

**UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
KATEDRA POLYGRAFIE A FOTOFYZIKY**

Tisk jemných vodivých struktur

Autor: Bc. Stanislava Maronová

Vedúci práce: Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Diplomová práce

2018

**UNIVERSITY OF PARDUBICE
FACULTY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
DEPARTMENT OF GRAPHIC ARTS AND PHOTOPHYSICS**

Printing of fine conductive patterns

Author: Bc. Stanislava Maronová

Supervisor: Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Master thesis

2018

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Stanislava Maronová**
Osobní číslo: **C16594**
Studijní program: **N3441 Polygrafie**
Studijní obor: **Polygrafie**
Název tématu: **Tisk jemných vodivých struktur**
Zadávající katedra: **Katedra polygrafie a fotofyziky**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Proveďte rešerši v patentové, vědecké a firemní literatuře na téma tisku jemných vodivých struktur. Zhodnoňte výhody i nevýhody vybraných tiskových technik pro danou aplikační oblast.
2. Za použití vhodných tiskových materiálů, tiskových substrátů a tiskových technologií připravte jemné vodivé struktury.
3. Proveďte důkladnou charakterizaci vzorků vytištěných vybranými tiskovými technikami a komentujte vliv volených parametrů, tiskových substrátů na dosažené parametry funkčních struktur.
4. Z provedených analýz vyvoďte závěry a doporučení.

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Tomáš Syrový, Ph.D.

Katedra polygrafie a fotofyziky

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2018**

Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Němec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prehlásenie

Túto prácu som vypracovala samostatne, na základe konzultácií a štúdia odbornej literatúry. Všetky literárne zdroje a informácie, ktoré som v práci využila, sú uvedené v zozname použitej literatúry.

Bola som oboznámená s tým, že sa na moju prácu vzťahujú práva a povinnosti vyplývajúce zo zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, hlavne so skutočnosťou, že Univerzita Pardubice má právo na uzavretie licenčnej zmluvy o užití tejto práce ako školského diela podľa § 60 odst. 1 autorského zákona, s tým, že ak dôjde k užitiu tejto práce mnou alebo bude poskytnutá licencia o užití inému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávnená odo mňa požadovať primeraný príspevok na úhradu nákladov, ktoré na vytvorenie diela vynaložila, a to podľa okolností až do ich skutočnej výšky.

V Pardubiciach dňa 7. mája 2018.

Stanislava Maronová

Poďakovanie

Najväčšie ďakujem patrí vedúcemu mojej práce, pánovi Ing. Tomášovi Srovému, Ph.D., za jeho pomoc s prácou a korektúrou, priateľský prístup, ochotu, odborné vedenie a cenné rady, ktoré mi poskytol počas tvorby tejto práce. Aj vďaka nemu som si prácu v laboratóriách veľmi obľúbila a nebola pre mňa len povinnosťou. Taktiež ďakujem Dr. Gary Chinga Carrasco z RISE PFI AS v Trondheime za priateľský prístup a možnosť pracovať v jeho laboratóriu. V neposlednom rade by som chcela poďakovať mojej rodine, za morálnu a finančnú podporu, bez ktorej by nebolo možné vytvoriť túto prácu.

Diplomová práca vznikla za podpory projektu od agentúry TAČR s číslom TH 02010414 a projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky-zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16_016/0002458 operačného programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancovaný Európskou úniou. Práca bola vytvorená tiež na základe akcie COST Action FP1405 ActInPak za podpory organizácie COST (European Cooperation in Science and Technology).



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání


MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY




EUROPEAN COOPERATION
IN SCIENCE & TECHNOLOGY

Abstrakt

Táto diplomová práca sa zaoberá aplikáciou vybraných tlačových technológií v oblasti materiálovej tlače. V teoretickej časti sú popísané technológie hĺbkotlače, tampónovej tlače, flexotlače a ofsetu, spolu s ich výhodami a nevýhodami s ohľadom na tlačenú elektroniku a doterajšími dosiahnutými výsledkami v danej aplikačnej oblasti. Ďalej sú v práci zhrnuté inovácie a pokroky v obore vyvinuté za účelom dosiahnutia lepšej kvality tlače. Menšia časť teoretickej časti je venovaná nanocelulóзовým materiálom a ich využitiu pre tlač funkčných vrstiev. Experimentálna časť práce pozostávala z prípravy nanocelulóзовých substrátov, ich analýzy a samotnej tlače vodivých štruktúr spomínanými tlačovými technikami na nanocelulóзовé aj konvenčné papierové substráty a PET. Poslednú časť experimentu tvorí vyhodnotenie kvality tlače pomocou optickej mikroskopie, obrazovej analýzy, meraním lesku, drsnosti a elektrických vlastností.

Kľúčové slová

tlačená elektronika, hĺbkotlač, tampónová tlač, flexotlač, ofset, kvalita tlače

Abstract

This master thesis is focused on the usage of selected printing techniques for printed electronics. In the theoretical part there are described flexography, gravure, pad and offset printing technologies with their advantages, disadvantages and with their past achievements regarding to functional printing. Master thesis also contains summarization of advances and innovations developed in order to achieve better print quality of fine line electronics. In addition, nanocellulose materials and their usage for printing of functional layers are described in this paper. Experimental part of the work consisted of preparation of nanocellulose substrates, their analysis and printing of conductive patterns by mentioned printing techniques on nanocellulose and conventional paper substrates and PET. In the final part of the experiment print quality of the printed samples was evaluated by optical microscopy, image analysis, gloss and roughness measurement and measurement of electrical resistance.

Key words

printed electronics, gravure printing, pad printing, flexography, offset printing, print quality

Obsah

1. Úvod	17
2. Teoretická časť.....	19
2.1 Nanocelulóзовé materiály a ich využitie.....	19
2.1.1 Aplikácia v tlačenej elektronike.....	19
2.2 Hĺbkotlač.....	21
2.2.1 Princíp hĺbkotlače	21
2.2.2 Tlačová forma.....	22
2.2.3 Výhody a nevýhody priamej hĺbkotlače	23
2.2.4 Nepriama hĺbkotlač	24
2.2.5 Aplikácia v tlačenej elektronike	24
2.3 Tampónová tlač.....	26
2.3.1 Princíp tampónovej tlače	26
2.3.2 Tlačová forma.....	27
2.3.3 Výhody a nevýhody tampónovej tlače.....	28
2.3.4 Aplikácia v tlačenej elektronike	29
2.4 Flexotlač	30
2.4.1 Princíp flexotlače.....	30
2.4.2 Tlačová forma.....	31
2.4.3 Výhody a nevýhody flexotlače.....	32
2.4.4 Aplikácia v tlačenej elektronike	33
2.5 Ofsetová tlač.....	35
2.5.1 Princíp ofsetovej tlače	35
2.5.2 Tlačová forma.....	36
2.5.3 Výhody a nevýhody ofsetovej tlače.....	37
2.5.4 Reverzná ofsetová tlač	38
2.5.5 Aplikácia v tlačenej elektronike	39
2.6 Inovácie a pokroky v obore vyvinuté pre dosiahnutie lepšej kvality tlače	42
2.6.1 Nové metódy gravírovania hĺbkotlačovej formy.....	42
2.6.1.1 Diamond micro engraving	43
2.6.1.2 Xtreme engraving a TranScribe	44
2.6.1.3 Ultra-rýchle vypaľovanie laserom.....	46
2.6.2 Nekonenčné materiály na výrobu foriem	47

2.6.2.1	Mikroštruktúrované fotosenzitívne sklo	47
2.6.2.2	Nanoporézne formy pre flexotlač	49
2.6.3	Nové prístupy vo výrobe tlačových foriem.....	52
2.6.3.1	Hĺbkotlač založená na kontraste zmáčavosti.....	52
2.6.3.2	Replikácia hĺbkotlačovej formy pomocou reverzného ofsetu	54
2.6.3.3	Modifikácia tlačovej formy pre tenkovrstvé tranzistory	55
3.	Experimentálna časť.....	57
3.1	Experimentálne prístroje a zariadenia	57
3.2	Experimentálne materiály	57
3.3	Použité programy.....	58
3.4	Metodické postupy a experimentálne výsledky	59
3.4.1	Príprava substrátov.....	59
3.4.1.1	3D tlač CNF filmov	59
3.4.1.2	Výroba samonosných filmov	60
3.4.1.3	Coating papierových substrátov CNF hydrogélom	60
3.4.2	Analýza substrátov.....	61
3.4.2.1	Drsnosť meraná pomocou laserovej profilometrie	61
3.4.2.2	Drsnosť meraná pomocou mechanickej profilometrie	62
3.4.2.3	Gravimetrické meranie absorpcie kvapalín	64
3.4.2.4	Meranie priepustnosti kyslíku (OTR).....	65
3.4.2.5	SEM analýza	66
3.4.2.6	Skenovacia analýza	67
3.4.2.7	Meranie lesku	68
3.4.3	Materiálová tlač na vybrané substráty.....	69
3.4.3.1	Tlač testovacích obrazcov technológiou hĺbkotlače	69
3.4.3.2	Tlač testovacích obrazcov technológiou flexotlače	70
3.4.3.3	Tlač testovacích obrazcov technológiou tampónovej tlače	71
3.4.3.4	Tlač senzorov na CNF samonosné filmy technológiou sieťotlače	73
3.4.3.5	Tlač testovacích obrazcov technológiou ofsetovej tlače	73
3.4.4	Analýza tlačných štruktúr	74
3.4.4.1	Vizuálne hodnotenie výtlačkov.....	74
3.4.4.2	Optická mikroskopia	87
3.4.4.3	Obrazová analýza.....	101

3.4.4.4 Meranie lesku.....	103
3.4.4.5 Drsnosť meraná pomocou mechanickej profilometrie	104
3.4.4.6 Elektrický odpor meraný na plochách pomocou štvorbodovej metódy.....	105
3.4.4.7 Elektrický odpor meraný na linkách pomocou dvojbodovej metódy.....	107
3.4.4.8 Meranie senzorických vlastností	110
4. Záver	111
Použitá literatúra	113
Zoznam skratiek a značiek.....	121
Prílohy	123

1. Úvod

Materiálová tlač, známa tiež ako tlač elektroniky, je pomerne novým odvetvím polygrafie, ktoré pozostáva z tlače jemných funkčných vrstiev na tuhé aj flexibilné substráty, pričom sa často kladie dôraz na vysoké rozlíšenie a precíznosť tlače. Najvyužívanejšími konvenčnými tlačovými technikami pre tlač elektroniky sú sieťotlač, flexotlač a hĺbkotlač. Z digitálnych techník prevláda inkjet. Každá z technológií má v oblasti materiálovej tlače svoje limity, ktoré sú vďaka výskumnej činnosti, inováciám a pokrokom v obore posúvané. Zároveň má však každá z týchto technológií aj svoje špecifiká, výhody a nevýhody, vďaka ktorým nachádzajú uplatnenie v tlači rôznych materiálov a štruktúr na rôzne substráty.

Pre väčšinu viacvrstvovej tlačenej elektroniky (tzv. sendvičová štruktúra), musí mať substrát minimálnu drsnosť povrchu, v inom prípade môže dôjsť k skratom v zariadení. Aby sa vyhovelo požiadavke na hladkosť povrchu substrátu, typicky sú pre tlač elektroniky využívané ako substráty plastové fólie. Na druhej strane použitie plastov vo veľkom rozsahu vedie k vytváraniu biologicky neodbúrateľného odpadu, ktorý predstavuje výrazné ohrozenie životného prostredia. Jedným z najvhodnejších nových materiálov pre tzv. ekologickú elektroniku sa stáva nanocelulózový papier. Nanocelulózové substráty sú biologicky odbúrateľné a recyklovateľné materiály, ktoré sa navyše vyznačujú nízkou povrchovou drsnosťou, transparentnosťou, netoxicitou a dobrými bariérovými vlastnosťami voči kyslíku.

Tlačená elektronika sa ponúka ako nízkonákladová alternatíva k bežným výrobným procesom, a zároveň umožňuje výrobu elektroniky vo veľkých množstvách. V súčasnosti sa tlačia elektronické súčiastky, tranzistory, fotovoltaičné zariadenia, rádiový frekvenčné systémy (RFID), optoelektronické súčiastky, flexibilné displeje a iné. Rast možností aplikácie a implementácie organickej a tlačenej elektroniky je zjavným dôkazom toho, že toto polygrafické odvetvie si získava stále zaujímavejšie postavenie na trhu.

2. Teoretická časť

2.1 Nanocelulóзовé materiály a ich využitie

Celulóza je najhojnejším obnoviteľným a biologicky odbúrateľným polymérom na Zemi. Počas uplynulých desaťročí vzrástla na popularite tzv. *nanocelulóza* – neobyčajne jemné vlákna celulózy, ktorých priemer dosahuje cca 10 nm, pričom klasické vlákna celulózy sa pohybujú v rádoch μm [1].

Nanocelulóza sa získava chemickým alebo mechanickým spracovaním celulóзовých vlákien. Podľa spôsobu rozvlákňovania a štruktúry získaných nanovlákiien, možno nanocelulózu rozdeliť do dvoch kategórií: *celulóзовé nanokryštály (CNC)* a *celulóзовé mikrofibrily (MFC)* tiež nazývané ako *celulóзовé nanofibrily (CNF)*. Zatiaľ čo CNC sú tuhé tyčinkovité častice s kryštalickou štruktúrou získané chemickým spracovaním celulózy, CNF sú flexibilné pásiky získané mechanickým spracovaním celulózy, pričom sú zložené z amorfnej a kryštalickej oblasti [2]. Priemer CNC vlákien sa môže pohybovať od 10 do 50 nm a dĺžka od 100 do 500 nm v závislosti od materiálu, z ktorého sú vlákna získavané [3]. CNF vlákna sa vyznačujú vysokým pomerom strán, s rozmermi priemeru 2–60 nm a dĺžkou niekoľko μm , v závislosti od spôsobu spracovania [2].

Výskumy preukázali, že CNF aj CNC sú vhodné pre rôzne aplikácie, ako mechanické spevňovanie nanokompozitov, bariérové membrány, reologické modifikátory alebo fluorescenčné označovacie činidlá v lekárskeých zobrazovacích systémoch. Nanocelulóзовé materiály sú tiež známe svojimi dobrými bariérovými vlastnosťami voči kyslíku. Preto majú v kombinácii s inými materiálmi (napr. plastové fólie s dobrými bariérovými vlastnosťami voči H_2O) vysoký potenciál využitia v obalovom priemysle.

2.1.1 Aplikácia v tlačenej elektronike

V posledných rokoch tiež rastie záujem o aplikáciu nanocelulózy v oblasti tlačenej elektroniky. Avšak využitie nanocelulózy v tlačenej elektronike je v porovnaní s jej ostatnými aplikáciami stále malé. Na základe vedeckých publikácií či patentov, tvorí využitie CNF/CNC v oblasti materiálovej tlače len 1 % [2]. Zverejnené články sa zameriavajú predovšetkým na dve oblasti: využitie nanocelulózy pri formulovaní funkčných farieb, a predovšetkým použitie nanocelulózy ako substrátu. Pri formulácii farby môže byť nanocelulóza využitá napríklad ako dispergačné, stabilizačné činidlo alebo spojivo, či plnidlo. Väčšina zverejnených prác o nanocelulóze v spojení s vodivými formuláciami sa sústreďuje predovšetkým na kompozitné aplikácie [2].

Nanocelulózový substrát (známy tiež ako nanopapier) má upraviteľné optické vlastnosti, vysokú pevnosť v ťahu a nízku povrchovú drsnosť, čo sú vhodné charakteristiky substrátu pre tlač elektroniky. Navyše je papier v porovnaní s plastom biologicky odbúrateľný, recyklovateľný a schopný udržať si trvale svoje vlastnosti. Ďalšími výhodami sú transparentnosť (vyžitie aj na priehľadné displeje), netoxičita, biokompatibilita s implantovateľnými biomedicínskymi elektronickými aplikáciami, a sľubný potenciál v oblasti biochemickej senzoričky.

Jednou z hlavných prekážok pre použitie nanopapiera ako substrátu pre tlač elektroniky je nízka rozmerová stálosť vo vode a roztokoch, ktoré sú neoddeliteľnou súčasťou tlačového procesu. Počas procesu tlače je substrát v kontakte s farbou, a ak nemá substrát dobrú rozmerovú stálosť, bude sa krabatiť a dôjde k elektrickým skratom. Celulóza nanopapiera je však extrémne hydrofilná, vďaka veľkému počtu hydroxylových skupín, ktoré na seba adsorbujú vodu. Počet hydroxylových skupín vystavených pôsobeniu rozpúšťadla, s poklesom priemeru vlákna rastie, čo spôsobuje silnú interakciu medzi celulózou a okolitým prostredím [1]. Už v roku 2014 však vyšiel článok, v ktorom Hongli Zhu et al. problém nízkej rozmerovej stálosti nanopapiera vyriešili zosieťovaním celulózy. Ako sieťovacie činidlo bol použitý glutaraldehyd, ktorý vytvoril blokádu medzi hydroxylovými skupinami a rozpúšťadlom, s ktorým by inak reagovali. Vlákna nanocelulózy boli pripravené homogenizáciou pomocou TEMPO/NaBr/NaClO oxidačného systému a mikrofluidizéru. Takto získané nanocelulózo-
vé vlákno sa zriedilo na cca 0,2 hm. % destilovanou vodou a do roztoku celulózy bolo ďalej pridaných 0,5 hm. % glutaraldehydu. Roztok sa prefiltraval cez membránu a prídavkom dvoch kvapiek HCl (katalyzátor) sa dosiahlo prostredia o pH 3. Dialdehydová skupina glutaraldehydu reaguje s hydroxylovými skupinami celulózy a vytvára acetátový mostík. Na takto pripravený nanopapier bola pomocou nátláčového hĺbkotlačového lisu úspešne vytlačená anténa pre rádiový frekvenčný identifikačný štítok RFID (viď kapitola 2.2.5) [1].

Fujisaki et al. použili CNF substráty na výrobu organického tenkovrstvového tranzistora (OTFT) a preukázali zlepšené vlastnosti podkladových vrstiev (sub-vrstiev) v dôsledku nízkej drsnosti nanopapiera. Dielektrická vrstva, ktorá bola na CNF substrát nanosená metódou spin coating, vykazovala nízku drsnosť povrchu, a to približne 1,9 nm, čo viedlo k nízkym prúdovým stratám ($< 10^{-8} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$). Vďaka hladkosti dielektrickej vrstvy, kryštalická štruktúra vrchnej organickej polovodivej vrstvy, nanosenej na CNF substrát technikou spin coating, vykazovala podobnú štruktúru ako vrstva nanosená na sklenenom substráte. Výkony OTFT na CNF substrátoch boli porovnateľné s výkonmi dosiahnutými na plastových substrátoch so spínacím pomerom on/off 106-108 a mobilitou elektrického náboja $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [4].

Aj Huang et al. použil CNF substrát pri výrobe organického tranzistora. Transparentná riadiacia elektróda bola tvorená uhlíkovou formuláciou na báze single-walled nanotubes SWNT nanosenou na CNF substrát technikou bar coating. Dielektrická vrstva bola nanosená metódou spin coating. Testy flexibility ukázali zníženie pohyblivosti nosiča náboja o 10 %.

Zhotovený tranzistor vykazoval mobilitu elektrického náboja $4,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a spínací pomer on/off do 200 [5].

Kippelen et al. študovali využitie CNC ako substrátu pre organické solárne články. Výhodou použitia CNC substrátu v porovnaní s CNF je nízka drsnosť povrchu. S využitím CNC vyvinuli organický solárny článok vyrobený z tepelne odparenej modifikovanej Ag vrstvy ako polotransparentnej spodnej elektródy. Vrchná elektróda sa pripravila naparením MoO_3/Ag na fotoaktívnu vrstvu. U solárneho článku bolo zmerané napätie naprázdno $V_{\text{oc}} 0,65 \text{ V}$, $J_{\text{sc}} 7,5 \text{ mA/cm}^2$, FF 0,54 a PCE 2,7 % [6].

Chiappone et al. použili CNF ako plnidlo rozptyľujúce svetlo (light-scattering filler) k zlepšeniu výkonu solárnych článkov senzibilizovaných farbivom DSSC. CNF sa zmiešalo s polymérnou matricou vytvrdenou svetlom, ktorá tvorila elektrolytovú membránu solárneho článku. Zlepšené výkony solárnych článkov boli pozorované pri prídavku 30 % CNF, kedy sa PCE zvýšilo o 60 % [7].

Okrem použitia CNF v RFID, tranzistoroch a solárnych článkoch, sú zverejnené tiež vedecké publikácie s využitím CNF v OLED [8], batériách [9] a superkapacitoroch [10]. Výsledky experimentov dokazujú, že nanocelulóza má veľmi sľubné vlastnosti pre rôzne aplikácie v oblasti flexibilnej elektroniky, a to od funkčných formulácií po substráty. Napriek potenciálnemu širokému uplatneniu, musia byť však určité vlastnosti nanocelulózy, ako odolnosť voči vlhkosti, starnutiu, či tepelná stabilita, zlepšené. Ďalšia vedecká činnosť a štúdium problematiky by mohli viesť k väčšiemu uplatneniu nanocelulózy v oblasti materiálvej tlače.

2.2 Hĺbkotlač

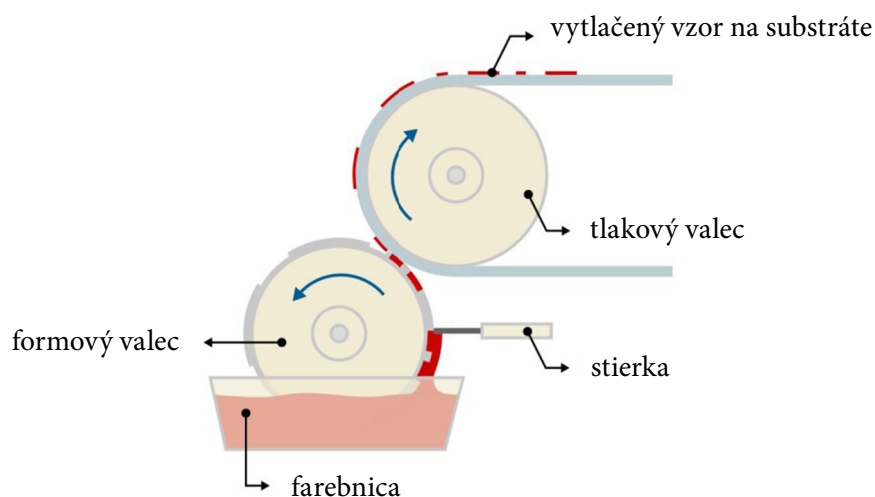
Hĺbkotlač je známa svojou schopnosťou tlačiť vysokou kvalitou a rýchlosťou vysoko nákladové zákazky. V súčasnosti je hĺbkotlač využívaná predovšetkým pre tlač kvalitných časopisov a katalógov, výrobu obalov, kartonážnej produkcie a grafických etikiet. V kombinácii s inými tlačovými technikami je hĺbkotlač využívaná tiež pri výrobe cenín, ako sú bankovky, cestovné lístky, akcie, známky a iné.

2.2.1 Princíp hĺbkotlače

Hĺbkotlač je konvenčnou tlačovou technikou, ktorá využíva tlačové formy, kde sú tlačové elementy zahĺbené pod úroveň netlačiacich. Tlačová forma je nositeľom obrazu, ktorý pozostáva z jamiek vyhlbených gravírovaním. Jamky formy sú v priebehu tlače zaplavované farbou, ktorá sa z formy ďalej prenáša na potlačaný materiál. Pred samotnou tlačou je z netlačiacich miest formy odstránená prebytočná farba stierkou, ktorá vďaka oporným mostíkom

medzi jamkami, ľahšie klíže po povrchu formy. Modernejšie hĺbkotlačové stroje sú vybavené komorovým stieračom. Farba v jamkách je prenášaná na povrch substrátu vplyvom vysokého prítlaku tlakového valca, ktorý je cez tlačový substrát v kontakte s formovým valcom (k prenosu dochádza v dôsledku adhézných síl medzi substrátom a farbou). Hĺbkotlačový stroj teda pozostáva predovšetkým z tlačového valca (formy), jednotky prívodu farby (farebník), stierky a tlakového valca (obr. 2.1).

Tlačové stroje podľa potláčaného materiálu delíme na *kotúčové* a *hárkové*. Kotúčové stroje pracujú s hĺbkotlačovými valcami a vyznačujú sa vysokými tlačovými rýchlosťami (až 1000 m/min). Väčšina tlačových strojov využívaných vo veľkých polygrafických podnikoch je kotúčových, pretože vykazujú lepšiu kvalitu a stabilitu pri vysokých rýchlostiach tlače. Hárkové tlačové stroje sú vhodnejšie pre malé tlačiarne alebo na laboratórne účely.



Obr. 2.1: Princíp hĺbkotlače [11]

2.2.2 Tlačová forma

Príprava tlačových foriem pre hĺbkotlač je technicky aj cenovo náročným procesom. Zahŕňa galvanické procesy nanášania kovov, ich opracovanie a následné zhotovovanie tlačových jamiek, tzv. gravírovanie hĺbkotlačového valca.

Hĺbkotlačová forma je tvorená z ocelového jadra, na ktoré sa galvanicky nanášajú ďalšie vrstvy kovov (nikel, meď, zinok a chróm). Pred samotným procesom gravírovania je potrebné vzor rozložiť do siete bodov. Každý bod je potom na forme tvorený samostatnou jamkou. Tvar a veľkosť tlačových jamiek závisí od toho, akým spôsobom sú zhotovené. V hĺbkotlači sa využívajú tri metódy gravírovania: *elektromechanické rytie* diamantovým hrotom, *priame vypalovanie laserom* a *chemické leptanie* s laserovou abláciou, či osvitom fotorezistu. Tvar tla-

čových jamiek ovplyvňuje zaplňovanie, a hlavne vyprázdňovanie jamiek hĺbkotlačového valca pri prenose farby na potláčaný materiál, čo má významný vplyv na kvalitu tlače. Elektromechanické rytie je v súčasnej dobe najvyužívanejšou metódou gravírovania. Avšak pre tlač elektroniky sa zvyčajne vyžaduje jednotná hrúbka nanesej vrstvy farby a elektromechanické rytie pracuje so zmenou hĺbky jednotlivých jamiek. Okrem toho sú pri tejto technike konvenčného rytia pozorované „ozubené“ okraje liniek a hrán, čím sa stáva pre túto oblasť tlače nevhodnou. Pre tlač elektroniky sa za najvýhodnejší konvenčný spôsob gravírovania hĺbkotlačovej formy považuje chemické gravírovanie (t. j. chemické leptanie), prípadne laserová ablácia [12].

2.2.3 Výhody a nevýhody priamej hĺbkotlače

Jednou z hlavných výhod hĺbkotlače je použitie nízkoviskózných farieb ($\sim 0,1$ Pa·s), čo znamená, že pre tlač elektroniky možno využiť koncentrované farby s vysokou „čistotou“ a s nízkym obsahom aditív, a rovnako farby na báze nanočastíc. Hĺbkotlač sa tiež vyznačuje svojou schopnosťou tlačiť vysokou kvalitou a rýchlosťou vysokonákladové zákazky (R2R stroj), pričom štruktúra gravírovania hĺbkotlačovej formy umožňuje exaktnú kontrolu objemu prenášanej farby. Rozličné hrúbky vytlačených vzorov sú produkované hĺbkotlačovými jamkami o rôznej veľkosti a hĺbke. Hrúbka čerstvo vytlačenej vrstvy môže dosahovať 1-50 μm , a to pri vysokých rýchlostiach tlače do 15 m/s [13]. Kovová hĺbkotlačová forma sa vyznačuje vysokou životnosťou a je schopná produkovať milióny výtlačkov bez deformácie a poškodenia vzoru. Rovnako je tlačový proces oproti iným technikám jednoduchší, a tým stabilnejší.

Hlavnou nevýhodou hĺbkotlače je výška nákladov na výrobu tlačovej formy. Z tohto dôvodu nie je hĺbkotlač vhodná na nízkonákladovú produkciu. Ďalšou nevýhodou je vysoká tvrdosť tlačovej formy a potreba vysokého prítlaku tlakového valca, čím sa priama hĺbkotlač stáva vhodnou len pre flexibilné substráty. Túto nevýhodu možno prekonať zmenou konfigurácie a použitím nepriamej hĺbkotlače, kedy tlačová forma nie je v priamom kontakte so substrátom. Napriek tomu, že priamou hĺbkotlačou nie je možné potláčať tvrdé a krehké povrchy, výskumní pracovníci hľadajú alternatívne prístupy k tlači hĺbkotlačou pre jej širšie využitie. Napríklad, v roku 2004 publikoval M. Kittila et al. výskum, kedy priamou hĺbkotlačou vytlačili elektrické obvody na keramiku s využitím elastickej polymérnej formy so šírkou liniek 20 μm [14]. Ďalšou komplikáciou hĺbkotlače je riadenie pohybu farby na potláčanom substráte. Hĺbkotlačovú formu tvoria jednotlivé jamky a na povrchu substrátu musí prenesená farba vytvoriť homogénny film. Preto vlastnosti farby a substrátu zohrávajú v kvalite tlače kľúčovú rolu. Uvádza sa, že povrchovo aktívne látky (surfaktanty) a aditíva vo formulácii PE-DOT:PSS spolu s úpravou povrchového napätia substrátov prispievajú k dosiahnutiu lepších výsledkov [15].

Konvenčná hĺbkotlač dosahuje maximálne rozlíšenie okolo 10–20 μm . Kontrolou objemu farby (v rádoch femtolitrov) je možné hĺbkotlačou realizovať linky s rozlíšením pod 10 μm [16].

2.2.4 Nepriama hĺbkotlač

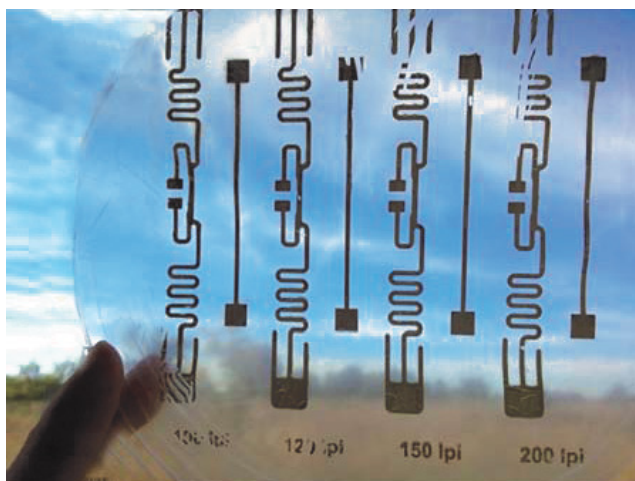
Ako sa uvádza v kapitole 2.2.3, priama hĺbkotlač je pre tlač elektroniky vhodná, ale je obmedzená len na tlač flexibilných substrátov. Riešením tohto problému je nepriama hĺbkotlač. Podobne ako u ofsetovej tlače používa nepriama hĺbkotlač k prenosu farby z formy na substrát ofsetový valec. Farba je z tlačovej formy prenesená najskôr na ofsetový valec, a až v ďalšom kroku z prenosového valca na substrát. Rovnako ako v priamej hĺbkotlači, môže byť tlačová forma vo forme dosky alebo valca a tlačové stroje sú podľa potláčaného materiálu delené na hárkové a kotúčové. Nepriama hĺbkotlač zdieľa s priamou hĺbkotlačou všetky jej výhody (nízkoviskózna tlačová farba, kontrola objemu prenesenej farby pomocou veľkosti a hĺbky jamiek formy, životnosť formy atď.), ale vďaka svojej konštrukcii s pryžovým prenosovým valcom, môže navyše potláčať rôzne substráty, vrátane tvrdých, krehkých materiálov s drsným povrchom. Počas procesu prenosu farby sa farba môže nepatrne pohybovať na povrchu prenosového valca, čím sa hrany štruktúr vyhladia a absorbujú do povrchu valca odparením rozpúšťadla. Preto je pre nepriamu hĺbkotlač možné čiastočne eliminovať „ozubený efekt“ a dosiahnuť tlače štruktúr s homogénnymi hranami [17]. Tlačový stroj pre nepriamu hĺbkotlač je však mechanicky zložitejší, čo znamená, že medzi farbou, formou, prenosovým valcom a substrátom dochádza k väčšiemu počtu interakcií.

Prvé záznamy o tlači elektroniky nepriamou hĺbkotlačou sú už z roku 1994 [18]. Väčšina materiálov potlačených touto technológiou boli kovy [19]. Nepriamou hĺbkotlačou je možné dosiahnuť rozlíšenia s minimálnou šírkou liniek 20 μm [20, 21].

2.2.5 Aplikácia v tlačenej elektronike

Hĺbkotlačou bolo k dnešnému dňu vytlačených veľa rôznych elektronických zariadení, vrátane unipolárnych tranzistorov, solárnych článkov, senzorov, zariadení vyžarujúcich svetlo a multifunkčných obvodov [17]. Pre vysoký potenciál tejto technológie v oblasti tlačenej elektroniky, existuje tiež viac štúdií, ktoré sa zaoberajú popisom a odstránením problémov a nevýhod hĺbkotlačovej techniky, ako aj vynálezmi a inováciami za účelom zvýšenia kvality a rozlíšenia tlače (viď kapitola 2.6). Najviac publikovaných výskumov a výsledkov z tejto kategórie využívalo pre tlač hárkový hĺbkotlačový stroj [17]. Pomocou rotačnej hĺbkotlače boli úspešne vytlačené vrstvy pre OLED a OFET a OPV články [22]. Hĺbkotlač patrí k najslubnejším metódam pre masovú výrobu organickej fotovoltaiiky. Dôležitým predmetom výskumu ostáva optimalizácia procesu vyprázdňovania jamiek hĺbkotlačovej formy a zníženie odparovania rozpúšťadla z tlačových foriem [22].

Hongli Zhu et al. vytlačili pomocou nátláčového hĺbkotlačového lisu anténu pre rádiový frekvenčný identifikačný štítok RFID (zariadenie pozostávajúce z RF komponentov pre RFID) s využitím vodivej farby na báze nanočastíc striebra. Tlač prebehla na nanocelulózovom papieri, ktorého hydrofilné vlastnosti boli pred samotnou tlačou upravené pôsobením glutaraldehydu (viď kapitola 2.1.1). Vytlačené linky vykazovali plošný odpor $0,3 \Omega/\text{sq}$. Útlm UHF antény s rezonančnou frekvenciou 683,75 MHz bol 37,9 dB a 38,85 dB, pre raster 100 lpi resp. 200 lpi. Voľná povrchová energia nanopapiera počítaná pomocou Owens-Wendtovej rovnice bola 53,55 mN/m, čo je oveľa viac než povrchová energia PET (36–45 mN/m).



