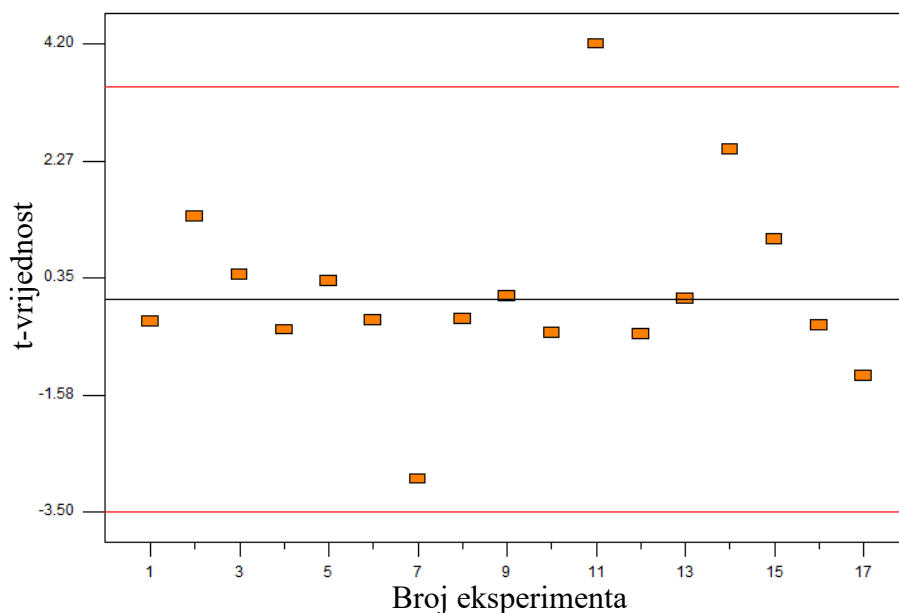
<b>Broj</b>	<b>Faktor 1 A: Energija, J</b>	<b>Faktor 2 B: Broj slojeva</b>	<b>Faktor 3 C: Broj bljeskova</b>	<b>Odziv: Površinski otpor, <math>\Omega</math> / sq</b>
1	1100	4	2	0,706
2	900	4	1	0,513
3	1300	3	2	2,869
4	1100	5	1	0,305
5	1300	4	1	1,330
6	1100	4	2	0,713
7	1300	4	3	0,643
8	1100	4	2	0,730
9	1100	3	1	0,849
10	900	3	2	0,593
11	1100	3	3	3,522
12	1100	4	2	0,599
13	900	5	2	0,176
14	1100	5	3	0,236
15	1300	5	2	0,202
16	1100	4	2	0,668
17	900	4	3	0,469

Statistička obrada rezultata sastoji se od usporedbe i odabira modela, analize varijance, dijagnostike, grafičke analize i optimizacije. Predloženi modeli koji odgovaraju zahtjevima jesu linearni i 2FI. Vrijednost korelacijskog koeficijenta  $R^2$  za 2FI model iznosi 0,8173, dok je vrijednosti za linearni model manja i iznosi 0,5763. Vrijednost korelacijskog koeficijenta kreće se od 0 – 1 i to model bolje opisuje dobivene rezultate što je vrijednost bliža 1. Osim toga, oba modela zadovoljavaju uvjet da je  $p$ -vrijednost manja od 0,05. Usporedba svih parametara ukazuje na odabir 2FI modela za analizu varijance te u Tablici 4.3 prikazani su rezultati iste.

Tablica 4.3. Rezultati analize varijance (ANOVA) 2FI modela.

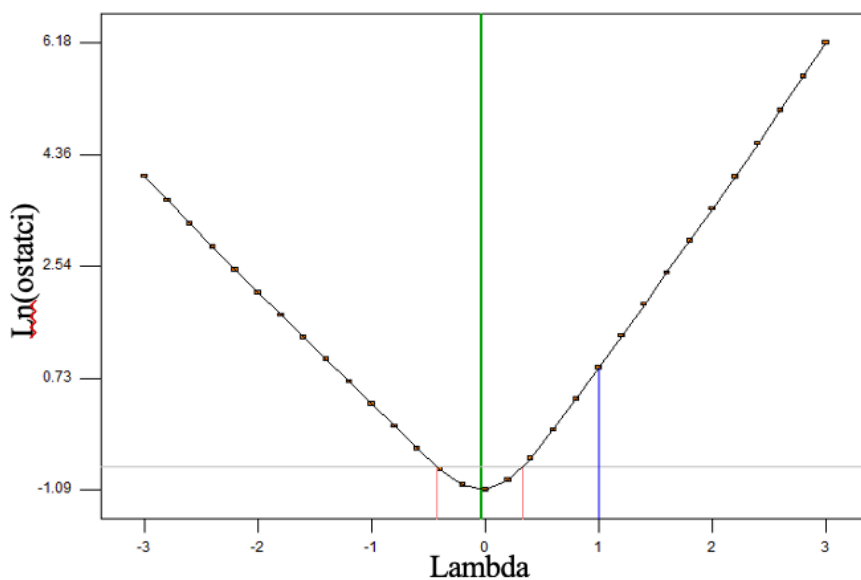
Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjek suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
<b>Model</b>	11,02	6	1,84	7,46	0,0031
<b>A: Energija</b>	1,36	1	1,36	5,50	0,0409
<b>B: Broj slojeva</b>	5,98	1	5,98	24,26	0,0006
<b>C: Broj bljeskova</b>	0,44	1	0,44	1,72	0,2115
<b>AB</b>	1,27	1	1,27	5,14	0,0469
<b>AC</b>	0,10	1	0,10	0,42	0,5312
<b>BC</b>	1,88	1	1,88	7,63	0,0200
<b>Ostatak</b>	2,46	10	0,24		
<b>Lack of fit</b>	2,45	6	0,41	152,56	0,0001
<b>Čista pogreška</b>	0,011	4	0,0027		
<b>Ukupno</b>	13,48	16			

Nakon razmatranja modela analizom varijance, pregledava se dijagnostika rezultata putem nekoliko grafova. Jedan od grafova koje je potrebno razmatrati je prikaz eksperimenata s vrijednostima uz jasne granice ekstremnih t-vrijednosti (eng. *outlier t*) izvan kojih vrijednosti ne odgovaraju predviđenom modelu (Slika 4.3). Izvan crvenih linija nalazi se vrijednost eksperimenata broj 11. Izbaci li se eksperiment broj 11 iz modela, model još uvijek ima značajan nedostatak pristajanja (eng. *lack of fit*) i pojavljuju se druge točke izvan t-vrijednosti. Može se zaključiti da postoji sustavna pogreška u rezultatima. Prikazujemo rezultate koji obuhvaćaju sve eksperimentalne podatke.



Slika 4.3. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar i izvan t-vrijednosti.

Idući korak je analiza Box-Cox grafa za potencijske transformacije. Takva statistička procedura prepoznaje povoljan eksponent kako bi se podaci transformirali u oblik najbližiji normalnoj raspodjeli. Na Slici 4.4 prikazan je Box-Cox graf te program daje prijedlog da se podaci transformiraju prema logaritmu. Nakon odabira transformacije te ponovnog odabira 2FI modela, dobivaju se rezultati ponovljene analize varijance prikazani u Tablici 4.4.



Slika 4.4. Box-cox graf za transformacije po eksponentu koji predlaže transformaciju po logaritmu.

Tablica 4.4. Rezultati analize varijance (ANOVA) 2FI modela transformiranog po logaritmu.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjek suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
<b>Model</b>	1,82	6	0,30	19,06	< 0,0001
<b>A: Energija</b>	0,21	1	0,22	13,16	0,0046
<b>B: Broj slojeva</b>	1,36	1	1,36	85,34	< 0,0001
<b>C: Broj bljeskova</b>	0,0029	1	0,0029	0,18	0,6783
<b>AB</b>	0,098	1	0,098	6,13	0,0328
<b>AC</b>	0,019	1	0,019	1,21	0,2980
<b>BC</b>	0,13	1	0,13	8,35	0,0161
<b>Ostatak</b>	0,16	10	0,016		
<b>Lack of fit</b>	0,16	6	0,026	22,15	0,0049
<b>Čista pogreška</b>	0,0047	4	0,0012		
<b>Ukupno</b>	1,98	16			

Iz tablice očitava se F-vrijednost koja iznosi 19,06 i ukazuje na to da je model značajan (eng. *significant*). Želimo da je F-vrijednost što veća. Sljedeći pokazatelj ispravnog odabira modela je p-vrijednost, a ona za 2FI model transformiran po logaritmu iznosi < 0,0001. Prema p-vrijednosti značajni su faktori energije, broja slojeva, faktori AB i BC, no ne i faktor broja bljeskova te AC. Značajan je također nedostatak pristajanja. Nakon bilo kojeg odabira modela i transformacije istog, dobiva se značajan nedostatak pristajanja što se uobičajeno pokušava izbjeći. Isti označava da odabir modela nije dobar i pripisuje se nehomogenom ispisu tinte kao i ostalim vanjskim faktorima. Model ima 6 stupnjeva slobode, a ukupno ima 16 stupnjeva slobode. Korelacijski koeficijent,  $R^2$ , sada iznosi 0,9196, prilagođen  $R^2$  0,8713 i predviđen  $R^2$  0,6083.

Rezultati analize varijance daju matematički modeli opisan pomoću kodiranih parametara:

$\log(\text{Površinski otpor})$

$$= -0,20 + 0,16 * A - 0,41 * B + 0,019 * C - 0,16 * AB - 0,069 * AC - 0,18 * BC$$

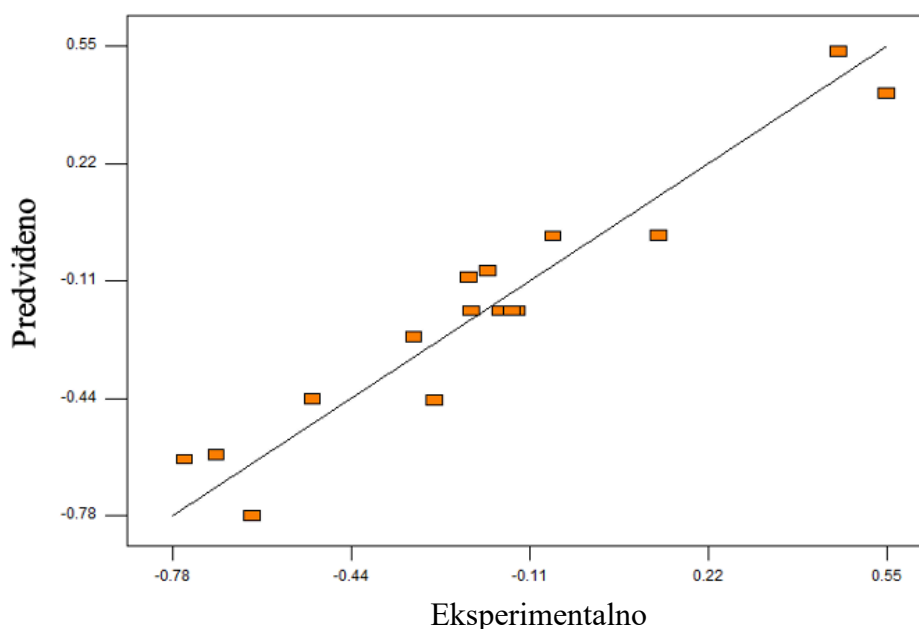
Drugi prikaz je pomoću stvarne vrijednosti faktora i glasi:

$\log(\text{Površinski otpor})$

$$= -5,13806 + 0,00463 * A + 0,81179 * B + 1,12968 * C - 0,00078125 * AB - 0,00034649 * AC - 0,18237 * BC$$

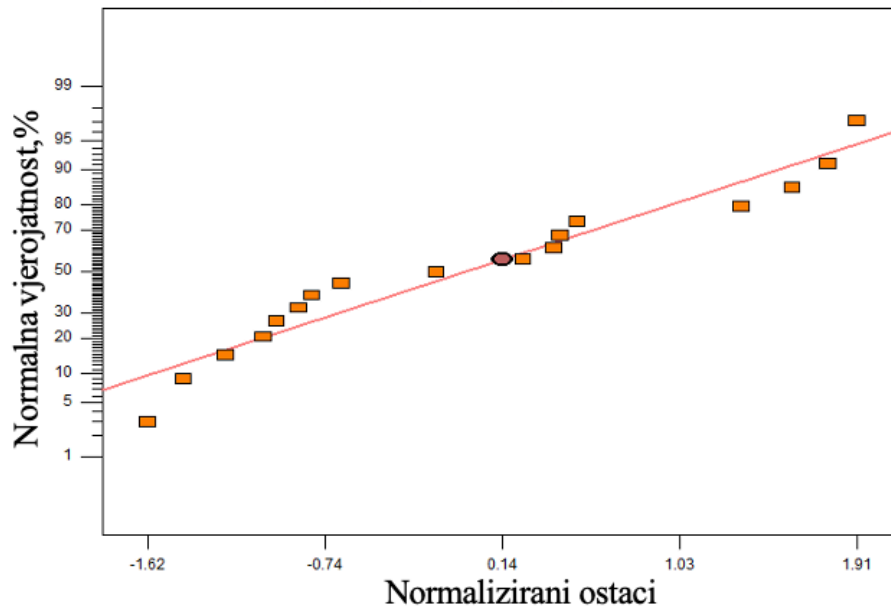
u kojemu je: A – energija, B – broj slojeva i C – broj bljeskova.

Moguće je prikazati graf ovisnosti predviđenih i stvarnih vrijednosti logaritma površinskog otpora kao na Slici 4.5. Zaključuje se da vrijednosti dobro prate model no većina vrijednosti nije na samoj liniji modela što je očekivano s obzirom na poteškoće pri ispisu te nehomogenosti uzoraka.



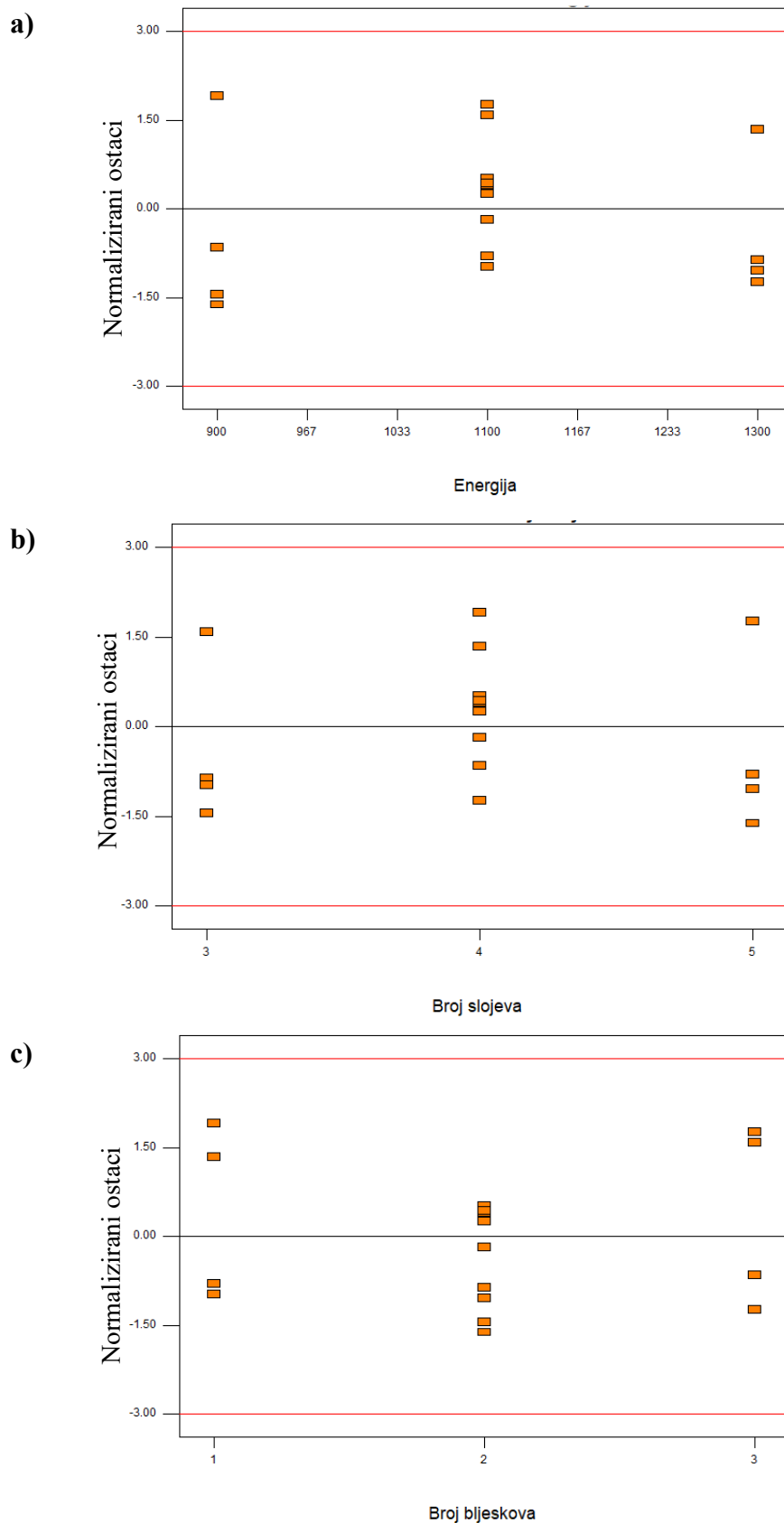
Slika 4.5. Graf ovisnosti predviđenih o eksperimentalnim vrijednostima površinskog otpora transformiranog 2FI modela za JS-B25HV tintu na komercijalnoj PI podlozi.

Na Slici 4.6 vidljivi su rezultati analize normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima. Vrijednosti normaliziranih ostataka prate liniju predviđenih vrijednosti te ne postoji jedan specifičan podatak koji značajnije odstupa.



Slika 4.6. Graf ovisnosti normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima za JS-B25HV tintu na komercijalnoj PI podlozi.

Na Slici 4.7 prikazane su ovisnosti normaliziranih ostataka o svakom pojedinom faktoru: energiji, broju slojeva i broju bljeskova. Ni prema jednom od faktora, rezultati odnosno njihovi normalizirani ostaci ne izlaze izvan granica dobivenih statističkom obradom. Prema tome nije potrebno mijenjati model ni ponavljati mjerenja.



Slika 4.7. Grafovi ovisnosti ostataka o pojedinom eksperimentu s obzirom na: a) energiju, b) broj slojeva i c) broj bljeskova.

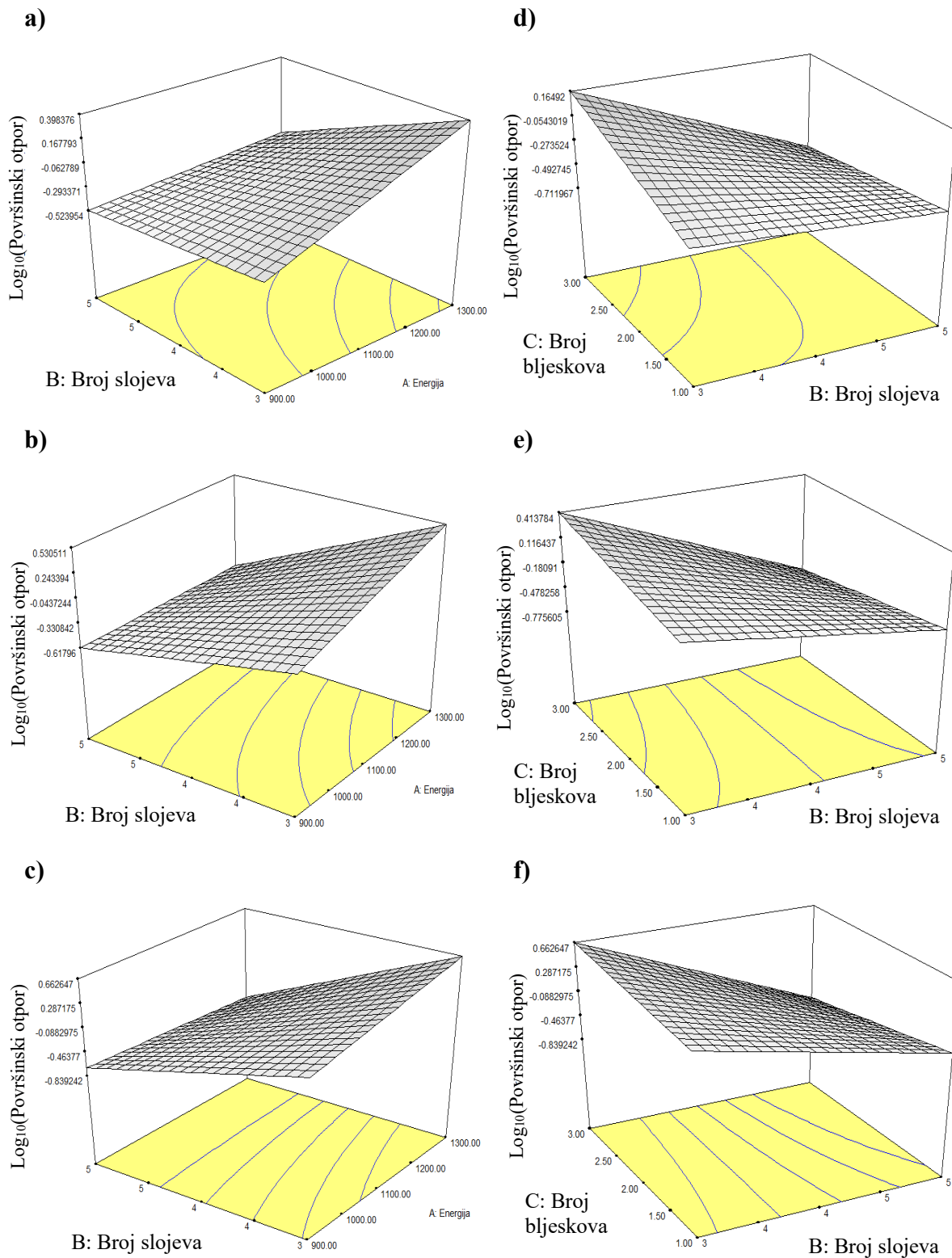
Osim uvida u kompatibilnost pojedinih tinti i plastičnih podloga, cilj ovog rada je i razmotriti trend promjena vrijednosti površinskog otpora sa željenim faktorima. Iz dobivenih matematičkih modela program crta grafove. Trendovi se najbolje uočavaju preko trodimenzionalnih grafičkih prikaza ovisnosti dva odabrana faktora dok se treći faktor manualno mijenja (Slika 4.8).

Uspoređujući prikaz u kojemu se mijenja broj bljeskova (Slika 4.8 a, b, c) uočljivo je kako nagib plohe raste s porastom broja bljeskova. Minimalne vrijednosti površinskog otpora odgovaraju minimalnim vrijednostima logaritma površinskog otpora. Pri jednom bljesku, minimum se postiže za pet slojeva i najnižu energiju od 900 J, a maksimum za tri sloja pri energiji 1300 J. Pri dva bljeska, minimum se također postiže za pet slojeva i energiju od 900 J. U ovome slučaju se uočava da se za pet slojeva pri ostalim energijama dobivaju niske vrijednosti. Konačan slučaj od tri bljeska pokazuje minimum preko cijelog raspona energija za pet slojeva. Može se zaključiti da neovisno o primijenjenoj energiji, ako uzorak ima pet slojeva i bljeska se tri puta, imat će najbolju vodljivost.

Na Slikama 4.8 d, e i f prikazane su grafičke ovisnosti u kojima se mijenja energija. Nagib plohe raste s porastom primijenjene energije što znači da su veće razlike u vrijednostima površinskog otpora pri najvišoj energiji od 1300 J. Pri najnižoj energiji od 900 J, minimum površinskog otpora postiže se za pet slojeva i jedan bljesak. Može se primijetiti da za 5 slojeva i veći broj bljeskova te također četiri sloja i jedan bljesak uzorak ima niske vrijednosti površinskog otpora. Maksimum površinskog otpora kod sve tri energije pokazuje kombinacija tri sloja i tri bljeska. Za primijenjene energije od 1100 J i 1300 J na Slici 4.8 e i f, minimum odziva postiže se za pet slojeva i tri bljeska.

Može se generalno zaključiti da pet slojeva osigurava dovoljnu količinu materijala kako bi se postigla dobra vodljivost odnosno što manji površinski otpor. Najveći broj bljeskova pridonosi boljoj vodljivosti većeg broja slojeva jer osigurava proces sinteriranja srebra, no nepogodan je za uzorke s manjim brojem slojeva koji u tom slučaju degradiraju zbog čega su manje vodljivi. Potrebno je sve faktore uzeti u obzir za najbolji omjer količine materijala i primijenjene energije, a to omogućuje optimizacija procesa.





Slika 4.8. 3D grafički prikaz ovisnosti logaritma površinskog otpora o energiji i broju slojeva za: a) 1, b) 2 i c) 3 bljeska i ovisnost logaritma površinskog otpora o broju slojeva i broju bljeskova za energije od: d) 900 J, e) 1100 J i f) 1300 J.

Konačno, nakon analize grafičkih ovisnosti faktora, pristupa se optimizaciji. Cilj optimizacije inkjet ispisa srebrne tinte na plastične podloge je smanjenje potrošnje materijala zbog njegove visoke cijene uz postizanje dovoljno dobre vodljivosti uzoraka. Težilo se minimalnom površinskom otporu te minimalnom broju slojeva tinte uz broj bljeskova i energiju u zadanom rasponu vrijednosti. *Design-Expert* ima implementiranu opciju za optimizaciju procesa te u njega se izravno unose željene vrijednosti s pripadajućim prioritetima određenih faktora (Tablica 4.5). Prioriteti se obilježavaju brojevima od 1 do 5, od kojih 1 predstavlja najniži prioritet, a 5 najviši. Kao najviši prioritet postavlja se minimalan površinski otpor, a ostali faktori se postavljaju sa srednjim prioritetom 3. Nakon postavljanja, program predlaže nekolicinu slučajeva s optimalnim uvjetima, prikazanih u Tablici 4.6.

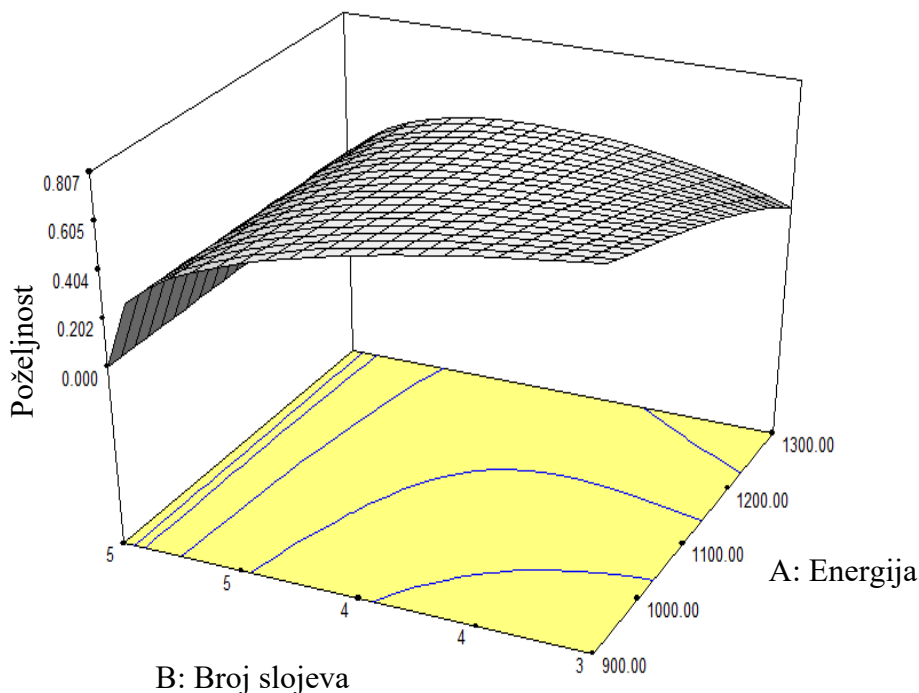
Tablica 4.5. Parametri faktora za optimizaciju sustava JS-B25HV tinta - PI podloga.

Faktor	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Prioritet
Energija	U rasponu	900	1300	3
Broj slojeva	Minimalan	3	5	3
Broj bljeskova	U rasponu	1	3	3
log(Površinski otpor)	Minimalan	-0,754	0,547	5

Tablica 4.6. Ponuđeni slučajevi optimizacije sustava JS-B25HV tinta - PI podloga.

Slučaj	Energija, J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$	Poželjnost
1	900,00	3	1,00	0,420	0,807
2	988,09	3	1,00	0,622	0,711

Iz Tablice 4.2 uvjeti pri kojima se postiže minimum površinskog od  $0,176 \Omega / \text{sq}$  jesu energija od 900 J, 5 slojeva i 2 bljeska. No ako se optimizira poželjnost dobivaju se drugačiji uvjeti i rezultati. Uvjeti koji predlaže optimizacija jesu također energija od 900 J odnosno 988 J, ali 3 sloja tinte i 1 bljesak (Tablica 4.6). Može se primijetiti da su to minimalni uvjeti svih parametara. Takva kombinacija faktora ima poželjnost od 80,7 %, odnosno 71,1 %. Iako se iz prethodnih razmatranja zaključuje kako uzorci s pet slojeva imaju najniži površinski otpor, zbog prioriteta broja slojeva odnosno potrošnje materijala, program ukazuje na kompenzaciju površinskog otpora s brojem slojeva. Grafički se može prikazati ovisnost poželjnosti optimalnih faktora (Slika 4.9).



Slika 4.9. 3D graf ovisnosti poželjnosti o energiji i broju slojeva za 1 bljesak u prvom optimiziranom slučaju.

## 4.2. Dycotec nanosrebrna tinta

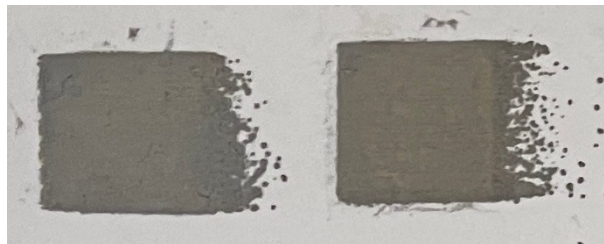
Nanosrebrna tinta Dycotec DM-SIJ-3201 većeg masenog udjela srebra pogodna je za razne površine, a pogotovo plastike i stakla. Eksperimentalno je ispisivana na komercijalnu PET podlogu te 3D-ispisanu PETG podlogu.

### 4.2.1. Komercijalna poli(etilen-tereftalatna) podloga

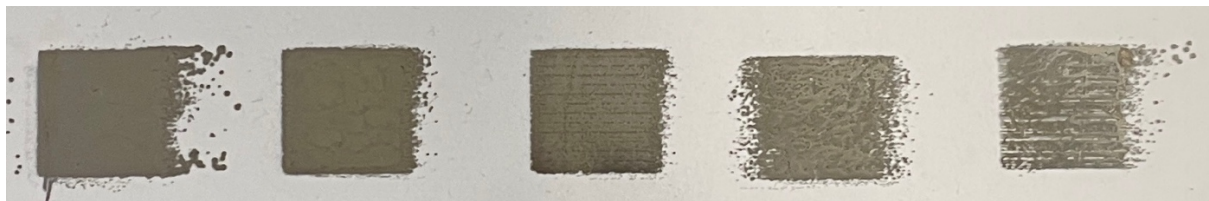
Od samog početka ispis Dycotec tinte izvodio se uz različite poteškoće. Prvi i naizgled značajan problem bio je razlijevanje tinte pri ispisu kvadratnih oblika, vidljivo na Slici 4.10. Na samom početku ispisa tinta se razlila izvan zadanog oblika, a pri svakom idućem sloju, uz ručno sušenje fenom između slojeva, dolazilo je do začepjenja mlaznica *inkjet* pisača (Slika 4.10 lijevo). Pri pokušaju ispisa četiri sloja uz jednako sušenje između slojeva primjećuje se loša adhezija novog sloja tinte na posušeni sloj (Slika 4.10 desno). Pristupa se ispisu od 5 do 1 sloja tinte bez sušenja između slojeva, prikazano na Slici 4.11. Takav postupak čini se najučinkovitiji. Uzorak od 4 sloja ispisivan je sa srednjom veličinom točke kako bi se smanjilo razlijevanje tinte po podlozi. Smanjivanje veličine točke nije potpuno spriječilo razlijevanje,

čak ni kada se postavila mala veličina točke kod uzorka od 3 sloja. Uz promjenu smjera ispisa kod uzorka s 2 sloja razlijevanje se pojačalo. Pri ispisu jednog sloja vide se slojevi ispisa i praznine između istih koje mogu pridonositi smanjenju homogenosti i vodljivosti uzorka.

Iako obećavajuća, zbog velikog broja problema s ispisom te nemogućnosti čišćenja, odustaje se od dizajniranja eksperimenata i optimizacije.



Slika 4.10. Ispis Dycotec tinte na komercijalnu PET podlogu u tri (lijevo) i četiri slojeva (desno).



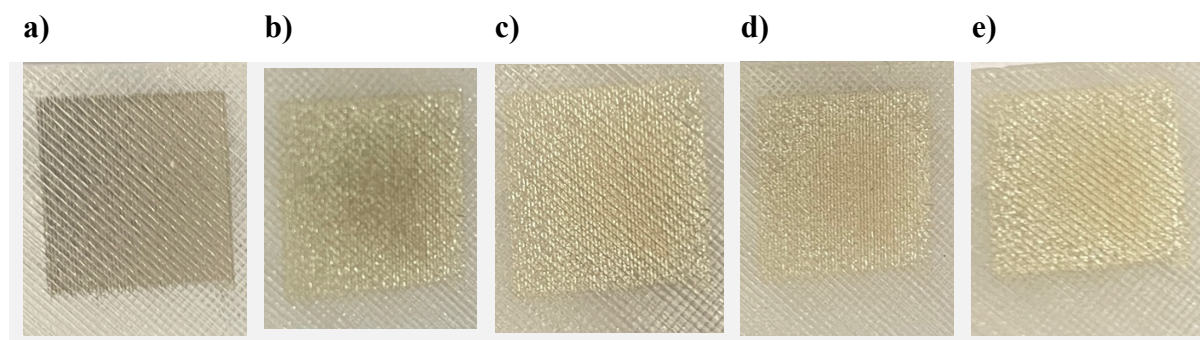
Slika 4.11. Srebrna tinta Dycotec ispisana na komercijalnoj PET podlozi s brojem slojeva od 5 do 1 (s lijeva na desno).

#### 4.2.2. Aditivna podloga poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom

Dobra adhezija Dycotec tinte s plastičnim podlogama bila je povod pokušaju ispisa na 3D-ispisanu PETG podlogu. Uz povećanu rezoluciju ispisa od 5760 x 1440 DPI i veličinu točke: velika, ispis vidno nije bio uspješan. Ispisani su redovi uzoraka od 5, 4, 3 i 2 sloja bez sušenja između slojeva. Pojedini ispisi, kao što je ispis 2 sloja, ne mogu se smatrati uspješnim jer pisač vidljivo nije ispisao zatraženi sloj. Ispis od 5 slojeva može se smatrati najuspješnijim.

Uzorci od 5 slojeva ručno se režu i preliminarno ispituju fototermalnom obradom pri 2500 V u rasponu 300 J – 900 J, jednim bljeskom. Ni za koji uzorak ne dobivaju se mjerljive vrijednosti površinskog otpora. Na Slici 4.12 prikazani su uzorci prije i nakon IPL obrade. Vidljivo je kako uzorak s IPL obradom izgubi sivu boju te postane sjajan i bijel. Zbog same strukture površine aditivne podloge moguće je da nanočestice srebra upadnu između pora te se pri sinteriranju spoje samo u smjeru ispisa podloge. Već pri malim energijama, na pojedinim

dijelovima uzorka uočava se povlačenje materijala i degradacija, pogotovo u gornjem lijevom kutu, Slika 4.12 c, d i e.



Slika 4.12. Ispis Dycotec tinte na 3D PETG podlogu a) prije obrade i nakon obrade IPL-om pri 2500 V, jednim bljeskom energije od: b) 300 J, c) 500 J, d) 700 J i e) 900 J.

Jednom uzorku od 3 sloja, koji je vizualno lijepo izgledao, izmjerena je površinski otpor i dobivene su vrijednosti od  $27,905 \pm 9,760 \text{ k}\Omega / \text{sq}$  prije IPL obrade. Vrijednosti površinskog otpora su prevelike da bi zaključili mogućnost vodljivosti, a i nekonzistentni rezultati ukazuju na vrlo nehomogen ispis uzoraka. Nije moguće statistički obraditi uzorke Dycotec tinte na PETG podlozi te se odustalo od dizajniranja eksperimenta i optimizacije.

### 4.3. Amfifilna nanosrebrna tinta

Amfifilna nanosrebrna tinta sintetizirana je u laboratoriju te ima manji maseni udio srebra u usporedbi s tri prethodno korištene tinte [30]. Tinta je ispisana na komercijalne PI i PET podloge te na aditivne PETG, ABS, PLA i PVB podloge u 3 do 5 slojeva prema zahtjevima *Design-Experta*. Ispis je bio homogen na većini podloga te nije bilo značajnog čepjenja glave *inkjet* pisača.

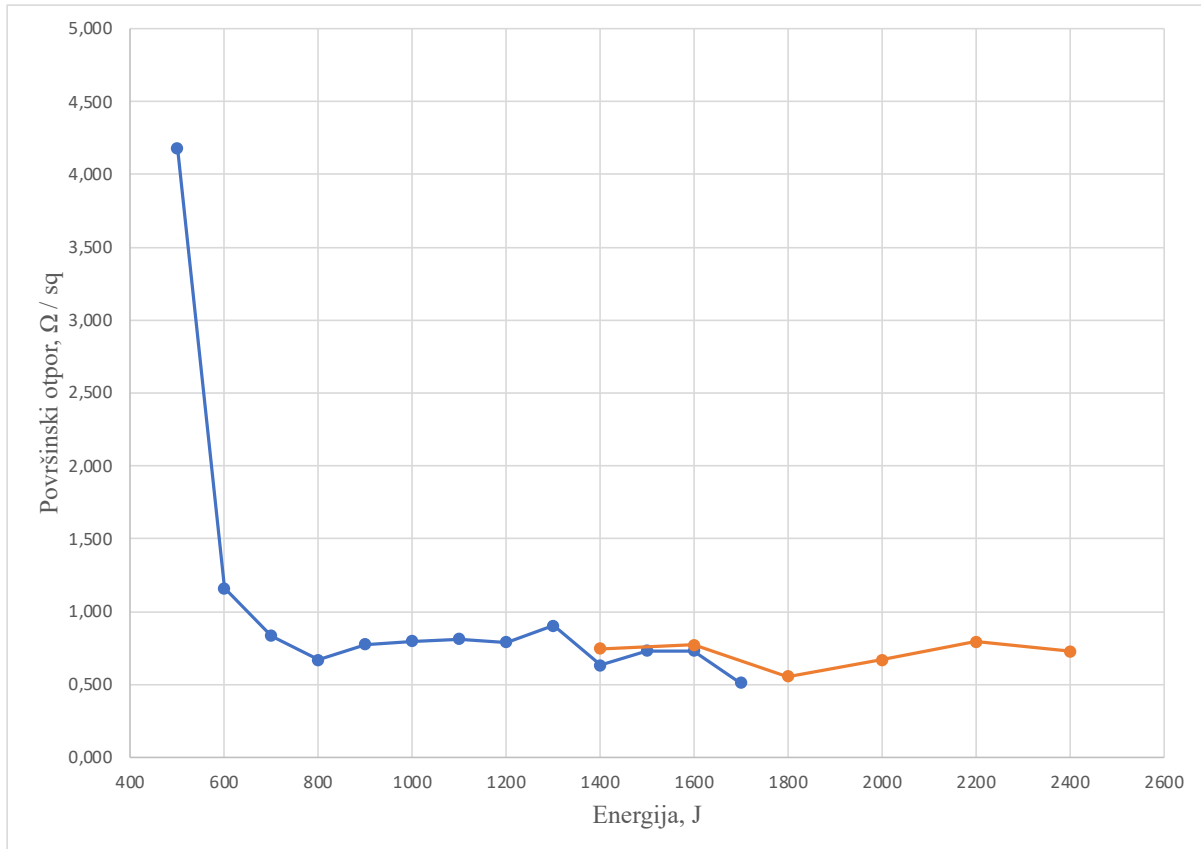
#### 4.3.1. Komercijalna poliimidna podloga

Ispis amfifilne tinte na komercijalnoj PI podlozi bio je homogen i sa zadovoljavajućom pokrivenošću. Uzorci za preliminarna ispitivanja i eksperimente korišteni su bez sušenja u peći. U Tablici 4.7. prikazani su rezultati preliminarnih ispitivanja koja su se izvodila prvo pri naponu od 2500 V, a zatim i pri 3000 V. Kako je vidljivo, pri energiji od 400 J uzorci daju mjerljive vrijednosti površinskog otpora.

Tablica 4.7. Rezultati preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PI podlozi.

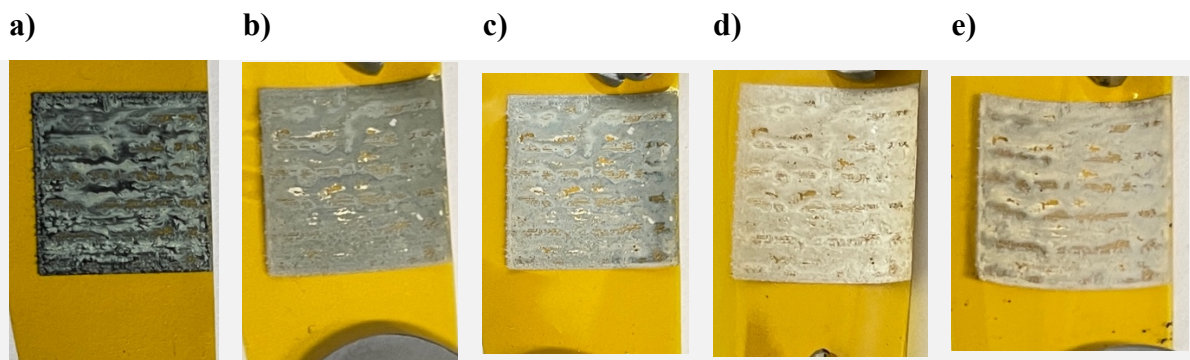
<b>Napon, V</b>	<b>Energija, J</b>	<b>Broj bljesaka</b>	<b>Površinski otpor, <math>\Omega / sq</math></b>
<b>2500</b>	300	1	Izvan mjernog raspona
<b>2500</b>	400	1	122,3
<b>2500</b>	500	1	4,181
<b>2500</b>	600	1	1,159
<b>2500</b>	700	1	0,834
<b>2500</b>	800	1	0,668
<b>2500</b>	900	1	0,774
<b>2500</b>	1000	1	0,796
<b>2500</b>	1100	1	0,811
<b>2500</b>	1200	1	0,790
<b>2500</b>	1300	1	0,904
<b>2500</b>	1400	1	0,631
<b>2500</b>	1500	1	0,730
<b>2500</b>	1600	1	0,730
<b>2500</b>	1700	1	0,510
<b>3000</b>	1400	1	0,747
<b>3000</b>	1600	1	0,772
<b>3000</b>	1800	1	0,554
<b>3000</b>	2000	1	0,669
<b>3000</b>	2200	1	0,792
<b>3000</b>	2400	1	0,727

Prate li se vrijednosti površinskog otpora tijekom preliminarnog ispitivanja pri 2500 V vidi se kako vrijednosti osciliraju, ali se ne uočava minimum nakon kojeg se vrijednosti kreću povećavati. Zbog toga se prelazi na veći napon od 3000 V. Rezultati se prikazuju i grafički kako bi se lakše uočio minimum (Slika 4.13). Pri 3000 V, postoji točka minimuma nakon koje se vrijednosti površinskog otpora povećavaju, a to je pri energiji od 1800 J. Iznos površinskog otpora pri toj energiji je 0,554  $\Omega / sq$ .



Slika 4.13. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PI podlozi (plavo – 2500 V, narančasto – 3000 V).

Izgled uzoraka tijekom preliminarnog ispitivanja prikazan je na Slici 4.14. Primjećuje se promjena izgleda uzoraka s povećanjem energije obrade. Uzorak prvo poprima metalno sivu boju, a kasnije postaje sve svjetliji i poprima metalni sjaj. Za dizajniranje eksperimenata u programskoj podršci *Design-Expert* odabire se obrada pri 3000 V i raspon energija od 1600 – 2400 J (Tablica 4.8).



Slika 4.14. Izgled uzoraka nakon uzastopnih obrada IPL-om od 2500 V pri energiji od: a) 300 J, b) 1100 J, c) 1500 J te nakon obrada od 3000 V pri: d) 1800 J i e) 2400 J.

Tablica 4.8. Plan eksperimenata s rezultatima iz *Design-Experta* za amfifilnu tintu na komercijalnoj PI podlozi.