Obr. 2.2: RFID antény na transparentnom nanopapieri [1]

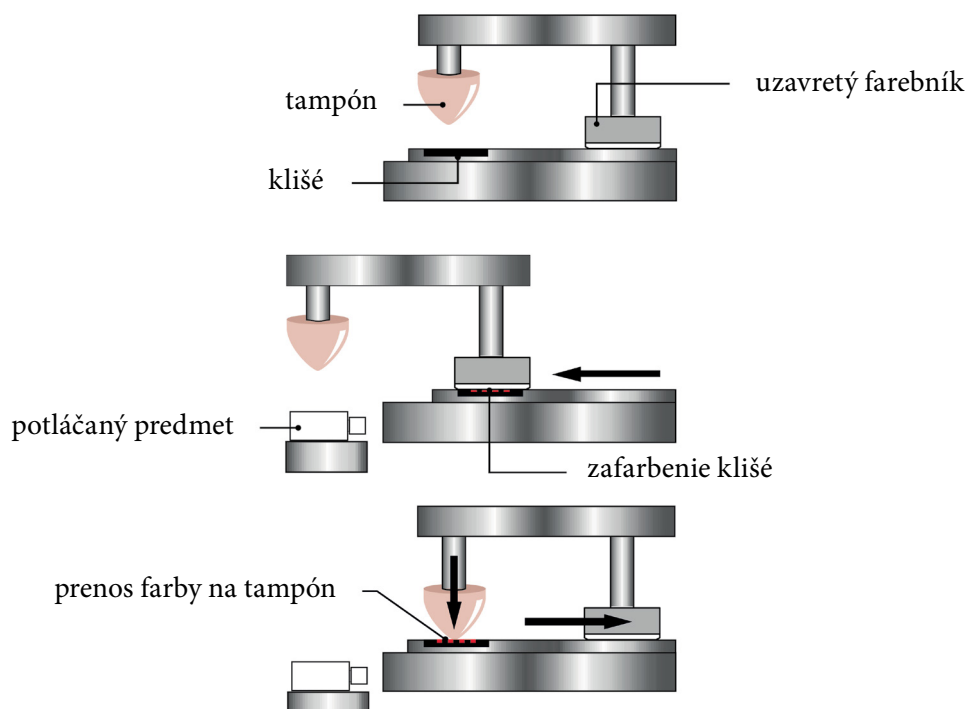
Dobré rádiový frekvenčné odozvy tlačenej antény dokazujú, že je možné využiť technológiu hĺbkotlače pre tlač flexibilných RFID antén pre rôzne aplikácie elektronických zariadení. Navyše je nanopapier flexibilným substrátom, čo znamená, že na ňom vytlačené vodivé štruktúry môžu byť uplatnené tiež v origami elektronike [1].

2.3 Tampónová tlač

Tampónová tlač, známa tiež ako nepriama technológia hĺbkotlače, používa k prenosu farby z formy na substrát flexibilný gumový tampón, čím sa stáva vhodnou aj pre potlač 3D predmetov a nerovných substrátov, vďaka čomu nachádza uplatnenie aj mimo klasickej polygrafie. Táto technológia tlače sa využíva pre potlač predmetov ako sú reklamné predmety (labelling), hračky, domáce potreby, autopríslušenstvo, elektronické zariadenia atď. Možno ňou potláčať tiež rôzne materiály, ako sú plasty, sklo, kovy, keramika, silikón, potraviny a farmaceutické výrobky [23].

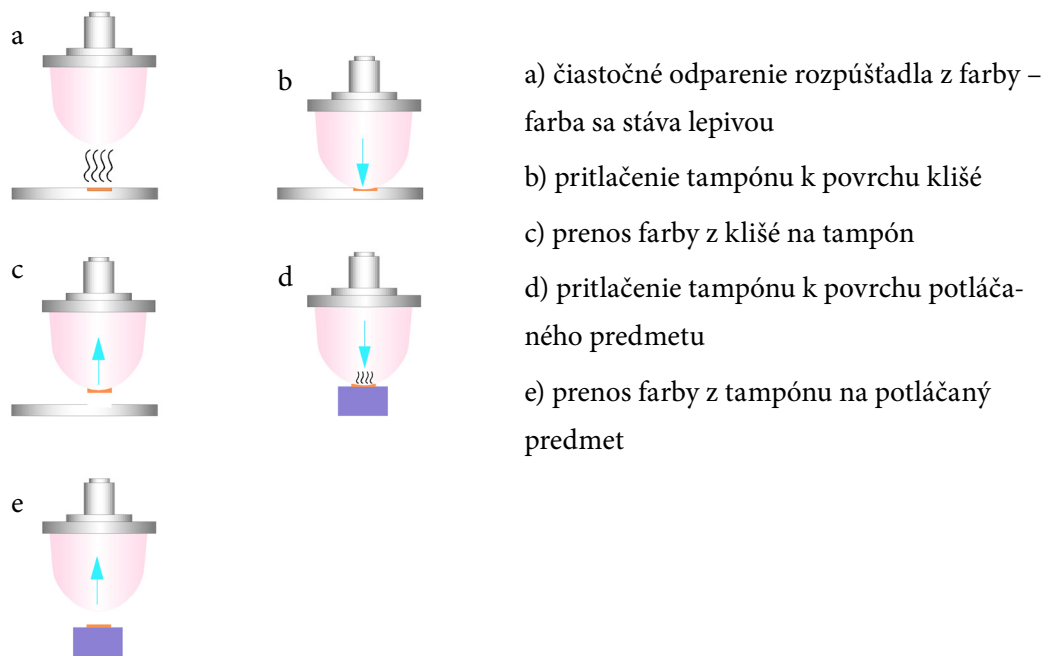
2.3.1 Princíp tampónovej tlače

Princíp tampónovej tlače popisuje obrázok 2.3. Tlač prebieha cyklicky, pričom jeden cyklus prenosu trvá niekoľko sekúnd [24]. Forma s vyhlbenými tlačovými miestami, tzv. klišé, je pri procese tlače zaplavovaná farbou a následne je farba stieraná z netlačiacich miest stierkou. Farba sa v ďalšom kroku z jamiek klišé prenáša pod tlakom na povrch substrátu pomocou tampónu. Tlačové tampóny sa líšia tvrdosťou, tvarom tlačovej plochy a veľkosťou. Vyrábajú sa odlievaním zo silikónového kaučuku a následnou vulkanizáciou. Silikónový olej obsiahnutý v tampóne zaisťuje dokonalé oddelenie farby od povrchu tampónu a jej prenos na potláčaný predmet. Tvrdosť tampónov sa bežne pohybuje v rozmedzí 2–20 ShoreA. Pre materiálovú a špeciálnu tlač, vyžadujúcu vysokú jemnosť tlačných štruktúr a brilantnosť tlače, sa vyrábajú tampóny s vyššou tvrdosťou – 30–40 ShoreA [28].



Obr. 2.3: Princíp tampónovej tlače [25]

Pre dosiahnutie vyššej kvality tlače, farby pre tampónovú tlač zvyčajne obsahujú vyšší podiel pevných látok, ale zároveň sú nízkoviskózne a rýchlo zasychajú [17]. Tlačová farba, často na báze rozpúšťadiel, musí byť chemicky kompatibilná so silikónom tampónu, inak by nedochádzalo k prenosu farby z klišé na tampón [22].



Obr. 2.4: Proces prenosu vzoru z formy na potláčaný materiál [25]

Tampónové tlačové stroje sú vyrábané v širokom sortimente. Líšia sa veľkosťou potlačanej plochy, počtom tlačných farieb, typom farebníka (*stroje s uzavretým aj otvoreným farebníkom*), stupňom automatizácie (*ručné, poloautomatické, automatické*) atď. Pre zrýchlenie zasychania farieb pri tlači viacerými farbami sa používa sušenie teplým vzduchom, IČ žiarením alebo plameňom [28].

2.3.2 Tlačová forma

Hĺbkotlačová forma používaná v tampónovej tlači je zvyčajne vo forme plochej dosky. Vyrába sa z rôznych materiálov, na základe čoho rozoznávame tri základné druhy klišé: *fotopolymérne, ocelové a keramické*. Fotopolymérne formy sú vyrobené z tenkej kovovej dosky o hrúbke 0,3–0,4 mm, ktorá je nositeľom vrstvy fotopolyméru. Vďaka jednoduchej výrobe patrí táto forma k najpoužívanejšej navzdory najnižšej životnosti (okolo 30 tis. výťahov). Ocelové klišé sa vyrábajú v dvoch variantách – s hrúbkou kovovej doštičky 0,5 mm alebo 10 mm. Na kovovej doske je nanosená fotocitlivá, chemicky odolná vrstva, ktorá plní funkciu ochrannej masky pri následnom procese leptania. Ocelové klišé s hrúbkou dosky 10 mm sa po leptaní ešte kalí, kvôli zvýšeniu tvrdosti, a je vhodné pre vysokonákladovú pro-

dukciu vyžadujúcu vysokú precíznosť tlače. Životnosť týchto foriem je až 1 milión výtlačkov. Reliéf oceľových klišé tiež možno zhotoviť pomocou laserovej ablácie, kde povrch dosky tvorí vrchná špeciálna vrstva, do ktorej sa tlačový motív vypaľuje digitálne riadeným laserovým lúčom. Pre veľké tlačové náklady je určené keramické klišé so životnosťou až 2 milióny výtlačkov, do ktorých je motív vypaľovaný laserom [28].

2.3.3 Výhody a nevýhody tampónovej tlače

Najväčšou výhodou tampónovej tlače je schopnosť potláčať neobvykle tvarované objekty a nepravidelné či textúrované povrchy, pričom dosahuje dobrú kvalitu tlače s ostrými hranami a pomerne vysokým rozlíšením. Dôležitý je správny výber tlačovej farby aj tampónu, ktoré sa volia v závislosti od potláčaného povrchu [23]. Predovšetkým jemné tlačené štruktúry sú vo veľkej miere závislé od veľkosti substancie vo farbe a jej dávkovania. Najčastejšie používanými farbami pre tampónovú tlač sú farby na báze rozpúšťadiel, ale vďaka pokrokom vo vývoji materiálov pre tampón, je dnes možné použiť aj farby označované v klasickej literatúre za „nevhodné“ – napr. UV-vytvrdzujúce farby, lepidlá, vodou riediteľné farby alebo potravinárske farby [24]. V porovnaní so sieťotlačou, ktorou je taktiež možné potláčať nerovné povrchy, má tampónová tlač vyššiu toleranciu v oblasti reologických vlastností farieb (znesie aj menej viskózne farby), čiže nevyžaduje komplikovanú mechaniku [24]. Ďalšou výhodou tampónovej tlače je jej vhodnosť pre vysokonákladovú produkciu [23].

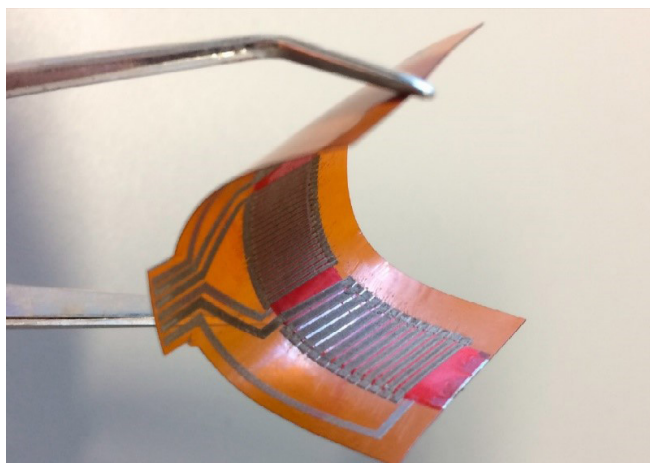
Jedným z problémov tampónovej tlače je skreslenie preneseného vzoru, ktoré súvisí s topografiou povrchu substrátu a deformáciou tampónu počas tlačového procesu. Toto skreslenie je nutné zohľadniť a predlohu pri vytváraní hĺbkotlačovej formy korigovať, aby došlo k jeho eliminácii [17]. Napriek tomu však dochádza, z dôvodu stlačenia tampónu, k rozšíreniu liniek a jemných štruktúr, kvôli čomu nemožno dosahovať takých rozlíšení ako tlačou ofsetom alebo priamou hĺbkotlačou [23]. Tampónová tlač sa taktiež nepovažuje za technológiu vhodnú pre tlač vyšších nánosov farby. Hrúbka farebnej vrstvy prenesenej technológiou tampónovej tlače dosahuje cca 4–10 μm , v závislosti od použitej tlačovej formulácie, hĺbky jamiek klišé, materiálu tampónu a atmosférických podmienok (teplota, vlhkosť) [25]. Tokushu Abe Seihanjo Co.Ltd však uvádzajú, že sú schopní vytvoriť formy o rozlíšení 40 μm /40 μm L/S (lines and space), z ktorých možno dosiahnuť hrúbky tlačenej vrstvy nad 10 μm (za predpokladu použitia ich špeciálne upravenej farby aj tampónu) [24]. Tampónovou tlačou je možné dosiahnuť minimálnej šírky tlačených liniek 20 μm [22].

2.3.4 Aplikácia v tlačenej elektronike

Tampónovou tlačou boli doposiaľ vytlačené OFET, solárne články, jednorazové elektródy, RFID antény, prevodníky aj zobrazovacie zariadenia na nerovných podkladoch [17].

Spyridon Schoinas et al. predstavili vo svojom výskume flexibilný mikro-fluxgate senzor tlačný pomocou tampónovej tlače na polyamidovú fóliu o hrúbke 127 μm . Senzor pozostával z piatich hlavných vrstiev: dvoch vodivých vrstiev, dvoch izolačných vrstiev a magnetického jadra. Amorfné magnetické jadro (materiál s vysokou permeabilitou: Vitrovac 6025 Z[®]) bolo na tlačene vrstvy lepené (jediný netlačený komponent zariadenia). Vodivé vrstvy plnili funkciu solenoidov, zatiaľ čo izolačné vrstvy izolovali magnetické jadro od cievok.

Použitie budiaceho prúdu 700 mA p-p s frekvenciami 5–300 kHz ukázalo, že lineárny rozsah merania senzora je približne $\pm 40 \mu\text{T}$ s chybou linearity $< 2 \%$ FS pri 100 kHz. Budiace cievky vykazovali pri tejto frekvencii priemernú hodnotu indukčnosti 0,75 μH , zatiaľ čo snímacia cievka vykazovala 1,25 μH . Flexibilita senzora umožnila taktiež snímanie zakrivených magnetických polí. V porovnaní s ostatnými reportovanými mikro-senzormi patrí takto vyrobený senzor medzi najcitlivejšie. Spotreba energie senzora je vysoká kvôli odporu použitých vodivých farieb, ktorý je 40-krát vyšší ako odpor čistého striebra. Experimentálne výsledky dokazujú, že správanie zariadenia tlačeného tampónovou tlačou zodpovedá správaniu Fluxgate senzora s vysokou citlivosťou [26].



Obr. 2.5: Flexibilný FLUXGATE senzor s celkovou hrúbkou menej ako 300 μm [26]

Zengchao Qu et al. vyrobili technológiu tampónovej tlače penta-band anténu mobilného telefónu s rovnakým vzorom žiariča. Hrúbka vrstvy tlačenej striebornou farbou dosahovala až 11 μm . Po porovnaní efektívnosti a SLL tlačenej antény a flex antény bolo zistené, že výrobou antény technológiou tampónovej tlače možno získať rovnaký RF výkon ako bežnou flex technológiou. Mechanické a environmentálne vlastnosti tlačenej antény boli tiež veľmi dobré. Zisk antény tlačenej tampónovou tlačou (88 %) bol nižší ako zisk flex antény

ny (99,7 %), ale Zengchao Qu et al. veria, že po doladení paramentrov tlače, ktoré na výkon antény vplývajú, by bol jej výkon vyšší, z čoho možno usúdiť, že tampónová tlač má relatívne dobrý potenciál aj pre masovú výrobu antén pre mobilné telefóny, alebo iné elektronické zariadenia [27].

2.4 Flexotlač

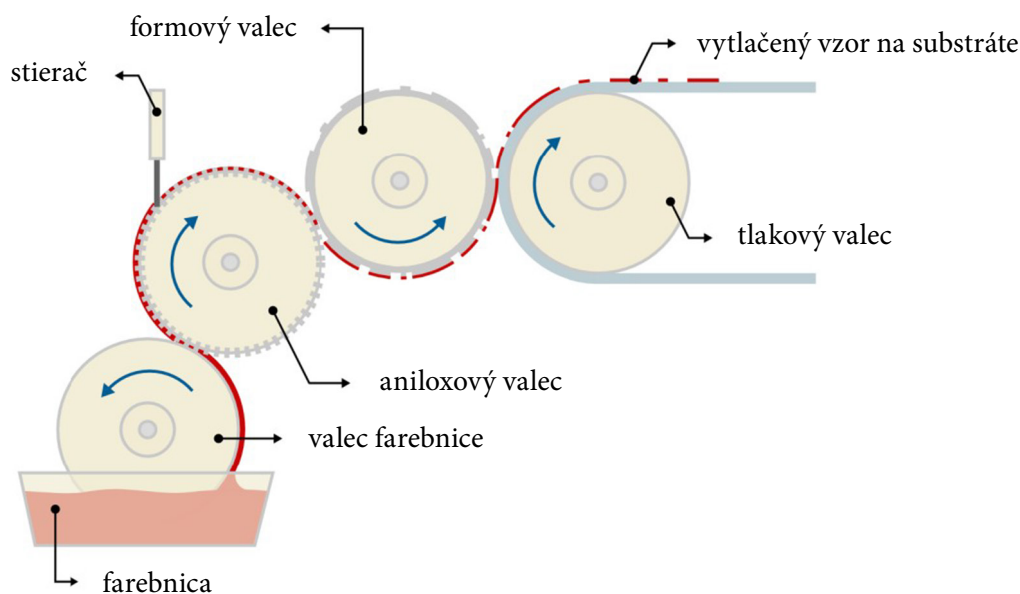
Flexotlač je konvenčnou tlačovou technikou z výšky, ktorá sa už od konca 19. storočia spája predovšetkým s obalovým priemyslom [28]. V súčasnosti je využívaná najmä pre tlač flexibilných obalov, pásových etikiet, zmršťovacích etikiet (shrink sleeves), klasických papierových grafických etikiet, baliacich papierov, tapiet, samolepiacich etikiet, ale taktiež sa flexotlačové stroje využívajú pre potlač ľahkej kartonáže. Významnou prednosťou flexotlače je možnosť potlačiť rôznorodé materiály – savé, nesavé, plasty, kovové fólie, substráty na báze celulózy, kombinované materiály a iné. Flexotlač, kedysi podceňovaná kvôli nízkej kvalite tlače, dnes už takmer dosahuje kvality ofsetovej tlače.

2.4.1 Princíp flexotlače

Flexotlač využíva k prenosu obrazu na substrát *elastickú tlačovú formu* alebo valec s vyššími tlačovými elementami. Kľúčovým prvkom flexotlače, ktorým je riadené množstvo prenášanej farby na potláčaný materiál, je *aniloxový valec*. Medzi aniloxovým valcom a hĺbkotlačovým valcom možno vidieť podobnosť, pretože oba valce obsahujú jamky, ktoré sú zaplavované farbou. V tomto prípade však pokrývajú vyryté jamky celý povrch valca, preto je tiež aniloxový valec označovaný ako rastrový. Aniloxové valce sú charakterizované niekoľkými parametrami ako teoretický objem farby v jamke, hustota siete jamiek a geometria jamiek (kosoštvorcová, šesťboká, linková atď.), ale na prenosové vlastnosti má vplyv aj materiál povrchu valca (*keramický, chrómový*) a spôsob zhotovenia jamiek (*rytie, moletovanie, leptanie alebo vypaľovanie laserom*). Keramický aniloxový valec je gravírovaný pomocou laserovej ablácie, naproti tomu chrómové aniloxové valce sú štruktúrované pomocou elektromechanického rytia. Keramické rastrové valce vykazujú oproti chrómovým vyššiu životnosť a odolnosť. Od uhla gravírovania závisí usporiadanie jamiek k osi valca, a pohybuje sa v rozmedzí od 30 do 90 ° [22].

V tlačovom procese sa aniloxový valec brodí vo farebnici a prebytočná farba je z negravírovaného povrchu valca stieraná stieračom, dnes väčšinou negatívnym alebo komorovým. Farba je v ďalšom kroku z jamiek aniloxového valca rovnomerne prenášaná na tlačovú formu, z ktorej je následne prenesená na potláčaný materiál. V procese tlače je substrát v tesnom kontakte s tlačovou formou a tlakovým valcom, pričom je naň vyvíjaný len taký tlak, aby došlo k správne prenosu farby. Použitie vysokých tlačových tlakov vo flexotlači by spôsobilo

deformáciu formy, preto je flexotlač nazývaná tiež ako „*kiss printing*“ [22]. Zjednodušená schéma tlačového procesu je znázornená na obr. 2.6.



Obr. 2.6: Princíp flexotlače [11]

Podľa potláčaného materiálu možno flexotlačové stroje rozdeliť na *hárkové* a *kotúčové*, pričom hárkové majú vo všeobecnosti menšie uplatnenie a v polygrafickom priemysle prevládajú kotúčové flexotlačové stroje [28].

2.4.2 Tlačová forma

Z hľadiska materiálu možno flexotlačové formy rozdeliť na *pryžové* (vysokoelastická pryž) a *fotopolymérne*. Flexotlač je označovaná tiež ako gumotlač, podľa prvých gumových ručne rytých foriem. Moderné pryžové flexotlačové formy sa zvyčajne vyrábajú pomocou priameho vypaľovania reliéfu laserom, prípadne zastaralejšou vulkanizáciou kaučuku s prímiesami v matrici. Alternatívou je rozpustný fotopolymér, ktorý vystavením UV žiareniu cez masku zosieťuje, výsledkom čoho je opäť tlačová forma s vyvýšenými (vytvrdenými) tlačovými prvkami. Neexponované plochy fotopolyméru sú rozpustné a vymyjú sa. Avšak životnosť fotopolymérnych tlačových foriem je obmedzená (mesiace), a to aj v prípade, že sa nepoužívajú [22]. S ohľadom na výrobu tlačenej elektroniky, majú laserom vypaľované tlačové formy na báze elastomérov niekoľko výhod. Sú chemicky stabilné voči väčšine organických rozpúšťadiel (väčšia flexibilita pri výrobe tlačovej farby), majú lepšie mechanické parametre, ako pevnosť v ťahu a trhu. Tvrdosť, voľná povrchová energia formy, povrchová mikroštruktúra a kompresibilita sa dajú individuálne prispôbiť a upraviť vhodnou formuláciou elastoméru a laserová ablácia formy umožňuje vytvorenie tlačového reliéfu s vysokým

rozlíšením, a to vo všetkých troch smeroch [29]. Bežne sa flexotlačové formy pripravujú v podobe štočkov, ktoré sú na formový valec pripevňované pomocou špeciálnych obojstranných kompresibilných lepiacich fólií, prípadne sa pripevňujú na návleky (tzv. sleevey), ktoré sa nasadia na formový valec pomocou vzduchového vankúša. Správne zvolený druh lepiacej fólie (hrúbka, tvrdosť) ovplyvňuje kvalitu tlače. Montáž plochých pružných štočkov na formový valec má za následok miernu deformáciu štruktúr, čo sa bežne koriguje vo fáze predtlačovej prípravy.

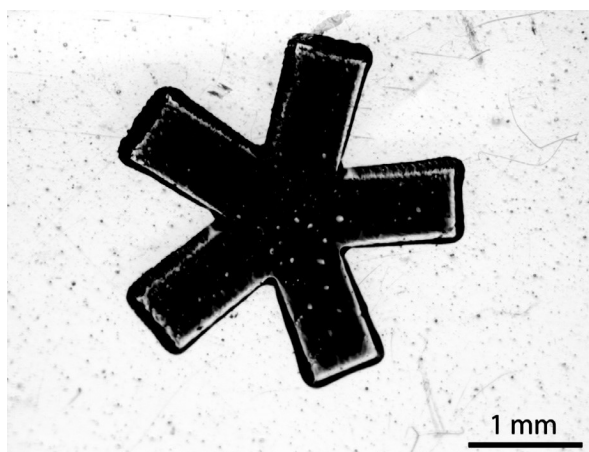
Maximálne množstvo farby prenášanej z reliéfnej flexotlačovej formy je zvyčajne menšie ako u sieťotlače alebo hĺbkotlače, čo znamená, že aj vrstva farby vytlačená flexotlačou je menšia v porovnaní s maximálnou hrúbkou spomínaných techník [21].

2.4.3 Výhody a nevýhody flexotlače

Najväčšou výhodou flexotlače je tlačová forma. Vzhľadom k jej pružnosti ňou možno potláčať široký rozsah materiálov, savých aj nesavých vrátane tvrdých a drsných povrchov, pričom je lacná a jednoduchá na výrobu. Flexotlač taktiež vyžaduje v porovnaní s hĺbkotlačou použitie nižšieho tlačového tlaku. Za výhodnú možno považovať aj viskozitu používanej farby, ktorá sa zvyčajne pohybuje v rozmedzí od 0,05 do 0,2 Pa·s, čo uľahčuje formuláciu farby pre účely tlačenej elektroniky [17]. Flexotlačou možno ľahko dosiahnuť tenšie tlačené štruktúry s hladkým povrchom a ostrými okrajmi. Minimálna šírka liniek tlačených konvenčnou flexotlačou (fotopolymérne formy) je 20–30 μm [29].

K nevýhodám flexotlače patrí krátka životnosť formy v porovnaní s hĺbkotlačou. Tlačová forma je počas tlače neustále mechanicky zaťažovaná a v kombinácii s vplyvom organických rozpúšťadiel obsiahnutých v použitých farbách, dochádza po dlhšom čase k strate detailov. S ohľadom na tlačenu elektroniku treba poznamenať, že polymérne tlačové formy majú tiež tendenciu interagovať (bobtnať) s aromatickými rozpúšťadlami. Okrem toho interakcia tlačovej formy s farbami na báze rozpúšťadiel môže výslednú tlač kontaminovať [22]. Pri použití vyšších tlačových tlakov môže tiež dôjsť k deformácii tlačových prvkov formy vďaka jej pružnej povahe. Najčastejšou chybou vo flexotlači je takzvaný „halo efekt“ (obr. 2.7), ktorý pozostáva z línie obklopujúcej kontúry obrazca. Tento efekt spôsobuje práve nesprávne nastavenie tlačového tlaku, kedy je farba čiastočne vytlačená z okrajov tlačových elementov elastickej formy.

Flexotlačový stroj je oveľa zložitejší ako sieťotlačový alebo hĺbkotlačový stroj, preto naďalej prebiehajú výskumy zaoberajúce sa fyzikálnymi a chemickými interakciami medzi farbou, aniloxovým valcom, formou a substrátom, za účelom dosiahnutia lepšej kvality tlače.



Obr. 2.7: Snímka tlačenej hviezdy vykazujúcej „halo efekt“ [22]

2.4.4 Aplikácia v tlačenej elektronike

Flexotlač patrí k tlačovým technológiám, ktoré sú pre tlač elektroniky atraktívne. Avšak správ o tejto metóde v súvislosti s materiálovou tlačou je menej a doterajšie zverejnené výskumy sú zvyčajne o tlači jednej alebo dvoch funkčných vrstiev namiesto všetkých vrstiev zariadenia.

Viskozita farby využívanej vo flexotlači je v porovnaní so sieťotlačovými a ofsetovými farbami pomerne nízka, preto je flexotlač využívaná tiež pre nanášanie tenkých a uniformných vrstiev o veľkej ploche. V konvenčnej flexotlači možno dosiahnuť hrúbky vrstvy niekoľkých desiatok nanometrov. Ale prenos použitých farieb je obmedzený ich viskozitou a dvojitým štepením (aniloxový valec–forma, forma–substrát) [22]. Pre špeciálne aplikácie je dnes už možné vyrobiť tlačové formy (štočky) s rozlíšením 4800 ppi. Tento technologický vývoj vo výrobe tlačových foriem poukazuje na možnosť rastúcej aplikovateľnosti flexotlače pre tlač jemných funkčných štruktúr v tlačenej elektronike. Rozmanitosť flexotlačových foriem, aniloxových valcov a pokroky v tejto technológii prispeli k jej súčasnému využitiu pre tlač inteligentných obalov (smart packaging) [30]. Flexotlačou sa dnes tlačia vodivé štruktúry ako sú zdrojové, zberné a riadiace elektródy unipolárnych tranzistorov, OTFT, elektródy solárnych článkov, RFID štítky a ploché panelové displeje [21]. Vo väčšine prípadov je pre výrobu tranzistorov flexotlač kombinovaná s inými tlačovými technikami [31]. Napríklad, ISchmidt et al. skombinovali flexotlač s hĺbkotlačou a ofsetom k výrobe tlačeného OFET s využitím PEDOT:PSS ako vodivej formulácie pre tlač zdrojových a zberných elektród s dĺžkou kanálu len 10 μm a taktiež realizovali kompletne tlačený flexibilný audiosystém [32, 33].

Hakola et al. pomocou flexotlače vyrobili interdigitálny elektródový systém (IDE) pre snímanie vlhkosti. Kapacitný snímač vlhkosti bol tlačený farbou na báze nanočastíc striebra na papierový substrát, ktorý slúžil ako vrstva snímajúca vlhkosť. Tlač bola vykonaná na kotúčovom nátláčovom zariadení s použitím aniloxového valca 7/8 cm^3/m^2

alebo $13/18 \text{ cm}^3/\text{m}^2$. Potlačené substráty boli podrobené sintrovaniu v konvenčnej sušičke pri teplote $130 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 minút. Výsledky projektu ukázali, že senzory sú citlivé na zmeny vlhkosti od 40 do 80 % RH. Po vystavení teplotám nad 85 % RH, senzory vykazovali určitú nestabilitu, pravdepodobne spôsobenú degradáciou substrátu a/alebo tlačenej vrstvy. Čas odozvy bol pre všetky vzorky cca 4 minúty [34].

Salima Alem et al. vyrobili s využitím flexotlače fotovoltaické články na báze PCDTBT: PC71BM. Nanášanie materiálu sa uskutočnilo kombináciou vákuového termálneho naparovania, metódou blade coating, sieťotlačou a flexotlačou. Flexotlačou boli vytlačené aktívne vrstvy, medzivrstvy a horné elektródy, a to pomocou rotačného archového nátláčového zariadenia s otvoreným farebníkom. BHJ solárne články s invertovanou štruktúrou boli tlačené na ITO vrstvu na PET substrátoch o hrúbke $125 \text{ }\mu\text{m}$, na ktorú bol pomocou sieťotlače a sieťotlačovej leptacej pasty vyleptaný vzor. Funkčnosť aktívnej vrstvy tlačenej flexotlačou bola demonštrovaná výrobou 1 cm^2 fotovoltaických článkov, ktoré vykazovali PCE 3,5 %, čo je porovnateľná hodnota s výsledkami dosiahnutými alternatívnymi nanášacími technikami. Tieto zariadenia pozostávali z flexotlačou tlačenej ZnO vrstvy a vákuovo naparenej MoOx/Ag elektródy. Zariadenia s aktívnou vrstvou tlačenu (anilox o objeme $16 \text{ cm}^3/\text{m}^2$) aj nanesenou metódou blade coating, vykazovali porovnateľnú životnosť. V prvých troch týždňoch bola pozorovaná strata PCE 20–25 %, následne došlo k stabilizácii PCE až po dobu 5 mesiacov. Solárne články, kde bola aj strieborná elektróda tlačaná flexotlačou vykazovali PCE nižšiu (1,3 %), čo možno čiastočne pripísať difúznej reflektancii tlačenej Ag elektródy. Okrem toho mohli rozpúšťadlá v striebornej farbe ovplyvniť morfológiu aktívnej vrstvy a polymérne pojivá, ktoré farba obsahuje, mohli spôsobiť zvýšenie kontaktného odporu [35].

A. Lorenz et al. publikovali výrobu solárnych článkov s viacerými zbernicami pomocou tlačových testov na kotúčovom flexotlačovom stroji s použitím experimentálneho aniloxového valca a elastomérnych laserom vyrytých tlačových foriem. Tlač všetkých vzoriek prebiehala za konštantného optimálneho tlaku a rýchlosti s použitím formulácie s obsahom striebra cca 55–70 hm. %. K zvýšeniu hrúbky nánosu farby bol použitý proces dvojitej tlače s medzikrokom sušenia. Kontaktné zberné prúžky so šírkou do $33 \text{ }\mu\text{m}$ a výškou až do $8 \text{ }\mu\text{m}$ boli vytlačené na kremíkovú dosku. Predná strana kremíkovej dosky bola štruktúrovaná alkalickým mokrým chemickým leptaním a potiahnutá antireflexnou vrstvou SiNx pomocou PECVD. Výsledky zo SEM analýzy preukázali, že všetky vzorky zberných prúžkov tlačenej dvojkrokovou tlačou vykazovali rovnaký charakteristický tvar s jasne viditeľnou „jadrovou vodivou zónou“, ktorá sa vyznačovala väčšou hrúbkou vrstvy farby (cca 5–8 μm v závislosti od špecifikácie aniloxového valca a nominálnej šírky liniek). Najmenšia dosiahnutá šírka zberných prúžkov touto technikou tlače bola $33 \text{ }\mu\text{m}$ a najmenší zmeraný priečny odpor na jednotku dĺžky bol $160 \text{ }\Omega/\text{m}$. Inak bol pre väčšinu vzoriek nameraný priečny odpor cca $1000 \text{ }\Omega/\text{m}$. Za predpokladu priečného odporu zberných prúžkov $1000 \text{ }\Omega/\text{m}$, by použitie 15 alebo 20 zberníc viedlo k stratám FF < 1 % [29].

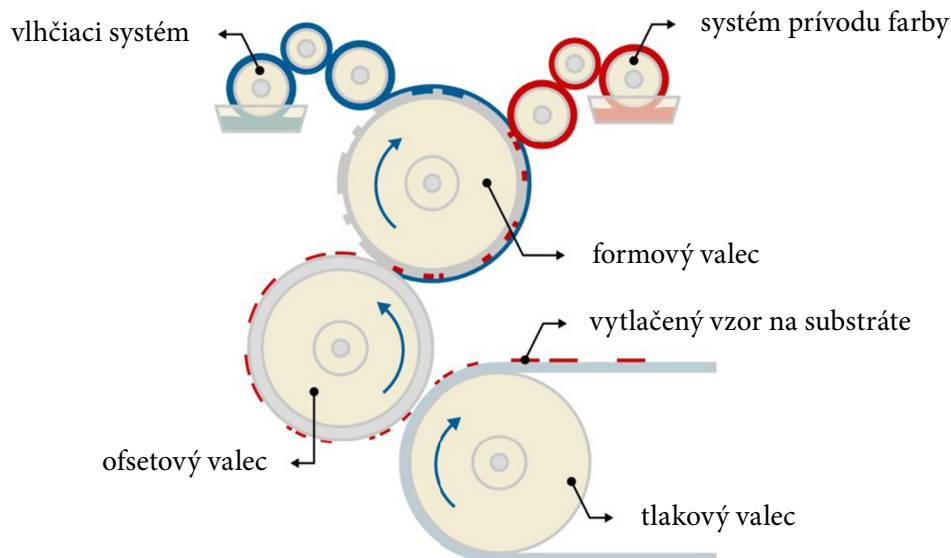
Stefan Dilfer et al. sa zaoberali vo svojom výskume výrobou tenkovrstvého unipolárneho tranzistora pomocou flexotlače. Zariadenie pozostávalo z FET substrátu (15 mm × 15 mm, n-dopovaný kremík, 90 nm SiO₂ vrstva) so striebornými elektródami a vytlačenou aktívnou vrstvou. Aktívnu vrstvu tvoril IZO (oxid zinočnatý dopovaný indiom) žíhaný pri 450 °C po dobu 4 minút na horúcej platni. Ako referenčná vzorka slúžila IZO vrstva nanášaná metódou spin coating. IZO vrstva tlačaná na substrát pre FET tranzistory vykazovala dobrú mobilitu prenosu elektrického náboja – do 2,4 cm²V⁻¹s⁻¹, spínací pomer on/off až do 5,2 × 10⁷ a stredné prahové napätie +4 V. Hodnoty prahového napätia sú pre roztok použitého prekursoru, obsahujúceho indium-zinok v pomere 60/40, s jeho následným tepelným spracovaním, typické [36]. Predchádzajúce štúdie dokázali, že väčšia hrúbka IZO vrstvy znižuje elektrický odpor, čo vedie k vyšším hodnotám spínacieho on/off pomeru [37]. Na druhej strane, mobilita elektrického náboja súvisí predovšetkým s homogenitou a drsnosťou aktívnej vrstvy, ktoré negatívne ovplyvňuje hrúbka vrstvy [38]. IZO vrstva nanášaná metódou spin coating mala menšiu hrúbku, a zároveň lepšiu homogenitu a nižšiu drsnosť v porovnaní s IZO vrstvami tlačеныmi flexotlačou, čo viedlo až k 4-krát vyšším hodnotám mobility elektrického náboja a nižším hodnotám spínacieho pomeru on/off (1,3 × 10⁴). Vo všeobecnosti sa preukázalo, že flexotlač je sľubnou metódou pre výrobu polovodičových IZO vrstiev, avšak k zlepšeniu prenosových vlastností medzi IZO prekursorom a substrátom sú potrebné ďalšie štúdie, vďaka ktorým sa drsnosť tlačenej vrstvy zníži a bude vykazovať vyššiu homogenitu [39].

2.5 Ofsetová tlač

Ofsetová tlač patrí k univerzálnej a najrozšírenejšej konvenčnej technológii tlače, ktorá medzi ostatnými technikami vedie predovšetkým v časopiseckej a novinovej produkcii, avšak podľa konštrukcie stroja sa tiež využíva na tlač kníh, spoločenských tlačovín (pozvánky, vizitky, oznámenia), letákov, návodov, listových papierov, grafických etikiet, ľahkej kartonáže, kalendárov, pohľadníc, plagátov, billboardov, máp atď. [28].

2.5.1 Princíp ofsetovej tlače

Ofsetová tlač patrí do kategórie nepriamej litografickej tlače, kde potláčaný materiál nie je v priamom kontakte s tlačovou formou. Farba je najskôr prenesená z tlačovej formy na ofsetový valec s pryžovým poťahom, z ktorého je následne prenesená na povrch substrátu. Princíp ofsetovej tlače je znázornený na obr. 2.8. Jadro ofsetovej tlačovej jednotky tvorí sústava troch tlačových valcov: formového, ofsetového a tlakového, a valce pre nanášanie farby a vlhčiaceho roztoku na tlačovú formu.



Obr. 2.8: Princíp ofsetovej tlače [11]

Ofset vo všeobecnosti delíme na *klasický (ofset s vlhčením)* a *suchý ofset* (bez vlhčenia) – viď kapitola 2.5.2. Ofsetové tlačové stroje možno rozdeliť podľa formy potláčaného materiálu na *hárkové* a *kotúčové*. V prípade vysokonákladových zákaziek sú v polygrafii využívané predovšetkým kotúčové tlačové stroje. Hárkové ofsetové tlačové stroje sa ďalej delia podľa tlačových formátov na maloformátové, strednoformátové a veľkoformátové, zatiaľ čo kotúčové stroje sú z veľkej časti špecializované na výrobu určitých polygrafických výrobkov, a preto ich možno rozdeliť na časopisecké, novinové, knižné, stroje pre tlač obalov, samolepiacich etikiet cenín atď. [28].

2.5.2 Tlačová forma

Na rozdiel od ostatných technológií tlače, je ofset tlačou z plochy, kedy je rozdiel medzi výškou tlačiacich a netlačiacich elementov nepatrný, čiže ležia v jednej rovine. Farba vytvorí na tlačovej forme obraz vďaka rozdielnym interakciám medzi farbou a formou, ktorej tlačové miesta sú hydrofóbne a zároveň oleofilné, a netlačiace miesta naopak hydrofilné a oleofóbne. Sú dve metódy, ktorými sa dosahuje efektu odpudzovania farby netlačiacimi miestami formy. V konvenčnom ofsete sú to dva kľúčové procesy: prívod farby a systém vlhčenia. Tlačová forma je pokrytá vlhčiacim roztokom (zvyčajne destilovaná voda s aditívami) vo vlhčiacej jednotke, kedy voda na hydrofilných miestach formy vytvorí tenký film, zatiaľ čo tlačové miesta formy vodu odpudzujú a ostávajú obnažené. Vrstva vlhčiaceho roztoku zabraňuje akémukoľvek následnému zafarbeniu, čo znamená, že po naváňaní farby ostáva tlačová farba len na tlačiacich miestach.

Existuje však aj ofsetová tlač bez vlhčenia, ktorá je novšou obdobou klasického ofsetu, a nevyžaduje v procese vlhčiaci systém. V tomto prípade je celá tlačová forma potiahnutá vrstvou silikónu, ktorý farbu odpudzuje. V miestach formy, ktoré majú tvoriť tlačový obrazec, sa silikón odstráni a obnažené miesta formy farbu naopak prijímajú.

Pre výrobu tlačových foriem pre ofset s vlhčením rozdeľujeme ofsetové tlačové dosky na *halogenidostrieborné*, *fotopolymérne* a *termálne*. Typická ofsetová tlačová doska sa skladá z podložky, ktorú môže tvoriť opracovaný hliníkový plech, polyestérová fólia, prípadne zušľachtený papier, a tenkej fotocitlivej kopírovacej vrstvy. Podľa chovania pri osvite ich možno rozdeliť na pozitívne a negatívne pracujúce. V prípade potreby je možné niektoré typy dosiek vypáliť a docieľiť tak značného zvýšenia životnosti foriem. Pre výrobu tlačových foriem pre ofsetovú tlač bez vlhčenia sú k dispozícii pozitívne aj negatívne typy dosiek na hliníkovej podložke, na ktorej je nanosená základná tenká antihalačná a adhézna vrstva, na nej fotocitlivá vrstva a vrstva silikónovej pryže, ktorá po spracovaní tvorí netlačiace miesta formy [28].

2.5.3 Výhody a nevýhody ofsetovej tlače

Výhodou ofsetovej tlače je vysoká kontrola a presnosť, pokiaľ ide o sútláč a vysoké rozlíšenie vytlačeného vzoru, čím sa stáva pre tlač elektroniky atraktívnou [40]. Typické rozlíšenie ofsetovej tlače je 2540 dpi (t. j. minimálna šírka tlačných štruktúr $\sim 10 \mu\text{m}$) [22].

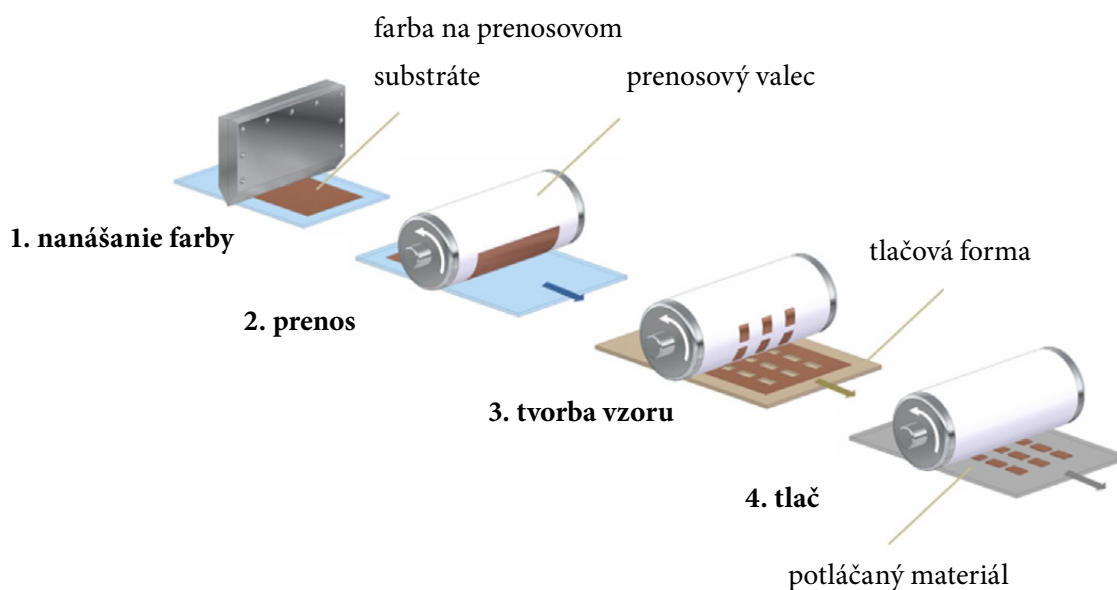
Okrem toho, že ofset umožňuje tlač s vysokým rozlíšením, tiež zabezpečuje zachovanie vlastností povrchu potláčaných materiálov (reliéf neznehodnocuje povrch ako je tomu u priamej reliéfnej tlače), ktoré sú nevyhnutnosťou pre viacvrstvové zariadenia.

Avšak farby používané v konvenčnom ofsete majú vysokú viskozitu (40–100 Pa·s) v porovnaní s hĺbkotlačovými alebo flexotlačovými farbami [41]. Pre väčšinu elektricky funkčných materiálov je pri takto viskóznej farbe náročná formulácia. Okrem toho sú ofsetové stroje mechanicky náročnejšie oproti strojom iných tlačových techník, čím sa sťažuje proces optimalizácie tlače, pretože kvalita tlače je vo veľkej miere závislá od mnohých parametrov vrátane parametrov zmáčavosti všetkých pevných jednotiek, s ktorými sú kvapaliny (farba a vlhčiaci roztok) v kontakte. Ďalšou podstatnou nevýhodou ofsetovej tlače vzhľadom na tlač elektroniky, je malá hrúbka prenesenej farby na substrát, ktorej hodnota sa pohybuje okolo $1 \mu\text{m}$. Je to spôsobené použitím rovinatej tlačovej formy a ofsetového valca, vďaka ktorému dochádza k jej dvojitému štepeniu. Kvôli vyššie uvedeným nevýhodám ofsetovej tlače sa táto technológia pre tlač elektroniky využíva len zriedka. Na druhej strane, pre tlač elektroniky našla uplatnenie modifikovaná verzia ofsetu – tzv. *reverzná ofsetová tlač*, ktorá odstraňuje hlavné nevýhody klasického ofsetu: použitie vysokoviskózne farby a plochej tlačovej formy.

Pokiaľ ide o rozlíšenie tlače, reverzným ofsetom možno tlačiť veľmi jemné vzory s vynikajúcou homogenitou hrán a minimálnou šírkou liniek $< 5 \mu\text{m}$ [42]. Ďalšou výhodou je, že hrúbka vrstvy nanesej na prenosový substrát v počiatočnom kroku tlače sa rovná hrúbke vrstvy vytlačeného vzoru – t. j. pri správnej optimalizácii procesu dochádza k 100 %-nému prenosu farby z tlačovej formy na substrát [42].

2.5.4 Reverzná ofsetová tlač

Reverzná ofsetová tlač patrí k využívanému spôsobu výroby zariadení s veľmi jemným vzorom, ako sú tenkovrstvé tranzistory a senzory dotykového displeja.

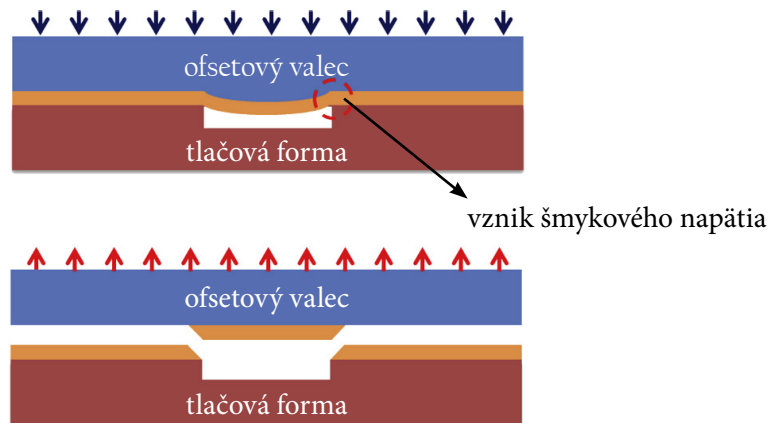


Obr. 2.9: Schéma reverzného ofsetu [43]

Obr. 2.9 popisuje proces reverzného ofsetu. V prvom kroku je tlačová farba v tenkej vrstve nanesená na prenosový substrát (tzv. coating substrate) nánašacou technikou slot-die coating alebo spin coating. Prenosový valec, zvyčajne tvorený *polydimetylsiloxánom* obaleným okolo kovového valca, naváľa z prenosového substrátu farbu. Existuje aj usporiadanie bez prenosového substrátu, kedy je tlačová farba nanesená priamo na prenosový valec. Po naváľaní farby na gumový valec farba vytvorí čiastočne suchý film odparením alebo absorpciou rozpúšťadla do povrchu valca. Počas vytvárania tlačového obrazca sa prenosový valec odvaluje po povrchu vyrytej intaglio tlačovej formy. Pretože intaglio forma má vyššiu adhéziu k farbe ako povrch prenosového valca, v miestach, kde forma nie je gravírovaná, sa farba z povrchu prenosového valca odstráni a prilne k forme. V poslednom kroku sa prenosový valec dostáva do kontaktu s potláčaným substrátom a dochádza k samotnej tlači obrazca [42, 43].

Tlak, pod ktorým je prenosový valec v kontakte s formou, zohráva 2 významné úlohy pri zabezpečení dobrej kvality tlače.

1. Adhézia medzi vrstvou farby a formou – so zvyšujúcim tlakom sa zvyšuje adhézia.
2. Nízka tvrdosť povrchu prenosového valca spôsobuje, že časť sa pod tlakom vyduje a dostane do vyhlbených miest formy, čo má za následok vznik šmykového napätia na okrajoch vrstvy farby (obr. 2.10). Toto šmykové napätie vedie k zníženiu lomovej aj kohéznej energie vrstvy farby v závislosti od veľkosti tlaku. Kohézna energia na okrajoch obrazca môže byť teda kontrolovaná tlačovým tlakom.



Obr. 2.10: Proces vzniku tlačového obrazca na prenosovom valci [43]

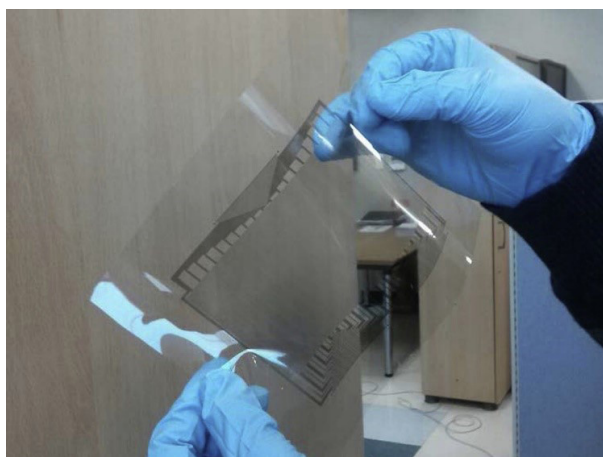
Aby došlo k správne vytvoreniu tlačového obrazca na prenosovom valci, musí byť adhézia medzi vrstvou farby a formou vyššia ako kohézna energia na okrajoch vrstvy. PDMS povrch prenosového valca vykazuje zmenu adhémie s tlačovou rýchlosťou, čo znamená, že vyššie tlačové rýchlosti vedú k zvýšeniu adhémie medzi povrchom prenosového valca a vrstvou farby. Dobrá tlače-schopnosť reverzného ofsetu teda závisí od optimálnej adhémie a kohézie farbovej vrstvy, čo možno kontrolovať a upravovať nastavením tlačovej rýchlosti a tlaku [42, 43].

2.5.5 Aplikácia v tlačenej elektronike

V odvetví tlačenej elektroniky, boli klasickým ofsetom úspešne vytlačené zdrojové a zberné elektródy organických FET tlačovou formuláciou PEDOT:PSS [44, 45]. Technológia reverzného ofsetu je široko využívaná pre výrobu OTFT. V porovnaní s inými technológiami tlače má reverzný ofset vyšší výkon a tlač dosahuje minimálnu šírku liniek s rozstupom do cca 1 μm [46]. Vo väčšine prípadov reverzná ofsetová tlač dosahuje výsledky so šírkou liniek vzoru pod 5 μm tlačou farbou na báze nanočastíc striebra. Štúdií, kde by bolo dosiahnutého rozlíšenia 5 μm tlačou s použitím polymérnej farby, je veľmi málo, pretože tento druh formulácie má horšie kohézne vlastnosti voči forme (horšie štiepenie farby) [42].

Kvalitná tlač reverzným ofsetom vyžaduje použitie špecifickej tlačovej formulácie, aby sa zabránilo neúplnému prenosu farby, čo bráni rozsiahlemu použitiu tejto technológie pre výrobu tlačenej elektroniky [31]. Požadovaná viskozita farby pre reverznú ofsetovú tlač sa pohybuje v rozmedzí od 0,1 do 10 Pa·s. Fukuda et al. s použitím novo vyvinutej farby na báze nanočastíc striebra vyrobili na reverznom ofsetovom stroji vysokovýkonné OTFT zariadenie s dĺžkou vytlačeného kanála od 0,6 do 100 μm , ktoré umožňuje systematické skúmanie krátkych kanálových účinkov v tlačných organických TFT zariadeniach. Rovnako vývoj farby pre reverzný ofset bez obsahu vody (UV-vytvrdzujúca farba) by znamenal významný pokrok [31]. Mendoza et al. sa vo svojej práci zaoberal štúdiom a optimalizáciou UV farby pre reverznú ofsetovú tlač, ale zatiaľ nereferoval žiadne výsledky ohľadom vytlačenej šírky vzoru práve touto technikou tlače [47].

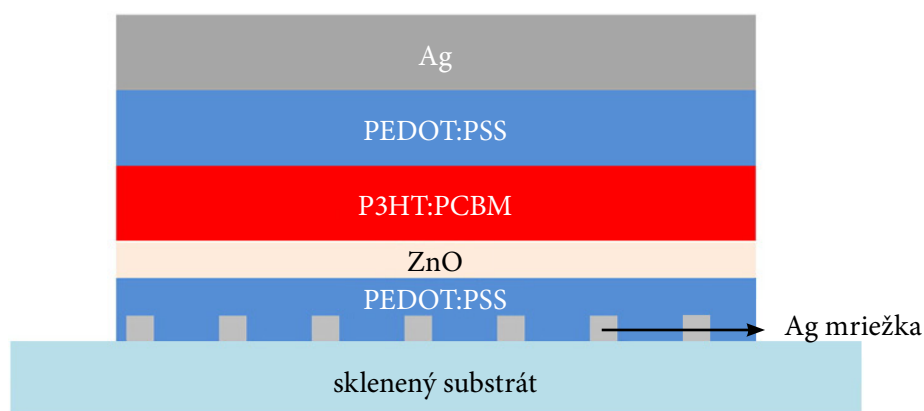
Young-Man Choi et al. vo svojej štúdiu optimalizovali parametre reverzného ofsetu, ktorý následne využili k tlači kovovej mriežky 6,5" jednovrstvového touchscreen senzoru (obr. 2.11). Tlačová forma pozostávala z kremíkovej dosky, kde boli vyhlbené tlačiacie miesta vytvorené pomocou fotolitografie a vysokoreaktívneho iontového leptania (RIE). Procesom leptania vznikli vyhlbené miesta s vysokým pomerom strán (> 5). Kvôli zvýšeniu adhézie bol na formu nanosený tenký film oxidov kremíka. Na prenosový substrát bola nanosená metódou spin coating vrstva farby na báze nanočastíc striebra rýchlosťou 8000 rpm. Proces tlače bol vykonaný na laboratórnom reverznom ofsetovom stroji a celý senzor bol vytlačený na flexibilnú transparentnú polyimidovú fóliu. Kovová mriežka bola navrhnutá tak, aby mala v ideálnom prípade transmitanciu 83 % bez priepustnosti skleneného substrátu. Všetky vzorky vykazovali pokles transmitancie menej ako 1 %, čo indikuje veľmi kvalitnú tlač. Celková transmitancia 6,5" jednovrstvového touchscreen senzoru bola 75 % a haze 1,4 [43].



Obr. 2.11: Tlačený jednovrstvý touchscreen senzor založený na metal mesh štruktúre [43]

Inyoung Kim et al. vyvinuli pomocou tlače striebornej mriežky na reverznom ofsetovom stroji transparentné vodivé elektródy. Ag mriežka bola vytlačená na sodno-vápenaté sklo o veľkosti $50 \times 50 \text{ mm}^2$. Pokrytie Ag elektród nasledovnými tenkými vrstvami nebolo problematické, kým iné tlačové techniky majú s tým ťažkosti. Vo výskume bola použitá farba na báze nanočastíc striebra o veľkosti cca 50 nm, ktorých koncentrácia bola udržiavaná v množstve 20–40 hm. %, v roztoku etanolu a etylénglykolmonopropyléteru. Kohézia farby bola optimalizovaná pridaním 2 hm. % PUD, ktorý splňal funkciu spojiva.

Tlačené transparentné vodivé elektródy vykazovali optickú transmitanciu cca 86 % (vrátane skleneného substrátu) a priemerný plošný odpor $\sim 12,9 \pm 4,3 \ \Omega/\text{square}$, čo je porovnateľná hodnota, ktorú dosahuje ITO film. S použitím vytlačených elektród boli vyrobené organické solárne články s invertovanou štruktúrou znázornenou na obr. 2.12. Okrem Ag mriežky a vrchnej Ag elektródy, boli všetky vrstvy nanášané metódou spin coating. Vrchná Ag elektróda bola vytlačená sieťotlačou s použitím UV-tvrditeľnej Ag farby.



Obr. 2.12: Schématická ilustrácia štruktúry organického solárneho článku [48]

Vyrobené organické solárne články vykazovali pre aktívnu plochu 1 cm^2 hodnoty PCE 2,42–2,81 % a J_{sc} 13,95–15,39 mA/cm^2 . V_{oc} a FF sa pohybovali v rozmedzí od 0,48 do 0,51 V a od 34 % do 36 %.[48].

2.6 Inovácie a pokroky v obore vyvinuté pre dosiahnutie lepšej kvality tlače

2.6.1 Nové metódy gravírovania hĺbkotlačovej formy

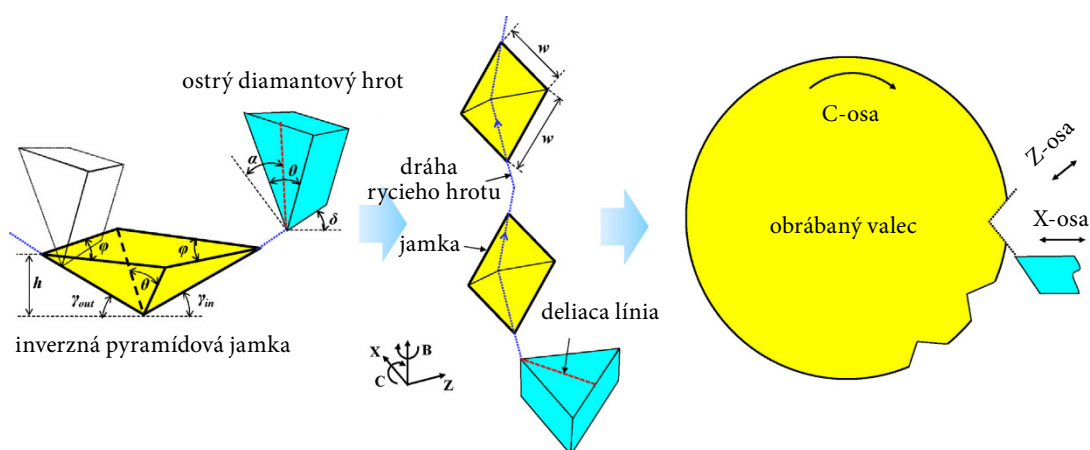
Hĺbkotlač sa vyznačuje dobrou vernosťou reprodukcie tlačeného vzoru, homogenitou nánosu tlačenej vrstvy, vysokou produkčnou rýchlosťou a vysokým rozlíšením tlače, vďaka čomu sa radí k najvyužívanejším technológiám pre tlač elektroniky. Kľúčovým faktorom kvality tlače každej konvenčnej tlačovej techniky je tlačová forma, ktorá je nositeľom obrazovej informácie. Okrem priamej a nepriamej hĺbkotlače sú formy s vyhlbenými tlačovými prvkami využívané tiež v technológii tampónovej tlače a reverznej ofsetovej tlače.

V polygrafickom priemysle sa tradične využívajú tri technológie gravírovania tlačovej formy: laserové gravírovanie, chemické leptanie a elektromechanické rytie. Spoločné obmedzenie týchto troch gravírovacích techník spočíva vo veľkosti vyrytých jamiek, ktorá dosahuje najmenej v priemere 25 μm , pričom tlač niektorých elektronických štruktúr vyžaduje vodivé čiary široké menej ako 20 μm [49, 50]. Dôvodom tohto obmedzenia môže byť veľký priemer použitého laserového lúča, mechanizmus odstraňovania materiálu, nepresný systém gravírovania atď. S takouto limitáciou je ťažké znížiť šírku vytlačenej linky, čo je pre tlač elektroniky žiaduce. Kang et al. vo svojom výskume dokázali, že s menšou šírkou liniek možno dosiahnuť vyššiu hustotu tlačeného obvodu, vyššiu tranzitívnu frekvenciu a nižšie prevádzkové napätie [51]. Ďalšou veľmi dôležitou limitáciou konvenčných techník gravírovania je neuniformita vyrytého vzoru spôsobená malou presnosťou polohovania, vonkajšími a vnútornými vibráciami stroja, nekonzistentnou rýchlosťou leptania atď. [49].

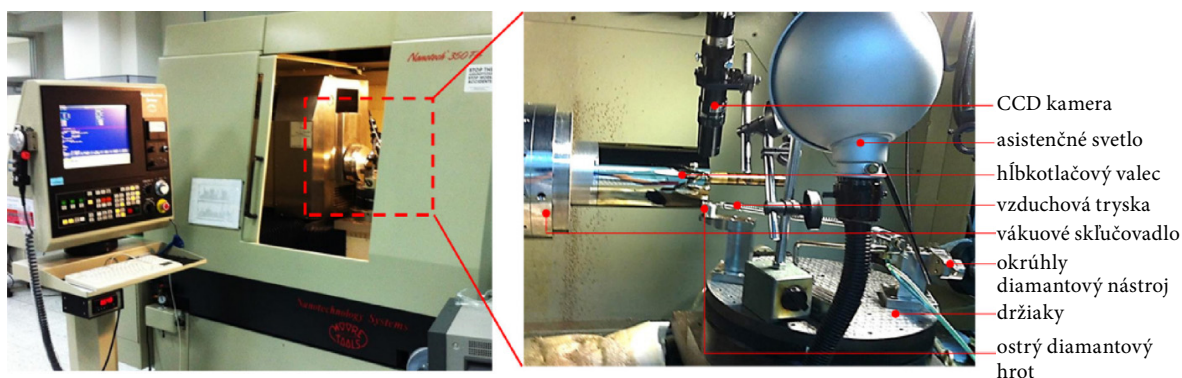
Štúdium tejto problematiky preukázalo, že šírku vytlačenej linky možno zmenšiť použitím tlačovej farby s jemnejšími nanočasticami, použitím vhodného substrátu, špeciálnej stierky alebo optimalizáciou parametrov tlače (napr. zvýšením tlačovej rýchlosti, tlaku) atď., ale množstvo prenesenej tlačovej farby je ovplyvnené predovšetkým veľkosťou a objemom jamiek tlačovej formy. Šírka vytlačenej linky je cca 2 až 3-krát väčšia než šírka vyrytej jamky, a preto je zmenšenie veľkosti jamiek najefektívnejším spôsobom, ako znížiť šírku vytlačených štruktúr [52]. S cieľom dosiahnuť lepšiu kvalitu tlače, boli na výrobu vysokoprecíznej hĺbkotlačovej formy s menšími jamkami a konzistentnou štruktúrou vyvinuté nové metódy gravírovania. Každá technológia výroby hĺbkotlačovej formy má svoje výhody aj nevýhody. Vďaka svojej jednoduchosti a stabilite v porovnaní s ostatnými konvenčnými technikami zhotovovania hĺbkotlačovej formy, je vo svete stále preferované elektromechanické gravírovanie [53].

2.6.1.1 Diamond micro engraving

XinQuan Zhang et al. vo svojom výskume predstavili novú metódu elektromechanického rytia hĺbkotlačového valca – diamond micro engraving (DME), vďaka ktorej sa miniaturizovala veľkosť tlačových jamiek, a tým aj znížil prenášaný objem farby z tlačovej formy na substrát. Táto nová metóda gravírovania sľubuje výrobu vysokoprecíznych foriem pre kotúčovú (R2R) hĺbkotlač na tlač jemných vodivých štruktúr tlačenej elektroniky. Mikrorytie sa realizuje pomocou ostrého diamantového hrotu v tvare V s prispôbeným geometrickým tvarom, ktorý kontinuálne vytvára konkávne inverzné pyramídové štruktúry na povrchu valca s využitím ultra-precízneho obrábacieho systému s rozlíšením 1 nm pre tri lineárne osi a rozlíšením $0,00001^\circ$ pre B a C rotačné osi. Na základe geometrického modelovania procesu DME, CNC tool path software je naprogramovaný tak, aby bral do úvahy všetky relevantné parametre týkajúce sa predlohy, jamiek, rycieho hrotu a formového valca. Technológiou Slow Slide Servo sa počas procesu rytia kontroluje presná poloha dvoch lineárnych osí a jednej rotačnej osi.



Obr. 2.13: Kinematika DME procesu a relevantné parametre pre rytie konkávných inverzných pyramídových jamiek do hĺbkotlačového valca [49]



Obr. 2.14: Snímka usporiadania jednotlivých súčastí DME [49]

Do gravírovacieho stroja je očistený hĺbkotlačový valec upevnený pomocou vákuového skľučovadla. K samotnému DME rytiu slúži ostrý diamantový hrot a na otáčanie valca je využívaný ďalší okrúhly diamantový nástroj s polomerom 1 mm. Okrúhly diamantový nástroj slúži k tomu, aby sa dosiahlo zrkadlovo hladkého povrchu valca s drsnosťou R_a menšou ako 6 nm, predtým, ako dôjde k samotnému procesu rytia. Oba diamantové nástroje sú držané v dvoch rôznych držiakoch s efektívnym sklonom a točivými uhlami, meranými a spravovanými optickým inšpekčným systémom. Kamerový systém napomáha pri polohovaní rycieho nástroja a monitorovaní DME procesu. Pre udržanie konzistentnej veľkosti a štruktúry vyrytých jamiek, a pre minimalizovanie zahrievania obrábacieho systému počas dlhej doby rytia, sa kontroluje teplota vzduchu vo vnútri strojného zariadenia s presnosťou $\pm 0,1$ °C. Odpadný materiál tvoriaci sa počas procesu obrábania sa rozducháva pomocou chladiaceho média [49].

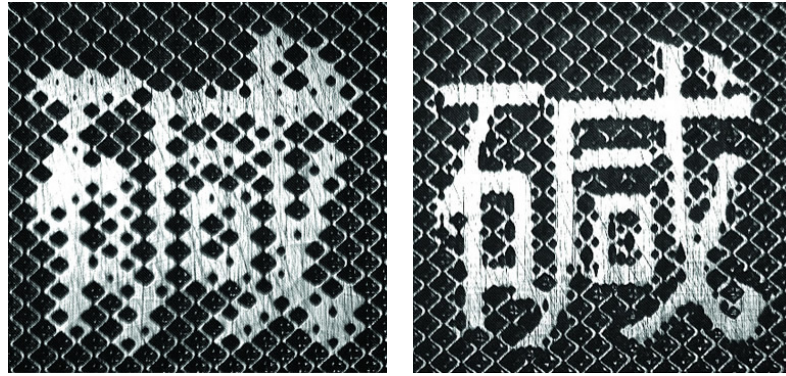
S využitím DME procesu boli úspešne vyrobené mosadzné hĺbkotlačové valce s konzistentnou štruktúrou a veľkosťou jamiek. Šírka vyrytej jamky bola úspešne znížená na 7 μm , čo je značné zlepšenie oproti priemyselnej norme 25 μm . Hĺbkotlačové valce vyryté touto novou gravírovacou metódou boli ďalej použité v kotúčovom hĺbkotlačovom stroji pre tlač kovovej mriežky, ktorá funguje ako druh transparentného vodivého filmu, využívaného v moduloch dotykových obrazoviek. Výmenou valcov vyrytých laserovým vypaľovaním (linky o šírke 25 μm) za valce zhotovené DME technológiou, sa šírka linky tlačenej kovovej mriežky zredukovala z 47 μm na 19 μm , a jeho priepustnosť pre VIS sa zvýšila z 65,2 % na 80,4 %, čo je porovnateľné s priepustnosťou ITO filmu (typicky ≥ 80 %) [49].

2.6.1.2 Xtreme engraving a TranScribe

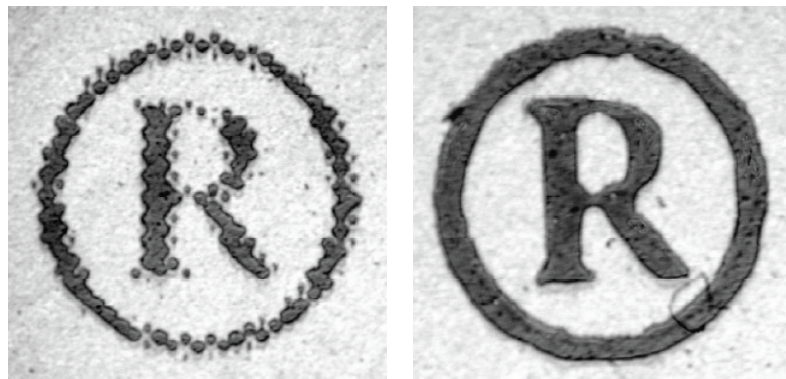
Xtreme Engraving a TranScribe sú nové elektromechanické gravírovacie systémy vyvinuté na dosiahnutie vysokej kvality tlače z hľadiska reprodukcie detailov a ostrosti kontúr. Obrábací systém nemá žiadne špeciálne požiadavky na rytú meď (použitie klasického hĺbkotlačového medeného valca). Obe metódy pracujú na rovnakom princípe a používajú špeciálnu techniku sieťovania, pri ktorej sa rycí hrot riadi iba obrazovým signálom [53]. Pri štandardnom elektromechanickom rytí sú tlačové jamky vytvorené trojrozmerné a objem farby sa znižuje s vyšším rozlíšením. Vďaka spomínanému špeciálnemu sieťovaniu, Xtreme a TranScribe gravírovanie umožňuje dosiahnuť vyššieho rozlíšenia bez znižovania objemu farby. Možné je tiež vytvoriť rôzne tvary jamiek, čo vedie k vysokej ostrosti kontúr. Ďalšou výhodou je minimalizovanie efektu „ozubených okrajov“, ktorý je pre elektromechanické rytie typický (obr. 2.16) [54].

Jedna jamka hĺbkotlačovej formy pozostáva zo 4–6 vyrytých čiar (obr. 2.17). Rozlíšenie gravírovania preto môže byť až niekoľkokrát väčšie, pričom objem prenesenej farby z jamiek na substrát zabezpečuje vysokú optickú hustotu tlačeného obrazu. Tým sa stáva táto techno-

lógia gravírovania vhodná pre materiálovú tlač – tlač jemných obrazcov s vysokým rozlíšením, ktoré zároveň vyžadujú aplikáciu hrubých nánosov farby. Kvôli zabezpečeniu optimálneho toku farby môže byť kontúram rovnobežným so smerom rytia priradené ohraničenie. Hrúbku ohraničenia je možné nastaviť individuálne, pričom šírka liniek ohraničením nie je nijako ovplyvnená. Aby bolo možné prispôbiť gravírovanie špecifickým podmienkam tlače, je taktiež možné individuálne nastavenie šírky stien jamiek.