<b>Broj</b>	<b>Faktor 1 A: Energija, J</b>	<b>Faktor 2 B: Broj slojeva</b>	<b>Faktor 3 C: Broj bljeskova</b>	<b>Odziv: Površinski otpor, <math>\Omega</math> / sq</b>
1	1600	3	2	0,729
2	2000	5	1	0,259
3	2000	4	2	0,577
4	2000	3	3	0,690
5	2000	4	2	0,614
6	1600	4	1	0,495
7	2000	5	3	0,313
8	2400	3	2	0,704
9	2000	4	2	0,438
10	2000	4	2	0,525
11	2000	3	1	0,672
12	2400	4	3	0,447
13	2400	5	2	0,284
14	1600	5	2	0,282
15	1600	4	3	0,415
16	2000	4	2	0,648
17	2400	4	1	0,728

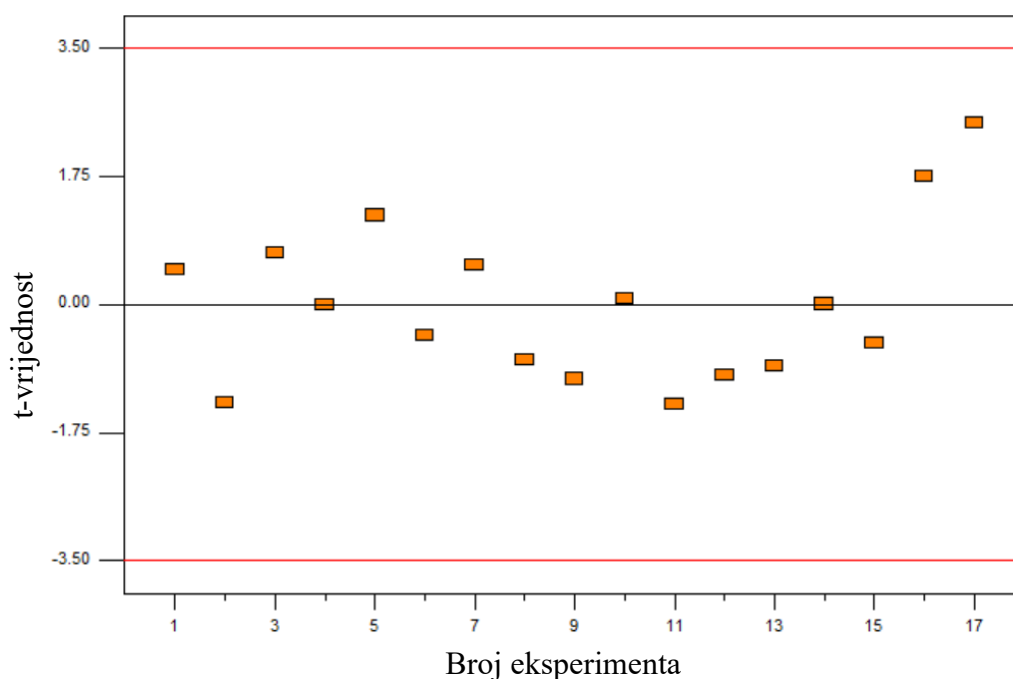
Nakon uspješno završenih eksperimenata, pristupa se statističkoj obradi podataka u *Design-Expertu*. Jedini predloženi model koji dobro opisuje rezultate, odnosno koji ima  $p$ -vrijednost modela manju od 0,05, bio je linearni model s korelacijskim koeficijentom od 0,8056. Prilagođeni  $R^2$  iznosi 0,7607 dok je predviđeni korelacijski koeficijent 0,6695. Vrijednosti prilagođenog i predviđenog  $R^2$  su dovoljno bliske da bi bile prihvaćene. U Tablici 4.9 prikazani su rezultati analize varijance linearnog modela. Iz podataka se može iščitati kako je  $F$ -vrijednost modela 17,95 i potvrđuje značajnost linearnog modela. Značajan je također faktor broja bljeskova, ali druga dva faktora, energija i broj slojeva, nisu značajni. Nedostatak pristajanja modela u ovome slučaju nije značajan što potvrđuje  $p$ -vrijednost od 0,5481.



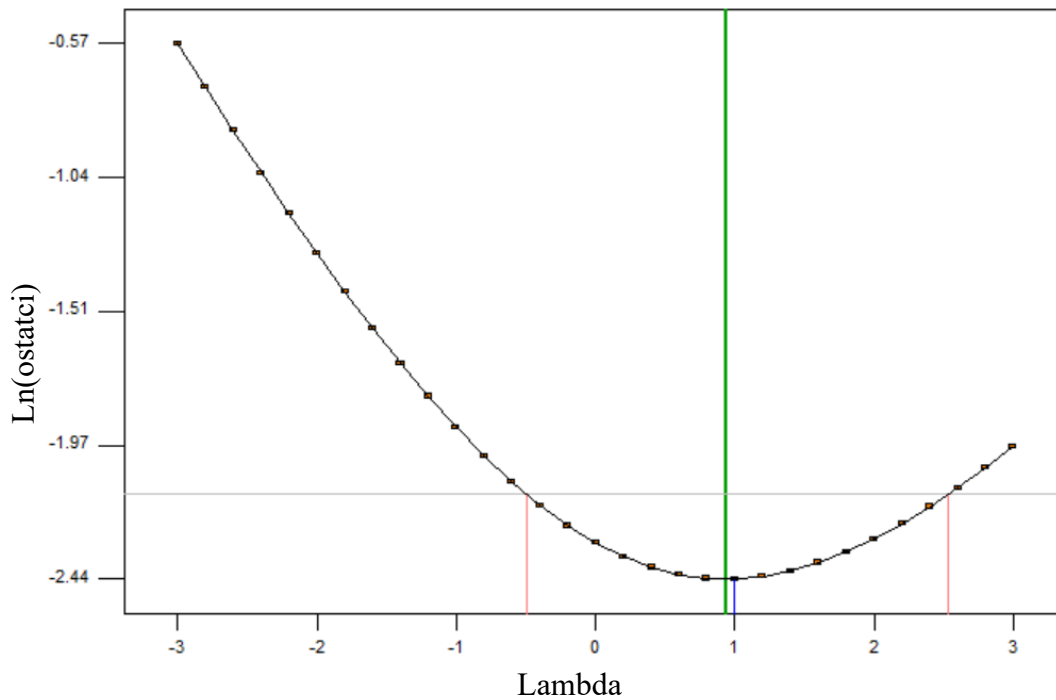
Tablica 4.9. Rezultati analize varijance (ANOVA) linearnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjeck suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
Model	0,36	3	0,12	17,95	< 0,0001
A: Energija	$7,37 \times 10^{-3}$	1	$7,37 \times 10^{-3}$	1,09	0,3151
B: Broj slojeva	0,010	1	0,010	1,55	0,2347
C: Broj bljeskova	0,34	1	0,34	51,22	< 0,0001
Ostatak	0,087	13	$6,69 \times 10^{-3}$		
Lack of fit	0,060	9	$6,68 \times 10^{-3}$	0,99	0,5481
Čista pogreška	0,027	4	$6,74 \times 10^{-3}$		
Ukupno	0,45	16			

Gledajući dijagnostiku rezultata putem grafova razmatra se jesu li sve vrijednosti unutar graničnih vrijednosti predviđenih analizom (Slika 4.15). U ovom slučaju nema vrijednosti koje značajno odstupaju te može se pogledati Box-Cox graf, prikazan na Slici 4.16. Programska podrška ne predlaže niti jednu transformaciju te se odabrani model prihvaća kao model koji najbolje opisuje dobivene eksperimentalne rezultate.



Slika 4.15. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar t-vrijednosti.



Slika 4.16. Box-cox graf za transformacije po eksponentu koji ne predlaže ni jednu transformaciju.

Iz rezultata analize varijance dobiva se matematički model. Model s kodiranim parametrima glasi:

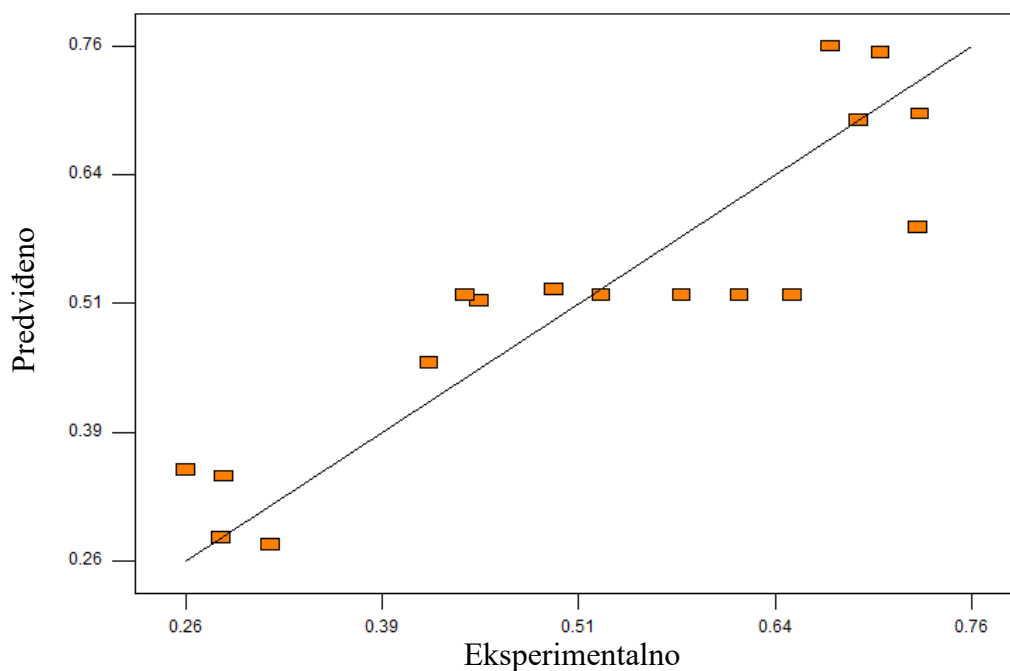
$$\text{Površinski otpor} = 0,52 + 0,030 * A - 0,036 * B - 0,21 * C,$$

a matematički model koji uzima u obzir stvarne vrijednosti faktora glasi:

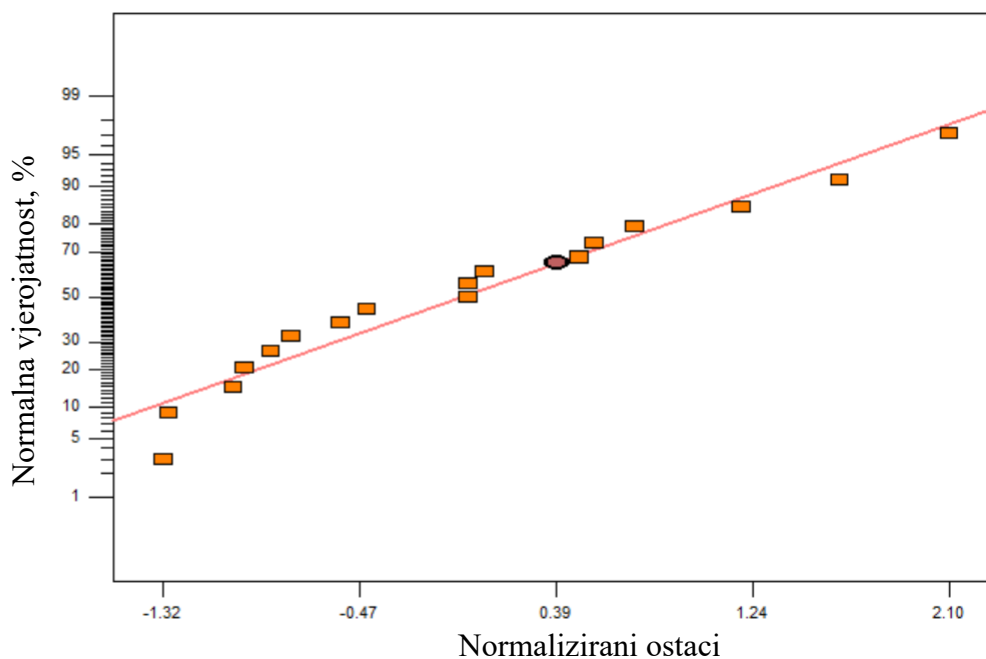
$$\text{Površinski otpor} = 1,26783 + 7,55625 \times 10^{-5} * A - 0,03605 * B - 0,20703 * C,$$

gdje je: A – energija, B – broj slojeva i C – broj bljeskova.

Graf ovisnosti predviđenih o stvarnim vrijednostima prikazuje kako vrijednosti više odstupaju od linije, no ne postoji vrijednost koja toliko značajno odstupa da potpuno ne odgovara modelu (Slika 4.17.). Očekivane su vrijednosti koje u određenoj količini odstupaju od modela zbog nehomogenog izgleda samih uzoraka, vidljivih na Slici 4.14. Idući graf koji se analizira je ovisnost normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima prikazan na Slici 4.18. Sve vrijednosti kreću se oko linije i niti jedna značajnije ne odstupaju.

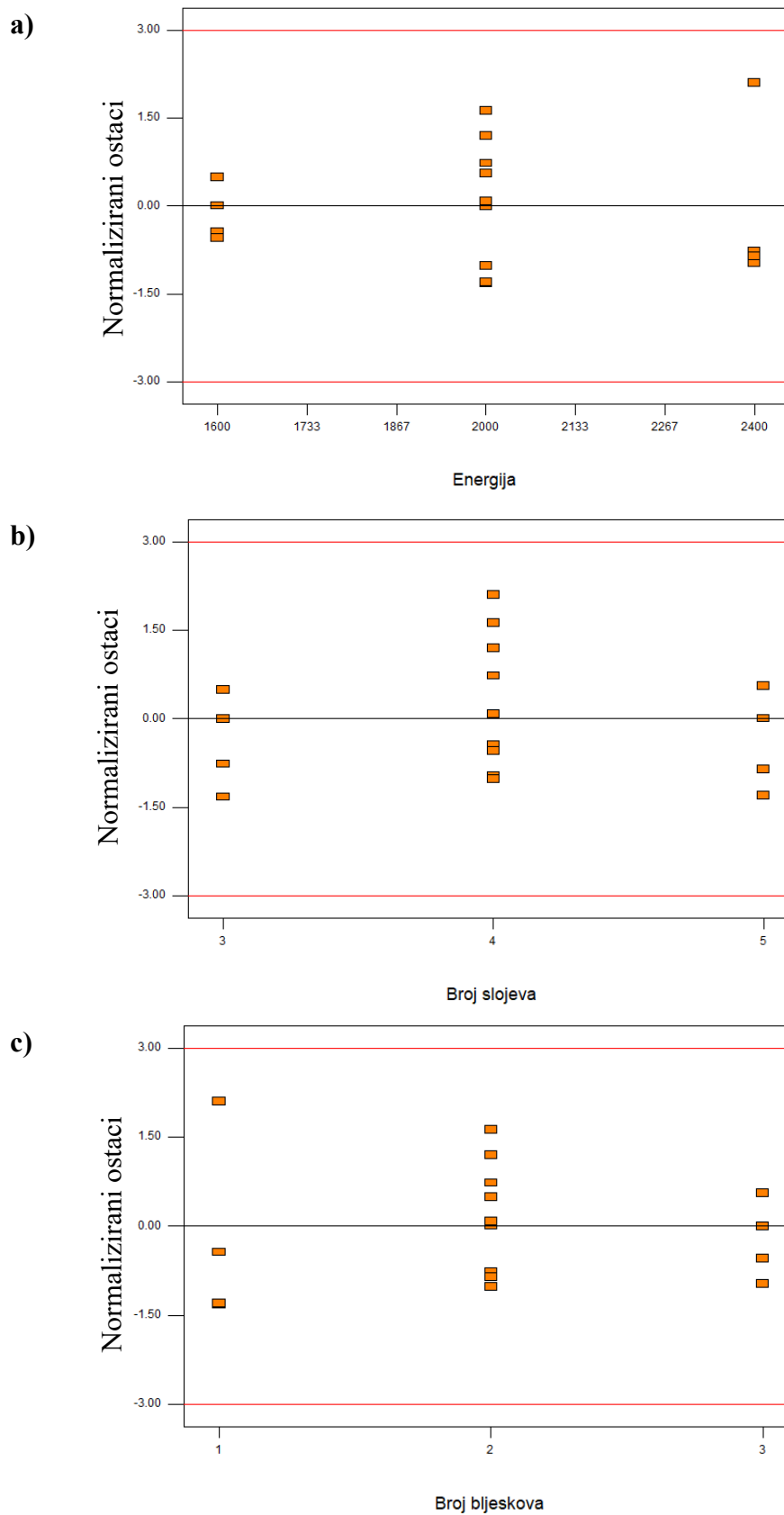


Slika 4.17. Graf ovisnosti predviđenih o eksperimentalnim vrijednostima površinskog otpora linearnog modela za amfifilnu tintu na komercijalnoj PI podlozi.



Slika 4.18. Graf ovisnosti normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima za amfifilnu tintu na komercijalnoj PI podlozi.

Na Slici 4.19 prikazane su ovisnosti normaliziranih ostataka o različitim faktorima. Vrijednosti prema svakom pojedinom faktoru nalaze se unutar graničnih vrijednosti dobivenih statističkom obradom te zaključuje se da nije potrebno ponavljati mjerenja.



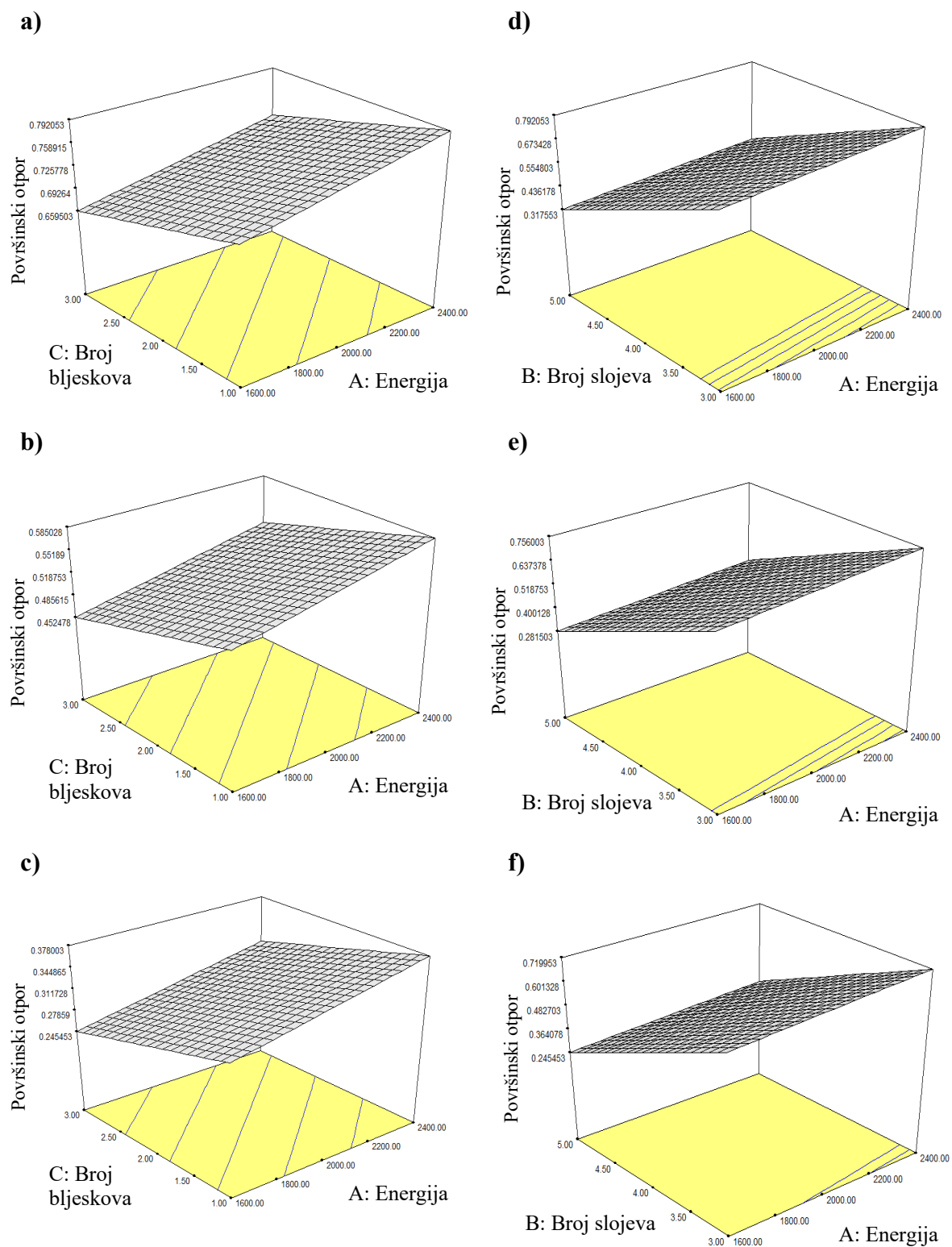
Slika 4.19. Grafovi ovisnosti ostataka o pojedinom eksperimentu s obzirom na: a) energiju, b) broj slojeva i c) broj bljeskova.

Trend promjene površinskog otpora s unesenim faktorima prikazuje se na 3D grafičkim prikazima dobivenim preko empirijskog matematičkog modela. Grafovi prikazuju površinski otpor u ovisnosti o dva faktora u slučaju točno određene vrijednosti trećeg faktora (Slika 4.20).

Analizira li se prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova uz promjenu broja slojeva (Slika 4.20 a, b, c) vidi se kako je nagib plohe praktički konstantan pri svim slojevima. Minimalna vrijednost površinskog otpora za svaki pojedini slučaj broja slojeva primjećuje se pri najnižoj energiji od 1600 J i najvećem broju bljeskova od 3. Površinski otpor se sve više snižava s povećanjem broja slojeva. Najniža vrijednost površinskog otpora postiže se pri 5 slojeva vodljivog nanosrebra, 1600 J i 3 bljeska. Smanjenje broja bljesaka više utječe na vrijednosti površinskog otpora nego povećanje energije obrade. Površinski otpor bit će niži za tri bljeska pri svim energijama nego za jedan bljesak pri svim energijama.

Drugi prikaz moguć je uz mijenjanje faktora broja bljesaka, prikazan na Slici 4.20 d, e i f. Uzorci s pet slojeva pri najnižoj energiji od 1600 J pokazuju najniže vrijednosti površinskog otpora pri bilo kojem broju bljeskova. Četiri i pet slojeva vodljive tinte pri svim uvjetima čine se kao povoljne opcije koje daju dobre vrijednosti površinskih otpora. Uzorci s tri sloja pokazuju najnepovoljnije rezultate pri svim energijama i pri jednom do dva bljeska.

Razmatrajući sve uspoređivane faktore može se zaključiti kako 5 slojeva vodljivog nanosrebra osigurava dovoljnu količinu materijala kako bi površinski otpor bio minimalan, a uzorak vodljiv. Energija obrade koja je dovoljna za postizanje minimalnog površinskog otpora je već 1600 J. Za više od tri sloja dovoljan je i jedan bljesak obrade za postizanje niskih vrijednosti površinskog otpora. Kako bi se osigurala najbolja vodljivost uz najisplativiji ispis i obradu potrebno je optimizirati proces tako da se minimiziraju površinski otpor i broj ispisanih slojeva, a ostali faktori trebaju zadovoljiti početni raspon.



Slika 4.20. 3D grafički prikaz ovisnosti površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za: a) 3, b) 4 i c) 5 sloja i ovisnost logaritma površinskog otpora o energiji i broju slojeva za: d) 1, e) 2 i f) 3 bljesaka.

Idući korak koji doprinosi odabiru konačnih faktora ispisa i obrade je optimizacija. Program *Design-Expert* omogućuje jednostavan proces optimizacije preko već unesenih rezultata površinskog otpora pri različitim kombinacijama faktora energije, broja slojeva i broja bljeskova. Teži se minimalnom površinskom otporu i minimalnom broju slojeva zbog cijene nanosrebrne tinte, dok je za ostale faktore važno samo da su u rasponu (Tablica 4.10). Najveći prioritet, u programu označen s 5, zadaje se minimalnom površinskom otporu, a drugi zahtjevi postavljeni su na srednji prioritet 3. Konačno, program ispisuje slučaj kombinacije faktora koji je po proračunima optimalan, prikazano u Tablici 4.11.

Tablica 4.10. Parametri faktora za optimizaciju sustava amfifilna tinta - PI podloga.

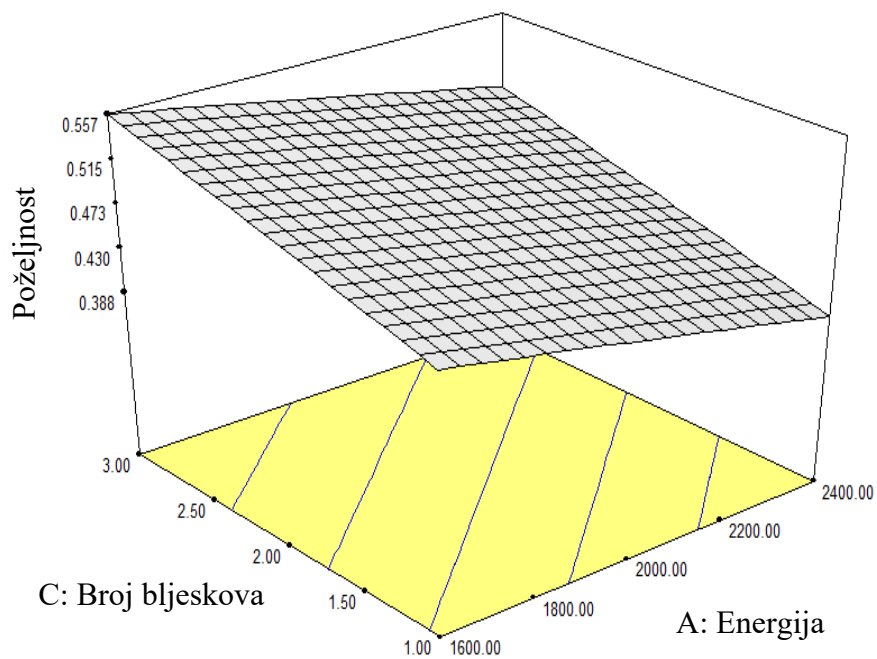
Faktor	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Prioritet
<b>Energija</b>	U rasponu	1600	2400	3
<b>Broj slojeva</b>	Minimalan	3	5	3
<b>Broj bljeskova</b>	U rasponu	1	3	3
<b>Površinski otpor</b>	Minimalan	0,2594	0,7289	5

Tablica 4.11. Ponuđeni slučaj optimizacije sustava amfifilna tinta - PI podloga.

Slučaj	Energija, J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor, $\Omega / sq$	Poželjnost
1	1600,00	4,00	3,00	0,427	0,557

Iz Tablice 4.8. pri energiji od 2000 J, 5 slojeva tinte i 1 bljesku postiže se minimum površinskog otpora od 0,259  $\Omega / sq$ . Uz optimizaciju poželjnosti, program ipak predlaže malo drugačije uvjete; energiju od 1600 J, 4 sloja tinte i 3 bljeska pri kojima se postiže površinski otpor od 0,427  $\Omega / sq$  (Tablica 4.11). U navedenom slučaju poželjnost iznosi 55,7 % i primjećuje se kako se ponovno kompenzira površinski otpor u svrhu smanjenja broja slojeva tinte.

Uspoređuje li se ovaj rezultat s dobivenim optimalnim rezultatom površinskog otpora za JS-B25HV tintu na istoj podlozi primjećuje se da su rezultati jednaki. Vodljivost uzoraka i Novacentrix i amfifilne tinte zadovoljavajuća je za primjenu. Grafički se prikazuje ovisnost povoljnosti o energiji i broju bljeskova pri 4 sloja na Slici 4.21.



Slika 4.21. 3D graf ovisnosti poželjnosti o energiji i broju bljeskova za 4 sloja u optimalnom slučaju.

Izgled uzorka pri optimalnim uvjetima prikazan je na Slici 4.22. Uzorak naizgled nije homogen no ne postoje praznine bez materijala i eventualna mjesta gdje ne sjaji metalno prepisuju se kutu slikanja.



Slika 4.22. Uzorak četiri sloja amfifilne tinte na komercijalnoj PI podlozi obrađen energijom od 1600 J pri 3000 V s tri bljeska.

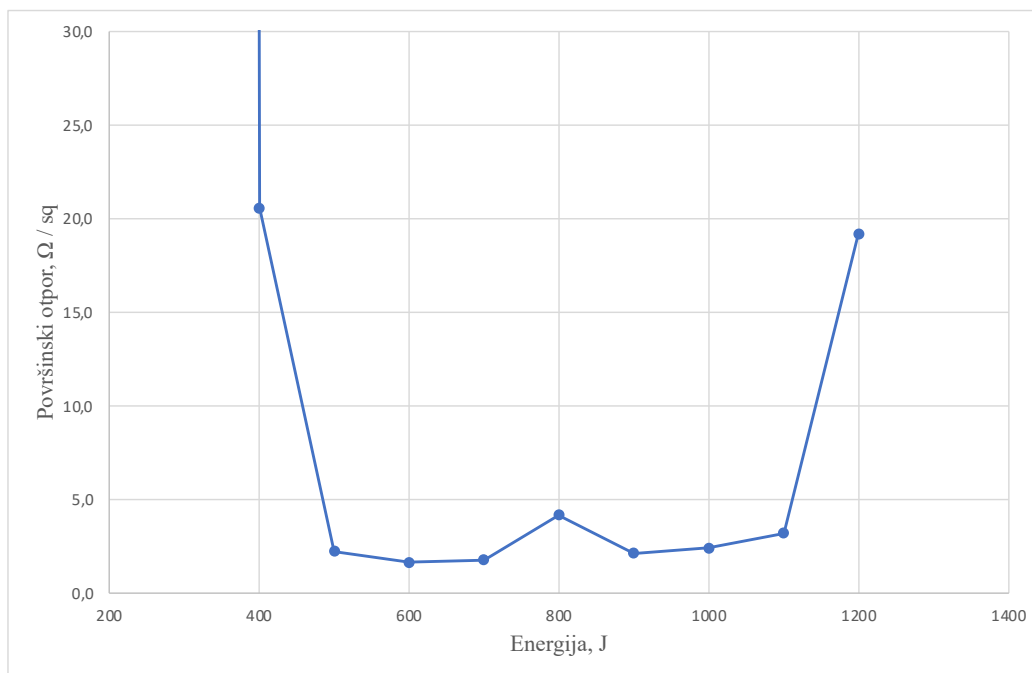


### 4.3.2. Komercijalna poli(etilen-tereftalatna) podloga

Ispis amfifilne tinte na komercijalnoj PET podlozi provodio se u 3 do 5 slojeva, a rezultirao je homogenim ispisom bez izlijevanja tinte izvan zadanih oblika. Nakon ispisa, uzorci su spremni bez dodatnog sušenja za preliminarne eksperimente. Za preliminarne eksperimente korišten je uzorak od 5 slojeva nanosrebrne tinte, a rezultati su prikazani su Tablici 4.12. Rezultate je moguće i grafički prikazati kako bi se lakše uočio minimum površinskog otpora nakon IPL obrade uzorka određenom energijom (Slika 4.23).

Tablica 4.12. Rezultati preliminarne ispitivanja amfifilne tinte na PET podlozi.

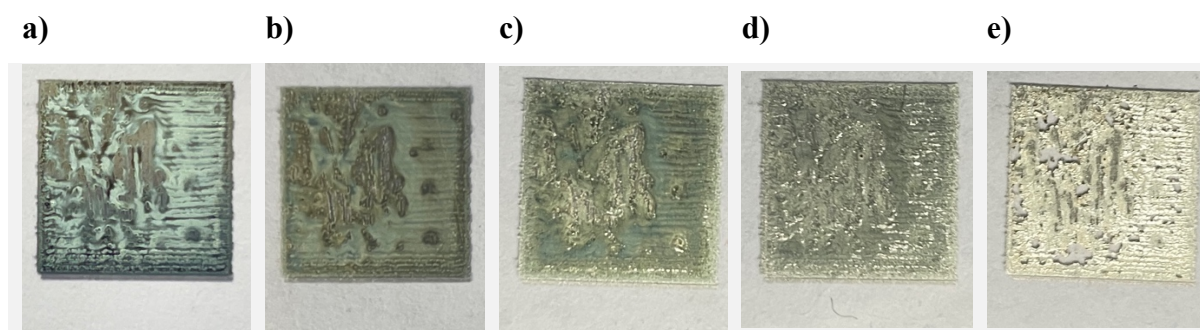
Napon, V	Energija, J	Broj bljesaka	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
2500	300	1	1289511,1
2500	400	1	20,568
2500	500	1	2,242
2500	600	1	1,659
2500	700	1	1,778
2500	800	1	4,167
2500	900	1	2,140
2500	1000	1	2,410
2500	1100	1	3,197
2500	1200	1	19,201



Slika 4.23. Grafički prikaz rezultata preliminarne ispitivanja amfifilne tinte na PET podlozi.

Iz tablice, a i grafičkog prikaza iščitava se minimalna vrijednost površinskog otpora nakon obrade energijom od 600 J u iznosu od  $1,659 \Omega / \text{sq}$ . Prema tome odabire se raspon energija za dizajn eksperimenta od 500 – 900 J pri 2500 V.

Izgled uzoraka tijekom preliminarnih ispitivanja prikazan je na Slici 4.24. S IPL obradom uzorak sve više poprima sivi metalni sjaj, a uzorak je sinteriran već pri najnižoj energiji. Nakon obrade energijom od 1000 J primjećuje se mjestimično odvajanje materijala i postepeno degradiranje. Iako uzorci nakon viših energija daju relativno dobre vodljivosti, nužan uvjet za odabir uzorka za upotrebu je i izgled.



Slika 4.24. Izgled uzoraka a) prije i nakon uzastopnih obrada IPL-om pri 2500 V pri energiji od: b) 400 J, c) 600 J, d) 800 J i e) 1000 J.

Odabrani raspon parametra energije, broja slojeva i broja bljeskova unose se u *Design-Expert* te se dobiva plan od 17 eksperimenata, prikazan u Tablici 4.13. Određeni eksperimenti ponovljeni su pet puta zbog provjere ponovljivosti rezultata uzoraka pri istim uvjetima. Nakon izmjerenih površinskih otpora, rezultati se upisuju u istu tablicu te program omogućuje kasniju statističku obradu podataka.

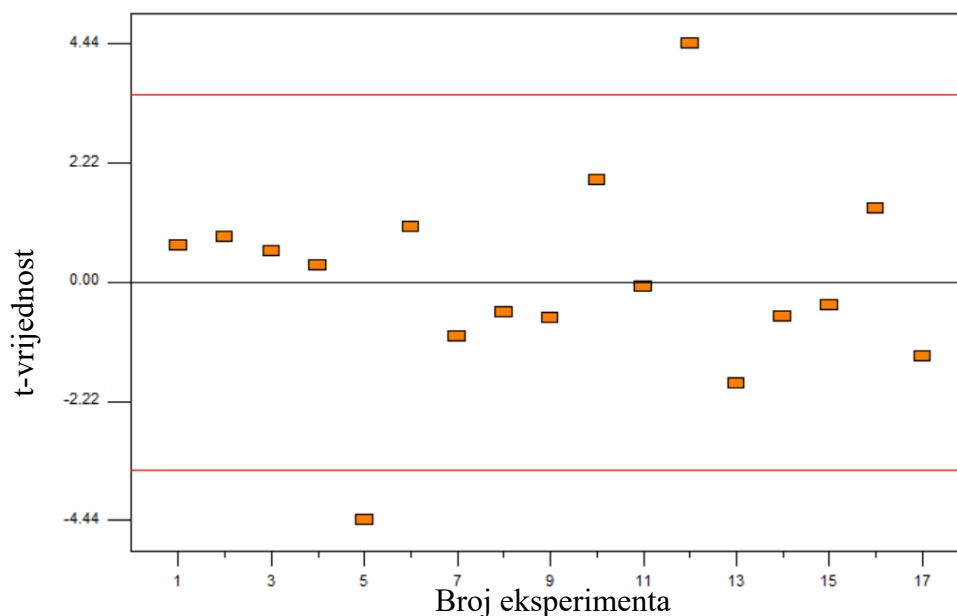
Tablica 4.13. Plan eksperimenata s rezultatima iz *Design-Experta* za amfilnu tintu na komercijalnoj PET podlozi.

Broj	Faktor 1 A: Energija, J	Faktor 2 B: Broj slojeva	Faktor 3 C: Broj bljeskova	Odziv: Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
1	500	4	3	8,687
2	700	4	2	3,097
3	700	5	3	1,067
4	700	4	2	2,643
5	700	3	3	3,048
6	900	4	3	3,562
7	500	4	1	5,305
8	700	3	1	3,778
9	900	4	1	4,216
10	500	3	2	9,644
11	700	4	2	2,273
12	700	5	1	0,930
13	900	5	2	0,995
14	700	4	2	1,777
15	700	4	2	1,947
16	900	3	2	3,469
17	500	5	2	1,653

Statistička obrada rezultata u programu *Design-Expert* predlaže odabir modela koji najbolje opisuje rezultate, a u ovome slučaju to je kvadratni model. Korelacijski koeficijent iznosi 0,9337, a prilagođen  $R^2$  iznosi 0,8484, što je odličan rezultat. Predviđeni  $R^2$  iznosi samo 0,1058 što nije nimalo blisko prilagođenom  $R^2$  i ukazuje na potencijalni problem s modelom i/ili podacima. Iako se iz Tablice 4.14 preko  $p$ -vrijednosti iščitava da je model značajan, dok nedostatak pristajanja nije značajan. Potrebno je pregledati grafove kao što su ovisnost vrijednosti o eksperimentu s označenim graničnim vrijednostima (Slika 4.25). Takvi grafovi omogućuju jednostavno prepoznavanje uzoraka koji najviše odstupaju od pretpostavljenog modela. U ovome slučaju postoje dva uzorka čije se vrijednosti nalaze izvan graničnih vrijednosti, a to su eksperiment 5 i 12. Izbace li se rezultati ta dva eksperimenta iz modela, nedostatak pristajanja postaje značajan te moguće je zaključiti da postoji nedostatna podudarnost u podacima.

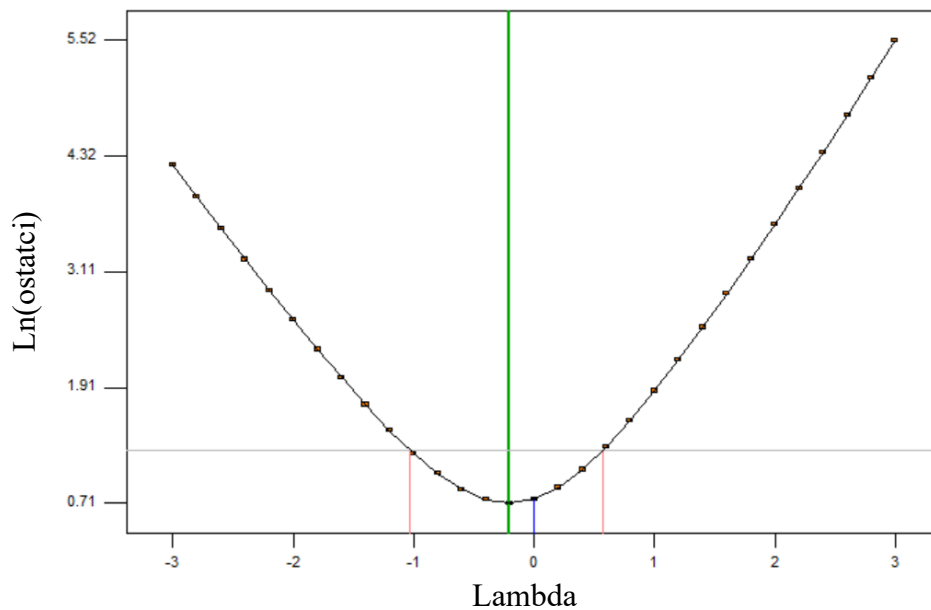
Tablica 4.14. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjek suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
<b>Model</b>	92,04	9	10,23	10,95	0,0023
<b>A: Energija</b>	21,27	1	21,27	22,78	0,0020
<b>B: Broj slojeva</b>	29,24	1	29,24	31,30	0,0008
<b>C: Broj bljeskova</b>	0,57	1	0,57	0,61	0,4601
<b>A<sup>2</sup></b>	24,55	1	24,55	26,29	0,0014
<b>B<sup>2</sup></b>	2,84	1	2,84	3,05	0,1245
<b>C<sup>2</sup></b>	1,95	1	1,95	2,09	0,1918
<b>AB</b>	7,61	1	7,61	8,14	0,0246
<b>AC</b>	4,07	1	4,07	4,36	0,0752
<b>BC</b>	0,19	1	0,19	0,20	0,6677
<b>Ostatak</b>	6,54	7	0,93		
<i>Lack of fit</i>	5,40	3	1,80	6,31	0,0536
<b>Čista pogreška</b>	1,14	4	0,29		
<b>Ukupno</b>	98,58	16			



Slika 4.25. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar i izvan t-vrijednosti.

Prvi način ispravljanja rezultata eksperimenta je ponavljanje eksperimenta, no ako postoji ograničen broj uzoraka, kao u našem slučaju, a i zbog očuvanja vjerodostojnosti rezultata, pristupa se Box-Cox grafu za potencijske transformacije. Programaska podrška predlaže najpovoljniju transformaciju rezultata nakon čega bi vrijednosti trebale više odgovarati modelu i sve se nalaziti unutar graničnih vrijednosti. Na Slici 4.26 prikazan je Box-Cox graf ovisnosti prirodnog logaritma ostataka o lambda koji predlaže transformaciju rezultata po prirodnom logaritmu.

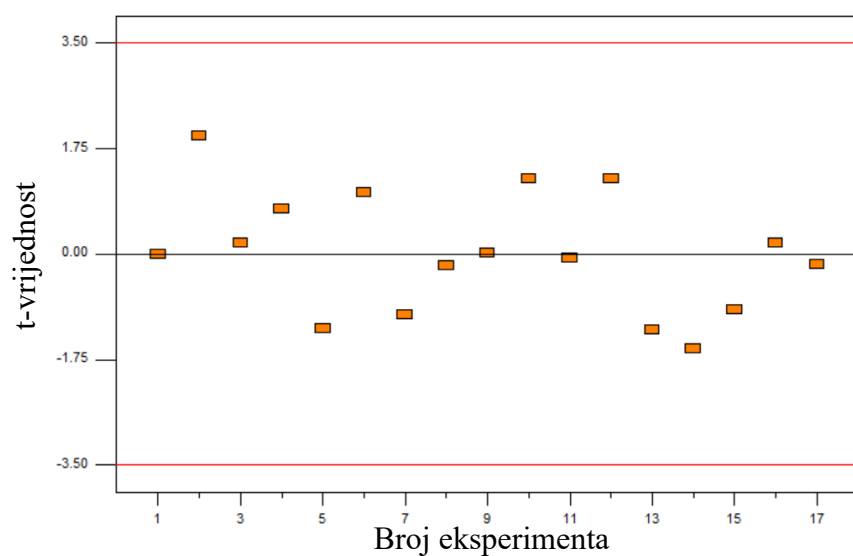


Slika 4.26. Box-Cox graf za transformacije po eksponentu koji predlaže transformaciju po logaritmu.

Nakon odabira transformacije i ponovnog odabira kvadratnog modela koji je ponovno najpovoljniji model, dobiva se ponovljena analiza varijance, prikazano u Tablici 4.15. Iz tablice se može iščitati F-vrijednost modela od 19,75, a  $p$ -vrijednost od 0,0004 potvrđuje da je značajan. Također, prema  $p$ -vrijednostima može se zaključiti da faktori energije i broja slojeva jesu značajni kao i faktori  $A^2$  i  $B^2$ . Ostali faktori nisu značajni. Korelacijski koeficijent transformiranih podataka iznosi 0,9621, prilagođeni  $R^2$  iznosi 0,9134, a predviđeni  $R^2$  iznosi 0,7851. Prilagođeni i predviđeni  $R^2$  imaju dovoljno bliske vrijednosti. Nedostatak pristajanja ostaje i u ovom slučaju neznačajan. Ponovna potvrda da se svi rezultati nalaze unutar  $t$ -vrijednosti prikazana je na Slici 4.27.

Tablica 4.15. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela transformiranog po logaritmu.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjeak suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
<b>Model</b>	7,19	9	0,80	19,75	0,0004
<b>A: Energija</b>	0,88	1	0,88	21,74	0,0023
<b>B: Broj slojeva</b>	3,73	1	3,73	92,31	< 0,0001
<b>C: Broj bljeskova</b>	$7,65 \times 10^{-3}$	1	$7,65 \times 10^{-3}$	0,19	0,6765
<b>A<sup>2</sup></b>	1,50	1	1,50	37,18	0,0005
<b>B<sup>2</sup></b>	0,77	1	0,77	19,11	0,0033
<b>C<sup>2</sup></b>	0,18	1	0,18	4,36	0,0752
<b>AB</b>	0,066	1	0,066	1,64	0,2414
<b>AC</b>	0,11	1	0,11	2,71	0,1438
<b>BC</b>	0,031	1	0,031	0,76	0,4109
<b>Ostatak</b>	0,28	7	0,040		
<i>Lack of fit</i>	0,081	3	0,027	0,53	0,6850
<b>Čista pogreška</b>	0,20	4	0,051		
<b>Ukupno</b>	7,47	16			



Slika 4.27. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar t-vrijednosti.