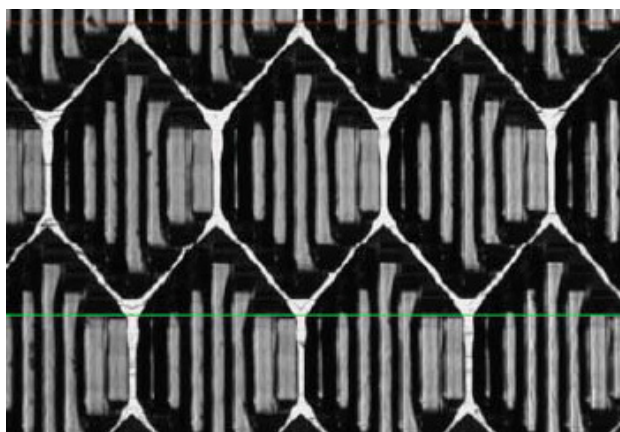
Obr.2.15: Mikrosnímka jamiek vyrytých konvenčným elektromechanickým rytím (vľavo) a hybridným gravírovaním technológiou Transcribe (vpravo) [55]



Obr.2.16: Tlač na PE fóliu z konvenčnej tlačovej formy s lineatúrou rastra 70 l/cm (vľavo) a z Xtreme formy s lineatúrou rastra 200 l/cm (vpravo) [53]

Z hľadiska princípu síce fungujú obe technológie rytia rovnako, ale každá má svoje silné aj slabé stránky. Rycia hlava v *Hell's Xtreme* gravírovaní je schopná reprodukovat len vektorovú grafiku a text, čo znamená, že Xtreme gravírovacia jednotka musí byť použitá v spojení s jednou zo štandardných rycích hlav od firmy Hell, ak tlačová predloha obsahuje rastrové elementy. Transcribe systém od firmy *Daetwyler* naopak dokáže jednou hlavou ryť líniovú grafiku aj konvenčnú grafiku, čím sa stáva pre firmy všestrannejším a menej nákladným riešením. Avšak, zatiaľ čo Xtreme gravírovanie dosahuje rozlíšenia až 2000 l/cm, Transcribe je schopné ryť maximálne v rozlíšení 200 l/cm, čo znamená, že Xtreme gravírovanie má väčší potenciál na trhu s ceninami a bezpečnostnou tlačou, ktorá môže vyžadovať mikrotlač písma o veľkosti 1 pt [53, 54]. S ohľadom na hĺbku vyrytých jamiek, je Xtreme gravírovanie schopné dosiahnuť maximálne 100 μm , zatiaľ čo Transcribe až 130 μm v režime High Output.

Z tohto dôvodu má TranScribe väčšiu kapacitu pre zákazky, ktoré vyžadujú nánosy väčšieho množstva farby, ako napríklad lakovanie alebo razba za studena [53].



Obr. 2.17: Sieťovacia štruktúra jamiek formy produkovaných Xtreme gravírovaním [53]

2.6.1.3 Ultra-rýchle vypaľovanie laserom

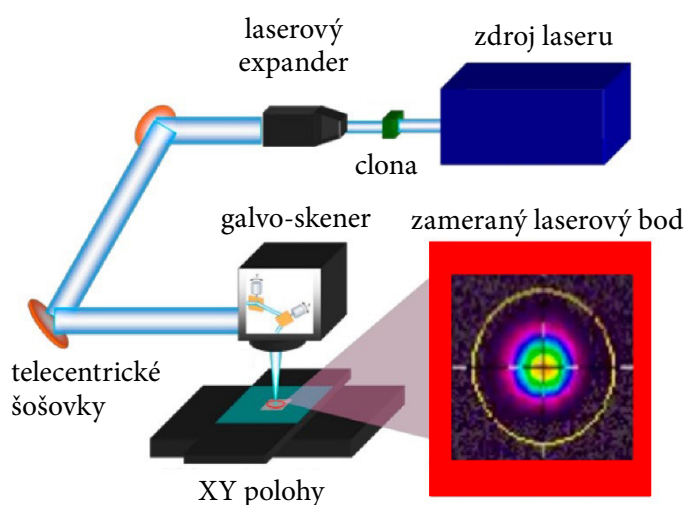
Weiyuan Chen et al. vyvinuli technológiu priameho vypaľovania laserom do nerezovej oceľovej formy, ktorá využíva k ablácii materiálu vysokoenergetický impulz. V porovnaní s nanosekundovými pulznými lasermi, femtosekundový (tiež nazývaný ako ultra-rýchly) laserový pulz trvá kratšie ako je doba rozptylu energie v kryštalických mriežkach materiálu, a preto samotné vypaľovanie tlačovej formy nesprievádza problém s uvoľňovaním tepla [56, 57]. Ďalšou výhodou ultrarýchleho laserového vypaľovania je krátka doba výroby. Použitím špirálovej metódy laserovej ablácie je možné ryť ryhy s rôznymi šírkami. Špirálový pohyb laserového lúča tiež vytvára vyšší pomer šírky k hĺbke ryhy na gravírovanej tlačovej forme, čo sa považuje za veľkú výhodu, vzhľadom na to, že takto vytlačené linky ostávajú úzke a pritom dochádza k prenosu väčšieho objemu vodivej farby. Rozmery vyrytej drážky na tlačovej forme vytvorenej ultra-rýchlym laserovým vypaľovaním ovplyvňujú parametre: *laserová fluencia* (energia laseru na jednotku plochy), *šírka špirály* a *hustota pokrytia laserom* (cover rate of spiral path).

Obr. 2.18 znázorňuje schématické vyobrazenie femtosekundového laserového systému. Zdroj laseru je komerčný Yterbiový laser, ktorý generuje 350 fs laserové pulzy s maximálnou pulznou energiou 20 μ J pri opakovanej frekvencii 100 kHz a strednej vlnovej dĺžke $\lambda = 1035$ nm a výkonom 180 mW. Priemer bodu laserového lúča je 13 μ m. Galvo-skener, ktorý je súčasťou obrábacieho systému, urýchľuje proces až na 3000 mm/s.

V experimente bola tlačová forma umiestnená do vákuového skľučovadla, kde bola obrábaná galvo-skenovacím systémom pri rôznych rýchlostiach posuvu. Po laserovom gravírovaní a opláchnutí v ultrazvukovej čističke, sa pomocou elektrolytického leštenia znížila

drsnosť povrchu formy. Vnútorne drážky so zníženou drsnosťou zlepšujú rýchlosť prenosu farby. Kvôli ochrane povrchu formy pred poškriabaním a opotrebením v dôsledku odierania povrchu stierkou počas tlačového procesu, bola na povrch hĺbkotlačovej formy nanesená DLC vrstva.

Priemerná šírka jamky takto zhotovenej formy bola $14,7\ \mu\text{m}$ so smerodajnou odchýlkou $0,266\ \mu\text{m}$. Nízka hodnota smerodajnej odchýlky svedčí o tom, že hĺbkotlačová forma zhotovená ultra-rýchlym laserovým systémom vypaľovania je uniformná. Forma bola tiež úspešne použitá pre tlač (nepriamou hĺbkotlačou) obvodov 23-palcovej transparentnej mriežky dotykového senzoru, s dosiahnutou priemernou minimálnou šírkou liniek $10,7\ \mu\text{m}$ [56].



Obr. 2.18: Schéma ultra-rýchleho laserového systému gravírovania [56]

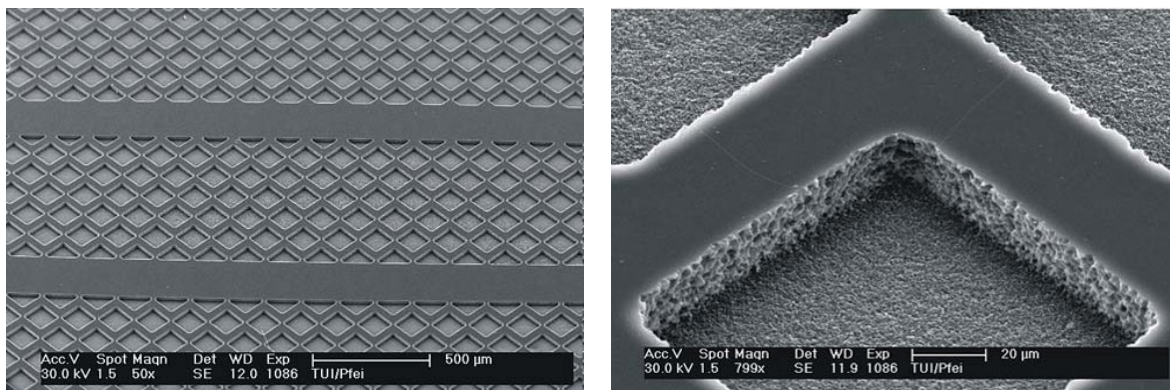
2.6.2 Nekonvenčné materiály na výrobu foriem

2.6.2.1 Mikroštruktúrované fotosenzitívne sklo

Literatúra uvádza ako nevýhodu konvenčných kovových hĺbkotlačových foriem malé množstvo chrómu, ktoré sa počas procesu stierania stierkou odstráni z formy, čím môže negatívne ovplyvniť elektrické vlastnosti funkčných farieb – t. j. izolátorov alebo vodivých formulácií. Preto sa pre výrobu tlačových foriem hľadá tiež uplatnenie iných materiálov [58].

Tenké flexibilné sklenené substráty (hrúbka do $100\ \mu\text{m}$) a sklenené tlačové formy sú novým trendom v polygrafii vďaka svojej transparentnosti, ale aj chemickej, mechanickej a tepelnej stabilite materiálu. Fotosenzitívne sklá sú dobre známe ako materiály, ktoré je možné mikroštruktúrovať s vysokým pomerom hĺbky k šírke jamky – 20:1. Princíp spočíva v ovplyvňovaní zmáčavosti medzi tlačovou formou a farbou v jamkách, v dôsledku zmeny povrchových geometrií, a v rozšírených možnostiach designu jamiek. Táto široká škála variácií geometrie jamiek umožňuje tlač veľkých uzavretých vrstiev a veľmi jemných

štruktúr. Taktiež je možná realizácia tlačových foriem pre autotypickú a poloautotypickú hĺbkotlač [58]. Existujú dva typy sklenených tlačových foriem vyvinutých pre hĺbkotlač: *foto-štruktúrované Li-Al-kremičité sklo* a *izotropicky leptané boron-kremičité sklo* [59].

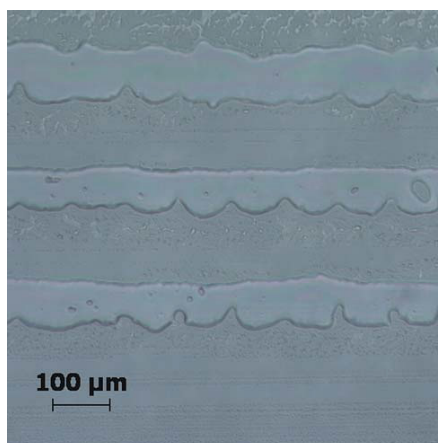


Obr. 2.19: Mikroštruktúrované fotosenzitívne sklo (vľavo) a jamka formy so zvýšenou povrchovou drsnosťou hrán (vpravo) [59]

Pre výrobu definovaných geometrií jamiek sú k dispozícii rôzne metódy mikroštruktúrovania. Hrúbka vrstiev tlačných pomocou fotoštruktúrovanej sklenenej tlačovej formy na báze kremičitanu hlinito-lítneho závisí na geometrii jamiek, pričom je možné dosiahnuť maximálne hodnoty 500 nm [59].

Brokmann, Sönnichsen a Hülsenberg vyrobili z fotosenzitívneho skla mikroštruktúrovanú tlačovú formu určenú pre tlač funkčnými farbami na flexibilné substráty technológiou hĺbkotlače. Cieľom ich práce bolo vyrobiť sklenené tlačové formy na tlačové testy a meranie a vyhodnotenie chemickej aj mechanickej stability. Počas tlače dochádza k chemickým reakciám medzi skleneným klišé a tlačovou farbou (farba chemicky napadá formu), čo vedie k strate hmotnosti a zväčšovaniu drsnosti povrchu formy. To má za následok zhoršenie prenosu farby na potláčaný materiál, prípadne zväčšenie jamiek. Testy chemickej stability tlačovej formy voči organickým rozpúšťadlám boli robené ponorením vzoriek do rozpúšťadiel v sklenenej fľaši (kremičitan bóru), a to pri dvoch teplotách: 20 a 40 ° C. Výsledky ukázali, že okrem NaOH, boli všetky straty hmotnosti zanedbateľné a 1,4-dioxán a isopropylalkohol chemicky nenapadli priamo sklo, ale len adsorbované vrstvy na povrchu skla. Preto ich možno použiť na čistenie skla pred aj po tlači. Na testovanie mechanickej stability sklenených tlačových foriem počas procesu stierania stierkou, bolo nastavenie upravené tak, aby simulovalo mechanicú záťaž pri 1400 cykloch stierky. Testy boli vykonané s mazaním (olejom) a bez mazania (priamy kontakt kovu so sklom). Ak sa počas procesu stierania nepoužil olej, boli čiastočne viditeľné malé deformácie a poškodenia jamiek (v rádoch µm). Rovnako všetky vzorky, pri ktorých bolo použité mazanie olejom, vykazovali lepšiu povrchovú drsnosť v porovnaní s neošetrenými vzorkami. V prípade použitia farby, ktorá nie je na báze kovových častíc, neboli nájdené žiadne deformácie jamiek ani u jednej vzorky.

Vyrobené tlačové formy boli tiež použité v tlačových skúškach s využitím technológie hĺbkotlače. Vplyv geometrie jamiek bol skúmaný na príkladoch tlače s P3HT (polovodivá formulácia), nevodivou farbou a vodivou formuláciou na báze strieborných častíc. Všetkými tromi farbami prebehla tlač na PE fólie aj tenké sklenené substráty (hrúbka 30 μm) úspešne. Najlepšie výsledky tlače boli dosiahnuté s použitím tlačovej formy s veľkosťou jamiek menej ako 80 μm a hĺbkou menej ako 30 μm . Pomocou takto vyrobenej tlačovej formy boli na sklo vytlačené jemné linky ITO (viď obr. 2.20) [58].



Obr. 2.20: ITO linky na tenkom sklenenom substráte bez špeciálnych úprav povrchu [58]

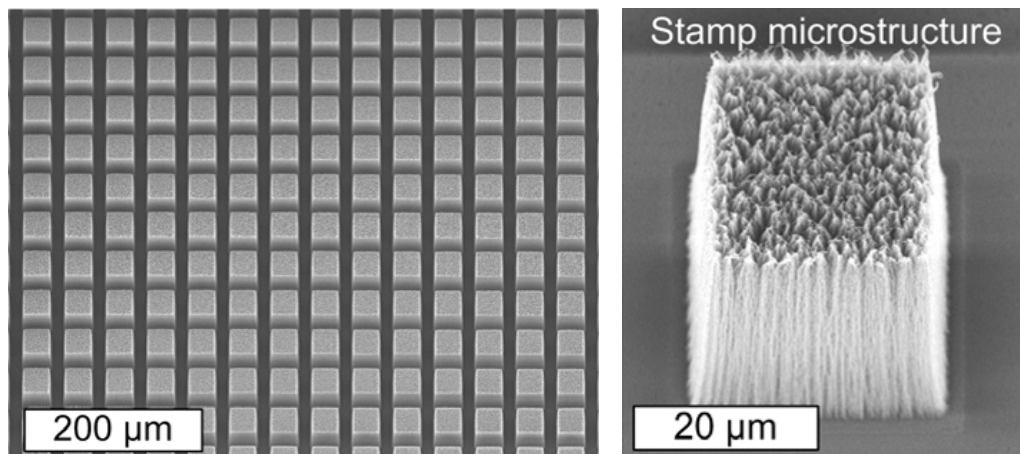
2.6.2.2 Nanoporézne formy pre flexotlač

Flexotlač je kompatibilná so širokou škálou substrátov a farieb, ale jej rozlíšenie je z dôvodu použitia elastomérnych foriem obmedzené. Limitácia spočíva v nestabilite foriem voči kvapalinám a ich deformácii vplyvom mechanického namáhania.

Sanha Kim et al. vo svojej práci navrhli nanoporézne mikroštruktúry, ktoré obsahujú zarovnané uhlíkové nanotrubičky s tenkým polymérnym povlakom. Kľúčovou funkčnosťou novej formy je jej pružná deformácia spolu s vysokou pórovitosťou (pórovitosť CNT ~99 %). Veľkosť pórov formy je väčšia ako elektricky funkčné nanočastice používané vo farbách, ale zároveň menšia ako vzory na forme (obr. 2.21). Aby dochádzalo k dobrému rozptýleniu častíc farby vo vnútri formy, póry formy by mali byť oveľa väčšie ako častice. Napríklad, upravené formy CNT s pórom ~100 nm dokážu rovnomerne tlačiť častice farby ~10 nm zo vzorov s nominálnou šírkou cca 1 μm .

Pri výrobe formy sa vertikálne zarovnané CNT rady (tzv. *CNT forest*) pestujú na fotolitograficky štruktúrovaných kremíkových substrátoch pôsobením atmosférického tlaku CVD. Horná povrchová vrstva narastených mikroštruktúr CNT obsahuje zhluky spletených CNT, ktoré sú po krátkom leptaní kyslíkom v plazme odstránené, vďaka čomu je povrchový modul CNT (~32 MPa) porovnateľný s kompresným modulom. Povrchová zhoda umožňuje,

aby došlo počas tlače ku konformnému kontaktu CNT so substrátom. V ďalšom kroku prípravy sú formy CNT pokryté tenkou vrstvou (~20 nm) pPFDA s použitím iniciovanej CVD (iCVD), po čom nasleduje druhé plazmové leptanie. Druhé ošetrenie plazmou je kľúčom k umožneniu infiltrácie farby pre tlač, pričom CNT mikroštruktúry potiahnuté pPFDA sa po infiltrácii kvapaliny a odparovaní rozpúšťadla nezmršťujú ani nerútia [60].



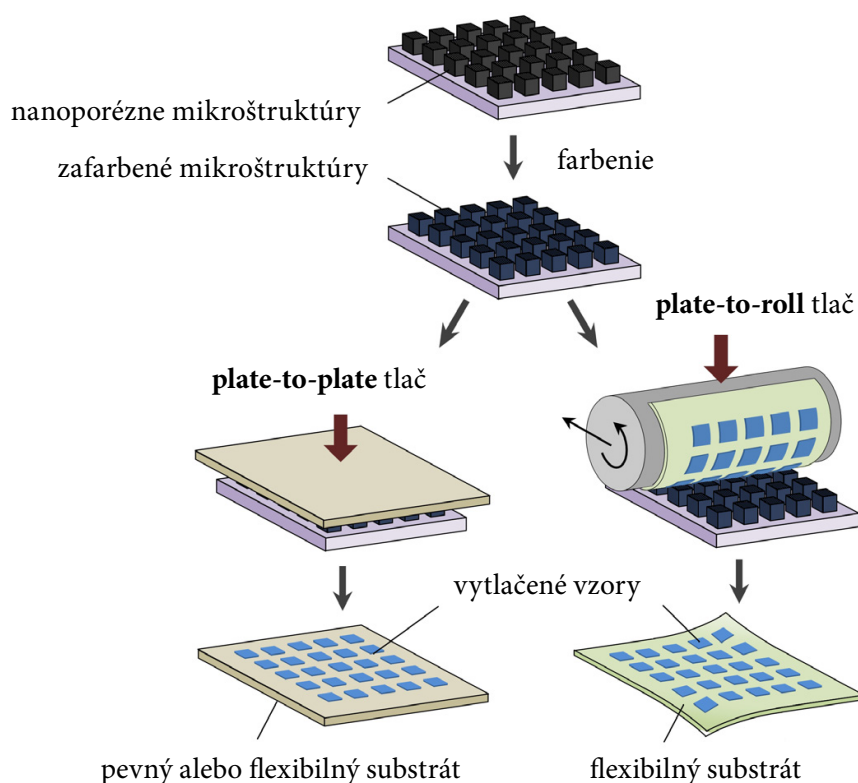
Obr. 2.21: Mikroštruktúra nanoporéznej formy [60]

S takto vyrobenou tlačovou formou boli pomocou flexotlače vytlačené vzory v rádoch μm , a to rôznymi funkčnými farbami na báze nanočastíc, vrátane Ag, ZnO, WO_3 a CdSe/ZnS, na tvrdé (sklo) aj flexibilné (PET fólia) substráty. Schéma tlačového procesu pomocou nanoporéznych foriem je znázornená na obr. 2.22. V prvom kroku sa polymérom potiahnuté CNT zafarbia farbou na báze nanočastíc pomocou metódy spin coating. Následne sa forma uvedie do styku s cieľovým substrátom, čo vedie k prenosu tenkej vrstvy farby, ktorá zodpovedá vzoru mikroštruktúr na forme. Výsledky tlačových testov ukázali, že rozmery tlačných vzorov sa zhodujú so vzormi na forme a vrstvy vytlačených nanočastíc vykazujú vysokú uniformitu s hrúbkou 5 až 50 nm. Pri použití rovnakej tlačovej formy, nánosu farby, tlačovej rýchlosti aj laku, vykazovali všetky testované farby rovnaký objem prenesenej farby na substrát. Koncentrácia nanočastíc v jednotlivých farbách určovala priemernú hrúbku nánosu po odparení rozpúšťadla [60].

Pomocou nanoporéznej formy a farieb na báze nanočastíc striebra sa podarilo replikovať rôznorodé štruktúry: úzke, široké, ostré aj hladko zakrivené tvary a vzory s veľmi rozdielnymi rozmermi prierezu v tesnej blízkosti (viď obr. 2.23). Vytlačené boli napríklad Ag štruktúry voskových plátov s minimálnou šírkou 3 μm medzi prilahlými otvormi alebo sústredné kružnice s šírkou liniek a rozstupmi od 5 do 10 μm .

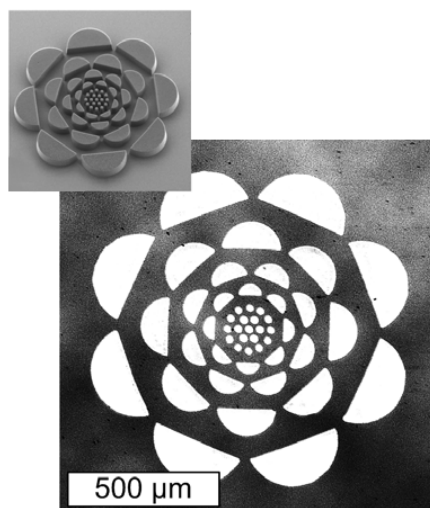
Výskumní pracovníci tiež porovnali flexotlač z nanoporéznej formy s inými tlačovými technikami, od laboratórnych po priemyselné. Pre jednotlivé technológie nanášania štruktúr sa vyniesla závislosť dosahovaného rozlíšenia danej techniky na rýchlosti tlače. Výsledky ukázali, že nanoporézna flexotlač pomerom kvality k výkonu prekonala stávajúce techni-

ky. Síce nedosahuje takého rozlíšenia ako napr. soft litografia (mCP), alebo mikrotransférová/nanotransférová tlač (mTP/nTP), ale rýchlosť týchto technológií je značne obmedzená (~0,01 m/s), čo je pre masovú tlač elektroniky prekážka. Objem prenesenej farby na jednotku plochy nanoporéznu flexotlačou dosahuje ~0,5 fl/mm, čo je až cca 100-násobne menej ako pri konvenčnej flexotlačí, a cca 10-násobne menej, než pri hĺbkotlačí a inkjete [60]. Ďalej sa preukázalo, že CNT mikroštruktúry vydržia milióny opakovaní kompresie a navyše môžu byť skonštruované tak, aby sa z väčších deformácií vyvolaných tlakom zotavili (v niektorých prípadoch > 70 %) [61, 62]. V predbežnej demonštrácii bola forma podrobená 100 tlačovým cyklom s identickými podmienkami tlače, kedy bolo zistené, že namáhanie formy nevedlo k značnej deformácii jej povrchu.



Obr. 2.22: Schéma tlačového procesu z nanoporéznych foriem [60]

Pre komerčné aplikácie bude potrebné vytvoriť kontinuálnu R2R tlač využívajúcu nanoporézne formy v podobe valcov kompatibilných s vysokorýchlostným tlačovým zariadením. K tomuto účelu, môže byť katalyzátor rastu CNT nanosený priamo na valec, alebo sa môže CNT „vypestovať“ na veľkoplošných plochých substrátoch (napríklad sklenných doskách), a následne preniesť na flexibilný substrát [63]. Okrem toho, môže byť CNT „forest“ pre výrobu foriem vypestovaný z neštruktúrovanej vrstvy katalyzátora, a štruktúrovaný až pomocou subtraktívnych metód, ako je laserová ablácia.



Obr. 2.23: Tlačové elementy na flexotlačovej nanoporóznej forme (hore) a vytlačený vzor na substráte (dole) [60]

Priama tlač z nových nanoporéznych foriem sa vyznačuje vysokým rozlíšením a uniformnou hrúbkou, vďaka čomu bude veľmi výhodná pre výrobu zariadení, ako sú vysokovýkonné tranzistory, nízkonákladové bezdrôtové senzory a iné.

2.6.3 Nové prístupy vo výrobe tlačových foriem

2.6.3.1 Hĺbkotlač založená na kontraste zmáčavosti

H. Zhang et al. prišli s novou metódou výroby funkcionalizovaných hĺbkotlačových valcov, ktoré nevyžadujú potrebu stierania prebytočnej farby z povrchu tlačového valca stierkou, a predstavujú nový alternatívny prístup k tlači hĺbkotlačou.

Vyhĺbené tlačové vzory boli vytvorené na tenkej flexibilnej kremíkovej doske štandardnou fotolitografiou a chemickým leptaním spolu so selektívnou funkcionalizáciou povrchu navrhnutou pre tlač vodou-riediteľnými farbami. Funkcionalizáciou povrchu vyhĺbeného vzoru sa zvýšil kontrast medzi zmáčavosťou vyrytých jamiek a zmáčavosťou netlačiacich miest, čo znamená, že hĺbkotlačová forma pozostáva z hydrofilných jamiek a netlačiacej hydrofóbnej plochy, vďaka čomu je prebytočná farba z netlačiacich miest odstránená bez použitia stierky. Kontrastu zmáčavosti dopomáha vrstvička niklu vo vnútri kremíkovej hĺbkotlačovej jamky a fluórovaná vrstva na povrchu nevyhĺbených miest formy, vytvorená pomocou pôsobenia par FOTS. Na vyleptanú dosku ovrstvenú niklom, bola nanosená ochranná vrstva zlata, ktorá nikel chránila pred vystavením FOTS. Zlatá vrstva sa v poslednom kroku procesu vyleptala preč, čím sa obnažil zmáčavý nikel. S využitím ochrannej vrstvy došlo tiež k zvýšeniu kontrastu zmáčateľnosti (z 50 ° na 80 °). Výhodou tejto stratégie výroby je dosiahnutie veľmi presných a ostrých vzorov s vysokým rozlíšením ($< 1 \mu\text{m}$). Tlačový systém

R2R hĺbkotlače založenej na kontraste zmáčavosti pozostáva z dvoch po sebe odvažujúcich sa valcov – hĺbkotlačový valec, ktorý je obalený kremíkovou tlačovou formou a prítlačový valec obalený flexibilným substrátom.



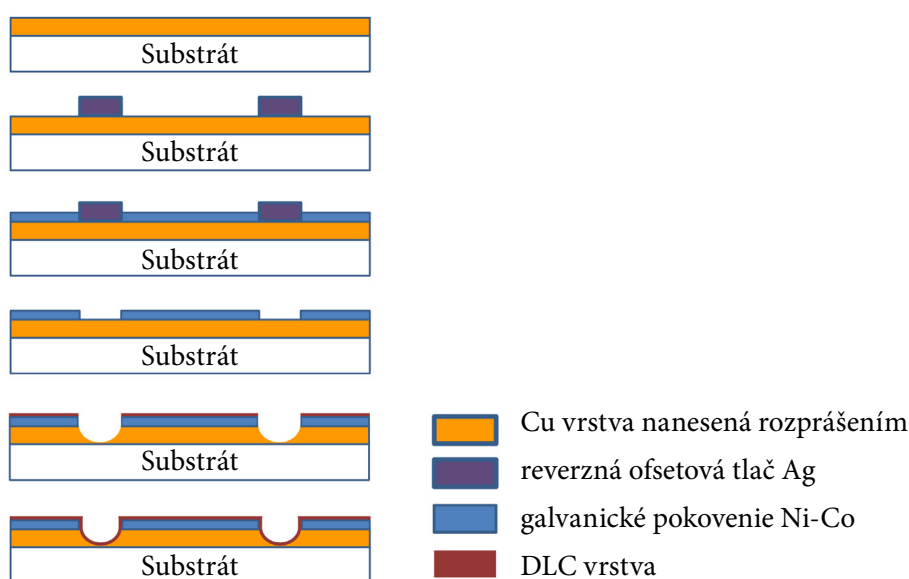
Obr. 2.24: Schéma postupu výroby formy založenej na kontraste zmáčavosti [64]

K výskumu limitných hraníc tejto tlačce boli použité farby na báze oxidu kremičitého. Najmenšie vytlačené linky mali šírku $1,2 \mu\text{m}$ s rozstupom $1,5 \mu\text{m}$ (tlač na PET, s 19° kontaktným uhlom pri tlačovej rýchlosti 10 mm/s a hĺbkou jamiek $3,5 \mu\text{m}$).

Touto modifikovanou hĺbkotlačou boli tiež vytlačené vodivé elektródové vzory pre OTFT s použitím vodou-riediteľnej farby na báze nanočastíc striebra. Linky o šírke cca $20 \mu\text{m}$ sa vytlačili, ale jemnejšie linky už nebolo možné vytlačiť, kvôli veľkosti nanočastíc, ktoré farba obsahovala. Zmeraný odpor 350 nm hrubej a $50 \mu\text{m}$ širokej linky bol $1,3 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. Tlačené strieborné linky tvorili v OTFT zdrojovú a zbernú elektródu. Ostatné komponenty boli tlačené aerosol-jetom. P3HT bol v OTFT použitý ako polovodič, vysokokapacitné iónové gély ako gate dielektrikum a PEDOT:PSS ako horná gate elektróda. Dĺžka a šírka kanálu zariadenia boli $15 \mu\text{m}$ a $390 \mu\text{m}$ s priemernou hrúbkou striebornej linky 300 nm . Spínací on/off pomer bol 105 s vysokou mobilitou nosiča náboja $\sim 1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Tieto výsledky dokazujú, že takto modifikovaná hĺbkotlač je sľubnou metódou pre produkciu nízkonapäťových a vysokovýkonných OTFT [64].

2.6.3.2 Replikácia hĺbkotlačovej formy pomocou reverzného ofsetu

Hĺbkotlač, tampónová tlač a reverzná ofsetová tlač sa vyznačujú použitím hĺbkotlačových foriem, ktoré majú rozhodujúci vplyv na presnosť a kvalitu tlače. Yejin Shin et al. vo svojom výskume navrhli presnú metódu zhotovenia repliky hĺbkotlačovej formy. Proces replikácie formy pozostával zo šiestich krokov: rozprašovania medi, vytlačenia vzorov so šírkou liniek 5 μm pomocou reverznej ofsetovej tlače, galvanického pokovenia (Ni-Co), opláchnutia, leptania a nanosenia vrstvy DLC (viď obr. 2.25). Nosným substrátom bolo sklo o hrúbke 3 μm . Pre replikáciu formy však možno použiť ako substrát tiež nehrdzavejúcu oceľ alebo kremíkovú dosku. Kvôli lepšiemu príľnutiu Cu vrstvy k substrátu, bol substrát pred Cu rozprašovaním ošetrený adhéznou vrstvou.

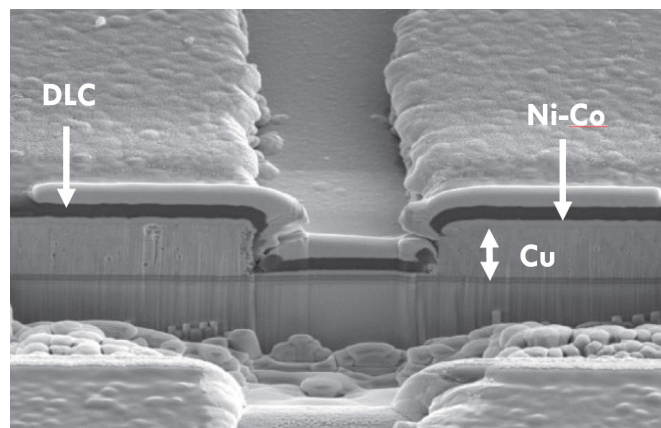


Obr. 2.25: Postup replikácie tlačovej formy pre reverznú ofsetovú tlač [42]

Na tlač reverzným ofsetom bola použitá farba na báze nanočastíc striebra, pričom šírka tlačných liniek určuje šírku liniek replikovanej formy. Pre udržanie jemného vzoru, bola v ďalšom kroku hrúbka galvanicky nanosennej Ni-Co vrstvy oveľa menšia (300 nm) než výška vytlačených štruktúr, aby pokryla len medenú vrstvu a nie vytlačený vzor. Aby sa zabránilo galvanickému nanoseniu Ni-Co vrstvy na vytlačený vzor, bol predtým uskutočnený tiež experiment na stanovenie teploty sušenia a ideálneho výkonu plazmy. Počas tlače reverzným ofsetom, bola organická látka uvoľnená z tlačovej farby do okolia tlačenej vzoru, odstránená ošetrením plazmou. Vytlačený vzor prechádzal teda procesom sušenia a plazmovým spracovaním za podmienok, ktoré nespôsobili spečenie Ag farby. Keďže vytlačený vzor je len usušený a nie sintrovaný, nie je vodivým. Po galvanickom pokovení, bol vytlačený vzor vymytý v ultrazvukovej čističke v kúpeli obsahujúcej predovšetkým rozpúšťadlo pre použitú tlačovú farbu. Po vymytí vytlačeného vzoru, sa medená vrstva obnažila a bola následne leptaná. V poslednom kroku procesu sa na povrch už gravírovanej formy naniesla ochranná

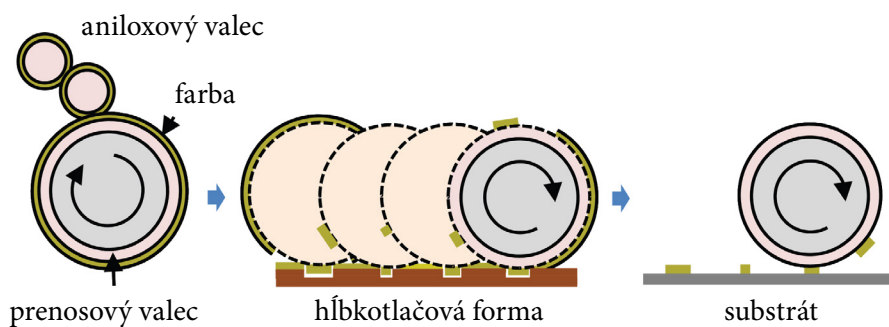
DLC vrstva na zvýšenie mechanickej tvrdosti a odolnosti. Pred nanosením DLC vrstvy môže byť na formu nanosená ako vyrovnávacia vrstva kremík alebo wolfrám.