Analizom varijance dobiva se empirijski matematički model koji je moguće prikazati na način s kodiranim parametrima:

$\ln(\text{površinski otpor})$

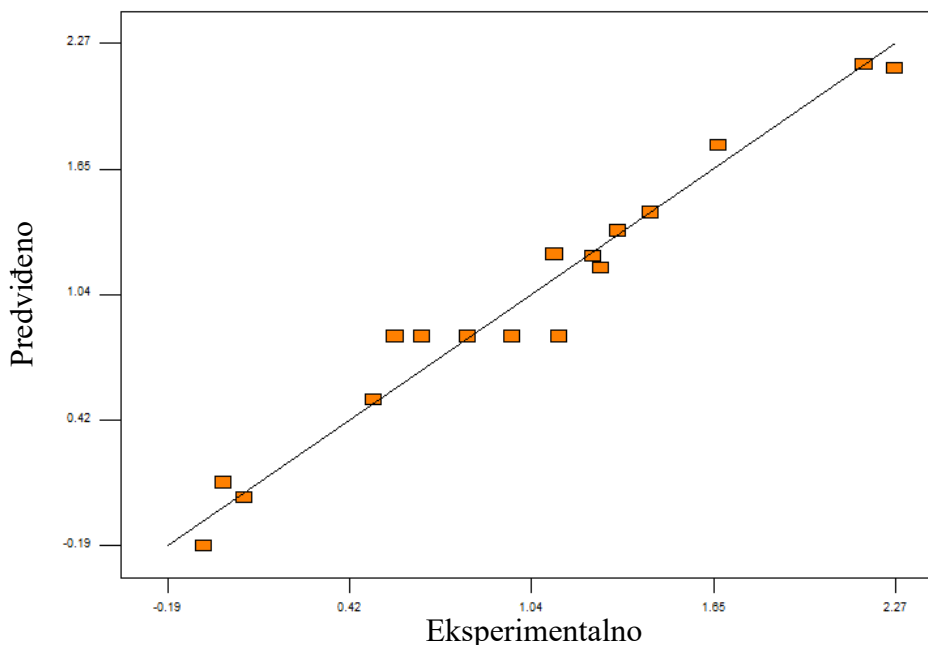
$$= 0,83 - 0,33 * A - 0,68 * B + 0,031 * C + 0,60 * A^2 - 0,43 * B^2 + 0,20 * C^2 + 0,13 * AB - 0,17 * AC + 0,088 * BC$$

Drugi način prikaza modela uzima u obzir stvarne vrijednosti faktora i izgleda:

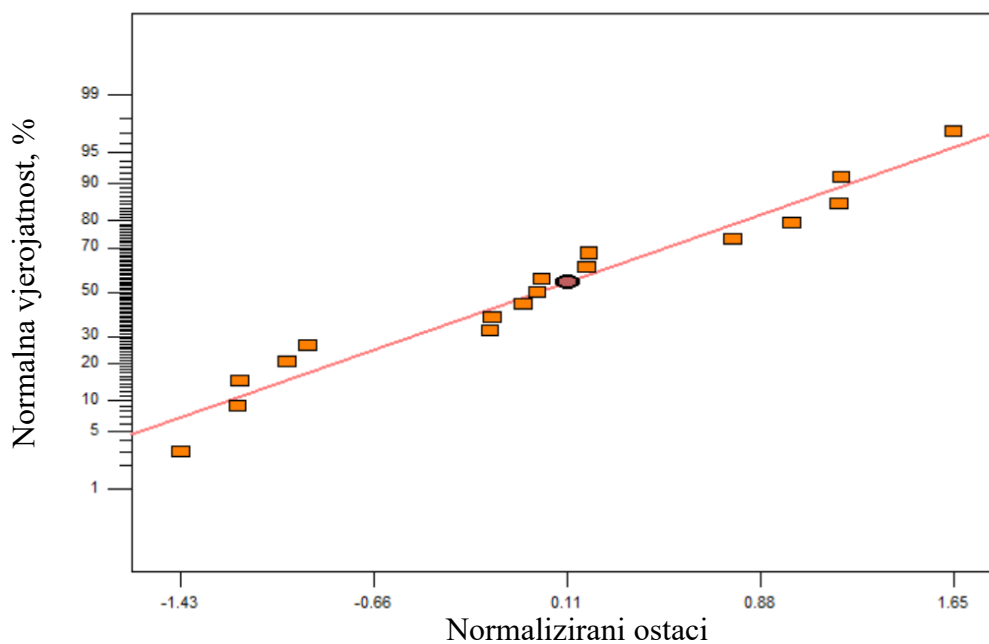
$\ln(\text{površinski otpor})$

$$= 7,29248 - 0,02349 * A + 2,11761 * B + 0,55996 * C + 1,49357 \times 10^{-5} * A^2 - 0,42832 * B^2 + 0,20459 * C^2 + 0,0006432 * AB - 0,00082713 * AC + 0,08788 * BC$$

Prikazuje se graf ovisnosti predviđenih o stvarnim vrijednostima logaritma površinskog otpora na Slici 4.28. Sve vrijednosti kreću se oko središnje linije i podjednako su raspoređene ispod i iznad nje.



Slika 4.28. Graf ovisnosti predviđenih o eksperimentalnim vrijednostima površinskog otpora kvadratnog modela transformiranog po logaritmu za amfilnu tintu na PET podlozi.

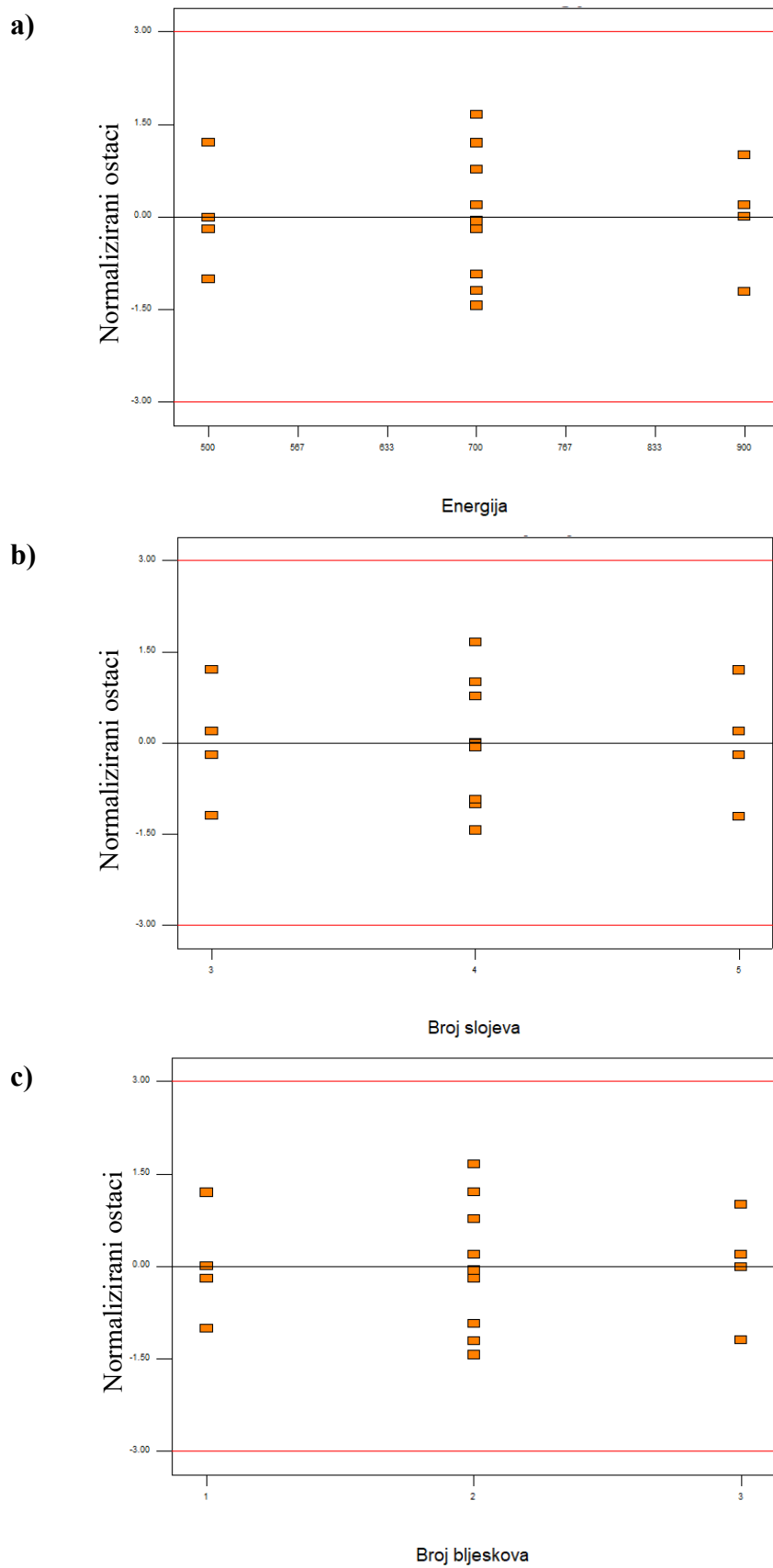


Slika 4.29. Graf ovisnosti normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima za amfifilnu tintu na komercijalnoj PET podlozi.

Idući graf ovisnosti koji se analizira je ovisnost normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima prikazan na Slici 4.29. Vidljivo je da vrijednosti prate liniju i niti jedna značajno ne odstupa.

Analiza normaliziranih ostataka o svakom pojedinom faktoru prikazana je na Slici 4.30. Sve vrijednosti normaliziranih ostataka u ovisnosti o energiji, broju slojeva i broju bljeskova nalaze se unutar graničnih vrijednosti  $\pm 3$ .





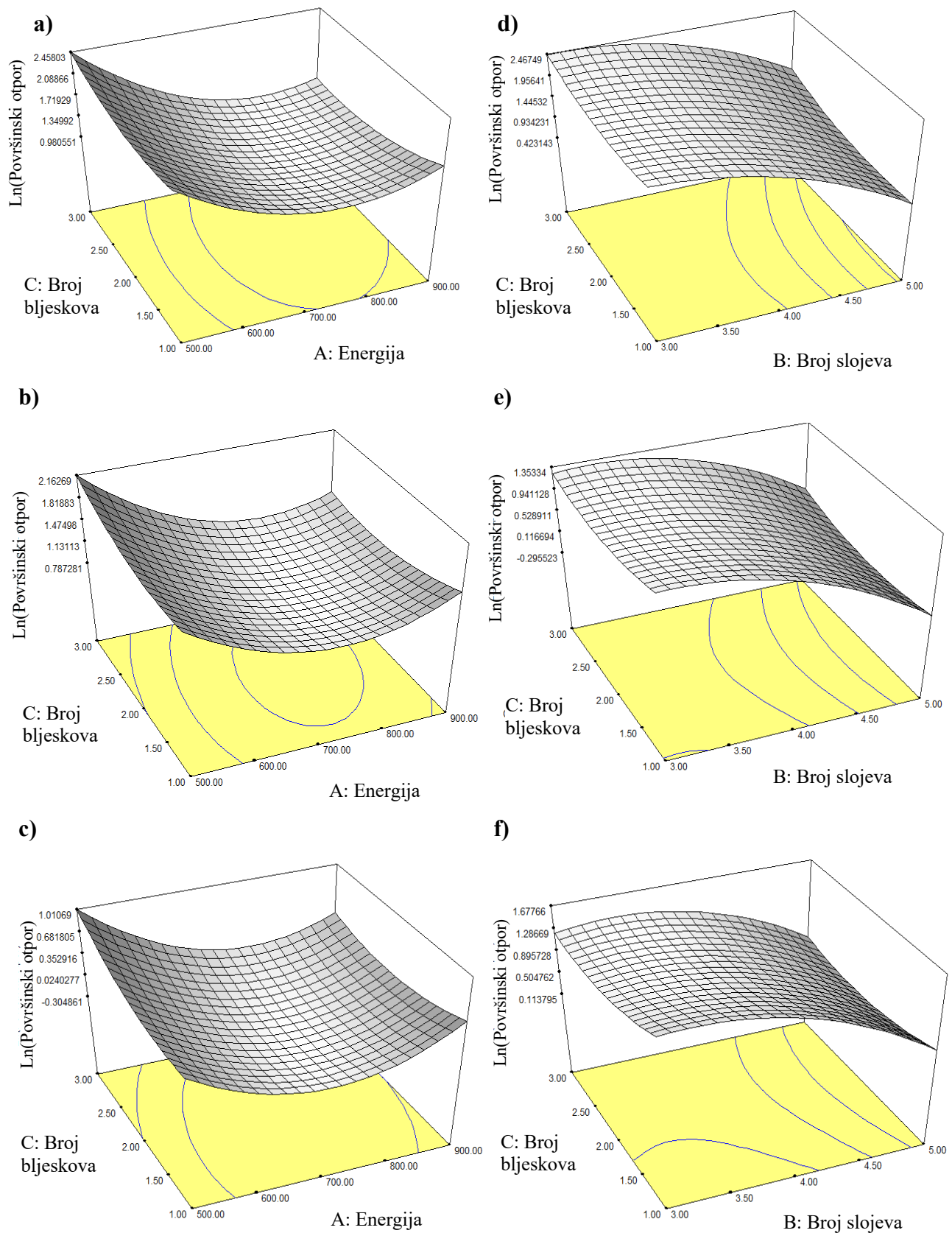
Slika 4.30. Grafovi ovisnosti ostataka o pojedinom eksperimentu s obzirom na: a) energiju, b) broj slojeva i c) broj bljeskova.

Nakon svih analiza, pomoću dobivenog matematičkog modela, program omogućava 3D prikaz ovisnosti površinskog otpora o dva faktora, pri čemu se treći faktor drži konstantan (Slika 4.31).

Prvi prikazani slučaj je ovisnost površinskog otpora o energiji i broju bljesaka, na Slikama 4.31 a, b i c. Već tri sloja nanosrebrne tinte daju niske vrijednosti površinskog otpora pri svim brojevima bljeskova, a energiji od 700 do 800 J. Za tri sloja, najpovoljniji uvjeti su širi nego za četiri sloja vodljive tinte. Tako za četiri sloja tinte minimalne vrijednosti površinskog otpora dobivaju se samo za usko područje energija oko 700 J uz dva bljeska. U slučaju pet slojeva tinte dobivaju se značajno manje vrijednosti površinskog otpora od dva prethodna slučaja, a uvjeti u kojima se postižu jesu sve količine bljeskova i energije od 600 do 800 J. U svim slučajevima ponajviše odgovara broj bljeskova od 2.

Drugi prikazani slučaj je ovisnost površinskog otpora o broju slojeva i broju bljeskova, na Slikama 4.31 d, e i f. Za najnižu primijenjenu energiju obrade od 500 J primjećuje se kako se najniže vrijednosti postižu samo za pet slojeva tinte i jedan bljesak. Zaključuje se da je nužno imati veliki broj slojeva ako želimo primjenjivati nisku energiju. Kod srednjeg koraka energije od 700 J proširuje se područje najnižih vrijednosti površinskog otpora na ponovno pet slojeva, ali pri svim brojevima bljeskova. Također, može se primijetiti da je broj bljeskova od 2 najpovoljniji. Pri najvišoj energiji od 900 J još se spušta minimalna vrijednost površinskog otpora i to pri uvjetima od 5 slojeva i 2 bljeska. S povećanjem energije smanjuje se nagib plohe koja predstavlja površinski otpor.

Uspoređuju li se svi faktori uz svjesnost o ekonomskom čimbeniku konačno odabrane kombinacije faktora može se zaključiti da je i najmanji broj slojeva dovoljan uz 2 bljeska i primijenjenu energiju od 700 J. Moguće je postizanje bolje vodljivosti uz korištenje više tinte, odnosno pet slojeva, no nije potrebno. Energija od 900 J nije povoljna za četiri sloja koliko je za tri sloja pa na grafu se jasno vidi podizanje pa padanje vrijednosti površinskog otpora. Kako bi se egzaktno zaključilo, a ne samo vizualno, koja kombinacija faktora je najpovoljnija, pristupa se optimizaciji.



Slika 4.31. 3D grafički prikaz ovisnosti logaritma površinskog otpora o energiji i broju bljeskova za: a) 3, b) 4 i c) 5 slojeva i ovisnost logaritma površinskog otpora o broju slojeva i broju bljeskova za energije od: d) 500 J, e) 700 J i f) 900 J.

Za postupak optimizacije i odabira idealnih faktora koristi se program *Design-Expert* koji omogućuje proračun istih preko već unesenih rezultata i postavljanja ciljeva. S ekonomske strane najbitnije je da se teži minimalnom broju slojeva, a zbog primjene najveći prioritet je da se teži minimalnom površinskom otporu (Tablica 4.16). Program ispisuje slučaj pri kojima se postiže nizak površinski otpor uz poštovanje prioriteta ostalih faktora, prikazan u Tablici 4.17.

Tablica 4.16. Parametri faktora za optimizaciju sustava amfifilna tinta - PET podloga.

Faktor	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Prioritet
<b>Energija</b>	U rasponu	500	900	3
<b>Broj slojeva</b>	Minimalan	3	5	3
<b>Broj bljeskova</b>	U rasponu	1	3	3
<b>ln(Površinski otpor)</b>	Minimalan	-0,07203	2,26629	5

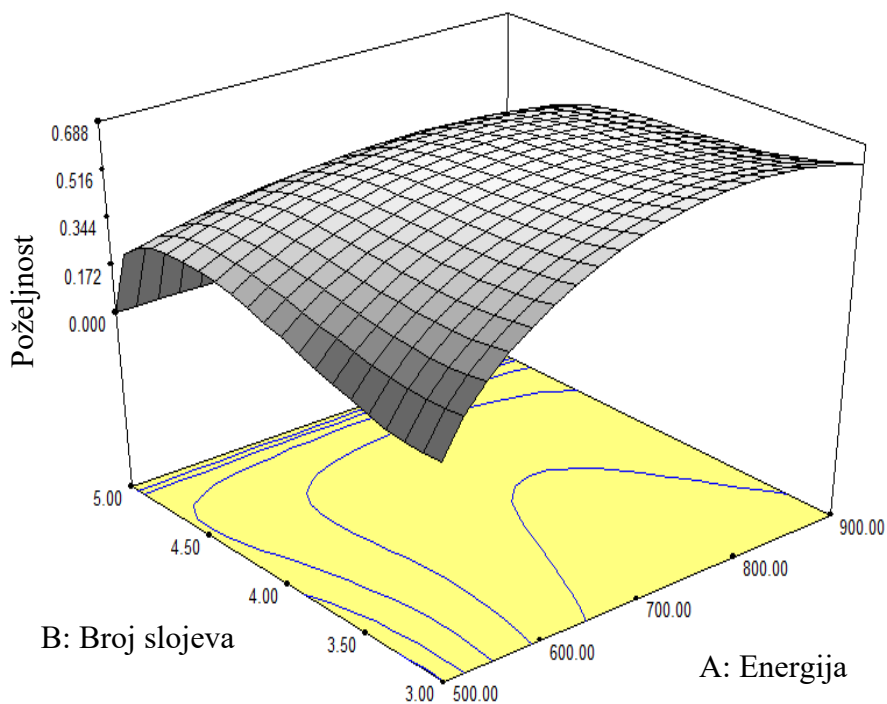
Tablica 4.17. Ponuđeni slučajevi optimizacije sustava amfifilna tinta - PET podloga.

Slučaj	Energija, J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$	Poželjnost
<b>1</b>	785,29	3,00	2,00	2,66	0,688

Minimalan površinski otpor u iznosu od  $0,930 \Omega / \text{sq}$  postiže se za energiju od 700 J, 5 slojeva tinte i 1 bljesak, prema Tablici 4.13. Uz korištenje optimizacije poželjnosti, slučaj s 68,8 % poželjnosti daje površinski otpor od  $2,66 \Omega / \text{sq}$  pri uvjetima od 790 J, 3 sloja tinte i 2 bljeska. Energija se pritom može zaokružiti na 800 J. Vidljivo je kako se minimalan površinski otpor postiže pri 5 slojeva tinte, a pri optimizaciji je razmatrano 3 sloja tinte zbog uštede materijala i ekonomske isplativosti.

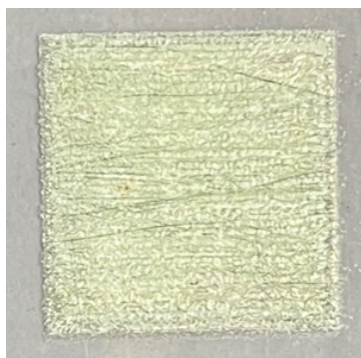
Uspoređuje li se površinski otpor iste tinte s površinskim otporom dobivenim na komercijalnoj PI podlozi, na komercijalnoj PET podlozi ima veću vrijednost za jedan red veličine. To dokazuje da podloga ipak ima utjecaja na vodljivost ispisane tinte te da će adhezija tinta – podloga utjecati na konačan rezultat. Sam ispis tinte ne bi trebao imati utjecaja zbog toga što je tinta jednako pripremljena prije ispisa. Rezultat je moguće usporediti i s površinskim otporom kojeg su dobili *Krivec et al.* na PET podlozi nakon fotonskog sinteriranja u iznosu od  $0,175 \Omega / \text{sq}$  [31]. Dobiveni rezultat je veći za jedan red veličine od rada, no koristile su se različite tinte što je mogući razlog tolikog odstupanja.

Poželjnost uvjeta u ovisnosti o energiji i broju slojeva uz zadržan broj bljesaka na 2 prikazan je na Slici 4.32. Preko prikazane plohe na grafu lako se uočava područje optimalnih uvjeta eksperimenta za postizanje dobre vodljivosti.



Slika 4.32. 3D graf ovisnosti poželjnost o energiji i broju slojeva za 2 bljeska u prvom slučaju optimalnih uvjeta.

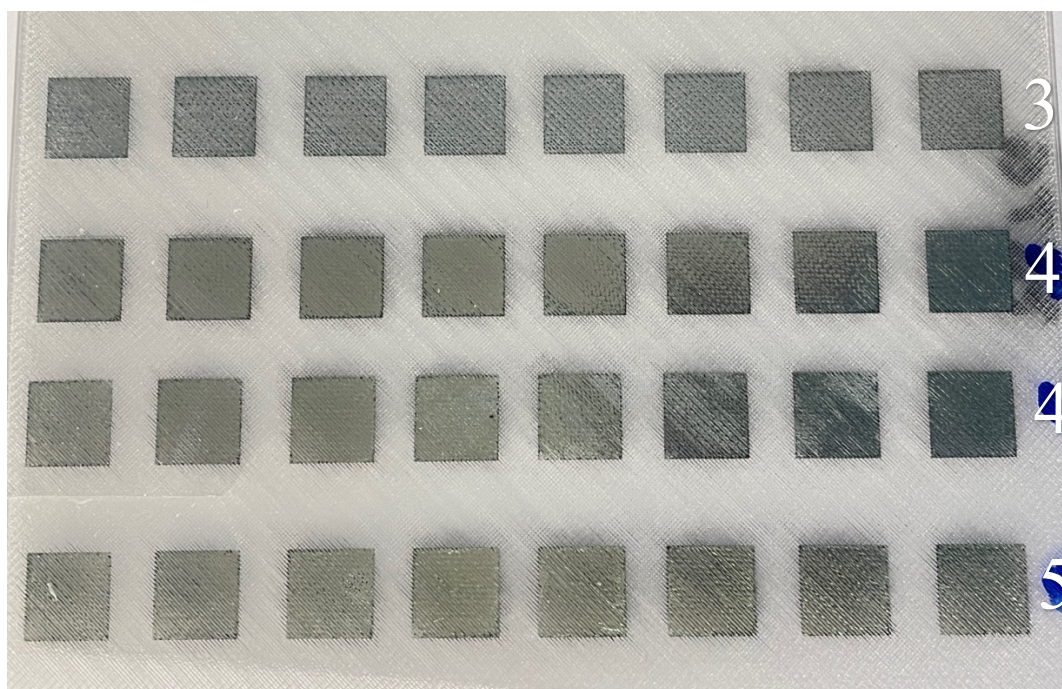
Posljednje, može se prikazati uzorak od 3 sloja s najsličnijim primijenjenim uvjetima optimalnima na Slici 4.33. Uzorak je homogen, bez odvajanja materijala i bez degradacije. Nema grešaka u ispisu ni nejednakosti. Uvjeti pri kojima je obrađen jesu energija od 700 J s tri bljeska.



Slika 4.33. Uzorak tri sloja amfifilne tinte na komercijalnoj PET podlozi obrađen energijom od 700 J pri 2500 V s 3 bljeska.

### 4.3.3. Aditivna podloga poli(etilen-tereftalata) obogaćenog glikolom

Inkjet ispis vodljive tinte provodio se i na 3D-ispisanim podlogama materijala PETG. Ispis se provodio u tri do pet slojeva. Ispis nije homogen i postoji minimalno razlijevanje tinte izvan oblika ispisa (Slika 4.34.). Kako bi se čestice srebra na podlozi sinterirale tako da daju vodljivu površinu potrebno je obraditi uzorke intenzivnom pulsirajućom svjetlošću.

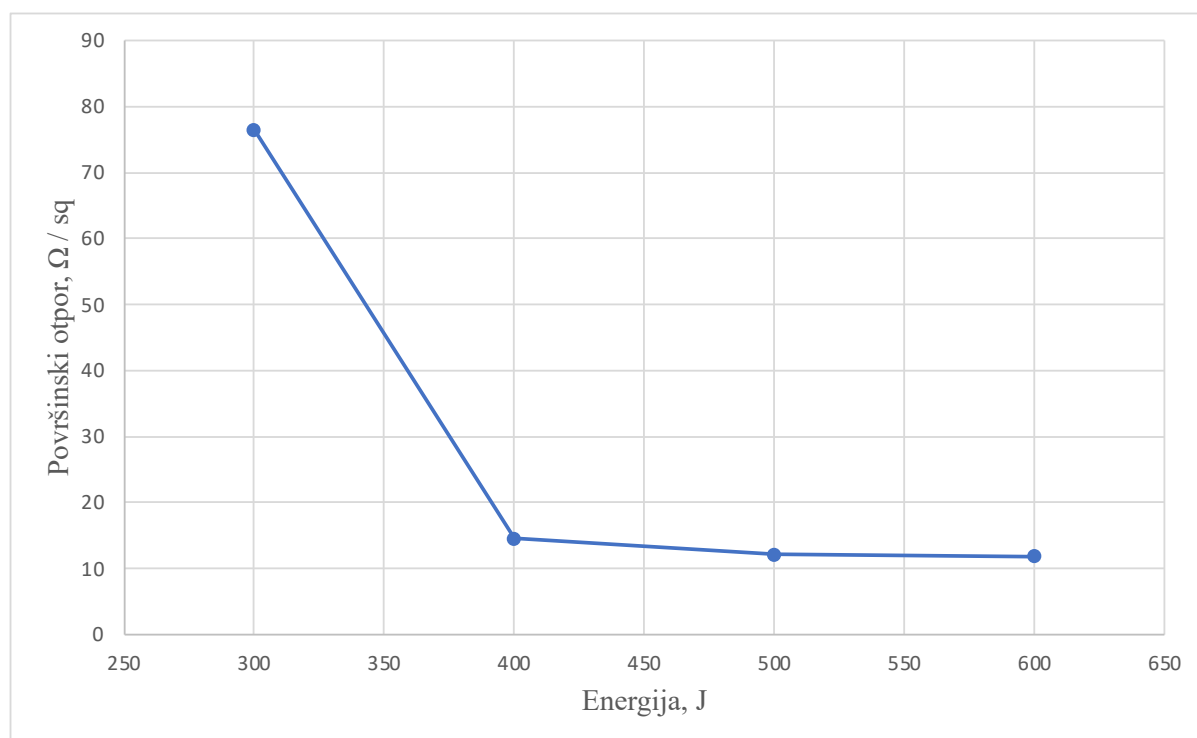


Slika 4.34. PETG pločica s ispisanim 5, 4 i 3 sloja srebrne nanotinte.

Preliminarna ispitivanja provodila su se na uzorku od pet slojeva tinte u rasponu parametara prikazanom u Tablici 4.18. Uzorak nije pokazivao mjerljive vrijednosti površinskog otpora na područjima paralelno s rubovima nego samo na dijagonali u smjeru 3D-ispisa. To je problem jer bi se vodljivost trebala ostvarivati u svim smjerovima uzorka te se ne može zaključiti konačna vodljivost ako dobivamo rezultate samo u jednom smjeru. Tablično se prepoznaje da uzorak ima najnižu vrijednost površinskog otpora nakon obrade od 600 J, a iznosi  $11,881 \Omega / \text{sq}$ . Ta vrijednost je veća za dva reda veličine od vrijednosti izmjerenih na komercijalnim podlogama. Rezultati se mogu i grafički prikazati (Slika 4.35). Iz grafičkog prikaza uočljivo je kako ne postoji jasni minimum površinskog otpora nakon kojeg se vrijednosti povisuju.

Tablica 4.18. Rezultati preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PETG podlozi.

Napon, V	Energija, J	Broj bljesaka	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
2500	200	1	Izvan mjernog raspona
2500	300	1	76,474
2500	400	1	14,510
2500	500	1	12,125
2500	600	1	11,881
2500	700	1	Izvan mjernog raspona



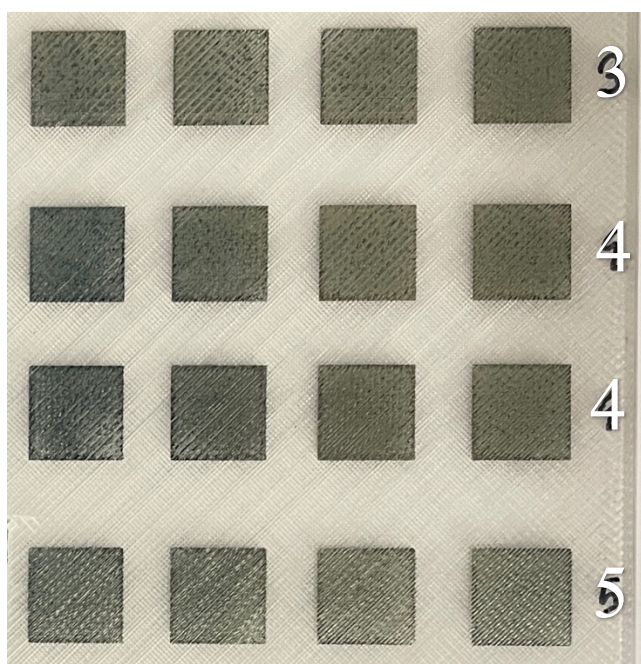
Slika 4.35. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PETG podlozi.

Uneseni su parametri od 3 do 5 slojeva, 1 do 3 bljeska i energije od 400 – 600 J u program *Design-Expert* te je dobiveno 17 eksperimenata za ispitivanje. Tijekom izvođenja eksperimenata, na 11 uzoraka nije uspješno izmjeren površinski otpor i zaključeno je da uzorci nisu vodljivi zbog više čimbenika. Nanočestice srebra mogu upadati između 3D-ispisanih slojeva i ne činiti vodljivu cjelinu preko ispisanog kvadrata (Slika 4.34). Iako je u našem slučaju ispisano 5 slojeva tinte koji bi trebali osiguravati dovoljnu količinu materijala, uzorak ne pokazuje vodljivost što možemo pripisati i nekompatibilnosti tinte s PETG podlogom.



#### 4.3.4. Aditivna akrilonitril/butadien/stiren podloga

3D-ispisana ABS pločica iduća je mogućnost podloge za ispis nanotinte. Nakon uspješnog ispisa 3, 4 i 5 slojeva tinte ipak se primjećuje da materijal nije homogeno ispisan (Slika 4.36). Već kod tri sloja tinte vidi se nedostatak materijala u smjeru 3D-ispisa.



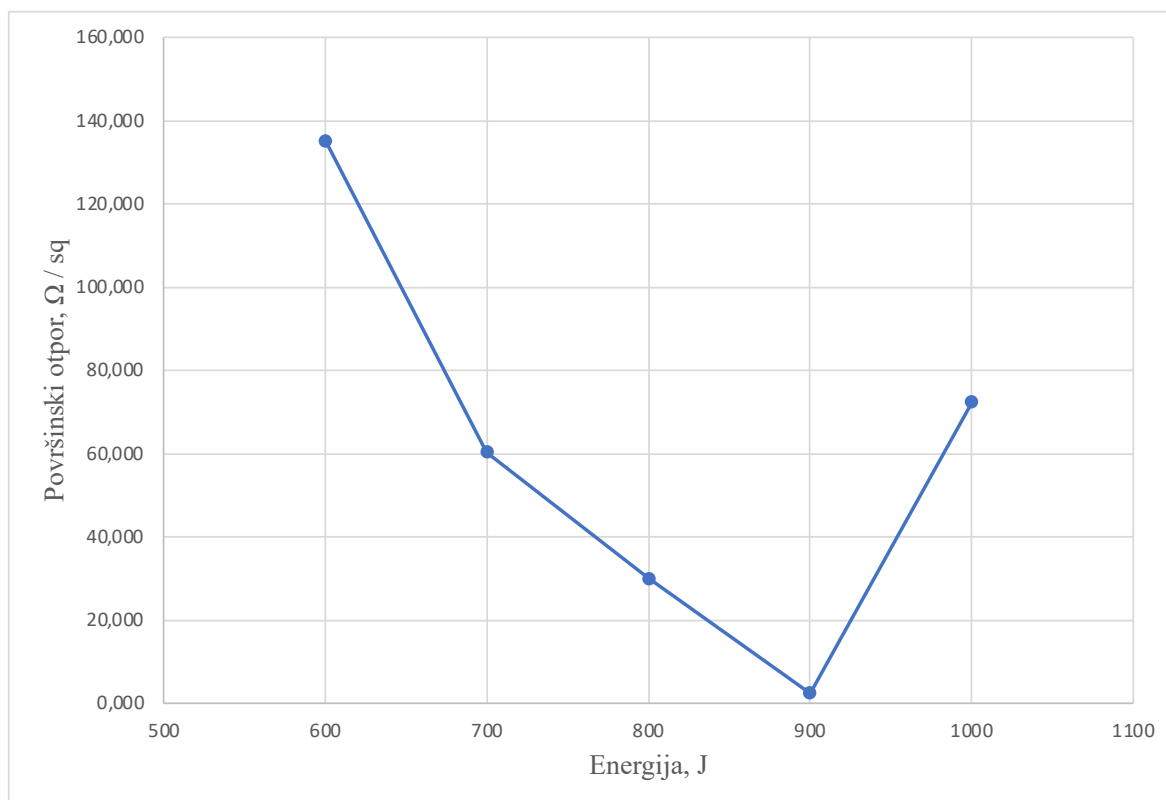
Slika 4.36. 3D-ispisana ABS pločica s nanosenom nanosrebrnom tintom u 3, 4 i 5 slojeva.

Preliminarna ispitivanja provodila su se na uzorku od 5 slojeva i pri uvjetima prikazanim u Tablici 4.19. Uzorak ne pokazuje mjerljive vrijednosti do obrade od 600 J. Minimum površinskog otpora dobiva se nakon obrade od 900 J te iznosi  $2,479 \Omega / \text{sq}$ , no tako obrađeni uzorak mjestimično gubi materijal što nije poželjno. Rezultati se mogu prikazati grafički tako da se jasno vidi minimum površinskog otpora nakon koje se vrijednosti povećavaju (Slika 4.37). Vrijednosti su izmjerene samo na dijagonali uzorka u smjeru 3D-ispisa što se ne može zaključiti kao generalna vodljivost cijelog uzorka. Efekt upadanja nanočestica srebra između slojeva 3D-ispisane podloge primijetili su i *Roach et al* kada su pokušali ispisati vodljive žice LED svjetiljke na podlozi od FFF ispisanog ABS-a. Izvijestili su kako upadanje čestica srebra između slojeva podloge umanjuje, a čak i kompletno eliminira vodljivost. Pristupili su rješavanju problema tako što su ispisivali srebrnu tintu u više slojeva dok se utori nisu potpuno popunili s materijalom [4].



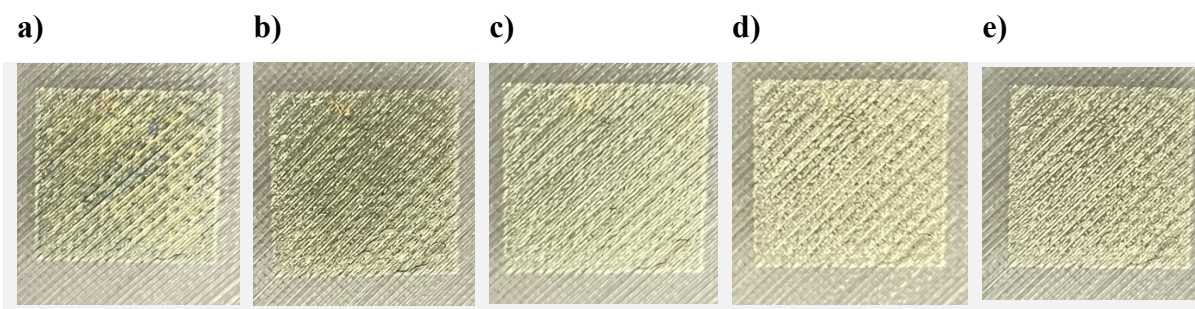
Tablica 4.19. Rezultati preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na ABS pločici.

Napon, V	Energija, J	Broj bljesaka	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
2500	200	1	Izvan mjernog raspona
2500	300	1	Izvan mjernog raspona
2500	400	1	Izvan mjernog raspona
2500	500	1	Izvan mjernog raspona
2500	600	1	135,08
2500	700	1	60,328
2500	800	1	29,958
2500	900	1	2,479
2500	1000	1	72,376



Slika 4.37. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na ABS podlozi.

Na Slici 4.38 prikazan je uzorak od 5 slojeva tinte na aditivnoj ABS podlozi tijekom preliminarnih ispitivanja obrade IPL-om. Uzorak na početku nije dovoljno sinteriran, a nakon što se sinterira energijom od 900 J počinje mjestimično degradirati odnosno stvaraju se šupljine pogotovo na udubinama između slojeva u smjeru 3D-ispisa plastike.



Slika 4.38. Izgled uzoraka nakon uzastopnih obrada IPL-om pri 2500 V pri energiji od: a) 300 J b) 500 J, c) 700 J, d) 900 J i e) 1000 J.

Nepravilnom sinteriranju čestica srebra može biti uzrok i loša adhezija tinte s podlogom. Zbog svih navedenih razloga, odustaje se od daljnjih eksperimenata s kombinacijom amfifilne nanosrebrne tinte i ABS podloge.

#### 4.3.5. Aditivna podloga poli(mliječne kiseline)

Ispis amfifilne tinte provodio se i na 3D-ispisanu PLA podlogu. Kako je vodljivo na Slici 4.39, podloga nije bila podobna za ispis vodljive tinte. Razlog tome može biti loša adhezija jer čestice tinte vidno ne prijanjaju na podlogu, a ispis izgleda blijedo. U ovom slučaju nije provedena optimizacija zbog nekompatibilnosti tinte s podlogom.



Slika 4.39. Ispis srebrne nanotinte na 3D-ispisanu PLA podlogu.

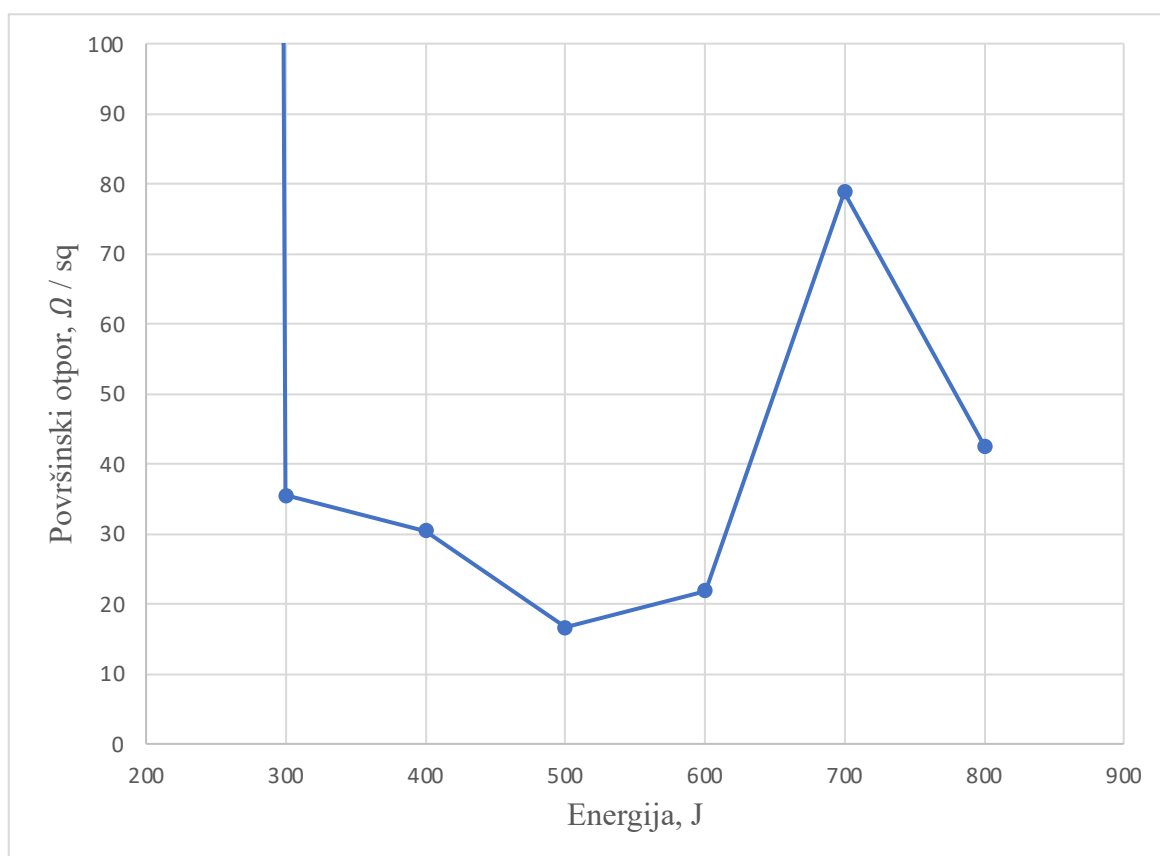
#### 4.3.6. Aditivna poli(vinil-butiralna) podloga

Posljednja podloga na koju je inkjet ispisivana nanosrebrna tinta je PVB. Ispis je izgledom homogen i bolji od svake prethodne aditivne podloge unatoč hrapavoj površini. Na jednom uzorku od pet slojeva provedeni su preliminarni eksperimenti obrade (Tablica 4.20).

Tablica 4.20. Rezultati preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PVB podlozi

Napon, V	Energija, J	Broj bljeskova	Površinski otpor, $\Omega / \text{sq}$
2500	200	1	551748,5
2500	300	1	35,523
2500	400	1	30,415
2500	500	1	16,626
2500	600	1	21,879
2500	700	1	78,835
2500	800	1	42,508

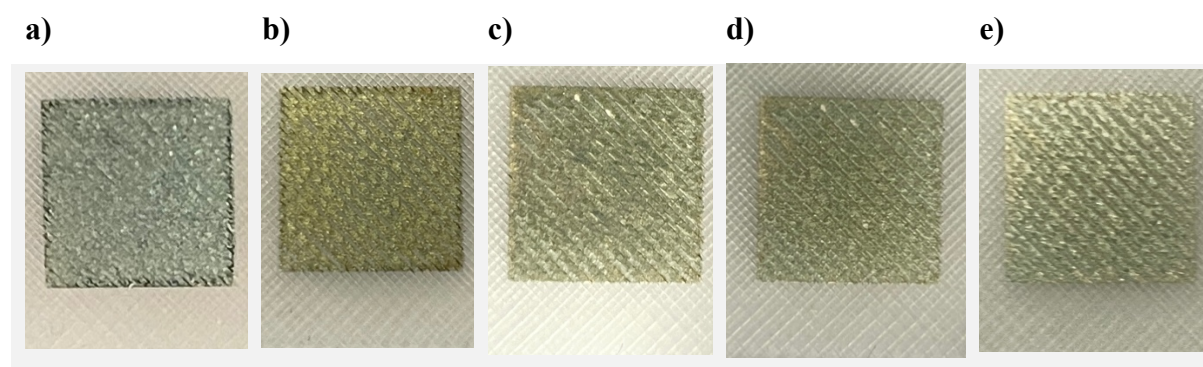
Minimalnu vrijednost površinskog otpora uzorak je pokazivao nakon obrade energijom od 500 J u iznosu od 16,626  $\Omega / \text{sq}$ . Grafički se također primjećuje minimum nakon kojega vrijednosti površinskog otpora rastu (Slika 4.40).



Slika 4.40. Grafički prikaz rezultata preliminarnih ispitivanja amfifilne tinte na PVB podlozi.

S obradom, uzorci poprimaju žući odsjaj od neobrađenih uzoraka koji imaju sivi metalni sjaj, vidljivo na Slici 4.41. Prema grafičkom prikazu, raspon energija za eksperimente odabran je od 300 – 700 J. Uz energiju, u *Design-Expert* upisani su i faktor - broj slojeva 3 – 5

i faktor - broj bljeskova 1 – 3, nakon čega se dobiva 17 potrebnih eksperimenata, prikazanih u Tablici 4.21.



Slika 4.41. Izgled uzoraka a) prije i nakon uzastopnih obrada IPL-om od 2500 V pri energiji od: b) 200 J, c) 400 J, d) 600 J i e) 800 J.

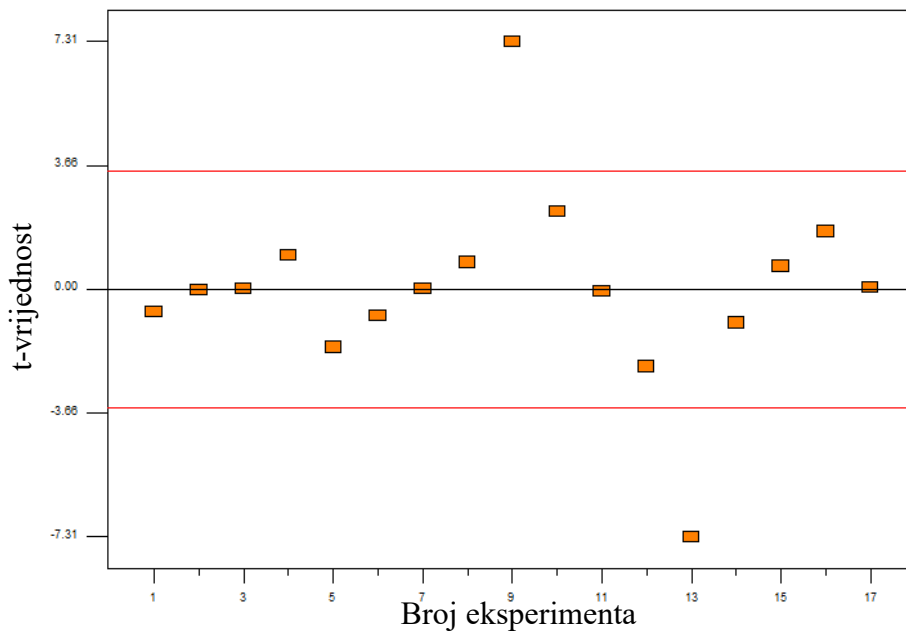
Tablica 4.21. Plan eksperimenata s rezultatima iz *Design-Experta* za amfifilnu tintu na aditivnoj PVB podlozi.