Takto vyrobená replika tlačovej formy bola porovnaná s pôvodnou, a to prostredníctvom tlače reverznou ofsetovou tlačou na PET fóliu. Ag farba bola na prenosový substrát nanosená metódou spin coating rýchlosťou 6000 rpm (cca 10 min). Šírka liniek vzoru na replikovanej forme dosahovala 4,8 μm a šírka vytlačeného vzoru na substráte bola taktiež 4,8 μm . Očakáva sa, že takto replikované vysokoprecízne formy nájdu využitie nielen v reverznej ofsetovej tlači, ale aj v mikrokontaktnej tlači a nepriamej hĺbkotlačí [42].



Obr. 2.26: SEM snímka replikovanej tlačovej formy [42]

2.6.3.3 Modifikácia tlačovej formy pre tenkovrstvé tranzistory



Obr. 2.27: Reverzná ofsetová tlač s nanášaním farby pomocou aniloxového valca [65]

Nackbong Choi et al. vo svojej štúdií vykonali analýzu, na základe ktorej modifikovali spôsob výroby hĺbkotlačovej intaglio formy pre tlač TFT reverzným ofsetom. Výsledky z FEA ukázali, že konvenčná intaglio tlačová forma s pozitívnym uhlom bočnej steny, nie je schopná vytlačiť veľmi jemné vzory, pretože ryhy formy sa môžu dostať počas procesu tlače pod vplyvom tlaku do kontaktu s materiálom prenosového valca, čo má za následok, že okraje vzorov nie sú ostré a veľkosť vytlačených liniek je menšia ako navrhnutá a požadovaná

veľkosť. Typickými kandidátmi na materiál tlačovej formy pre túto techniku tlače sú sklo, kremeň a Si doska. Si doska je vďaka svojej odolnosti voči tlaku, jednou z najlepších volieb. Je tiež ľahko leptateľná mokrými aj suchými metódami.

Pre získanie kolmého, alebo negatívneho uhla a jasného profilu leptu boli skúmané metódy leptania Si tlačovej formy, ako je mokré leptanie, laserová ablácia, suché plazmové leptanie a RIE leptanie. Spomedzi týchto techník vykazovalo RIE leptanie najlepšie výsledky – dosiahnutie 90° uhla bočnej steny a hĺbky rýh $13\ \mu\text{m}$. V porovnaní s ostatnými metódami leptania RIE tiež nevykazovalo straty vzoru a je známe tým, že vyleptá hlboké ryhy s relatívne vysokým pomerom strán vďaka fluórovému polyméru, ktorý pasivuje a chráni bočné steny [20].

Hlavný princíp reverznej ofsetovej tlače spočíva v rozdielnosti povrchovej energie tlačovej formy a prenosového valca. Adhézia medzi farbou a povrchom Si formy by mala byť silnejšia ako celková energia prenosového valca – t. j. súčet povrchového napätia farby a adhéznej energie medzi farbou a povrchom prenosového valca. Ak je táto podmienka splnená, dôjde k úspešnému prenosu farby z prenosového valca na formu. Povrchová energia samotného Si však nie je na odstránenie farby z prenosového valca dostatočná. Na základe meraní povrchovej energie (metódou sediacej kvapky) bola na Si tlačovú formu nanosená tenká vrstva Mo, ktorá zaistila zvýšenie povrchovej energie formy, a tým lepší prenos farby.

Z Si tlačovej formy gravírovanej RIE leptaním a ošetrenej Mo vrstvou bola s využitím optimalizovaného reverzného ofsetu vytlačená vrchná riadiaca elektróda. Pre tlač jemných vzorov o šírke liniek $10\ \mu\text{m}$ s rozstupom $6\ \mu\text{m}$, boli použité 2 farby: leptaniu-vzdorná (etch-resist) a strieborná farba. A-IGZO tenkovrstvé tranzistory so šírkou a dĺžkou kanálu $12/6\ \mu\text{m}$ boli úspešne vyrobené pomocou tlače etch-resist farby. Výskumní pracovníci veria, že prepracovanejší tlačový stroj by s využitím tejto vysokoprecíznej tlačovej formy dokázal vytlačiť vzory s ešte menšími rozmermi [65].

3. Experimentálna časť

Experimentálna časť práce obsahuje popis metodických postupov a následné vyhodnotenie experimentálnych výsledkov. Prvá časť experimentu pozostávala z prípravy a analýzy nanocelulóзовých substrátov pre tlač, konkrétne CNF filmov a coating nenatieraných papierových substrátov nanocelulóзовým hydrogélom. Druhú časť experimentu tvorí vlastná tlač na nátláčových strojoch, predovšetkým pre technológie hĺbkotlače, flexotlače a tampónovej tlače s využitím strieborných vodivých formulácií. Pre tlač na papierové substráty s CNF nátermi bol použitý flexotlačový nátláčový stroj NCB CB150-Y, hĺbkotlačové nátláčové zariadenie Caibang CB100-E a tampónový nátláčový stroj Tampoprint Sealed Ink Cup 60. Nanocelulóзовé filmy (3D tlačené aj samonosné) boli potlačené technológiami tampónovej tlače a sieťotlače. Kvôli porovnaniu bola vykonaná tiež tlač na PET fólie.

V poslednej časti experimentu bola hodnotená kvalita výtláčkov vizuálne, mikroskopicky, obrazovou analýzou a meraním drsnosti, elektrického odporu a lesku tlačených plôch a línií. Na základe analýzy testovacích obrazcov bol porovnávaný a hodnotený potenciál jednotlivých tlačových techník pre materiálovú tlač.

3.1 Experimentálne prístroje a zariadenia

hĺbkotlačový nátláčový stroj Caibang CB100-E, flexotlačový nátláčový stroj NCB CB150-Y, sieťotlačový stroj Everbright S-200HF, tampónový nátláčový stroj Tampoprint Sealed Ink Cup 60, ofsetové nátláčové zariadenie IGT C1, ofsetový tlačový stroj Heidelberg Quickmaster 46-2, digitálny multimeter Rigol DMM 3068, štvorbodová sonda s roztečou meracích hrotov 8 mm, meracie hroty pre dvojbodovú metódu, sušiareň, ultrazvuková čistička Bandelin Sonorex DT 103H, 3D biotlačiareň Regemat3D, automatický aplikátor filmu TQC, automatické naprašovacie zariadenie Agar Auto Sputter Coater, Lehmann laser profilometer, Bruker Dektak XT profilometer, analytické váhy Mettler AT201, OTR zariadenie Mocon OX-TRAN® 1/50, SEM mikroskop Hitachi SU3500, leskometer Micro-TRI-gloss μ a VIPTRONIC VIPGLOSS-I, skener Epson Perfection (verzia V750 PRO) a Canon Canoscan 5600F, mikroskop Nikon LV, klimatická komora Vötsch VC 7018

3.2 Experimentálne materiály

PET fólia Melinex 100 a 175 μm , nenatieraný ofsetový papier MultiOffset® 250 g/m^2 , lesklý natieraný bezdrewný ofsetový papier LUXOMAGIC 130 g/m^2 , matne natieraný bezdrewný ofsetový papier 150 g/m^2 , jednostranne polievaný papier s lesklým náterom CHROMLUX 700 – 150 g/m^2 , experimentálna hĺbkotlačová formulácia na báze globulárnych nanočastíc

striebra NanoGravAg (Syrový), experimentálna flexotlačová formulácia na báze globulárnych nanočastíc striebra NanoFlexAg (Syrový), experimentálna farba na báze mikrodoštičiek striebra PadAg (Syrový), experimentálna ofsetová formulácia na báze mikrodoštičiek striebra OffsetAg (Syrový), uhlíková formulácia pre ofset OffsetC (Syrový), experimentálna sieťotlačová formulácia na báze grafénových nanodoštičiek – nanoplatelets GVS7 (Syrový)

CNF hydrogély pre 3D tlač nanocelulóзовých filmov a výrobu samonosných filmov

Pre 3D tlač filmov boli použité 4 typy CNF hydrogélů na báze tetramethylpiperidinyl-1-oxyl (TEMPO) oxidácie s použitím 3,8 mmol alebo 6 mmol chlornanu sodného (9% NaClO) na gram vlákien. Celulóзовé vlákna boli zo surového odpadu po spracovaní cukrovej trstiny získané pomocou dvoch frakčných metód – NaOH a hydrotermálnej úpravy (hydrothermal treatment HT) v kombinácii s NaOH. Koncentrácia disperzie bola 2 hm. %.

Tab. 3.1: *Séria použitých CNF hydrogélů*

<i>Vzorka CNF gélu</i>	<i>Spôsob rozvlákňovania</i>	<i>TEMPO-oxidácia – množstvo 9% NaClO (mmol/g)</i>
GHS_T3.8	HT+NaOH	3,8
GS_T3.8	NaOH	3,8
GHS_T6.0	HT+NaOH	6
GS_T6.0	NaOH	6

CNF hydrogél pre coating papierových substrátů

Nanocelulóза použitá na nános na papierové substráty bola vyrobená z nesusšených vlákien kraftovej buničiny. Vlákna boli získané TEMPO oxidáciou s použitím 3,8 mmol/g NaClO. Vlákna (1 hm. %) sa homogenizovali pri tlaku 1000 bar a nanocelulóза bola odobraná po 3 priechodoch homogenizátorom.

3.3 Použité programy

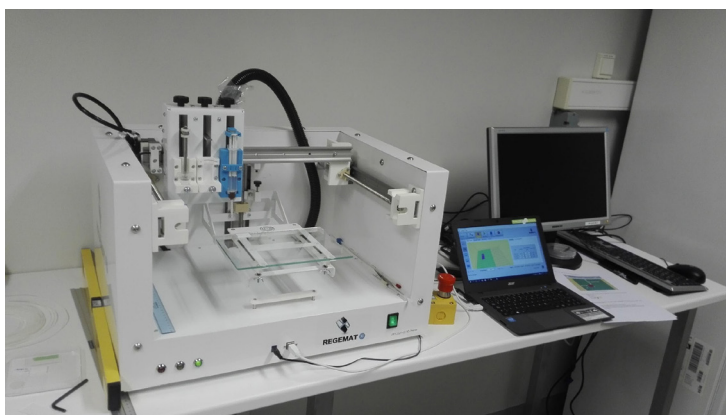
Adobe Photoshop CS6, Adobe InDesign CS6, Adobe Illustrator CS6, Microsoft Office Word 2013, Microsoft Office Excel 2013, ImageJ 1.48, Regemat3D Designer 1.8, NIS-Elements, Matlab R2010a, Origin Pro 9

3.4 Metodické postupy a experimentálne výsledky

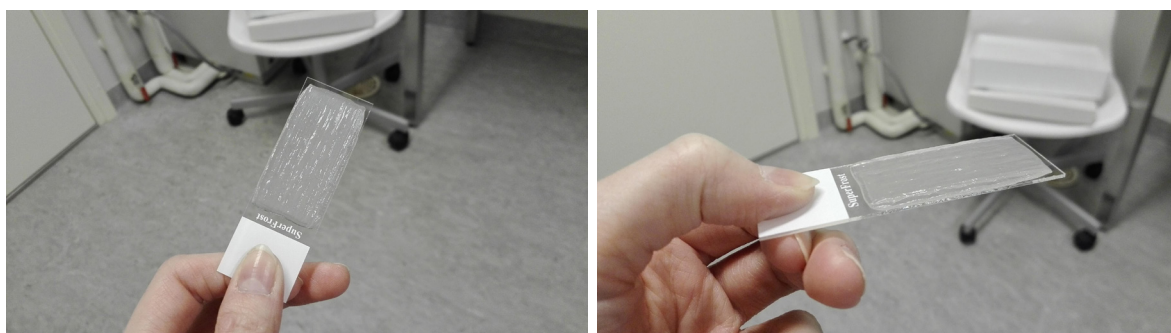
3.4.1 Príprava substrátov

3.4.1.1 3D tlač CNF filmov

Tlač 4 typov nanocelulóзовých gélov prebehla na biotlačiarňi Regemat3D (verzia 1.0) s použitím trysky s priemerom otvoru 0,58 mm. CNF gély sa 24 hod. pred samotnou tlačou nechali zahriať na izbovú teplotu (23 °C). Ako nosný substrát boli použité mikroskopické sklíčka, na ktoré sa CNF gély priamo nanášali tlačou po riadkoch, čím došlo k formovaniu ucelených CNF filmov. Parametre tlače boli nastavené v softvéri Regemat3D Designer (verzia 1.8, Regemat3D, Granada, Španielsko). Pre každý typ nanocelulózy bolo vytlačených 8 vzoriek v tvare obdĺžnika s hrúbkou 0,8 mm a rozmermi 20 × 45 mm, zloženého z dvoch na seba kolmých riadkových vrstiev. V závislosti od typu tlačeneho CNF gélu a jeho reologického správania, boli menené parametre rýchlosti toku (2 až 2,5 mm/s) a rýchlosti tlače (5 až 7 mm/s). Po tlači sa filmy 5 dní sušili pri izbovej teplote v špeciálnej miestnosti, kvôli eliminácii prachu a nečistôt, ktoré by mohli filmy znehodnotiť.



Obr. 3.28: 3D biotlačiareň Regemat3D



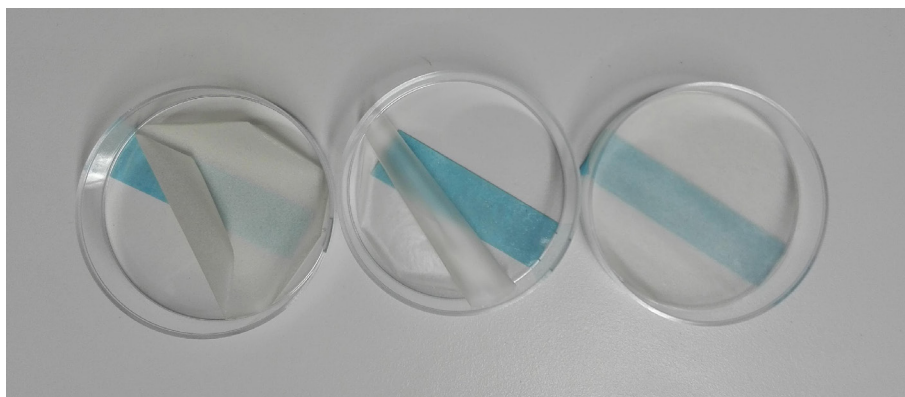
Obr. 3.29: Čerstvo vytlačená vzorka CNF filmu na mikroskopickom sklíčku

3.4.1.2 Výroba samonosných filmov

Filmy boli vyrobené suspenzným odlieváním (20 g/m²) CNF gélov s použitím 0,2 hm. % koncentrácie CNF disperzie do Petriho misky s priemerom 55 mm. Bolo použitých 8 druhov CNF gélov, kedy sa 4 základné druhy nanocelulózy rozdelili do dvoch sérií – hydrogély bez pridania plastifikátoru a gély s 40 % prídavkom PEG. Filmy sa sušili týždeň pri izbovej teplote (23 °C) v špeciálne vyhradenej miestnosti.

Tab. 3.2: Prehľad vyrobených filmov

Číslo vzorky	Filmy	Gély	PEG (%)
1	FHS_T3.8	GHS_T3.8	-
2	FS_T3.8	GS_T3.8	-
3	FHS_T6.0	GHS_T6.0	-
4	FS_T6.0	GS_T6.0	-
5	FHS_T3.8_P40	GHS_T3.8	40
6	FS_T3.8_P40	GS_T3.8	40
7	FHS_T6.0_P40	GHS_T6.0	40
8	FS_T6.0_P40	GS_T6.0	40



Obr. 3.30: Samonosné nanocelulózoové filmy

3.4.1.3 Coating papierových substrátov CNF hydrogélom

Coating nenatieraných ofsetových papierových substrátov MultiOffset® (250 g/m²) CNF hydrogélom bol vykonaný pomocou automatického aplikátoru filmu TQC s použitím 50 µm Mayerovej tyče. Nanocelulózoový gél bol pred aplikáciou na papierové substráty homogenizovaný. Boli vytvorené 3 typy natieraných substrátov – substráty s jednou vrstvou, dvoma vrstvami a tromi vrstvami CNF. Nanocelulózoové nátery boli charakterizované a testované na tlač vodivých liniek a štruktúr hĺbkotlačou, flexotlačou a tampónovou tlačou.

3.4.2 Analýza substrátov

3.4.2.1 Drsnosť meraná pomocou laserovej profilometrie

Kvantifikácia drsnosti vrchnej strany samonosných CNF filmov spolu s jej vplyvom na dosiahnutú kvalitu tlače, bola uskutočnená pomocou laserovej a mechanickej profilometrie. Samotnému meraniu na laserovom profilometri predchádzala príprava vzoriek. Najskôr sa vzorky filmov o rozmere cca 2×1 cm pripevnili obojstrannou lepiacou páskou na mikroskopické sklíčka. „Transparentné“ vzorky boli pred meraním ovrstvené zlatom pomocou automatického naprašovacieho zariadenia Agar Auto Sputter Coater, aby došlo k eliminácii vnútorných odrazov (reflektancie) a redukcii chýb merania. Nanášanie tenkej vrstvy zlata na povrch vzoriek prebiehalo po dobu 120 s.



Obr. 3.31: Agar Auto Sputter Coater



Obr. 3.32: Lehmann laser profilometer

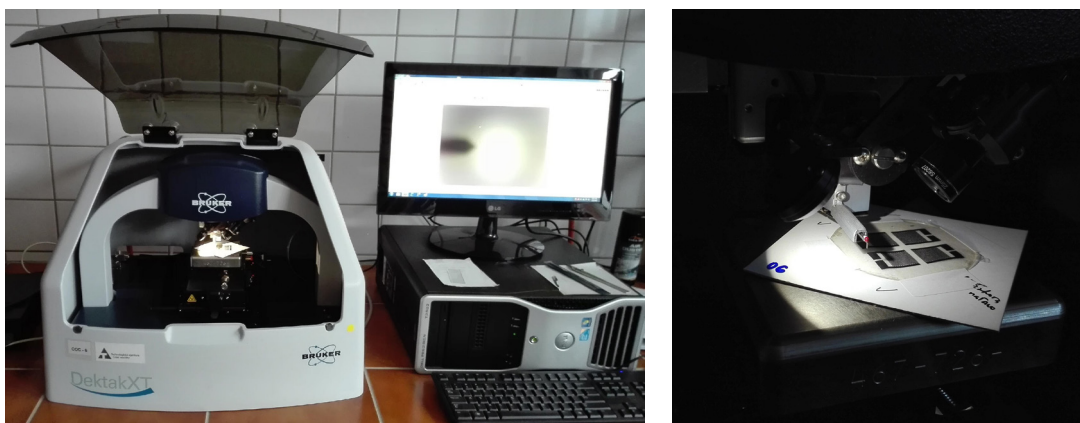
Z vrchnej strany vzoriek nanocelulózových filmov bolo urobených 20 snímok pomocou laserového profilometru „LLP“ (Lehmann laser profilometer, IVT-Lehmann Messtechnik AG) s laterálnym rozlíšením 1 μm a Z-rozlíšením 10 nm. Veľkosť meraných oblastí (local areas) bola 1 mm \times 1 mm. Na LP obrázkoch bola hodnotená efektívna hodnota RMS. Obrazy topografie boli ďalej spracované pomocou SurfCharJ pluginu v programe ImageJ, kde boli kvantifikované charakteristické detaily povrchu filmov. Výsledky (tab. 3.3) ukázali, že horná strana filmov s PEG sa vyznačuje drsnejším povrchom.

Tab. 3.3: Hodnoty drsnosti [μm] zmerané laserovým profilometrom

Vzorka	S 40% PEG	Bez PEG
FHS_T3.8	3,30 \pm 0,27	2,66 \pm 0,16
FHS_T6.0	2,46 \pm 0,34	0,87 \pm 0,15
FS_T3.8	3,10 \pm 0,37	2,04 \pm 0,21
FS_T6.0	2,58 \pm 0,20	0,99 \pm 0,07

3.4.2.2 Drsnosť meraná pomocou mechanickej profilometrie

Za účelom kontroly bola drsnosť samonosných nanocelulózových filmov zmeraná tiež pomocou ihlového mechanického profilometru Bruker Dektak XT s nastaveným rozsahom merania 524 μm , dĺžkou 6000 μm , dobou trvania 60 s a prítlakom ihly 3 mg. Meraniu drsnosti mechanicou profilometriou boli podrobené tiež 3D tlačené CNF filmy a papierové substráty s CNF nátermi. Vplyv zakrivenia substrátov bol redukovaný pomocou nástroja „vyhladenie“ (2000 pts) v programe Origin Pro 9. Z upravených dát boli vypočítané priemerné hodnoty drsnosti R_a uvedené v tabuľkách 3.4 – 3.6.



Obr. 3.33: Dektak XT profilometer

Tab. 3.4: Hodnoty drsnosti [μm] samonosných CNF filmov zmerané pomocou mechanickej profilometrie

Vzorky	S 40% PEG	Bez PEG
FHS_T3.8	2,68	1,65
FHS_T6.0	1,88	1,39
FS_T3.8	2,06	1,61
FS_T6.0	2,08	1,54

Tab. 3.5: Hodnoty drsnosti [μm] 3D tlačných CNF filmov zmerané pomocou mechanickej profilometrie

Vzorky	R_a
FHS_T3.8	2,81
FS_T3.8	2,92
FHS_T6.0	2,09
FS_T6.0	2,13

Tab. 3.6: Hodnoty drsnosti [μm] papierových substrátov s CNF nátermi zmerané pomocou mechanickej profilometrie

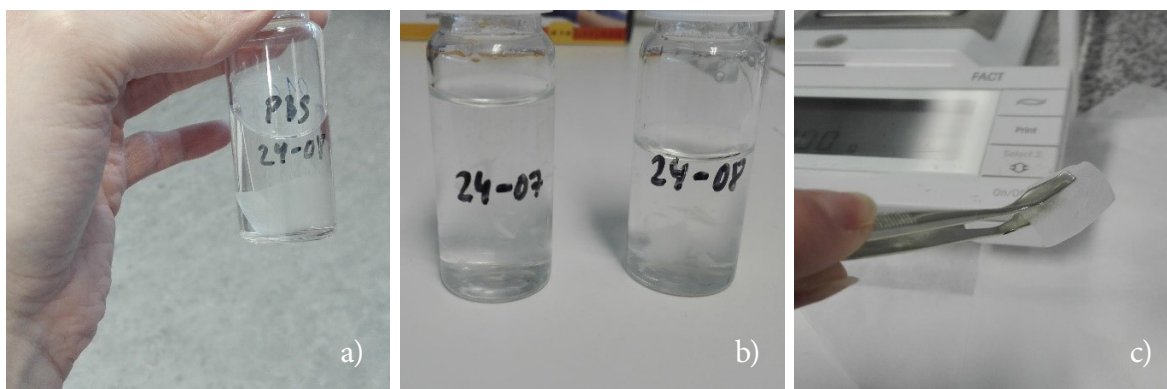
Vzorky	R_a
nenatieraný papier	2,24
1 vrstva CNF	1,98
2 vrstvy CNF	2,4
3 vrstvy CNF	1,72

Hodnoty v tab. 3.4 potvrdzujú závery vyvedené z analýzy drsnosti filmov meranej pomocou laserovej profilometrie, a to že CNF filmy obsahujúce plastifikátory sa vyznačujú drsnejším povrchom. Po porovnaní zmeranej drsnosti samonosných CNF filmov a 3D tlačných CNF filmov na mikroskopické sklíčka (tab. 3.5) je zrejmé, že povrch 3D tlačných CNF filmov je mierne drsnejší, než povrch samonosných filmov. Príčinou bude štruktúrovanie, ku ktorému dochádza pri vlastnej tlači hydrogélov po riadkoch na substrát. Zo zmeranej drsnosti papierových substrátov (tab. 3.6) možno usúdiť, že drsnosť tlačných aj samonosných CNF filmov je podobná drsnosti konvenčného nenatieraného ofsetového papiera.

Vyššia drsnosť CNF filmov nepriamo odráža nedokonalú nanofibriláciu a vyšší obsah reziduálnych vlákien celulózy. Z výsledkov tiež možno usúdiť, že CNF náter uzatvára póry povrchu papierového substrátu a s počtom vrstiev CNF sa znižuje jeho drsnosť.

3.4.2.3 Gravimetrické meranie absorpcie kvapalín

Potenciál aplikácie samonosných CNF filmov ako materiálu (náplasti) na hojenie rán bol hodnotený pomocou gravimetrického merania absorpcie kvapalín. Boli vytvorené dve sady vzoriek CNF filmov. Jedna sada vzoriek pre gravimetrické meranie absorpcie vody (vzorky o rozmerne cca 2×2 cm), druhá sada pre gravimetrické meranie absorpcie PBS (vzorky o rozmere $2 \times 1,5$ cm). Vzorky sa tesne pred testovaním sušili v sušičke po dobu 1 hod. pri 105°C . Suché vzorky sa odvážili, po čom nasledovalo samotné gravimetrické testovanie, kedy boli vzorky ponorené do vody/PBS po dobu 5, 15, 30, 60 minút a 2, 24 hodín, potom opatrne zbavené prebytočnej vody laboratórnymi vreckovkami a zvážené na analytických váhach Mettler AT201. Na manipuláciu so vzorkami bola použitá pinzeta.



Obr. 3.34: a) vzorka filmu ponorená do PBS b) rozpustené vzorky c) manipulácia vzorky pomocou pinzety

Väčšina vzoriek sa počas gravimetrického merania absorpcie vo vode poškodila/rozpustila. Ako najproblematickejšie sa ukázali vzorky s plastifikátormi (vzorka 5–8). Tri vzorky z 8 (1, 2 a 4) prešli testom bez väčšieho poškodenia. PBS absorpčným testom prešli viac-menej všetky vzorky bez väčšieho poškodenia. Manuálne sušenie vzoriek filmov laboratórnymi vreckovkami mohlo spôsobiť, že jedna vzorka bola vysušená viac ako iná, čo sa mohlo výrazne odraziť na hmotnosti vzoriek. V niektorých prípadoch vzorka vykazovala nižšiu hmotnosť (menší objem absorbovanej kvapaliny) po dlhšom čase v kvapaline, čo je zjavným dôkazom chyby merania. Taktiež bola veľmi náročná manipulácia s mokkými vzorkami pomocou pinzety, tak aby nedošlo k ich poškodeniu. Keďže bol k dispozícii len jeden kus vzorky pre každý typ CNF filmu, nemožno považovať výpovednú hodnotu tohto testu za dostatočne vysokú, a preto nie sú namerané dáta uvedené.

3.4.2.4 Meranie priepustnosti kyslíku (OTR)

Oxygen transmission rate (OTR) je meranie priepustnosti kyslíku, ktorá je jedným z hlavných ukazovateľov kvality bariérových vrstiev. Na posúdenie bariérových vlastností vybraných nanocelulóзовých filmov voči kyslíku bolo použité testovacie zariadenie Mocon OX-TRAN® 1/50 (Mocon, Minneapolis, MN, USA). Meranie prebiehalo pri 50% relatívnej vlhkosti a 23 °C. Vzorky boli umiestnené do testovacej cely rozdelenej na dve komory oddelené materiálom vzorky. Horná komora bola naplnená dusíkom a spodná komora skúšobným plynom (kyslík). Namerané hodnoty z OTR sú uvedené v tabuľke 3.7. Pre aplikácie v obalovom priemysle sú odporúčané hodnoty nižšie ako 20 mL m⁻² deň⁻¹ [66]. Z výsledkov je zrejmé, že pre použitie v obalovom priemysle sú vhodné vzorky bez PEG: FS_T3.8, FHS_T6.0 a FS_T6.0.



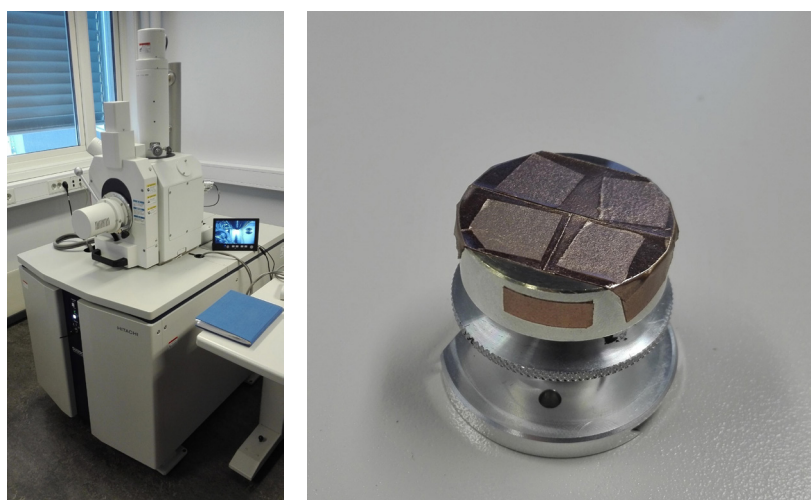
Obr. 3.35: Mocon OX-TRAN® 1/ 50

Tab. 3.7: Hodnoty priepustnosti zmerané pomocou OTR

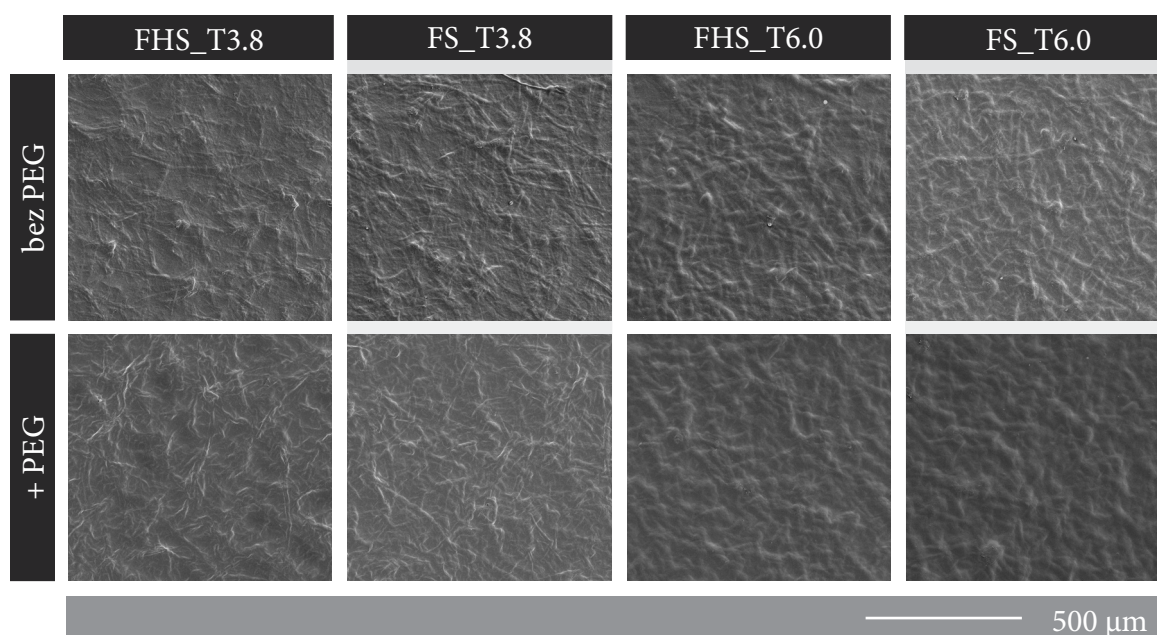
Vzorka	cc/m ² /deň
FHS_T3.8	384,3
FS_T3.8	3,87
FHS_T6.0	3,65
FS_T6.0	3,88
FHS_T3.8 + PEG	–
FS_T3.8 + PEG	146,5
FHS_T6.0 + PEG	156,6
FS_T6.0 + PEG	150,2

3.4.2.5 SEM analýza

Vzorky filmov každého druhu nanocelulózy o rozmere cca 1×1 cm boli poprášené tenkou vrstvou zlata automatickým naprašovacím zariadením Agar Auto Sputter Coater. K snímaniu vzoriek skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) bol použitý mikroskop Hitachi SU3500 v režime zobrazovania sekundárnych elektrónov (SEI). Snímky boli získané so 100-násobným zväčšením za použitia akceleračného napätia 5kV. Veľkosť získaných obrázkov bola 5120×3840 pixelov s rozlíšením 1024 ppi. K následnému spracovaniu a analýze optických snímok bol použitý program ImageJ.



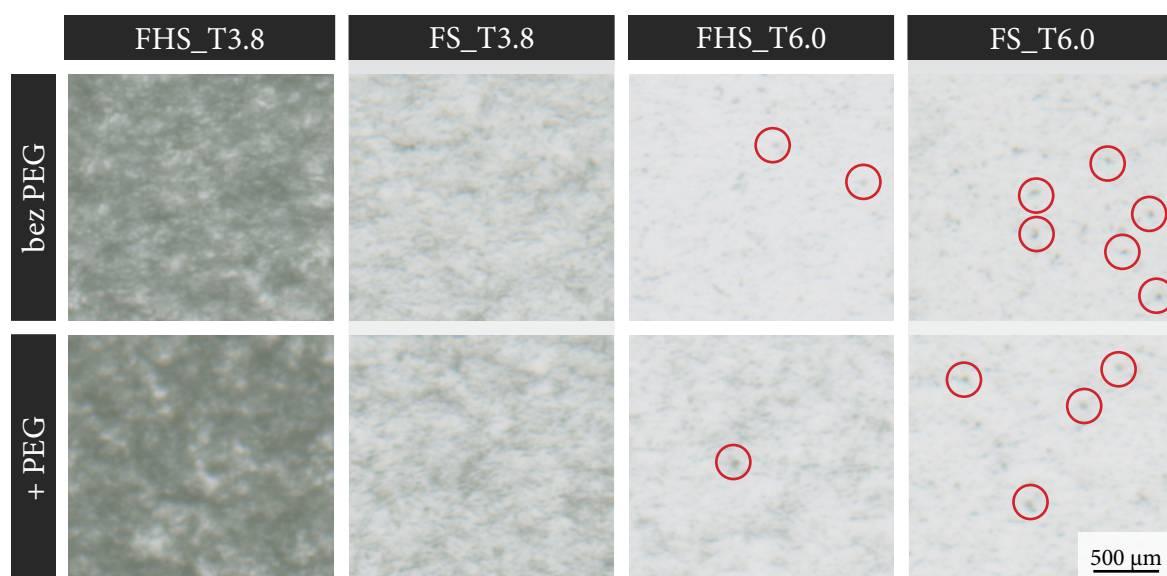
Obr. 3.36: Hitachi SU3500 mikroskop a vzorky pripravené pre SEM analýzu



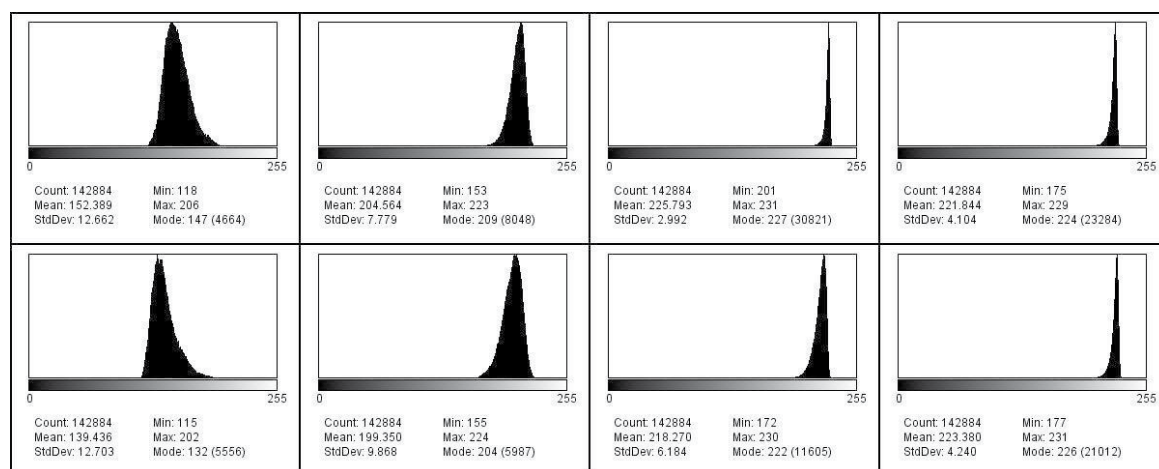
Obr. 3.37: SEM snímky nanocelulóзовých filmov

3.4.2.6 Skenovacia analýza

K posúdeniu morfológie nanocelulóзовých samonosných filmov bola použitá skenovacia analýza pomocou skenera Epson Perfection (verzia V750 PRO). Skenovacej analýze predchádzalo orezanie vzoriek filmov na rozmer cca 2 × 1,5 cm. Vzorky sa potom pomocou pinzety a špeciálneho držiaku umiestnili medzi dve mikroskopické sklíčka. Skenovanie prebiehalo v transmisnom režime, a získané optické snímky mali rozlíšenie 4800 ppi, 8 bit/kanáľ (režim RGB). K spracovaniu a analýze optických snímok bol použitý počítačový software ImageJ. Získané výsledky merania sú uvedené v tabuľke 3.8. Optická snímka každej vzorky bola orezaná na rozmer 2 × 2 mm (obr. 3.38) a následne analyzovaná pomocou histogramu jasových úrovní (obr. 3.39).



Obr. 3.38: Optické snímky výrezov jednotlivých vzoriek CNF samonosných filmov



Obr. 3.39: Histogramy jednotlivých výstrižkov samonosných CNF filmov

Stupeň nanofibrilácie možno stanoviť kvantifikáciou transparentnosti nanocelulózo-
vých filmov. Čím vyššia je hodnota transparentnosti, tým vyšší je stupeň nanofibrilácie.
Obrázok č. 3.39 graficky znázorňuje distribúciu obrazových pixelov ako funkciu početnosti
tónov pre každú vzorku. Väčšia početnosť úrovní jasv vzorky predstavuje nižšiu hodnotu
transparentnosti. Vzorky FHS_T6.0 a FS_T6.0 vykazujú vyššiu hodnotu transparentnosti,
čo znamená, že sú lepšie fibrilované, a zároveň vzorky s polyetylén glykolom majú nižšiu
hodnotu transparentnosti ako vzorky bez PEG. Potvrďuje to aj zameraná hodnota šikmosti
(skewness) distribúcie translucencie, a tiež hodnoty drsnosti stanovenej laserovou a mecha-
nickou profilometriou. Pretože drsnosť je vo vyššej miere ovplyvnená reziduálnymi (nefib-
rilovanými) vláknami. Nižší podiel reziduálnych vlákien vo vzorke filmu značí o vyššom
podiele nanovláknien, čo vedie k nižším hodnotám drsnosti filmov. Výsledky zo skenovacej
analýzy tiež potvrdzuje SEM analýza (obr. 3.37). Mimo iné, možno na obrázkoch zo skeno-
vacej analýzy pre sériu vzoriek FS pozorovať väčšie množstvo častíc kremíku z buniek paren-
chymu spracovanej cukrovej trstiny (vyznačené v červených kruhoch) [67].

Tab. 3.8: Výsledky merania CNF samonosných filmov

Názov CNF filmu	Mean	StdDev	Mode	Min	Max	Median	Skew	Kurt
FHS_T3.8	152,4	13,2	147	96	215	151	0,7	0,7
FS_T3.8	203,5	8,7	207	99	226	205	-1,1	3,5
FHS_T6.0	225,5	18688	227	121	232	226	-4,9	86,5
FS_T6.0	222,1	4,3	224	134	231	223	-3,6	34,6
FHS_T3.8_P40	138,4	11,7	133	87	211	136	1	1,4
FS_T3.8_P40	199,6	10,2	204	108	226	201	-0,7	0,4
FHS_T6.0_P40	218,7	43440	222	148	231	220	-1,5	5,8
FS_T6.0_P40	223,2	4,5	226	116	233	224	-2,9	21,1

3.4.2.7 Meranie lesku

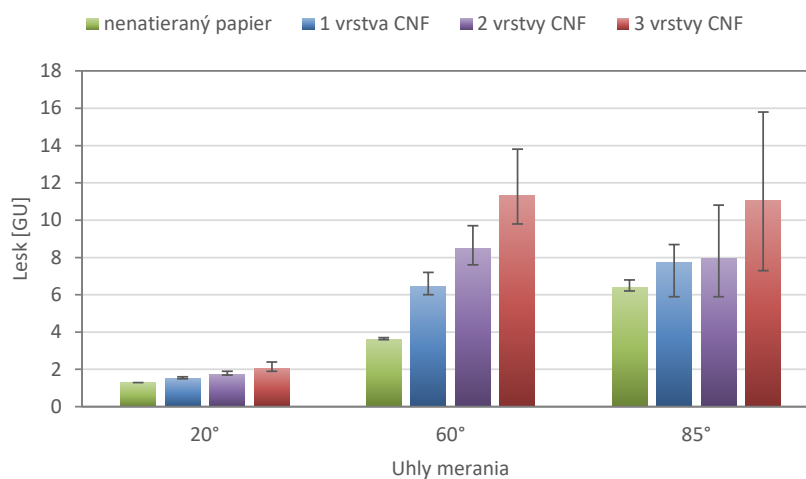
Lesk papierov s CNF nátermi bol zmeraný pomocou leskomeru Micro-TRI-gloss μ ,
pod uhlom 20, 60 a 85 °. Výsledky lesku uvedené v tabuľke 3.9 boli pre vzorky s 0, 1 a 2
vrstvami CNF merané pod uhlom 85 ° a pre vzorky s 3 vrstvami CNF pod uhlom 60 °.
Uhol pre danú vzorku bol zvolený na základe rozsahu lesku [68].

Výsledky merania uskutočnené pri 20, 60 a 80 ° sú zobrazené v grafe na obr. 3.40.
Z grafického znázornenia výsledkov je zrejmé, že hodnoty zmeraných GU (gloss units) sa
s počtom CNF náterov zvyšujú. Najvyšších hodnôt GU dosahujú papierové substráty s tromi

vrstvami CNF, čo vedie k záveru, že povrch týchto substrátov je najhladší. Nízka drsnosť povrchu substrátu súvisí s uzatvorením pórov papiera CNF nátermi.

Tab. 3.9: Lesk papierových substrátov s CNF náterom meraný pod zvoleným uhlom

Počet CNF vrstiev	Priemer GU	Modus GU	Medián GU
0	6,4	6,2	6,35
1	7,73	8	7,8
2	7,95	6,7	7,9
3	11,3	10,3	10,8



Obr. 3.40: Hodnoty lesku jednotlivých substrátov s CNF náterom

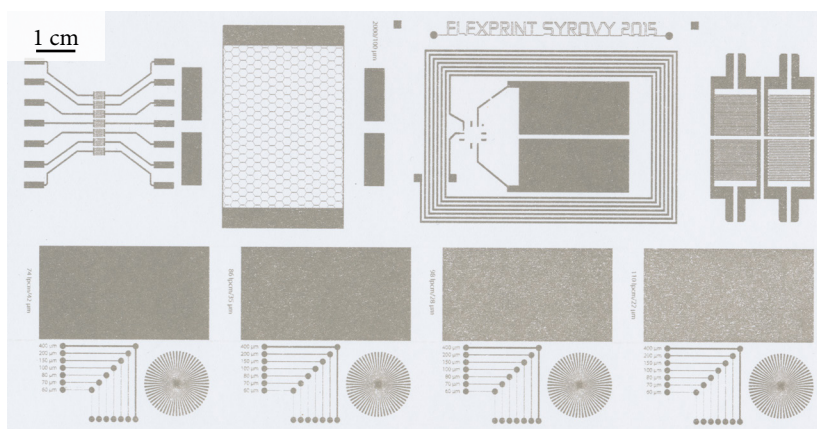
3.4.3 Materiálová tlač na vybrané substráty

3.4.3.1 Tlač testovacích obrazcov technológiou hĺbkotlače

Prvú tlačovú skúšku tvorila tlač na nátláčovom hĺbkotlačovom stroji Caibang CB100-E hĺbkotlačovou farbou na báze nanočastíc striebra (NanoGravAg, Syrový). Tlač sa uskutočnila na nenatierané ofsetové papiere o plošnej hmotnosti 250 g/m² aj papierové substráty s CNF nátermi (1,2,3 nátermi). Za účelom vyhodnotenia potenciálu CNF ako náhrady za plastové fólie bola vykonaná tiež tlač na PET fóliu o hrúbke 100 µm.

Kvôli nastaveniu optimálnych parametrov tlače pre zvolené substráty bola najskôr vykonaná tlač konvenčnou tlačovou farbou (hĺbkotlačová červená farba) na nenatierané papierové substráty spolu s PET fóliu. Vo väčšej miere boli parametre tlače zvolené na základe predošlej štúdie vplyvu parametrov tlače na jej výslednú kvalitu [69].

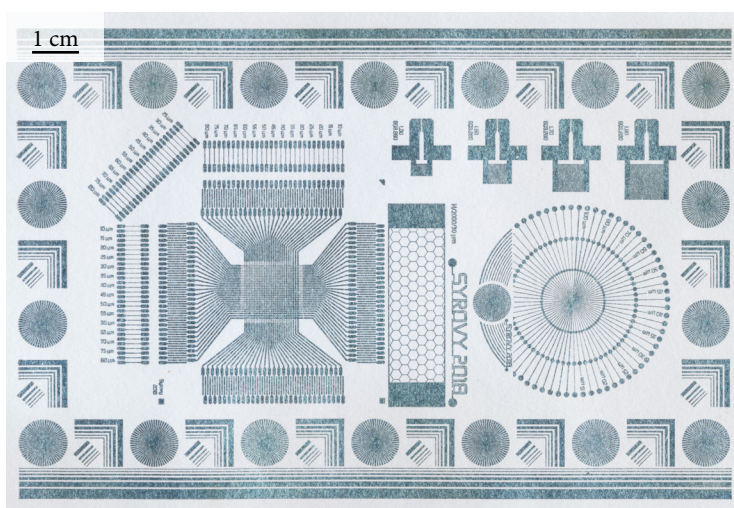
Papierové substráty boli tlačené pri PPV 1,5 mm a tlačovej rýchlosti 70 m/min, a PET fólia pri PPV 0,72 mm a rýchlosti 70 m/min. Tlačová skúška bola vykonaná z elektromechanicky rytej hĺbkotlačovej formy.



Obr. 3.41: Navrhnuté štruktúry (Syrový) tlačenej technológiou hĺbkotlače na nenatieraný papier

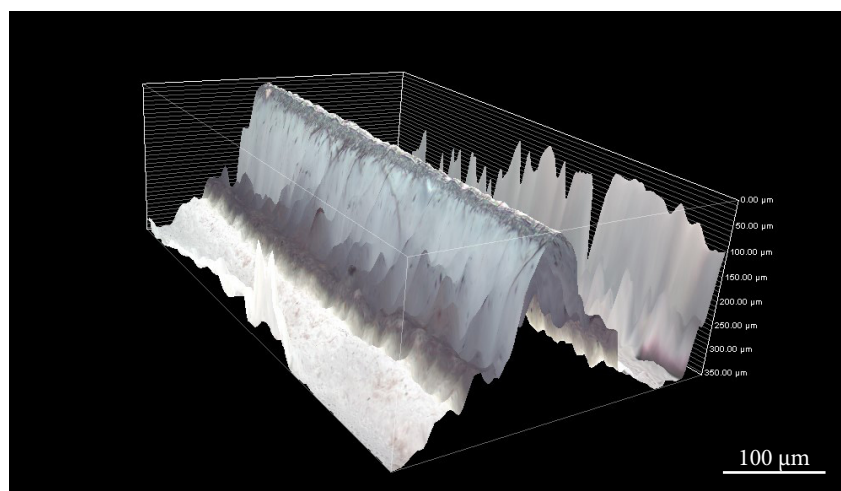
3.4.3.2 Tlač testovacích obrazcov technológiou flexotlače

Druhú tlačovú skúšku tvorila tlač na flexotlačovom nátláčovom stroji NCB CB150-Y flexotlačovou farbou na báze globulárnych nanočastíc striebra (NanoFlexAg, Syrový). Opäť bola tlač uskutočnená na nenatieraný ofsetový papier o plošnej hmotnosti 250 g/m², papierové substráty s CNF nátermi a PET fóliu o hrúbke 100 μm.



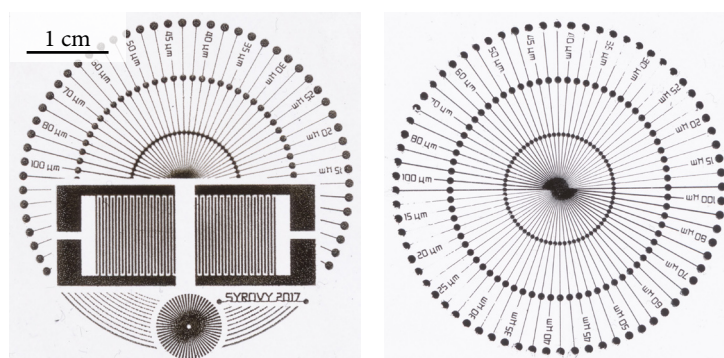
Obr. 3.42: Navrhnuté štruktúry (Syrový) tlačenej technológiou flexotlače na natieraný papier s 3 vrstvami CNF

Samotnej tlači striebornou formuláciou predchádzala tlačová skúška konvenčnou čiernou flexotlačovou farbou na nenatierané papierové substráty spolu s PET fóliou. Po nájdení optimálnych parametrov tlače boli papierové substráty potlačené pri tlačovej rýchlosti 30 m/min s polohou protitlakového valca (PPV) voči formovému v jednotlivých zónach 11,6 a 10,9 mm a s PPV voči rastrovému 11,3 a 11,3 mm. PET fólia bola potlačená s nastavením PPV voči formovému 11,8 a 11,1 mm a PPV voči aniloxovému valcu 11,3 a 11,3 mm. Tlačová skúška bola vykonaná z fotopolymérnej flexotlačovej formy Flint FTF 114 D s výškou reliéfu cca 350 μm .



Obr. 3.43: 3D snímka reliéfu linky o nominálnej šírke 15 μm na flexotlačovej fotopolymérnej forme (NIS-elements)

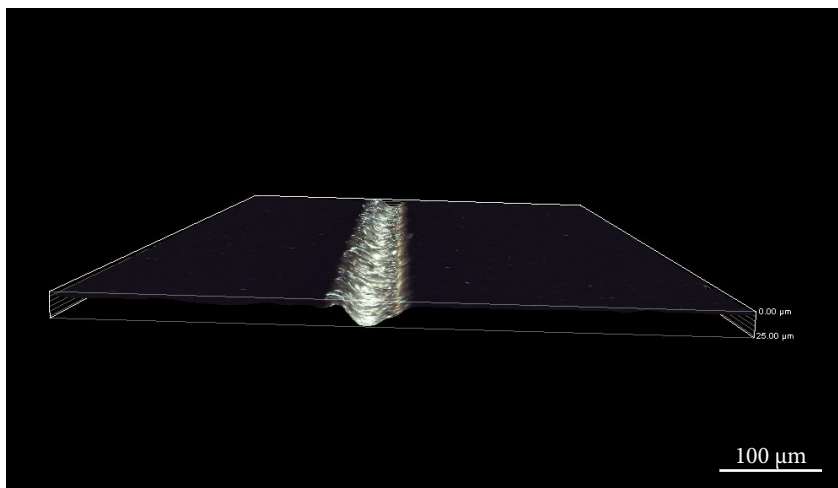
3.4.3.3 Tlač testovacích obrazcov technológiou tampónovej tlače



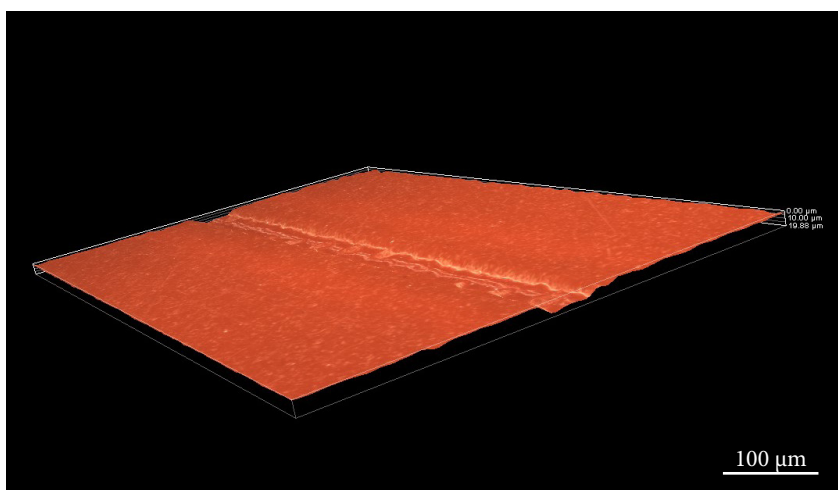
Obr. 3.44: Navrhnuté štruktúry (Syrový) tlačené technológiou tampónovej tlače na PET fóliu

Na tampónovom nátláčovom zariadení Tampoprint Sealed Ink Cup 60 prebehlo niekoľko tlačových skúšok, ktoré možno rozdeliť na základe potlačených substrátov do troch sérií tlače. Prvú kategóriu tvorila tlač na nenatieraný ofsetový papier o plošnej hmotnosti 250 g/m^2 , papierové substráty s CNF nátermi a PET fóliu o hrúbke 100 μm , prípadne

175 μm . Tu prebehla tlač na vybrané substráty hĺbkotlačovou a flexotlačovou farbou na báze globulárnych nanočastíc striebra a farbou na báze mikrodoštičiek striebra (PadAg, Syrový). Druhú sériu tlače tvorila tlač na nanocelulóзовé samonosné filmy hĺbkotlačovou striebornou farbou a posledná tlačová skúška pozostávala z potlače linkových polí na 3D tlačené CNF filmy na mikroskopických sklíčkach striebornou PadAg formuláciou. Všetky tlačové skúšky boli vykonané z keramického klišé, kde boli vyhlbené tlačové miesta formy zhotovené pomocou laserovej ablácie. Za účelom porovnania bola vykonaná tiež tlačová skúška z klasického ftopolymérneho klišé formuláciou na báze mikrodoštičiek striebra na papierové substráty s CNF nátermi.



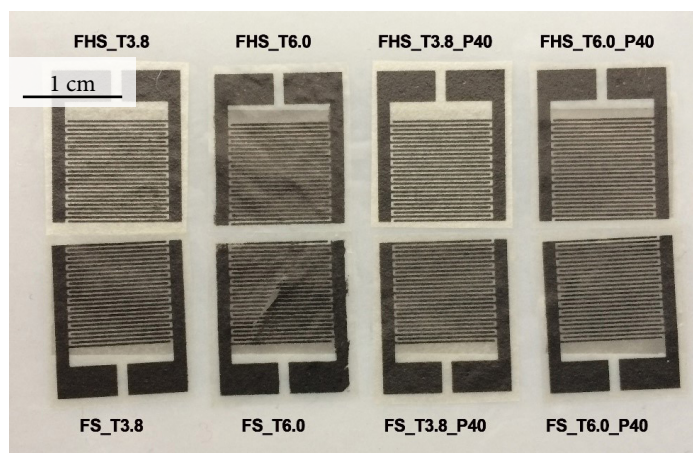
Obr. 3.45: 3D snímka reliéfu linky o nominálnej šírke 15 μm na keramickom klišé (NIS-elements)



Obr. 3.46: 3D snímka reliéfu linky o nominálnej šírke 15 μm na ftopolymérnom klišé (NIS-elements)

3.4.3.4 Tlač senzorov na CNF samonosné filmy technológiou sieťotlače

Tlač na nanocelulóзовé samonosné filmy bola vykonaná tiež na pneumatickom plochom sieťotlačovom stroji Everbright S-200HF. Na každý typ nanocelulóзовého filmu bola vytlačená štvorica senzorov s použitím vodivej formulácie na báze grafénových nano-doštičiek – nanoplatelets (GVS7, Syrový). Samotnej tlači predchádzala aj výroba sieťotlačovej formy. K tomuto účelu bolo použité syto tkané z polyesterových vlákien o hustote 120 vlákien/cm. Osvit filmovej predlohy prebiehal po dobu 130 s a ovrstvenie sieťoviny svetlocitlivou emulziou z oboch strán v pomere 4:2 (4× z tlačovej strany, 2× zo stieranej strany).



Obr. 3.47: Sensory tlačené sieťotlačovou technikou na nanocelulóзовé filmy

3.4.3.5 Tlač testovacích obrazcov technológiou ofsetovej tlače

Technológiou ofsetovej tlače boli vykonané dve tlačové skúšky. Prvá pozostávala z tlače plných plôch na ofsetovom nátláčovom zariadení IGT C1 ofsetovou farbou na báze mikro-doštičiek striebra (OffsetAg, Syrový) na lesklo natieraný bezdrewný ofsetový papier LUXOMAGIC o plošnej hmotnosti 130 g/m². Celkovo bolo vytlačených 5 vzoriek, ktoré sa líšili množstvom nánosov (1 až 4-násobná pretlač). Pred a po každej tlači bola zvážená hmotnosť ofsetového valca, z čoho sa vypočítalo množstvo prenesenej farby na substrát.

Druhú tlačovú skúšku tvorila tlač testovacích obrazcov (Syrový) na ofsetovom tlačovom stroji Heidelberg Quickmaster 46-2 z fotopolymérnej tlačovej dosky. Tlač oxypolymeračne zasychajúcou uhlíkovou formuláciou (OffsetC, Syrový) bola vykonaná na matne natieraný bezdrewný ofsetový papier LUXOSATIN o plošnej hmotnosti 150 g/m² a na jednostranne polievaný papier s lesklým náterom CHROMLUX 700 o plošnej hmotnosti 150 g/m². S cieľom dosiahnuť väčšieho množstva prenesenej farby na substrát, bola okrem klasickej tlače vykonaná tiež viacnásobná pretlač na oba substráty. Z dôvodu obťažovania farby a zlepšovania hárkov papiera, bola pretlač u lesklého polievaného papiera zastavená už po 3. pretlači, u matne natieraného papiera u 5. pretlači.

Po dokončení každej tlačovej skúšky boli jednotlivé výtlačky dosušené v sušiarňi pri teplote 90 °C pre akceleráciu oxypolymeračnej reakcie u použitej formulácie.

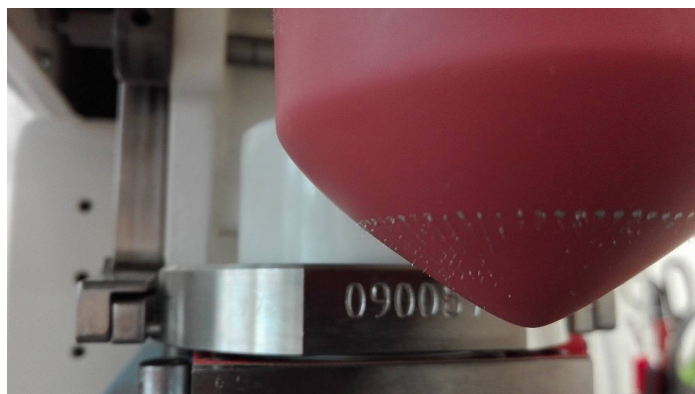
3.4.4 Analýza tlačných štruktúr

3.4.4.1 Vizualne hodnotenie výtlačkov

Všetky vytlačené vzorky boli naskenované stolným skenerom Canon Canoscan 5600F, a následne graficky spracované do maticového systému výrezov obrazcov. Tlačové skúšky tlačené hĺbkotlačovou a flexotlačovou striebornou formuláciou sa vizualne hodnotili jednoduchošie. Vzhľadom k odleskom a nižšiemu kontrastu medzi plochami tlačnými farbou na báze mikrodoštičiek striebra a nepotlačeným papierovým substrátom, boli jednotlivé naskenované obrazy, pre lepšie vizualne zhodnotenie upravené v programe Adobe Photoshop CS6 pomocou nástroja „Expozícia“ (Hodnoty expozície: + 0,22; posunu: + 0,0163; korekcie gama: 0,21).

Na obrázku plných plôch tlačných na vybrané substráty technológiou hĺbkotlače (obr. 3.49) možno pozorovať vplyv lineatúry rastra na objem prenesenej farby na substrát. Hrubšie rastre sa vyznačujú väčším prenosom farby, čo sa prejavuje väčšou ucelenosťou tlačných plôch. Jemnejšie rastre sa vyznačujú menším prenosom farby na potláčaný substrát, čo sa prejavuje zvýšenou deravosťou tlače. Z obrázku je tiež zrejmé, že s počtom CNF náterov sa kvalita tlače zhoršuje (zvýšená deravosť). Príčinou je zlé zmáčanie CNF substrátu použitou hĺbkotlačovou farbou. Tento fakt dobre demonštrujú tiež výrezy obrazcov tlačných štruktúr na obr. 3.50. Na obr. 3.51 a 3.53 (použitie flexotlačovej vodivej farby) možno pozorovať, ako s počtom CNF náterov klesá množstvo penetrovanej vodivej formulácie do pórov papiera, čo sa pri vizualnom hodnotení prejavuje tmavšími a lesklejšími tlačnými plochami.

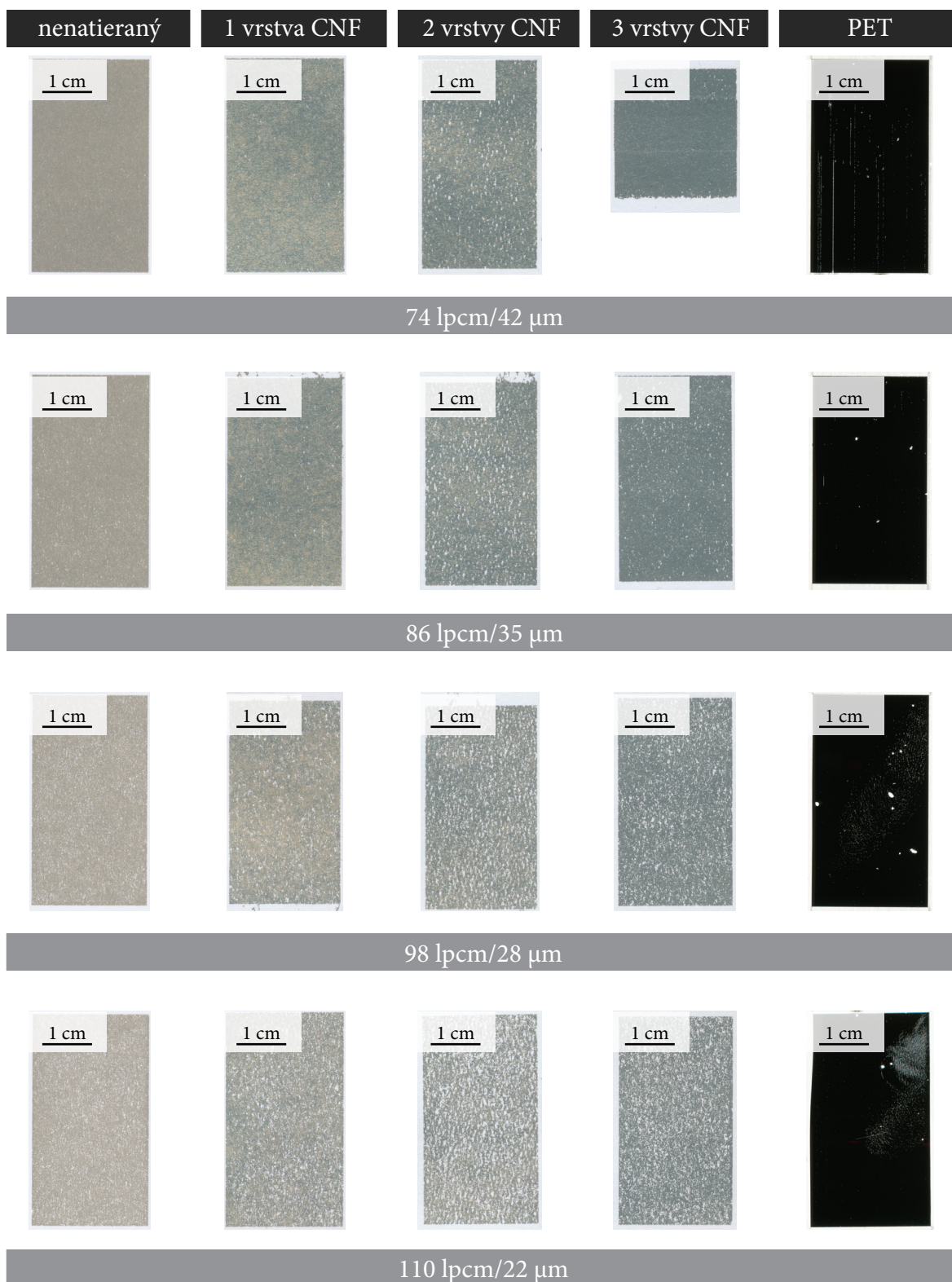
Navrhnuté obrazce spolu s ich štvrtinovými výrezmi tlačné technológiou tampónovej tlače pre všetky použité vodivé formulácie zobrazujú obr. 3.52 – 3.57. Na obr. 3.53 možno pozorovať, že flexotlačová farba na báze nanočastíc striebra v kombinácii s tampónovou tlačou zmáčala substráty príliš, čo sa prejavilo výrazným rozšírením tlačných línií a zlievaním jemnejších ID štruktúr do plných plôch, a to aj na PET fólii. Najlepšej kvality tampónovej tlače bolo dosiahnuté použitím farby na báze mikrodoštičiek striebra. Na obr. 3.54 a 3.55 možno vidieť výrezy obrazcov tlačných PadAg formuláciou z keramického klišé jednodukciou a pretlačou. Pretlač bola realizovaná kvôli vytrhávaniu farby z povrchu substrátu tampónom pri spätnom vertikálnom pohybe, vplyvom elektrostatického náboja. Dôsledkom bolo neúplné prenesenie farby z tampónu na potláčaný materiál – nedotlačené časti obrazca. Zvýšenie vodivosti formulácie pre zamedzenie vzniku elektrostatického náboja by kvôli už tak vysokému obsahu vodivých látok vo farbe nemalo význam.



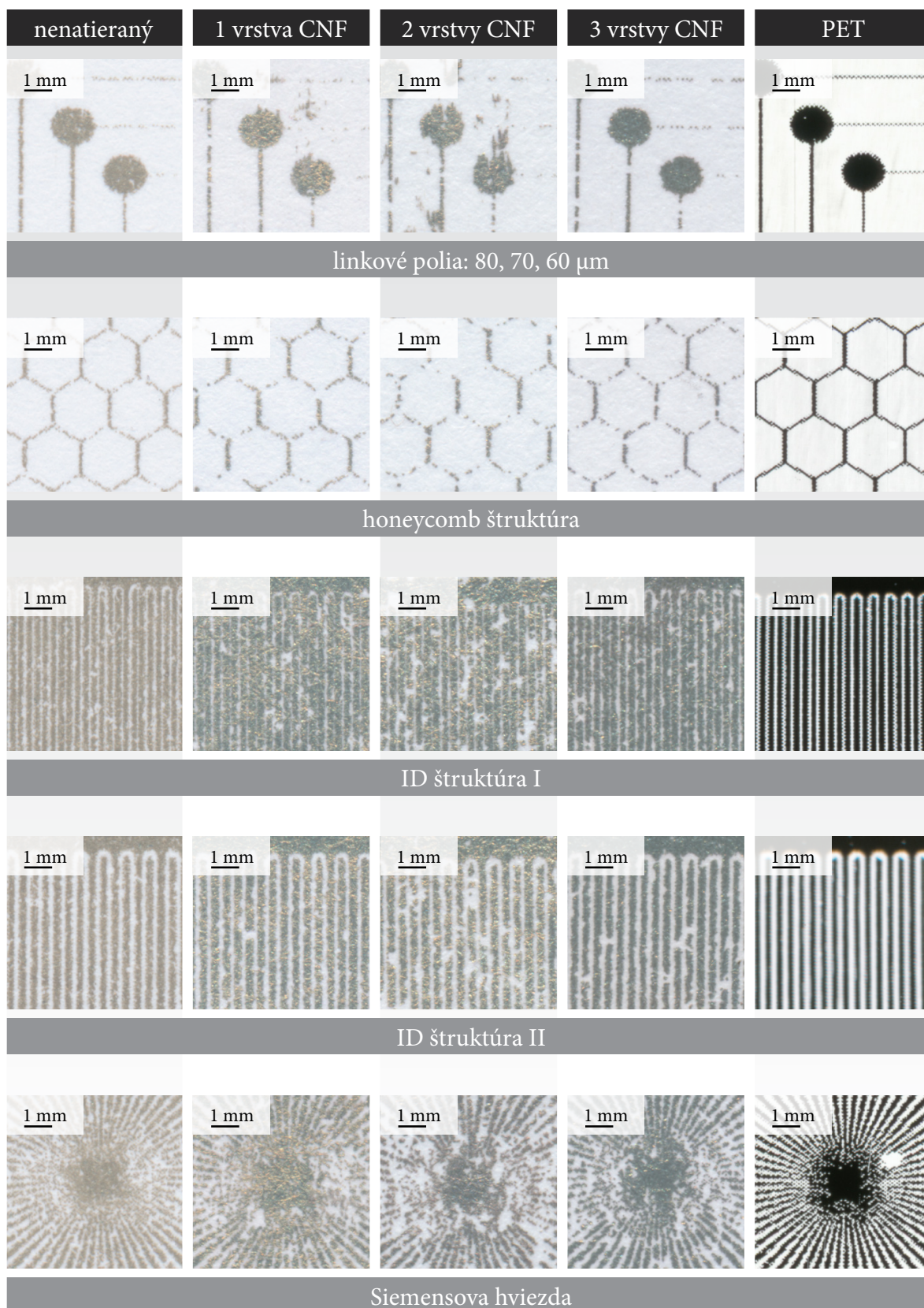
Obr. 3.48: Vytrhávanie farby z povrchu substrátu tampónom pri tlači formuláciou na báze mikrodoštičiek striebra (PadAg)

Vizuálne úplnejšie vytlačenie štruktúr pri pretlačí (dvojprodukcii) malo však za následok rozšírenie tlačených liniek. Z porovnania tlače z fotopolymérneho a keramického klišé (obr. 3.54 a 3.56) je zjavné, že jemnejšie linky boli dosiahnuté pomocou fotopolymérneho klišé, pri ktorom však dochádzalo aj k menšiemu prenosu farby. Tento záver možno podporiť vizuálnym hodnotením obr. 3.55 a 3.57, kedy pri pretlačí z fotopolymérneho klišé nedochádzalo k tak výraznému rozšíreniu tlačených líní, ako pri tlači z keramického klišé. Menší objem prenesenej farby z fotopolymérneho klišé je daný nižším reliéfom (cca 18 μm) oproti keramickému klišé (cca 25 μm), čo možno pozorovať na 3D snímkach klišé získaných pomocou optickej mikroskopie (viď kapitola 3.4.3.3, obr. 3.45 a 3.46). Hodnoty hĺbky reliéfu foriem boli zmerané na základe 3D snímkov pomocou programu NIS-Elements.