Broj	Faktor 1 A: Energija / J	Faktor 2 B: Broj slojeva	Faktor 3 C: Broj bljeskova	Površinski otpor / $\Omega$ / sq
1	300	4	3	5,477
2	500	4	2	4,297
3	500	4	2	4,641
4	300	4	1	59,700
5	700	3	2	15,748
6	500	5	3	3,151
7	500	4	2	5,045
8	500	3	1	97,109
9	500	3	3	91,714
10	700	5	2	6,712
11	500	4	2	3,349
12	300	3	2	52,197
13	500	5	1	1,852
14	700	4	3	2,003
15	700	4	1	17,196
16	300	5	2	5,134
17	500	4	2	5,449

Nakon provedbe svih eksperimenata, rezultati izmjerenih površinskih otpora upisuju se u tablicu te programska podrška omogućuje statističku obradu podataka. *Design-Expert* predlaže odabir kvadratnog modela zbog korelacijskog koeficijenta od 0,8418. Kasnije gledajući prilagođeni  $R^2$  od 0,6383 koji je manji od prethodnog, no još uvijek prihvatljiv i predviđeni  $R^2$  od -1,5296 koji ukazuje na nedovoljno dobro opisivanje podataka modelom. Korelacijski koeficijent ne bi trebao biti u minusu. Iz Tablice 4.22 također se može iščitati kako je nedostatak pristajanja značajan što je drugi pokazatelj pogreške. Iz grafičkih prikaza razlučuje se mogući nedostatak modela te omogućiti nalaženje modela koji više pristaje eksperimentalnim rezultatima. U grafičkim analizama pomaže nam ovisnost t-vrijednosti o broju eksperimenata dobivenim statističkom obradom (Slika 4.42). Iz tog prikaza može se vidjeti kako dva eksperimenta imaju vrijednosti koje značajno iskaču iz granica, a to su eksperimenti 9 i 13. Ukoliko se izbace spomenuta dva eksperimenta iz modela, odabrani model 2FI koji tada najbolje opisuje podatke zadržava značajan *lack of fit*. Može se zaključiti da zbog nehomogenosti uzoraka postoji sustavna pogreška.

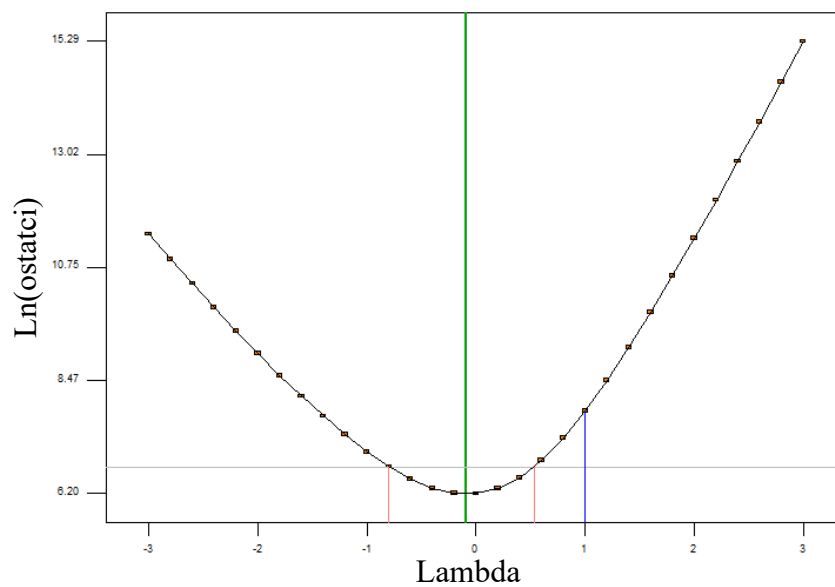
Tablica 4.22. Rezultati analize varijance (ANOVA) kvadratnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjek suma kvadrata	F - vrijednost	p - vrijednosti
<b>Model</b>	13779,96	9	1531,11	4,14	0,0372
<b>A: Energija</b>	817,08	1	817,08	2,21	0,1809
<b>B: Broj slojeva</b>	7195,18	1	7195,18	19,44	0,0031
<b>C: Broj bljeskova</b>	675,52	1	675,52	1,83	0,2187
<b>A<sup>2</sup></b>	150,84	1	150,84	0,41	0,5435
<b>B<sup>2</sup></b>	1924,13	1	1924,13	5,20	0,0566
<b>C<sup>2</sup></b>	2135,98	1	2135,98	5,77	0,0473
<b>AB</b>	361,50	1	361,50	0,98	0,3559
<b>AC</b>	380,84	1	380,84	1,03	0,3441
<b>BC</b>	11,20	1	11,20	0,030	0,8668
<b>Ostatak</b>	2590,43	7	370,06		
<b>Lack of fit</b>	2587,86	3	862,62	1343,33	< 0,0001
<b>Čista pogreška</b>	2,57	4	0,64		
<b>Ukupno</b>	16370,39	16			



Slika 4.42. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar i izvan t-vrijednosti.

Model se može prilagoditi tako da putem Box-Cox grafa za transformacije, prikazanog na Slici 4.43, odaberemo predloženu transformaciju podataka te dobijemo model koji bolje opisuje eksperimentalne podatke. Programaska podrška u ovom slučaju predlaže transformaciju po logaritmu.

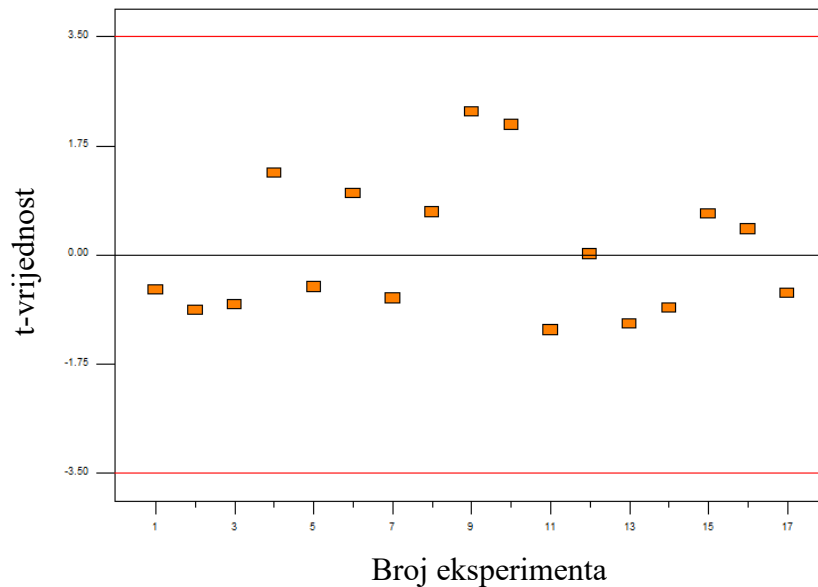


Slika 4.43. Box-Cox graf za transformacije po eksponentu koji predlaže transformaciju po logaritmu.

Transformiranjem podataka dobivaju se novi rezultati statističke obrade te u ovom slučaju linearni model najbolje pristaje rezultatima (Tablica 4.23). Korelacijski koeficijent je sada manji od prvobitnog za kvadratni model, a iznosi 0,6228. Iako se smanjio, prilagođeni korelacijski koeficijent od 0,5358 je puno bliži korelacijskom koeficijentu, a predviđeni  $R^2$  više nije negativna vrijednost i iznosi 0,3088. Također, PVB je jedina 3D-ispisana podloga koja daje rezultate za sve provedene eksperimente i čiji se rezultati mogu iskoristiti za procjenu radnog područja uvjeta za koje je proces stabilan. F - vrijednost za model iznosi 7,16 i označava da je značajan. Prema  $p$  - vrijednostima, značajni su faktori energije i broja slojeva kao i nedostatak pristajanja. Značajan nedostatak pristajanja potvrđuje da model ne opisuje dobro eksperimentalne podatke. Kako bi potvrdili da se vrijednosti nakon transformacije nalaze unutar graničnog raspona poseže se za grafom ovisnosti prikazanom na Slici 4.44. Sve vrijednosti nalaze se unutar t-vrijednosti.

Tablica 4.23. Rezultati analize varijance (ANOVA) linearnog modela.

Izvor	Suma kvadrata	Stupnjevi slobode	Prosjek suma kvadrata	F - vrijednost	$p$ - vrijednosti
<b>Model</b>	3,23	3	1,08	7,16	0,0044
<b>A: Energija</b>	0,24	1	0,24	1,59	0,2300
<b>B: Broj slojeva</b>	2,60	1	2,60	17,29	0,0011
<b>C: Broj bljeskova</b>	0,39	1	0,39	2,59	0,1315
<b>Ostatak</b>	1,96	13	0,15		
<i>Lack of fit</i>	1,93	9	0,21	32,44	0,0022
<b>Čista pogreška</b>	0,026	4	$6,61 \times 10^{-3}$		
<b>Ukupno</b>	5,18	16			



Slika 4.44. Vrijednosti u ovisnosti o broju eksperimenata unutar graničnih vrijednosti.

Osim vrijednosti prema kojima se procjenjuje značajnost modela i faktora, statističkom obradom dobivaju se i dva opisa matematičkog modela. Prvi prikaz je model s kodiranim parametrima:

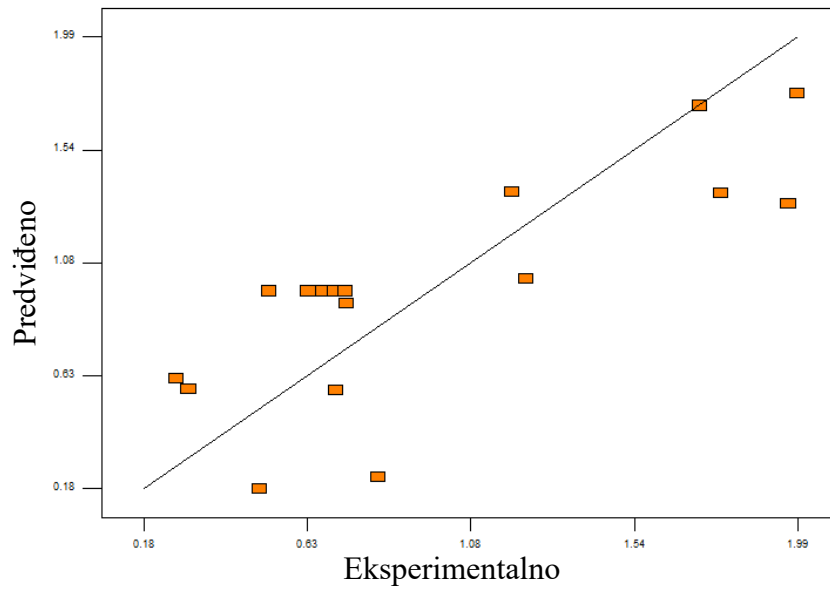
$$\log(\text{površinski otpor}) = 0,97 - 0,17 * A - 0,57 * B - 0,22 * C,$$

a drugi uzima u obzir stvarne vrijednosti faktora i izgleda:

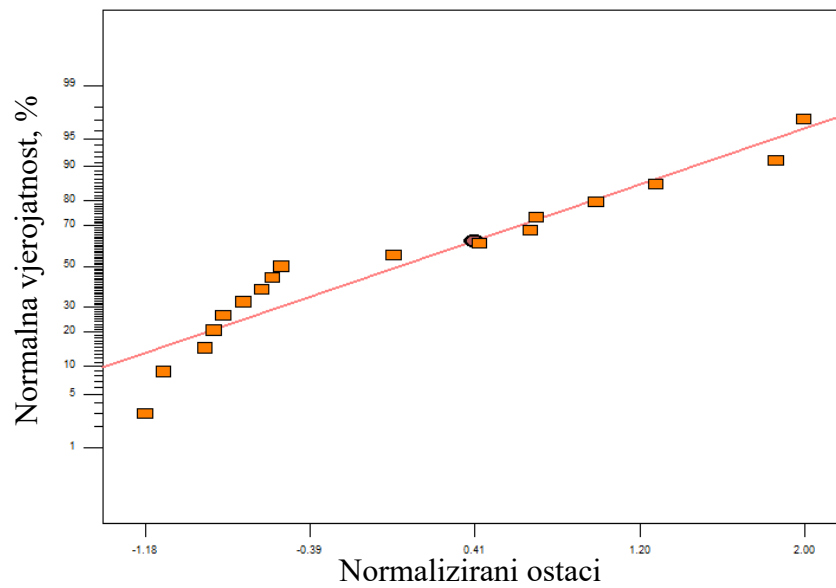
$$\log(\text{površinski otpor}) = 4,1233 - 8,6342 \times 10^{-4} * A - 0,5702 * B - 0,2207 * C.$$

Poželjno je i analizirati graf ovisnosti predviđenih o stvarnim vrijednostima kako bi se vidjelo koliko vrijednosti prate liniju trenda. Kod kombinacije amfifilne tinte s PVB podlogom vrijednosti podosta odskaču od linije, no jednako su raspoređene ispod i iznad nje (Slika 4.45). Na Slici 4.46 prikazan je graf ovisnosti normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima na kojemu se vidi kako vrijednosti ne odskaču značajno od središnje linije.

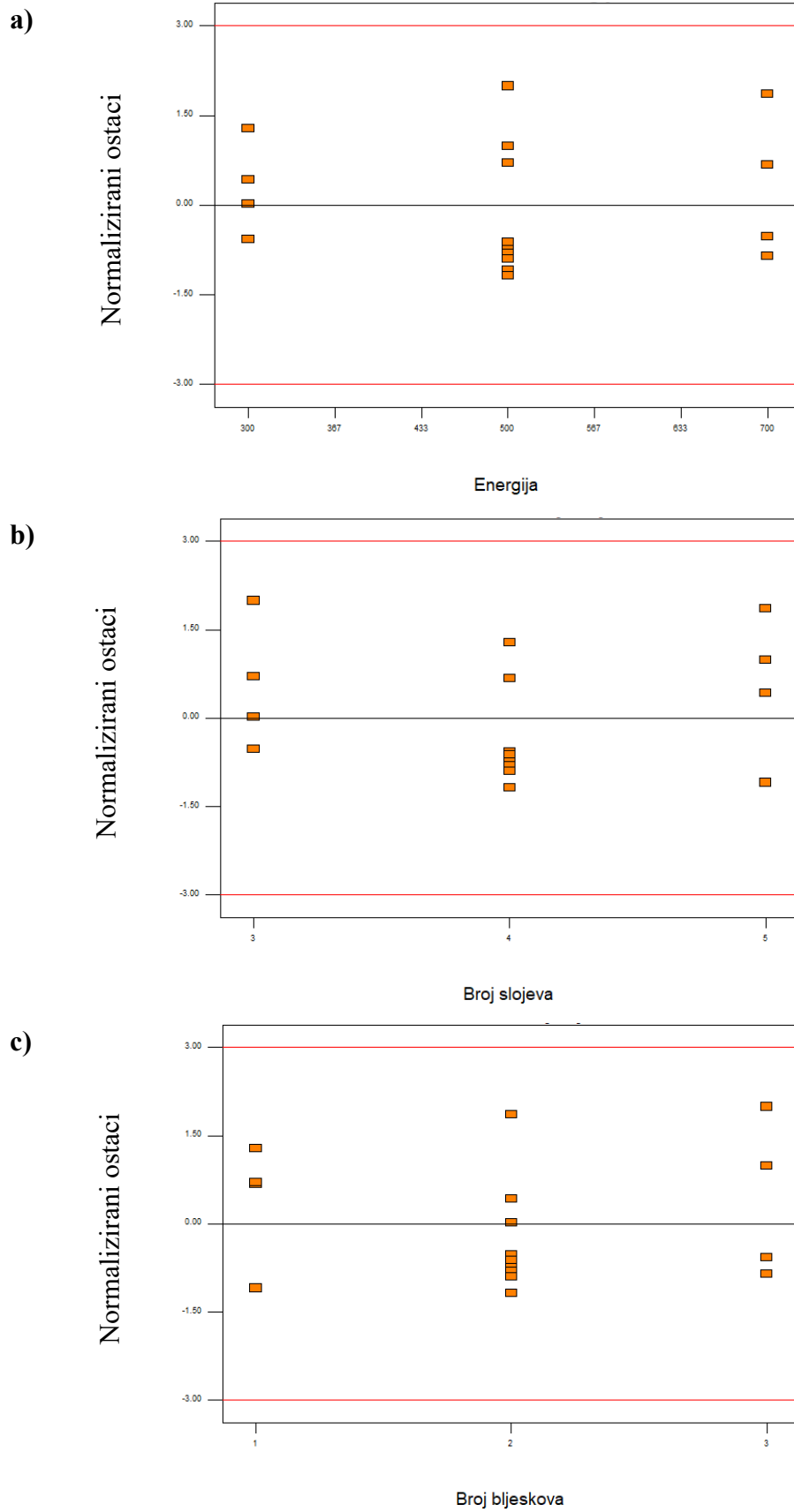




Slika 4.45. Graf ovisnosti predviđenih o eksperimentalnim vrijednostima površinskog otpora za amfifilnu tintu na aditivnoj PVB podlozi.



Slika 4.46. Graf ovisnosti normalne vjerojatnosti o normaliziranim ostacima za amfifilnu tintu na aditivnoj PVB podlozi.



Slika 4.47. Grafovi ovisnosti ostataka o pojedinom eksperimentu s obzirom na: a) energiju, b) broj slojeva i c) broj bljeskova.

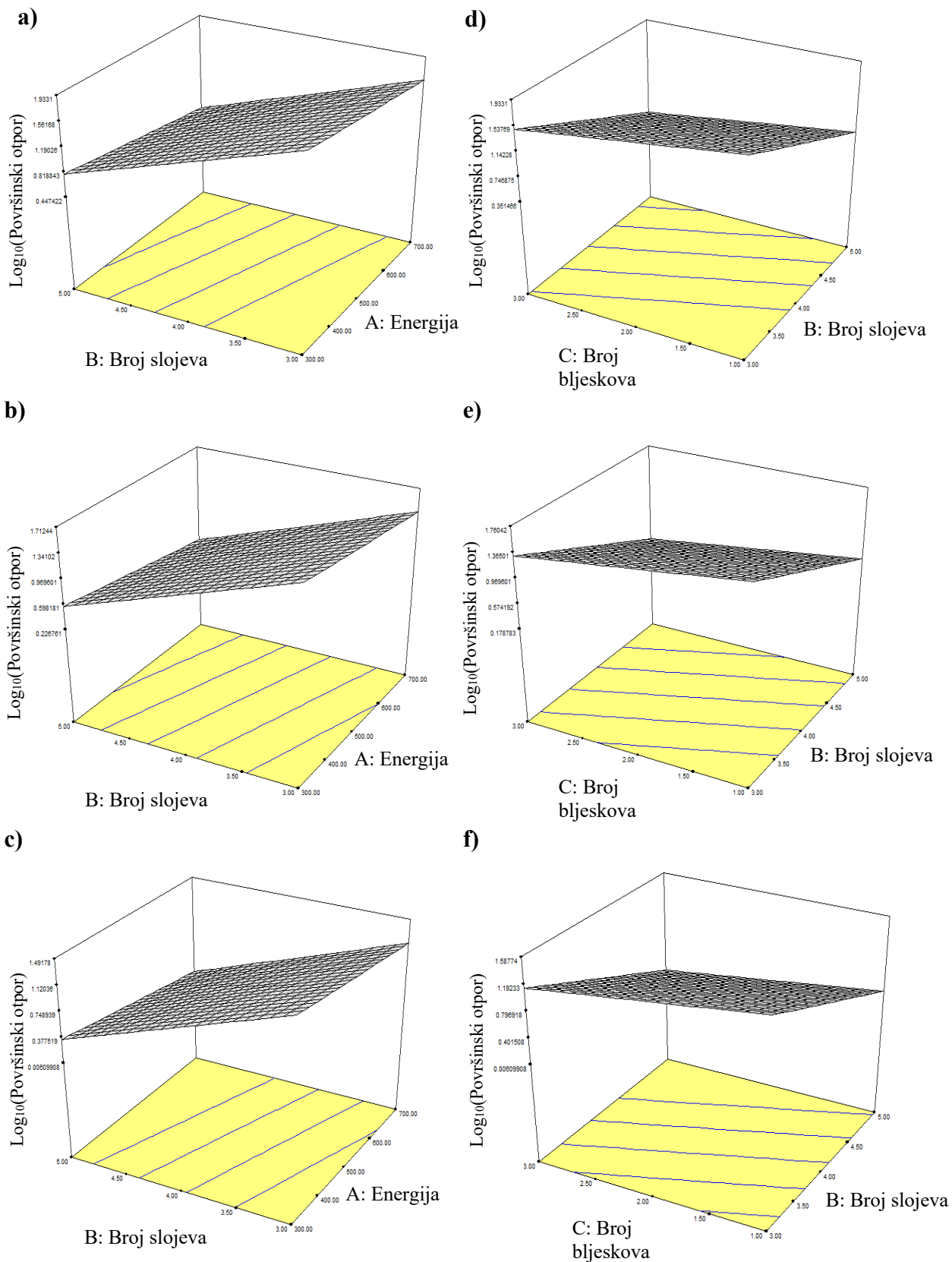
Na Slici 4.47 prikazane su grafičke ovisnosti normaliziranih ostataka o energiji, broju slojeva i broju bljeskova. Ti prikazi također pomažu pri prepoznavanju vrijednosti koje odskakuju zbog toga što imaju naznačene granične vrijednosti. U ovom slučaju sve vrijednosti nalaze se unutar graničnih vrijednosti  $\pm 3$ .

Dobiveni matematički model može se iskoristiti za trodimenzionalni prikaz ovisnosti površinskog otpora o dva faktora pri čemu se treći faktor drži konstantnim (Slika 4.48).

U prvom stupcu slike prikazana je ovisnost logaritma površinskog otpora o energiji i broju slojeva za primijenjeni raspon bljeskova (Slika 4.48 a, b i c). U slučaju jednog bljeska, minimalna vrijednost površinskog otpora postiže se za pet slojeva i energiju od 700 J. Nagib plohe na grafu jednak je kod sva tri slučaja bljesaka, ali vrijednosti površinskog otpora se snižavaju s povećanjem broja bljeskova. Prema tome, slučaj pri tri bljeska daje najniže vrijednosti površinskog otpora za pet slojeva i energiju od 700 J. Najnepovoljniji uvjeti u cijelom rasponu bljesaka jesu tri sloja i najniža energija od 300 J.