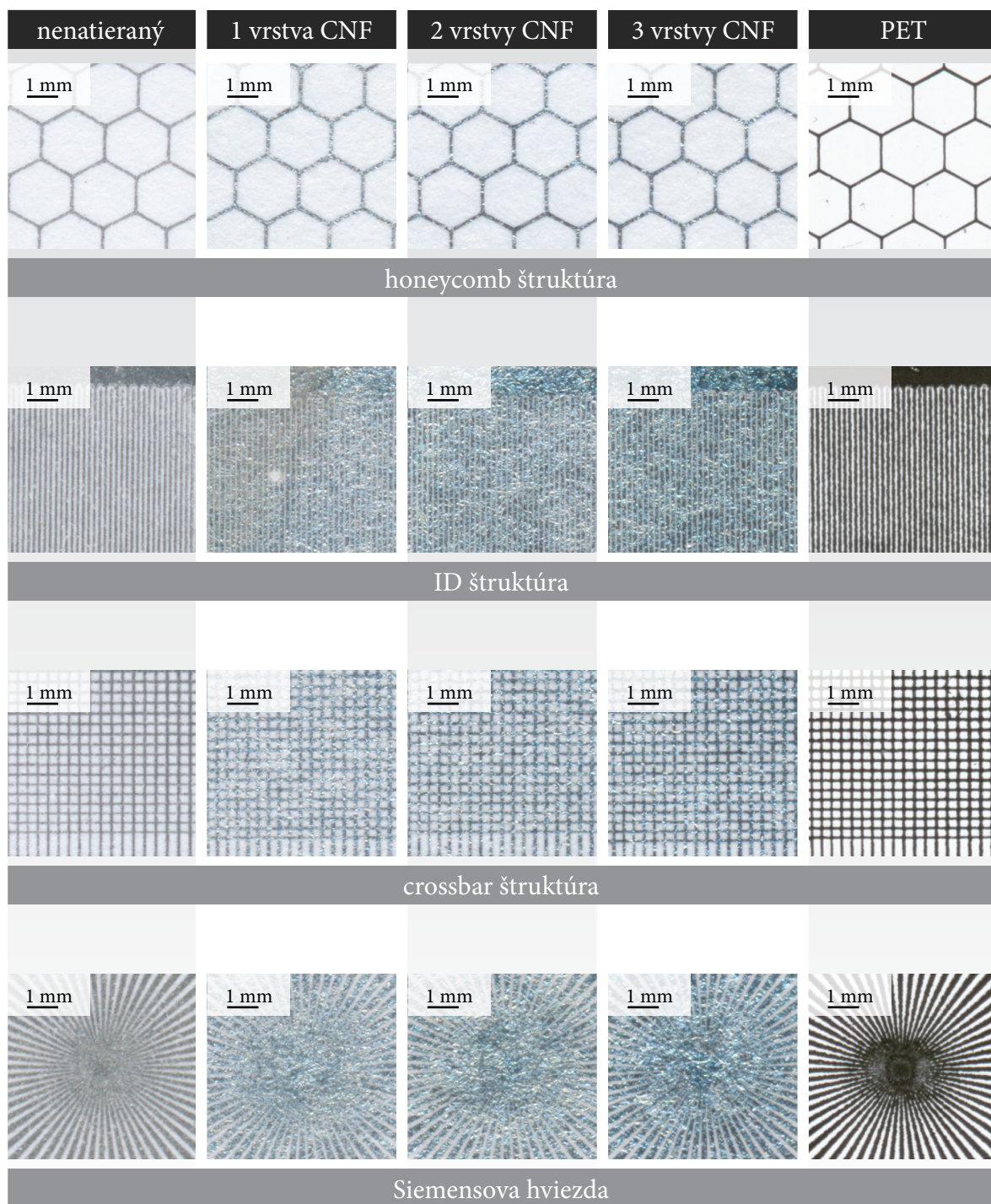
Na vzorkách tlačených ofsetovou tlačou na lesklý polievaný (obr. 3.58) aj matne natieraný papier (obr. 3.59) možno pozorovať zdanlivo rapídny nárast šírky liniek spôsobený nedokonalou sútláčou, čoho dôsledkom bolo tiež zlievanie líní, napr. v ID štruktúrach, do plných plôch. Navyše už pri prvom priechode tlačovým strojom možno pozorovať na štruktúrach zdvojenie liniek spôsobené prešmykom substrátu v tlačovom stroji. S počtom priechodov hárka strojom tiež viditeľne vzrastá sýtosť farby – tlačené štruktúry sa javia tmavšie, čo indikuje väčší nános prenesenej farby na substráte.



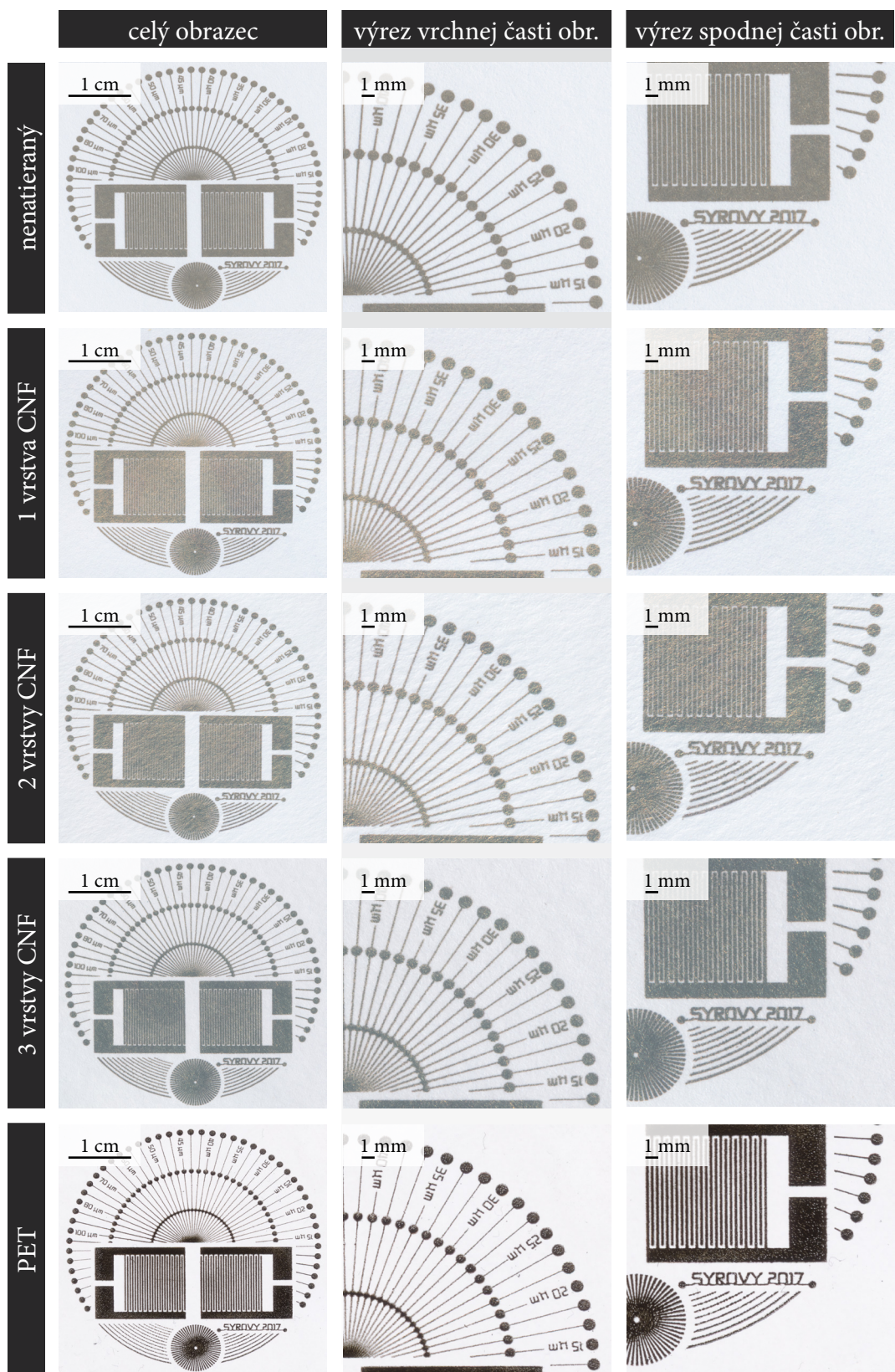
Obr. 3.49: Náhľad plôch tlačených hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na vybrané substráty technológiou hĺbkotlače



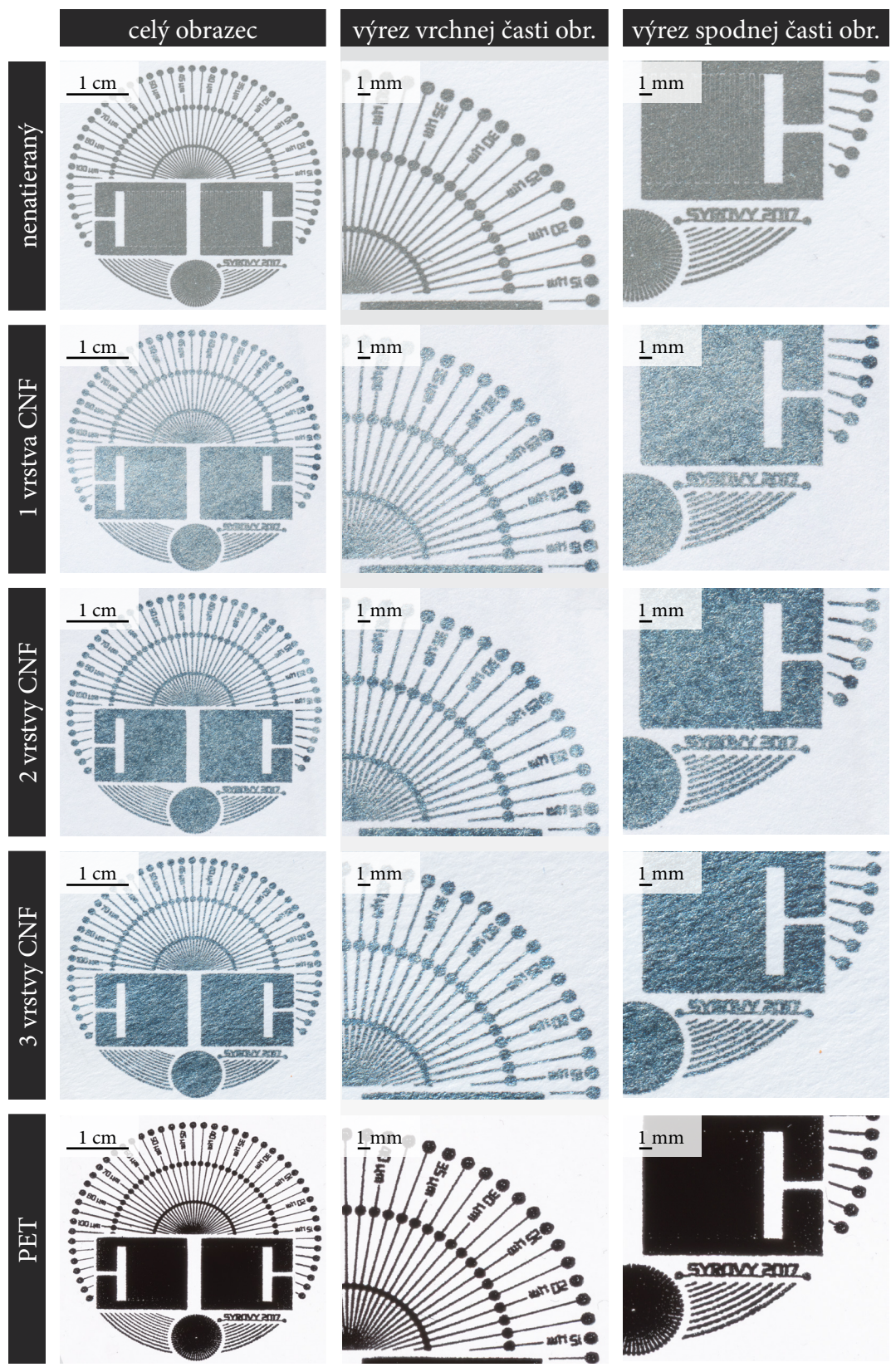
Obr. 3.50: Náhľad obrazcov tlačených hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na vybrané substráty technológiou hĺbkotlače



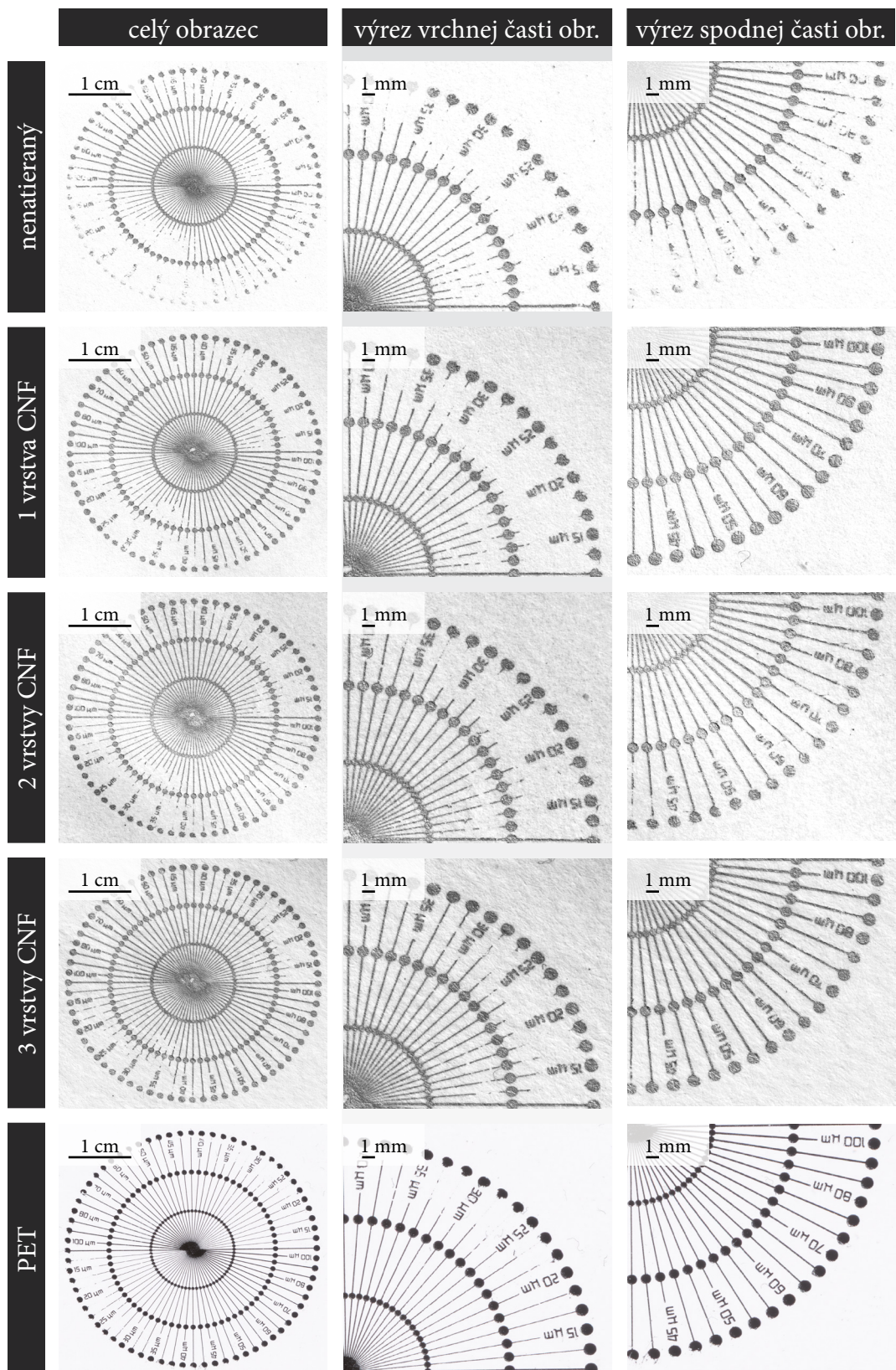
Obr. 3.51: Náhľad obrazcov tlačených flexotlačovou farbou NanoFlexAg na vybrané substráty technológiou flexotlače



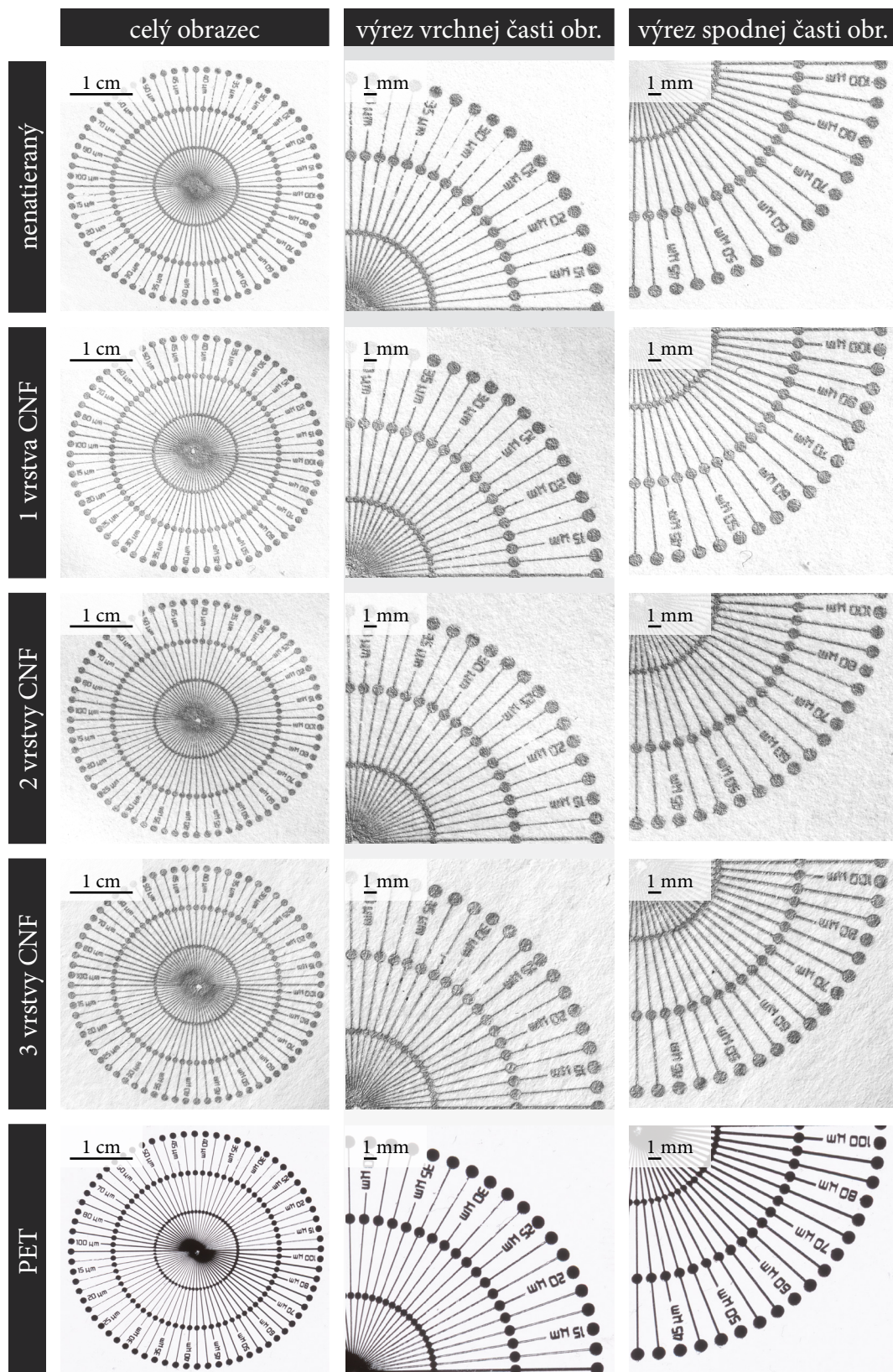
Obr. 3.52: Náhľad obrazcov tlačných hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé



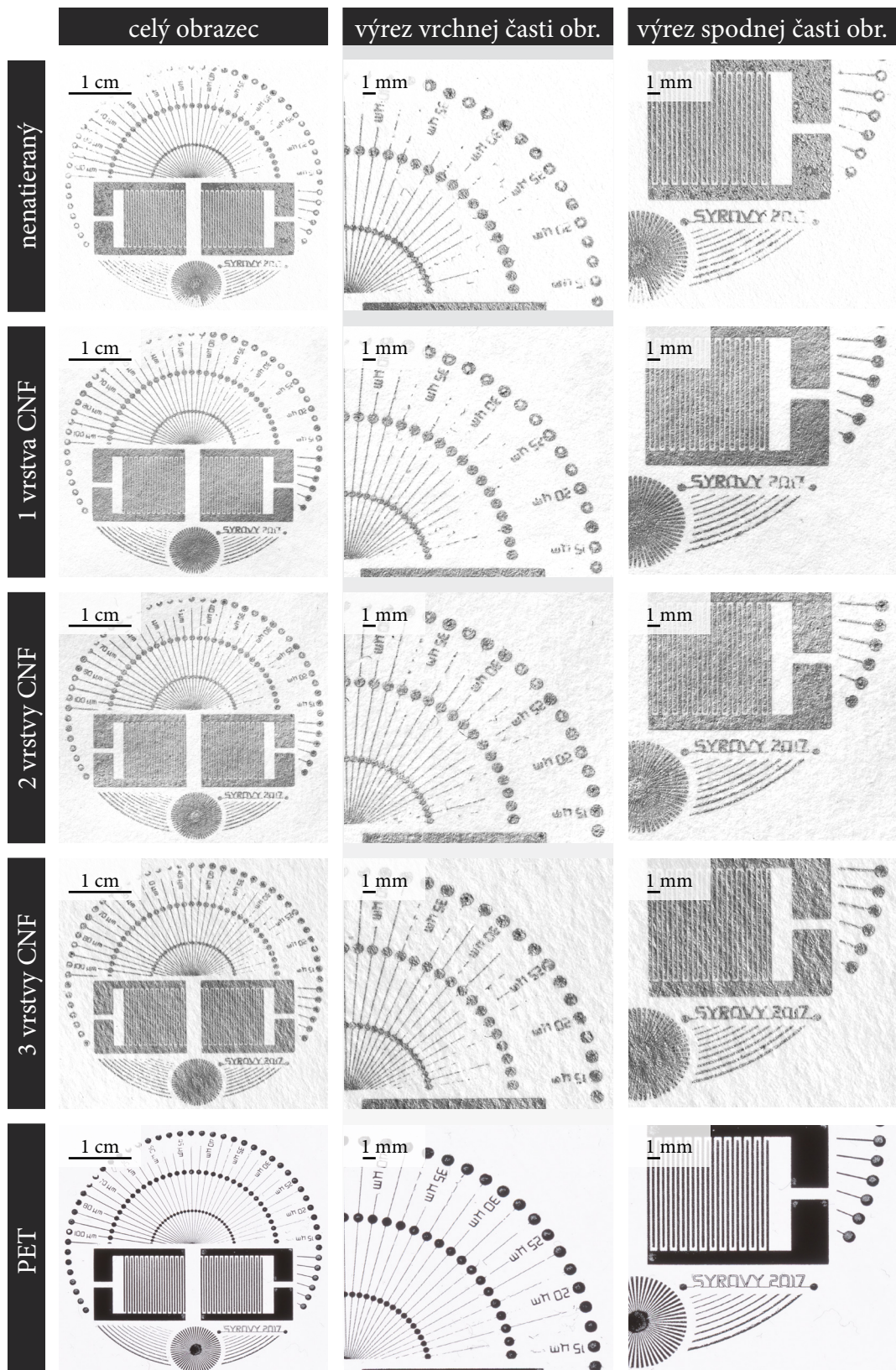
Obr. 3.53: Náhľad obrazcov tlačeneých flexotlačovou farbou NanoFlexAg na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé



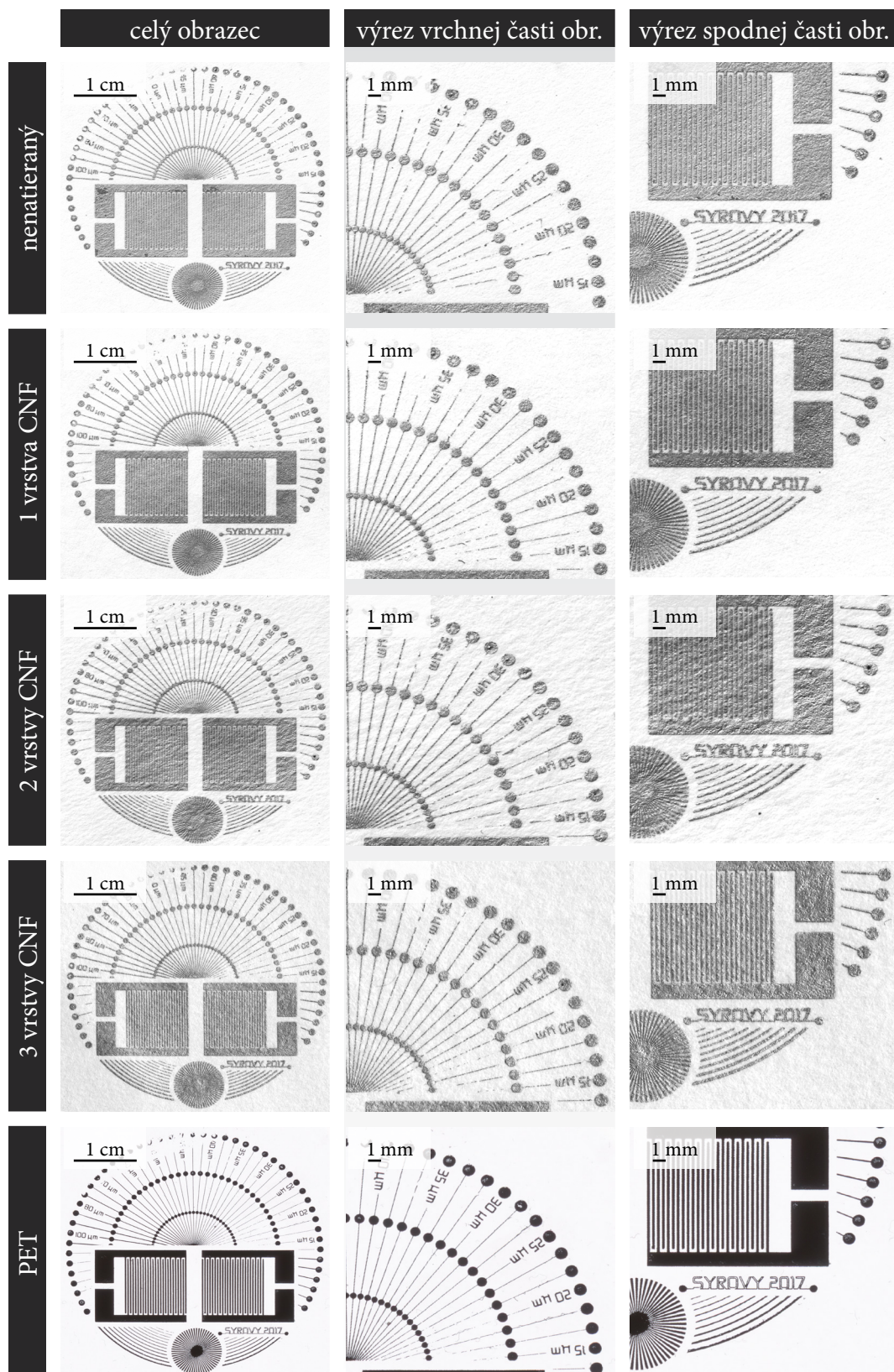
Obr. 3.54: Náhľad obrazcov tlačených PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé (jednoprodukcia)



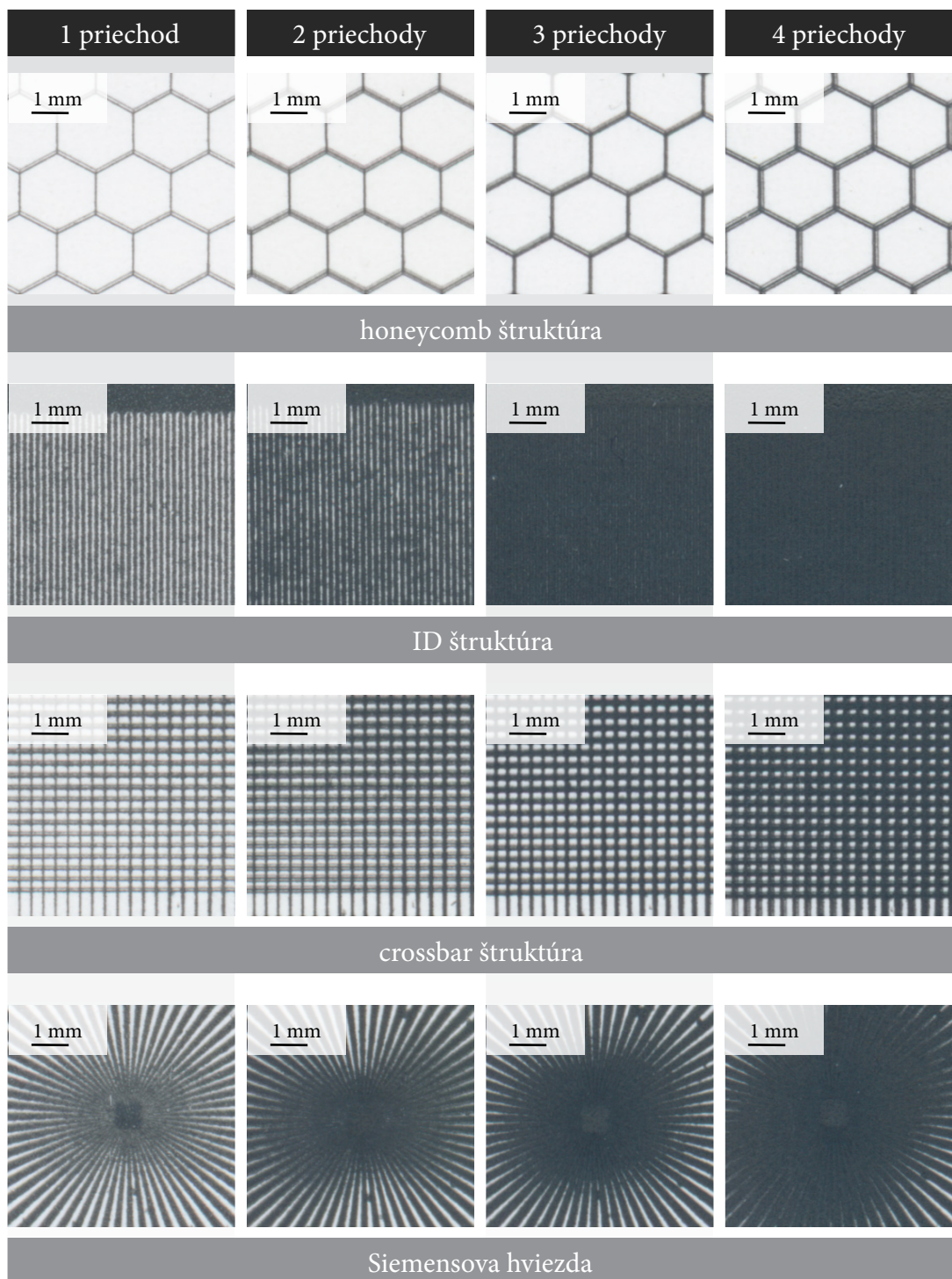
Obr. 3.55: Náhľad obrazcov tlačенých PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé (dvojprodukcia)



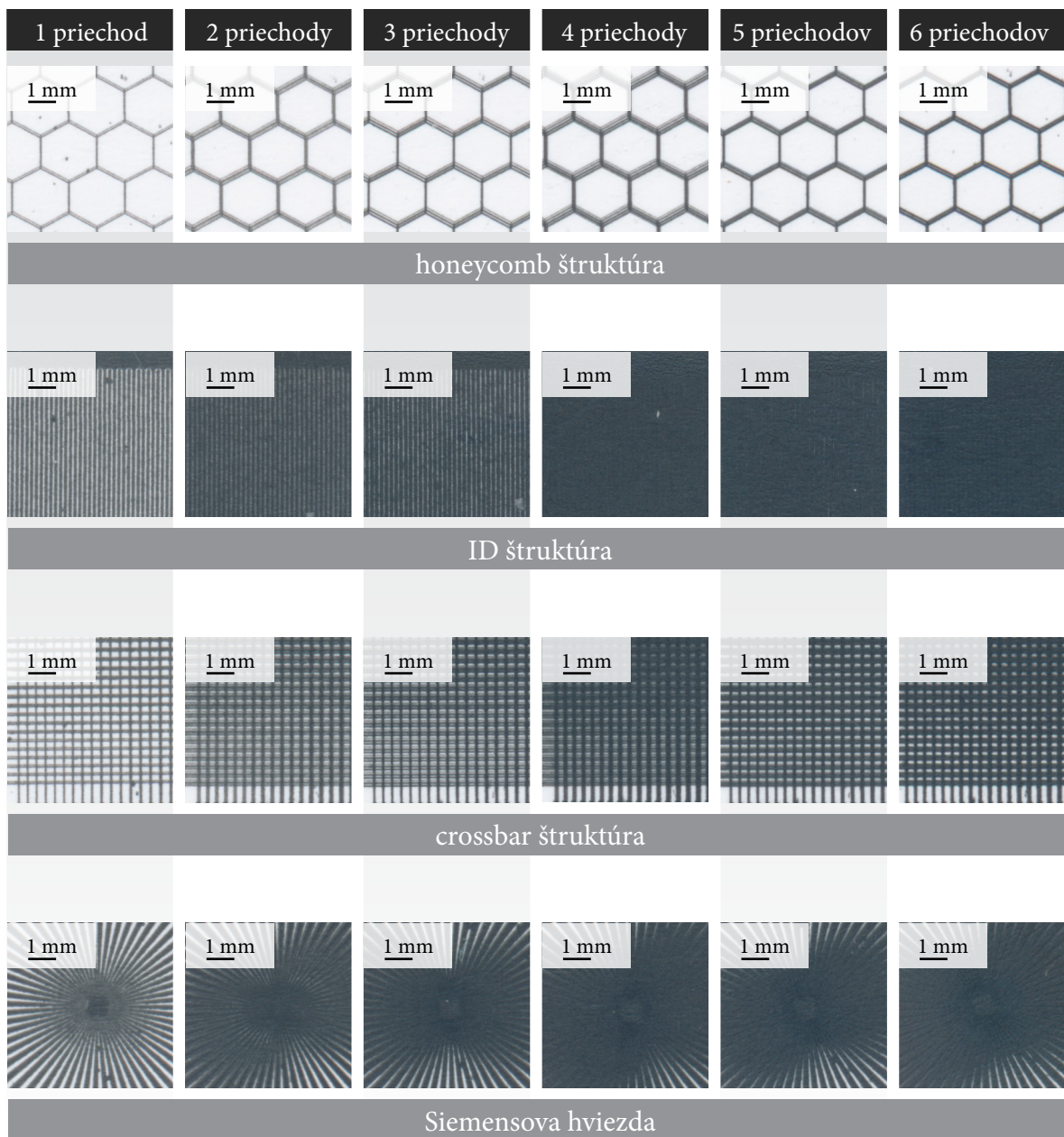
Obr. 3.56: Náhľad obrazcov tlačených PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z fotopolymérneho klišé (jednoduchá)