Drugi stupac predstavlja ovisnost logaritma površinskog otpora o broju slojeva i broju bljeskova pri konstantnoj energiji u primijenjenom rasponu (Slika 4.48 d, e i f). Nagib ploha je jednak za sva tri slučaja energije pri čemu se najmanja vrijednost površinskog otpora postiže za pet slojeva i tri bljeska. Pri najvećoj energiji od 700 J postiže se cjelokupno najmanja vrijednost površinskog otpora pri prethodno napisanim uvjetima. Najnepovoljniji uvjeti za uzorke bili su tri sloja i jedan bljesak.

Iako se najbolje vodljivosti postižu za najveću količinu vodljivog materijala, potrebno je sagledati dobivaju li se zadovoljavajuće vrijednosti površinskog otpora i za manju količinu materijala te eventualno blaže uvjete obrade. Zbog navedenog provodi se optimizacija.



Slika 4.48. 3D grafički prikaz ovisnosti logaritma površinskog otpora o energiji i broju slojeva za: a) 1, b) 2 i c) 3 bljeska i ovisnost logaritma površinskog otpora o broju slojeva i broju bljeskova za energije od: d) 300 J, e) 500 J i f) 700 J.

Kako bi se provela optimizacija, u programskoj podršci *Design-Expert* unose se ciljevi i prioriteta svakog pojedinog faktora (Tablica 4.24). Površinski otpor ima najveći prioritet s ciljem da bude minimalan, a ostali faktori postavljaju se na srednji prioritet uz to da je i broj slojeva minimalan. Program ispisuje slučajeve optimalnih uvjeta za zadovoljavanje postavljenih ciljeva, prikazano u Tablici 4.25.

Tablica 4.24. Parametri faktora za optimizaciju sustava amfifilna tinta – 3D PVB podloga.

Faktor	Cilj	Donja granica	Gornja granica	Prioritet
<b>Energija</b>	U rasponu	300	700	3
<b>Broj slojeva</b>	Minimalan	3	5	3
<b>Broj bljeskova</b>	U rasponu	1	3	3
<b>log(Površinski otpor)</b>	Minimalan	0,268	1,987	5

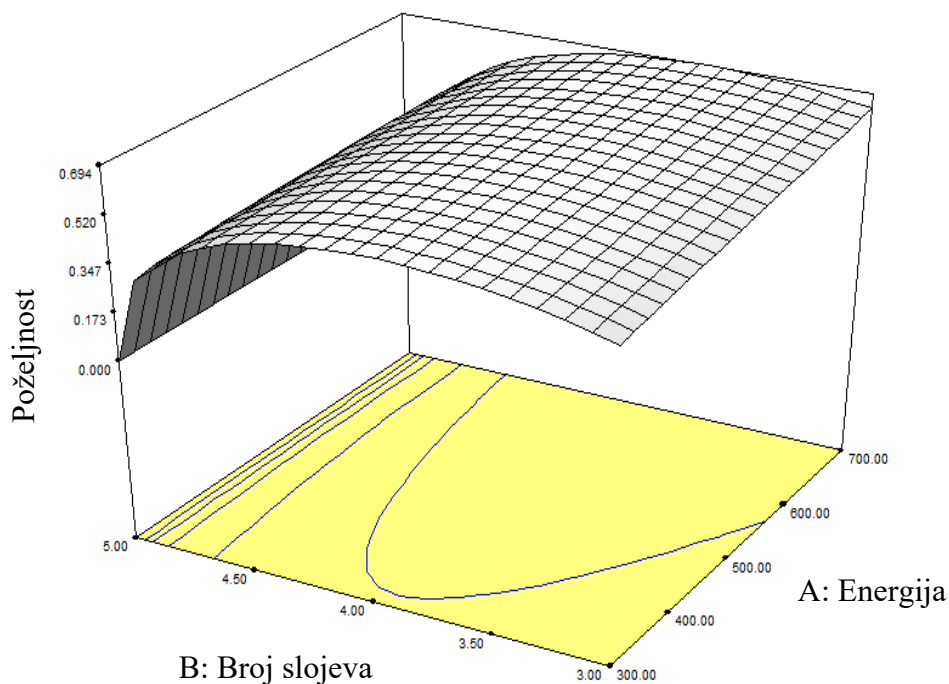
Tablica 4.25. Ponuđeni slučajevi optimizacije sustava amfifilna tinta – 3D PVB podloga.

Slučaj	Energija, J	Broj slojeva	Broj bljeskova	Površinski otpor, $\Omega / sq$	Poželjnost
<b>1</b>	700,00	4,00	3,00	5,61	0,694
<b>2</b>	576,33	4,00	3,00	5,06	0,651

U Tablici 4.21. može se iščitati kako za uvjete od 500 J energije, 5 slojeva tinte i 1 bljesak se postiže minimalan površinski otpor od 1,825  $\Omega / sq$ . Ako se uzima u obzir optimizacija prema poželjnosti dobivaju se uvjeti od 700 J odnosno oko 576 J energije, 4 sloja tinte i 3 bljeska. U optimalnim slučajevima vrijednosti površinskog otpora iznose 5,61  $\Omega / sq$  za poželjnost 69,4 %, odnosno 5,06  $\Omega / sq$  za poželjnost 65,1 %. Iako je površinski otpor u optimiziranim slučajevima 3 puta veći od minimalnog, vrijednost se kompenzira zbog količine korištene nanosrebrne tinte.

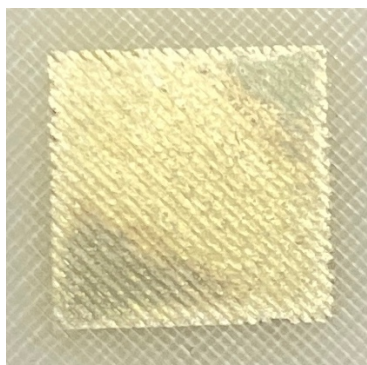
Uspoređuje li se površinski otpor dobiven na aditivnoj podlozi s komercijalnim podlogama, značajno je viši u odnosu na PI komercijalnu podlogu, no u odnosu na komercijalnu PET podlogu iznos površinskog otpora je otprilike duplo veći. Oba otpora su omska i jednoznamenakasta. Može se zaključiti da iako je 3D-ispisana podloga dobiva se vodljivost koja je primjenjiva za upotrebu.

Prikazuje se graf ovisnosti poželjnosti o energiji i broju slojeva pri određenom broju bljeskova na Slici 4.49.



Slika 4.49. 3D graf ovisnosti poželjnosti o energiji i broju slojeva za 3 bljeska što odgovara prvom slučaju optimalnih uvjeta.

Na Slici 4.50 prikazan je uzorak od četiri sloja tinte, obrađen energijom od 700 J s tri bljeska što najbliže odgovara slučaju ponuđenom optimizacijom. Uzorak je homogeno ispisan, no vidljivo je da su dijelovi na rubovima nedovoljno sinterirani. Mogući uzrok toga je pozicioniranje uzorka u komori za sinteriranje. Sam izgled ne utječe na vodljivost što potvrđuje izmjereni iznos površinskog otpora na ovom uzorku u iznosu od  $2,003 \pm 0,485 \Omega / \text{sq}$ .



Slika 4.50. Uzorak četiri sloja amfifilne tinte na aditivnoj PVB podlozi obrađen energijom od 700 J pri 2500 V s 3 bljeska.

## 5. ZAKLJUČAK

Za potrebe rada uspješno su dizajnirane i 3D-ispisane plastične podloge u smislu ispitivanja primjene u nosivoj elektronici. Uz 3D podloge, kao referentne korištene su komercijalne plastične folije PI i PET. Tri različite nanosrebrne tinte: Novacentrix JS-B25HV, Dycotec DM-SIJ-3201 i *in-house* sintetizirana amfifilna tinta, ispisivane su pomoću poluindustrijskog tintnog pisača s glavom pisača Epson L800 tehnikom tintnog ispisa. Nakon dobivenih uzoraka nanosrebrne tinte na podlogama, uzorci su sinterirani IPL-om ili kombinacijom toplinskog sinteriranja i IPL-a.

Novacentrix tinta uspješno je ispisana samo na PI podlogu u rasponu od 1 do 5 slojeva tinte. Nakon statističke obrade, model kojim su opisivani rezultati pokazivao je značajan nedostatak pristajanja te zaključujemo da nedovoljno dobro opisuje rezultate. Takav model koristi se za odabir uvjeta ispisa i sinteriranja za koje je sustav stabilan. Optimizacijom dobivamo predložene uvjete od energije 900 J, 3 sloja tinte i 1 bljesak IPL-a. Pri tim uvjetima, površinski otpor iznosi  $0,420 \Omega / \text{sq}$  uz poželjnost kombinacije uvjeta od 80,7 %.

Dycotec nanosrebrna tinta nije uspješno ispisana ni na komercijalnu PET ni na aditivnu PETG podlogu. Tinta je čepila mlaznice tintnog pisača pa uzorci nisu bili vjerodostojni usporedbi s ostalima.

Amfifilna tinta pokazala je najbolja svojstva putem kompatibilnosti s većinom podloga. U kombinaciji s PI komercijalnom podlogom, rezultati površinskih otpora mogli su se dobro opisati modelom. Optimalni uvjeti za ispis i sinteriranje kombinacije amfifilne tinte i PI podloge jesu energija od 1600 J, 4 sloja tinte i 3 bljeska IPL-a. Pri optimalnim uvjetima dobiva se površinski otpor od  $0,427 \Omega / \text{sq}$  pri poželjnosti od 55,7 %, što je vrlo sličan rezultat kao rezultat dobiven kombinacijom Novacentrix tinte na PI podlozi. Amfifilna tinta na komercijalnoj PET podlozi također ima model koji ispravno opisuje dobivene eksperimentalne rezultate. Optimalni uvjeti pri poželjnosti od 68,8 % u ovome slučaju bit će energija od 790 J, 3 sloja tinte i 2 bljeska IPL-a te se dobiva površinski otpor od  $2,66 \Omega / \text{sq}$ . Kako se radi o istoj tinti na dvije različite homogene podloge, utjecaj kompatibilnosti tinte s plastikom značajno utječe na vodljivost uzoraka.

Od 3D-ispisanih podloga samo PVB podloga je bila kompatibilna za ispis amfifilne tinte. Pri ispisu na 3D-ispisane podloge PETG, ABS i PLA javljaju se problemi i nije bilo moguće provesti cjelokupan eksperiment. Pri statističkoj obradi rezultata za amfifilnu tintu na PVB podlozi, model nije dobro opisivao rezultate pa iste koristimo za procjenu uvjeta pri

kojemu je sustav stabilan. Optimizacijom vrijednosti dolazi se do uvjeta od 700 J energije, 4 sloja tinte i 3 bljeska IPL-a za koje uzorak ima površinski otpor od 5,61  $\Omega$  / sq i poželjnost 69,4 %. S obzirom na to da aditivne podloge imaju nehomogenu površinu i nanočestice lako upadaju između slojeva 3D-ispisanog materijala, dobiveni rezultat površinskog otpora je dobar.

Konačno, možemo zaključiti da nanosrebrna tinta ostvaruje dobre vodljivosti za primjenu u fleksibilnoj i nosivoj elektronici te je moguć dodatan razvoj primjene u kombinaciji s plastikama dobivenim aditivnom proizvodnjom.



## 6. POPIS SIMBOLA I KRATICA

- ABS – akrilonitril/butadien/stiren / eng. *acrylonitrile/butadiene/styrene*
- AJP – aerosolni ispis / eng. *aerosol jet printing*
- AM – aditivna proizvodnja / eng. *additive manufacturing*
- CAD – računalno projektiranje / eng. *computer-aided design*
- DOD – izbacivanje na zahtjev / eng. *Drop-On-Demand*
- DPI – točke po inču / eng. *Dots Per Inch*
- FFF – proizvodnja rastaljenim filamentom / eng. *fused filament fabrication*
- IJP – tintni ispis / eng. *inkjet printing*
- IPL – intenzivna pulsirajuća svjetlost / eng. *intense pulsed light*
- MJ – mlazno izbacivanje materijala / eng. *material jetting*
- MLMM – višeslojno više-materijalni procesi / eng. *multilayered and multimaterial*
- MOD – metalno-organska razgradiva tinta / eng. *metallic organic decomposition inks*
- PEN – poli(etilen naftalat) / eng. *polyethylene naphthalate*
- PET – poli(etilen-tereftalat) / eng. *polyethylene terephthalate*
- PETG – poli(etilen-tereftalat) obogaćen glikolom / eng. *polyethylene terephthalate glycol*
- PI – poliimid / eng. *polyimide*
- PLA – poli(mliječna kiselina) / eng. *polylactic acid*
- PVB – poli(vinil-butiral) / eng. *polyvinyl butyral*
- $R^2$  – korelacijski koeficijent / eng. *coefficient of determination*
- $R_{sq}$  – površinski otpor / eng. *sheet resistance,  $\Omega$  / sq*
- RFID – radio-frekvencijska identifikacija / eng. *radio-frequency identification*
- RM – brza (izravna) proizvodnja / eng. *Rapid Manufacturing*
- RP – brza proizvodnja prototipova / eng. *Rapid Prototyping*
- RSM – metoda odzivne površine / eng. *response surface methodology*
- RT – brza proizvodnja alata i kalupa / eng. *Rapid Tooling*
- SLA – stereolitografija / eng. *stereolithography*
- SPR – površinska plazmonska rezonancija / eng. *surface plasmonic resonance*
- STL – standardan jezik trokuta / eng. *Standard Triangle Language*
- $T_g$  – temperatura staklastog prijelaza / eng. *glass transition temperature,  $^{\circ}\text{C}$*
- $T_m$  – temperatura taljenja / eng. *melting temperature,  $^{\circ}\text{C}$*
- $\rho$  – električna otpornost / eng. *electrical resistivity,  $\Omega$  m*

## 7. LITERATURA

- [1] Tan, H. W., An, J., Chua, C. K., Tran, T., Metallic Nanoparticle Inks for 3D Printing of Electronics, *Adv. Electron. Mater.*, 5 (2019) 1800831.
- [2] González-Henríquez, C. M., Sarabia-Vallejos, M. A., Rodriguez-Hernandez, J., Polymers for additive manufacturing and 4D-printing: materials, methodologies, and biomedical applications, *Prog. Polym. Sci.*, 94 (2019), 57-116.
- [3] Kamyshny, A., Magdassi, S., *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2017., str. 119-160.
- [4] Roach, D. J., Hamel, C. M., Dunn, C. K., Johnson, M. V., Kuang, X., Qi, H. J., The m4 3D Printer: A multi-material multi-method additive manufacturing platform for future 3D printed structures, *Addit. Manuf.*, 29 (2019), 100819.
- [5] Jang, Y.-R., Jeong, R., Kim, H.-S., Park, S. S., Fabrication of solderable intense pulsed light sintered hybrid copper for flexible conductive electrodes, *Sci. Rep.*, 11 (2021), 14551.
- [6] Mitra, D., Mitra, K. Y., Hartwig, M., Baumann, R. R., Intense Pulsed Light Sintering of an Inkjet Printed Silver Nanoparticle Ink Depending on the Spectral Absorption and Reflection of the Background, *J. Imaging Sci. Technol.*, 60 (2016), 404031-404035.
- [7] Roshanghias, A., Krivec, M., Baumgart, M., Sintering strategies for inkjet printed metallic traces in 3D printed electronics, *Flexible Printed Electron.*, 2 (2017), 045002.
- [8] Kamyshny, A., Magdassi, S., Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics, *Chem. Soc. Rev.*, 6 (2019), 1712-1740.
- [9] Jahangir, M. N., Cleeman, J., Hwang, H.-J., Malhotra, R., Towards out-of-chamber damage-free fabrication of highly conductive nanoparticle-based circuits inside 3D printed thermally sensitive polymers, *Addit. Manuf.*, 30 (2019), 100886.
- [10] <https://www.idtechex.com/en/research-report/flexible-printed-and-organic-electronics-2019-2029-forecasts-players-and-opportunities/639> (pristup 30. kolovoza 2023.)
- [11] Borghetti, M., Cantù, E., Sardini, E., Serpelloni, M., Future Sensors for Smart Objects by Printing Technologies in Industry 4.0 Scenario, *Energies*, 13 (2020), 5916.
- [12] Goh, G. L., Zhang, H., Chong, T. H., Yeong, W. Y., 3D Printing of Multilayered and Multimaterial Electronics: A Review, *Adv. Electron. Mater.*, 7 (2021), 2100445.
- [13] Fico, D., Rizzo, D., Casciaro, R., Esposito Corcione, C., A review of polymer-based materials for fused filament fabrication (FFF): focus on sustainability and recycled materials, *Polymers*, 14 (2022), 465.

- [14] Baker, D. V., Bao, C., Kim, W. S., Highly Conductive 3D Printable Materials for 3D Structural Electronics, *ACS Appl. Electron. Mater.*, 3 (2021), 2423-2433.
- [15] Xie, J., Saluja, A., Rahimizadeh, A., Fayazbakhsh, K., Development of automated feature extraction and convolutional neural network optimization for real-time warping monitoring in 3D printing, *Int. J. Comput. Integr. Manuf.*, 35 (2022), 813-830.
- [16] Čatić, I., Barić, G., Cvjetičanin, N., Godec, D., Grancarić, A. M., Katavić, I., Kovačić, T., Raos, P., Rogić, A., Rujnić-Sokele, M., Vranješ, N., Vrsaljko, D., Andričić, B., Polimeri–od prapočetaka do plastike i elastomera, *Polimeri: časopis za plastiku i gumu*, 31 (2010), 59-70.
- [17] Bajsić, E. G., Prerada polimera, *Interna skripta, FKIT, Zagreb*, 2017, str. 1-12.
- [18] Wang, K., Shen, J., Ma, Z., Zhang, Y., Xu, N., Pang, S., Preparation and Properties of Poly(ethylene glycol-co-cyclohexane-1,4-dimethanol terephthalate)/Polyglycolic Acid (PETG/PGA) Blends, *Polymers*, 13 (2021), 452.
- [19] Beeker, L. Y., Pringle, A. M., Pearce, J. M., Open-source parametric 3-D printed slot die system for thin film semiconductor processing, *Addit. Manuf.*, 20 (2018), 90-100.
- [20] Behúnová, A., Knapčíková, L., Behún, M., Mandičák, T., & Mésároš, P., Intelligent Designing and Increasing the Variability of Healthy Residential Buildings by Customizing Recycled Polyvinyl Butyral, *Sustainability*, 13 (2021), 9073.
- [21] da Silva, C. M. D., Silva, A. L. A., Pacheco, R., Rocco, A. M., Conductivity and Thermal Behaviour of Sulfonated ABS Membranes for Fuel Cell Applications, *ECS Trans.*, 25 (2009), 881.
- [22] Kim, N. H., Kim, J.-Y., Ihn, K. J., Preparation of Silver Nanoparticles Having Low Melting Temperature Through a New Synthetic Process without Solvent, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 7 (2007), 3805-3809.
- [23] Lim, H. S., Kim, S. J., Jang, H. W., Lim, J. A., Intense pulsed light for split-second structural development of nanomaterials, *J. Mater. Chem. C*, 5 (2017), 7142-7160.
- [24] Lee, Y., Han, Y. J., Cho, K. Y., Cho, K. H., Jeong, Y.-C., Large-Scale and High-Resolution Patterning Based on the Intense Pulsed Light Transfer of Inkjet-Printed Light-Emitting Materials, *Macromol. Res.*, 29 (2021), 172-177.
- [25] Lee, J.-Y., Choi, C.-S., Hwang, K.-T., Han, K.-S., Kim, J.-H., Nahm, S., Kim, B.-S., Optimization of Hybrid Ink Formulation and IPL Sintering Process for Ink-Jet 3D Printing, *Nanomaterials*, 11 (2021), 1295.
- [26] Mu, Q., Lei, M., Roach, D. J., Dunn, C. K., Kuang, X., Yuan, C., Wang, T., Qi, H. J., Intense pulsed light sintering of thick conductive wires on elastomeric dark substrate for hybrid 3D printing applications, *Smart Mater. Struct.*, 27 (2018), 115007.

- [27] Yi, N., Gao, Y., Verso Jr, A. L., Zhu, J., Erdely, D., Xue, C., Lavelle, R., Cheng, H., Fabricating functional circuits on 3D freeform surfaces via intense pulsed light-induced zinc mass transfer, *Mater. Today*, 50 (2021), 24-34.
- [28] Zhao, Y., Dunn, A., Lin, J., Shi, D., Photothermal Effect of Nanomaterials for Efficient Energy Applications u: Wang, X., Chen, X., *Novel Nanomaterials for Biomedical, Environmental and Energy Applications*, Amsterdam, Elsevier Inc., 1 (2019), 415-434.
- [29] <https://www.dycotecmaterials.com/product/dm-sij-3201/> (pristup 10. svibnja 2023.)
- [30] Ivanišević, I., Kovačić, M., Zubak, M., Ressler, A., Krivačić, S., Katančić, Z., Gudan Pavlović, I., & Kassal, P., Amphiphilic Silver Nanoparticles for Inkjet-Printable Conductive Inks, *Nanomaterials*, 12 (2022), 4252.
- [31] Krivec, M., Lenzhofer, M., Moldaschl, T., Pribošek, J., Abram, A. and Ortner, M., Inkjet printing of multi-layered, via-free conductive coils for inductive sensing applications, *Microsyst. Technol.*, 24 (2018), 2673-2682.

## ŽIVOTOPIS

Leonarda Bambić [REDACTED] pohađala je osnovnu školu Veruda i osnovnu glazbenu školu Ivana Matetića Ronjgova. Svoj interes za kemijom nastavila je graditi u Gimnaziji Pula, prirodoslovno-matematičkom smjeru. Godine 2018. upisuje preddiplomski studij Kemije i inženjerstva materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu. Obaveznu praksu odraduje u tvornici laboratorijskog stakla, Duran d.d. Pula, članici *DWK Life Sciences* grupe. Završni rad brani 2021. godine s temom Istovremeno praćenje procesa nabijanja/izbijanja pojedinačnih elektroda u superkondenzatoru, izrađen na Zavodu za elektrokemiju. Nastavlja s istoimenim diplomskim studijem tijekom kojeg dobiva Dekanovu nagradu za znanstveni rad teme: Hibridni membranski proces za oporabu vode u tekstilnim procesima. S radom uz suradnju mentora sudjeluje na 6. internacionalnoj znanstvenoj konferenciji „*Contemporary trends and innovations in the textile industry*“. Na diplomskom studiju pridružuje se Studentskom zboru Fakulteta u kojemu sudjeluje kao aktivni član Povjerenstva za upravljanje kvalitetom i član Fakultetskog vijeća. Tijekom posljednje godine studija sudjeluje na Erasmus+ studentskoj razmjeni u Politehničkom sveučilištu Katalonije (*BarcelonaTech*) gdje uspješno savladava nova znanja i proširuje trenutna.