Obr. 3.57: Náhľad obrazcov tlačených PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z fotopolymérneho klišé (dvojprodukcia)



Obr. 3.58: Náhľad obrazcov tlačených uhlíkovou formuláciou OffsetC na lesklý polievaný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom

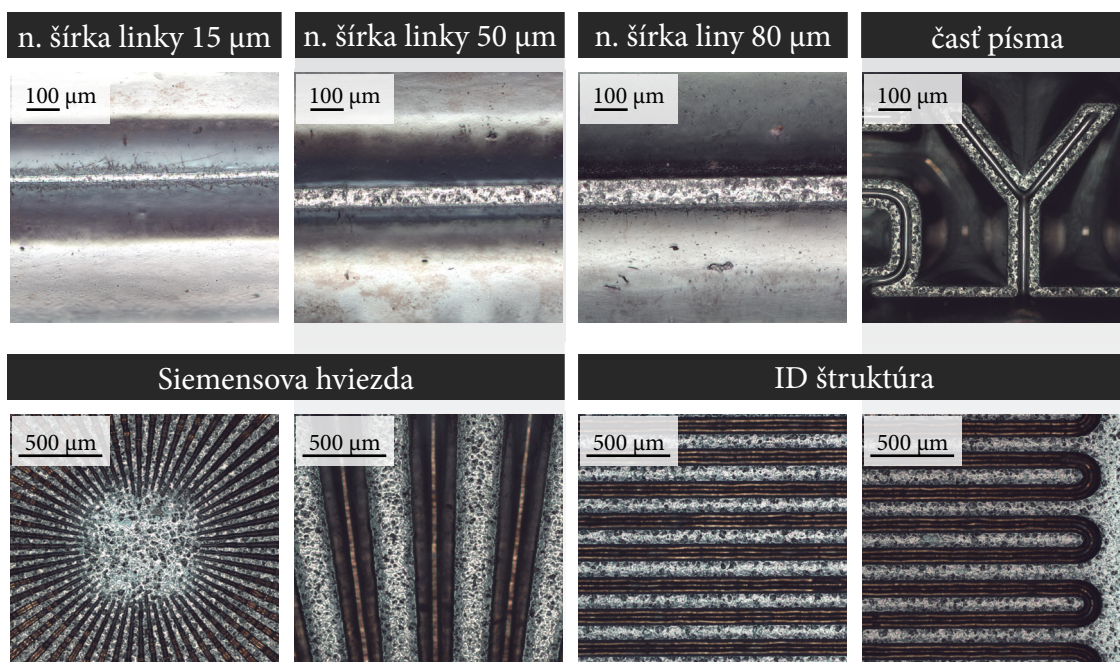


Obr. 3.59: Náhľad obrazcov tlačených uhlikovou formuláciou OffsetC na matne natieraný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom

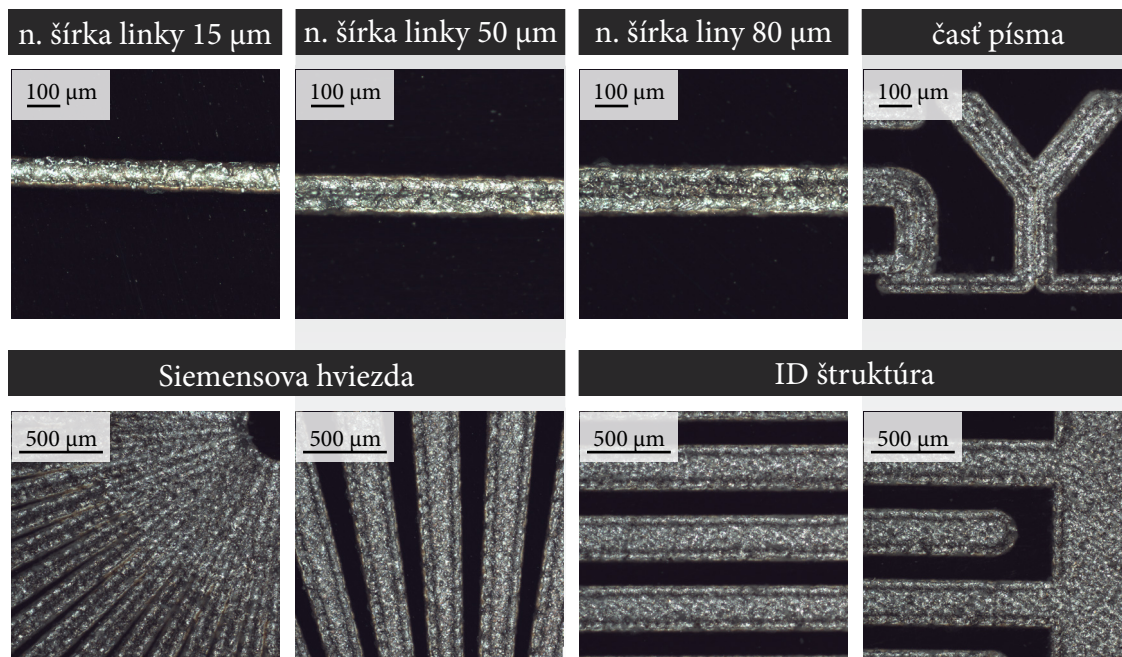
3.4.4.2 Optická mikroskopia

Kvalita štruktúr vytlačených jednotlivými tlačovými technikami bola spolu s ich geometrickými vlastnosťami analyzovaná aj optickou mikroskopiou. Analýza sa uskutočnila pomocou mikroskopu Nikon LV a programu NIS-Elements. Optické snímky liniek o rozmeroch 1920×1200 pixelov, boli získané s objektívom s 10-násobným zväčšením. Ostatné snímky vybraných štruktúr boli získané s objektívom s 5-násobným zväčšením.

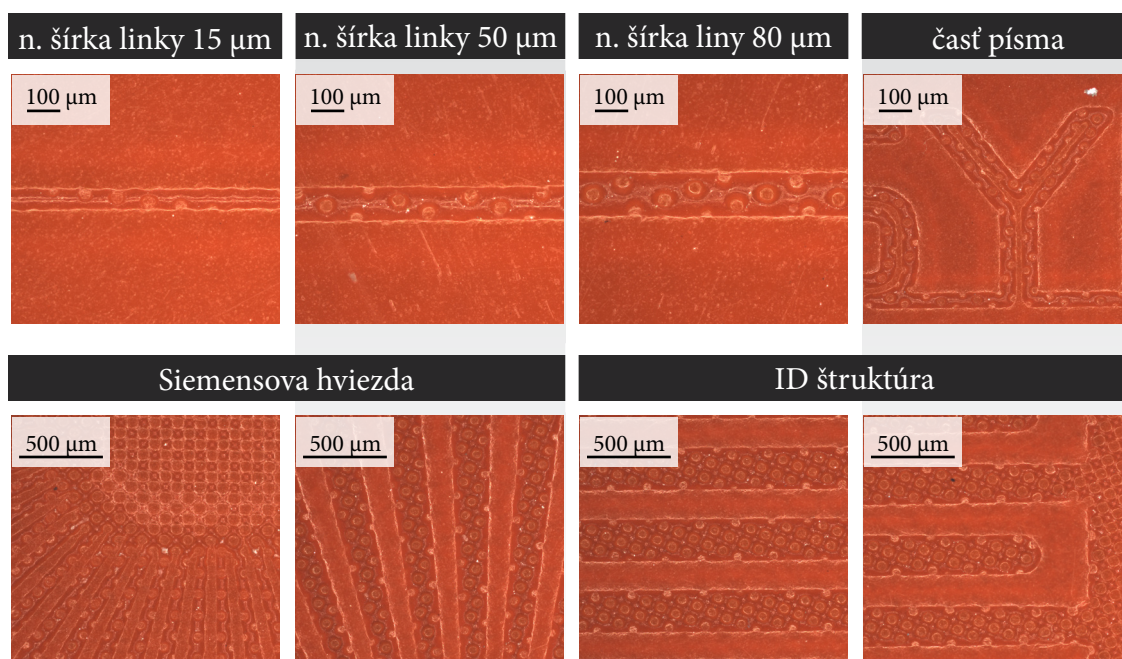
Na obr. 3.63–3.72 možno vidieť mikroskopický náhľad výrezov obrazcov tlačných jednotlivými technológiami tlače na vybrané substráty. Obdobne boli okrem mikroskopických snímok tlačných štruktúr urobené aj snímky obrazcov tlačových foriem (obr. 3.60–3.62) spolu s 3D snímkami vizualizujúcimi reliéf tlačových prvkov (viď kapitola 3.4.3, obr. 3.43, 3.45 a 3.46).



Obr. 3.60: Mikroskopický náhľad obrazcov fotopolymérnej flexotlačovej formy



Obr. 3.61: Mikroskopický náhľad obrazcov keramického tampónového klišé



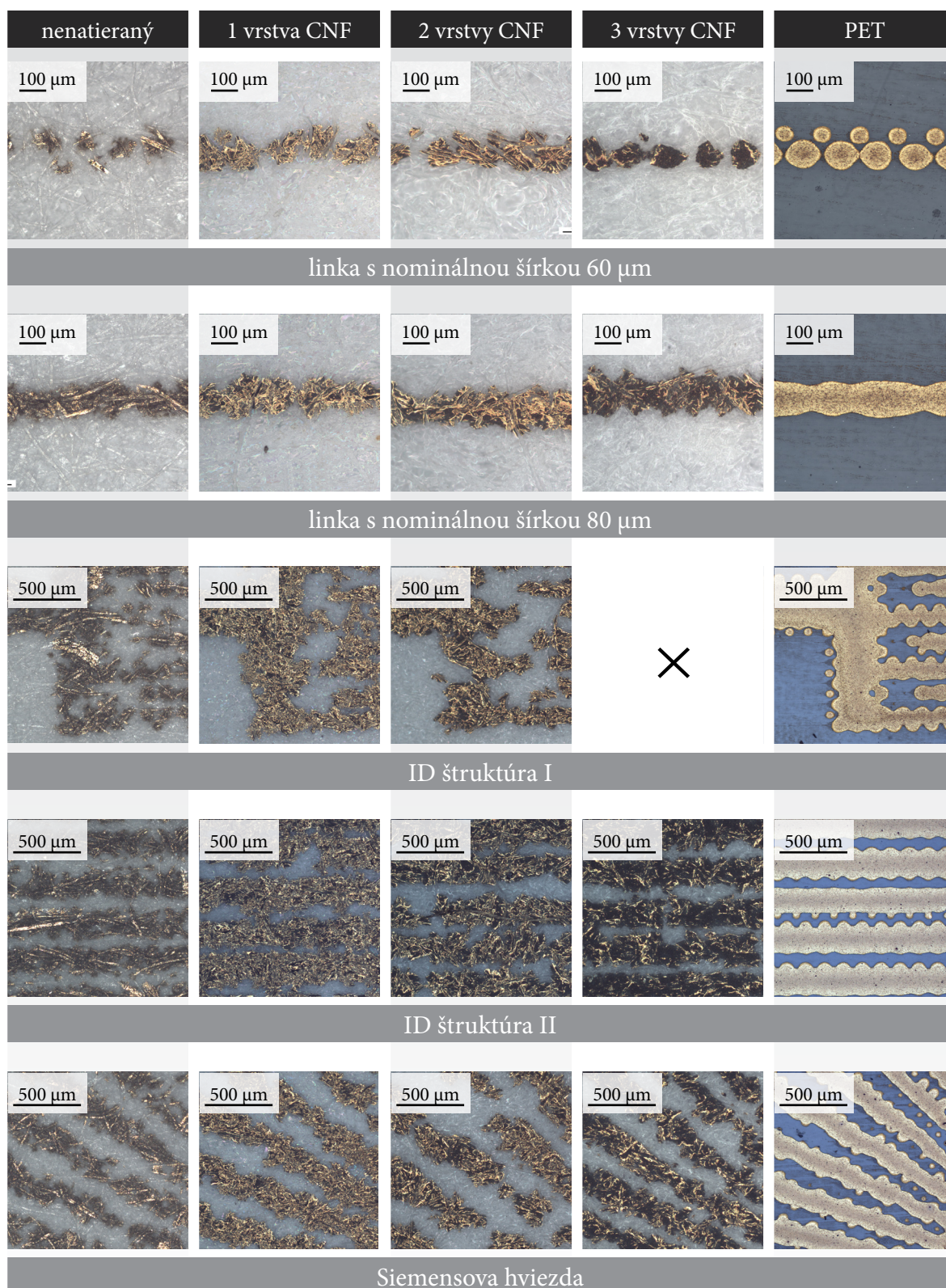
Obr. 3.62: Mikroskopický náhľad obrazcov fotopolymérneho tampónového klišé

Na mikroskopickom náhľade obrazcov tlačných na odlišné substráty technológiou hĺbkotlače (obr. 3.63) možno pozorovať nežiaduci efekt zhotovenia tlačovej formy technikou elektromechanického rytia diamantovým hrotom. Jedná sa o tlač z poloautotypickej tlačovej formy, ktorá pracuje s rôzne veľkými jamkami a rôznou hĺbkou. Pre dosiahnutie vyššej homogenity okrajov liniek by bolo preto vhodné využiť k tvorbe tlačového valca dokonalejšej technológie gravírovania. Zo získaných obrázkov je tiež zrejmé, že coating papierových substrátov nanocelulózovým hydrogélom spolu s hrúbkou vrstvy CNF majú výrazný vplyv na kvalitu tlače. Vrstva CNF uzatvára póry nenatieraného substrátu, čím zabraňuje penetrácii farby do štruktúry papiera. To vedie k zlepšeniu homogenity tlačných línií a k lepšej ostrosti okrajov vytlačených štruktúr.

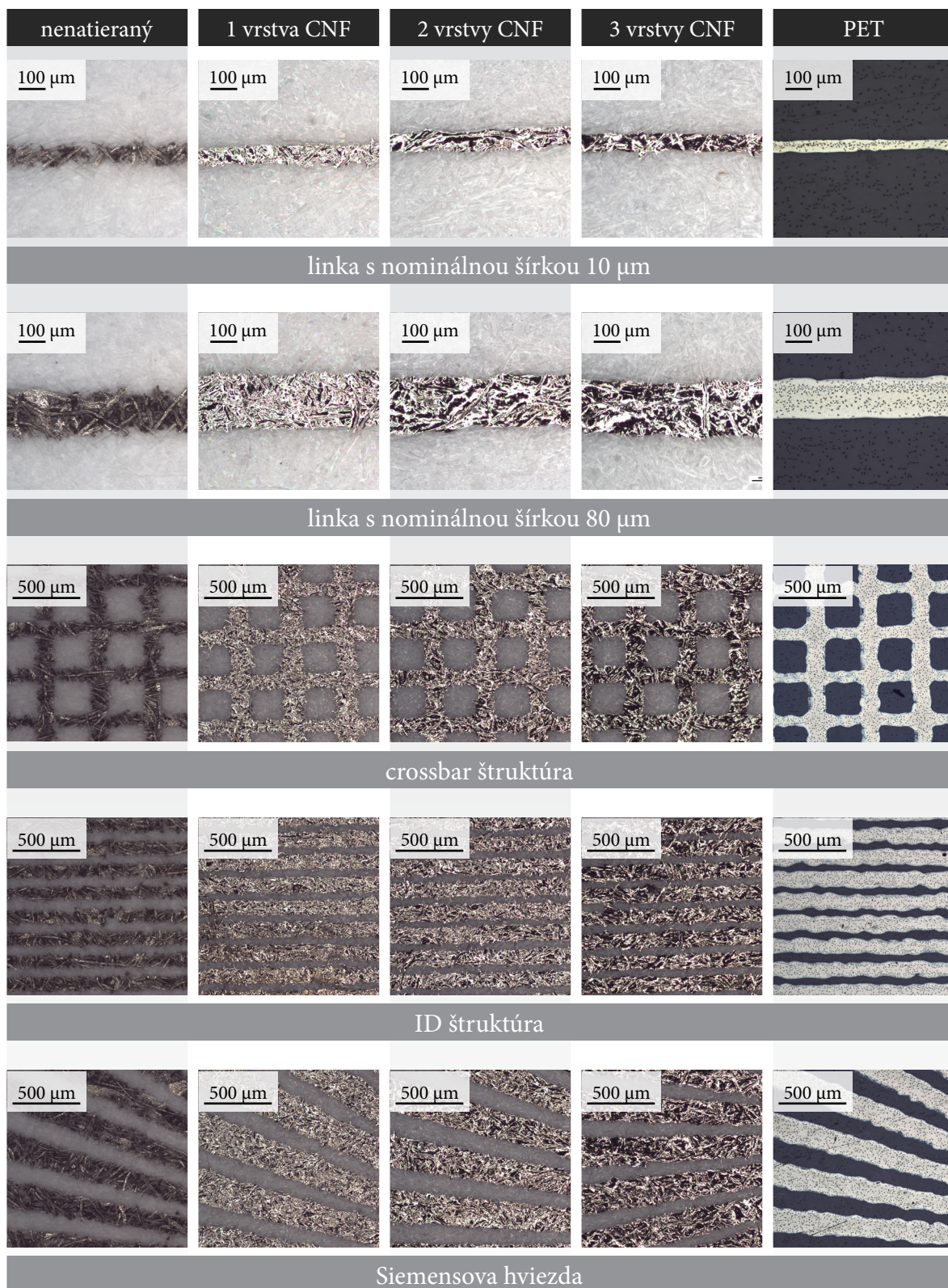
Mikroskopické snímky štruktúr tlačných tampónovou tlačou na obr. 3.65, potvrdili závery vizuálneho hodnotenia výtlačkov. Tampónovou tlačou bolo dosiahnuté najlepších výsledkov použitím formulácie na báze mikrodoštičiek striebra, zatiaľ čo flexotlačová strieborná farba zmáčala substráty príliš. To malo za následok nárast šírky tlačných štruktúr so zvýšenou drsnosťou hrán. Z porovnania výrezov na obr. 3.66 a 3.67 možno usúdiť, že menších širok liniek sa dosiahlo tlačou z fotopolymérneho klišé, čo je opäť v súlade s výsledkami vizuálneho hodnotenia tlače. Najlepšie výsledky v kvalite tlače (pomerné homogénne tenké línie s čistými okrajmi) na papieri upravené coatingom CNF hydrogélom boli dosiahnuté flexotlačou a tampónovou tlačou PadAg formuláciou (obr. 3.65).

Z mikroskopických snímok obrazcov tlačných ofsetovou tlačou na lesklý polievaný papier (obr. 3.68) možno pozorovať nedokonalú sýtlač, ktorá sa tiež podpísala na dosiahnutej šírke liniek. Z obr. 3.69 je zrejmé, že tlačou uhlíkovou formuláciou na lesklý polievaný papier sa dosiahlo menších širok tlačných liniek ako tlačou na matný natieraný papier, čo je spôsobené tiež menším množstvom farby penetrovanej do pórov substrátu, ktoré sa na mikroskopických snímkach tlače na lesklý polievaný papier prejavuje tmavšími líniami s viditeľne väčšou drsnosťou hrán.

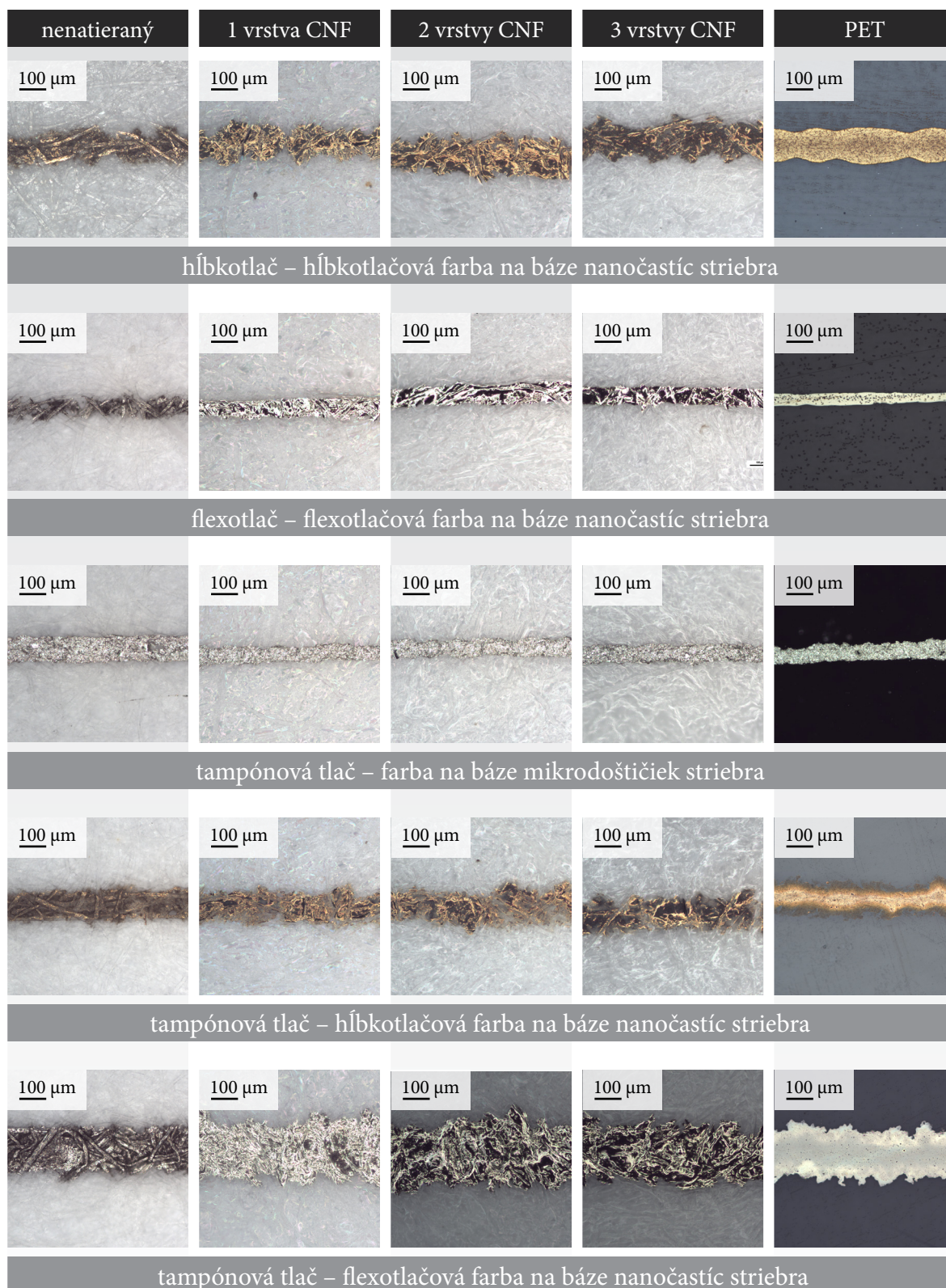
Snímky tlače na samonosné nanocelulózové filmy zhrňajú obrázky 3.70 a 3.72. V prípade tlače technológiou sieťotlače nie sú pozorované výraznejšie zmeny v dosiahnutej kvalite tlače v závislosti na druhu filmu. Naopak, na snímkach z tlače hĺbkotlačovou farbou technológiou tampónovej tlače sú viditeľné rozdiely v zmáčavosti filmov vodivou formuláciou, a teda aj v dosiahnutej akosti tlače. Lepšie výsledky vykazujú samonosné filmy bez PEG. Pri tlači na filmy s PEG došlo pravdepodobne k chemickej reakcii medzi zložkami obsiahnutými v tlačovej formulácii a vybranými zložkami CNF filmov, čo nepriaznivo ovplyvnilo kvalitu tlače aj jej elektrické vlastnosti. Kvalita tampónovej tlače PadAg formuláciou na 3D tlačné filmy (obr. 3.71) sa približovala dosiahnutej kvalite na papierový substrát s tromi CNF vrstvami.



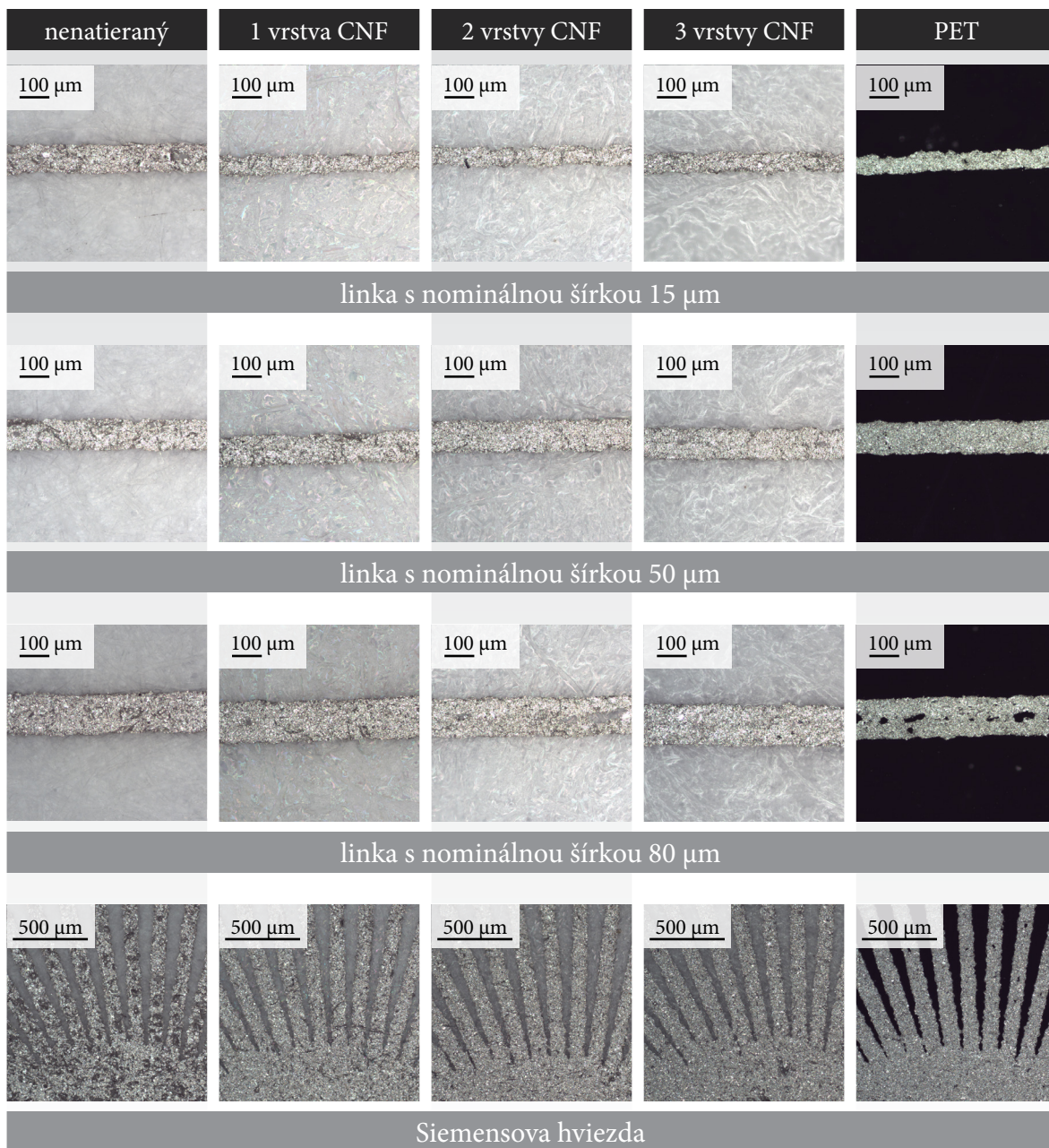
Obr. 3.63: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na vybrané substráty technológiou hĺbkotlače



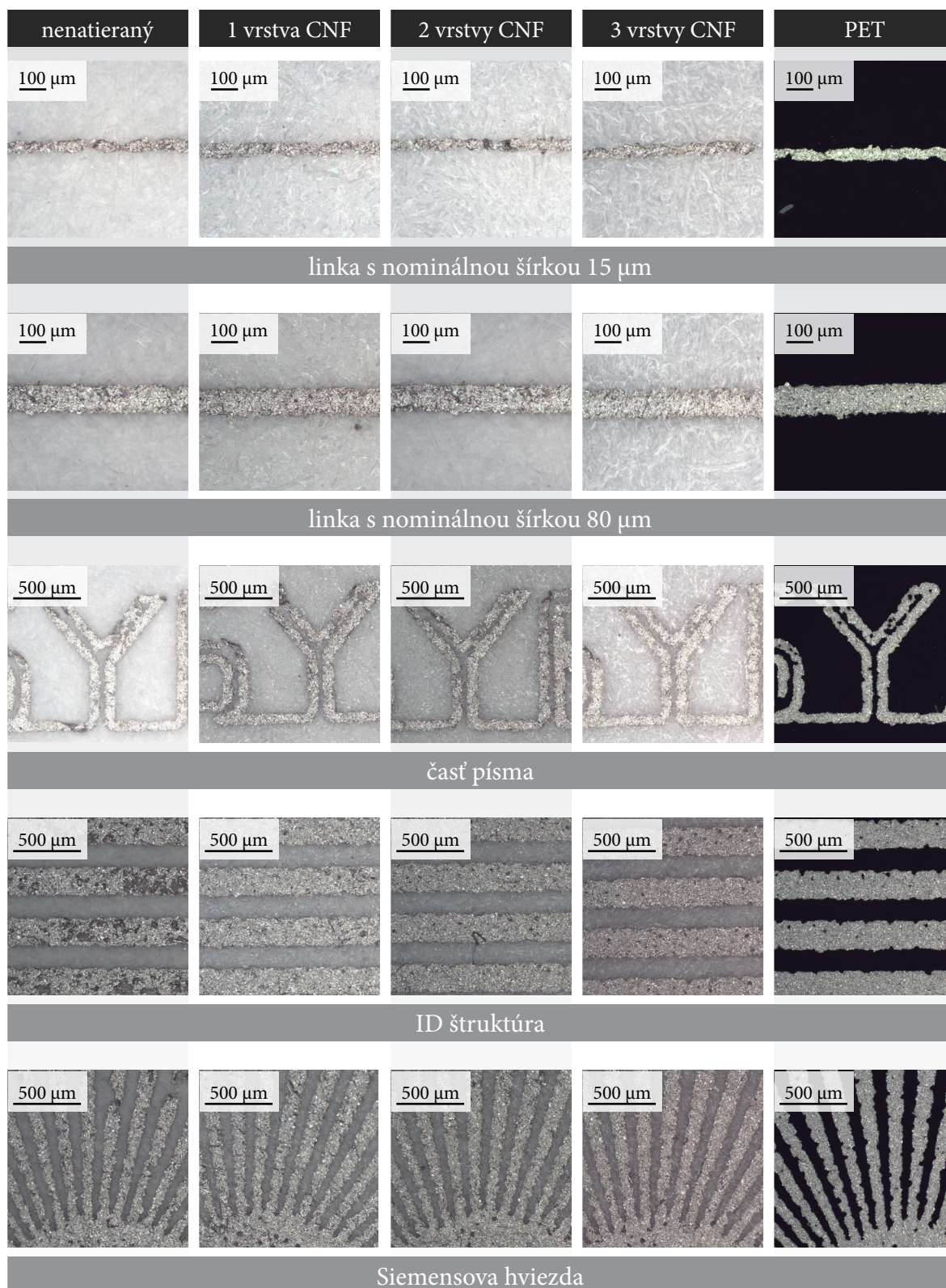
Obr. 3.64: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených flexotlačovou farbou NanoFlexAg na vybrané substráty technológiou flexotlače



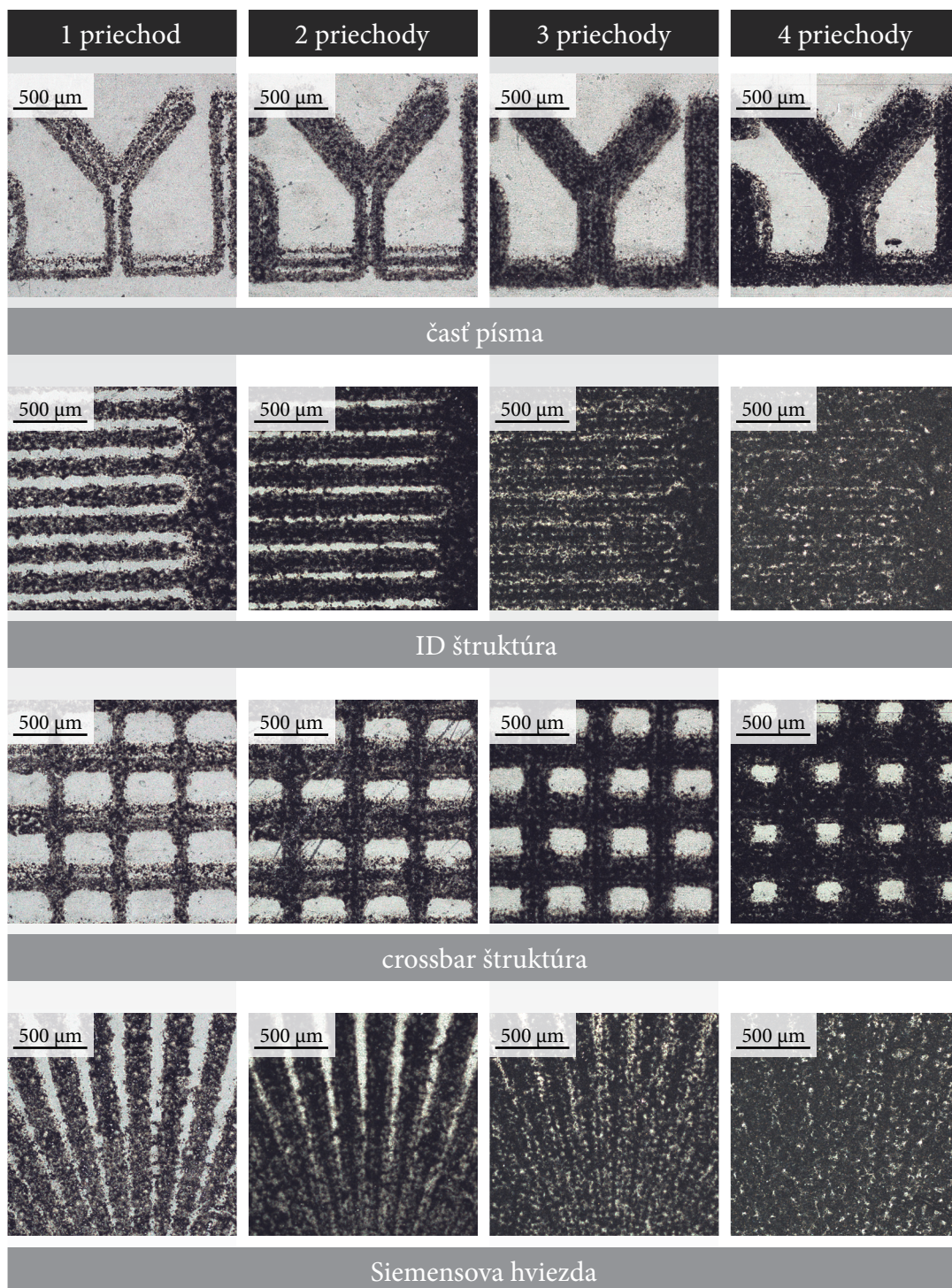
Obr. 3.65: Mikroskopický náhľad liniek s minimálnou šírkou dosiahnutými tlačou jednotlivými tlačovými technológiami



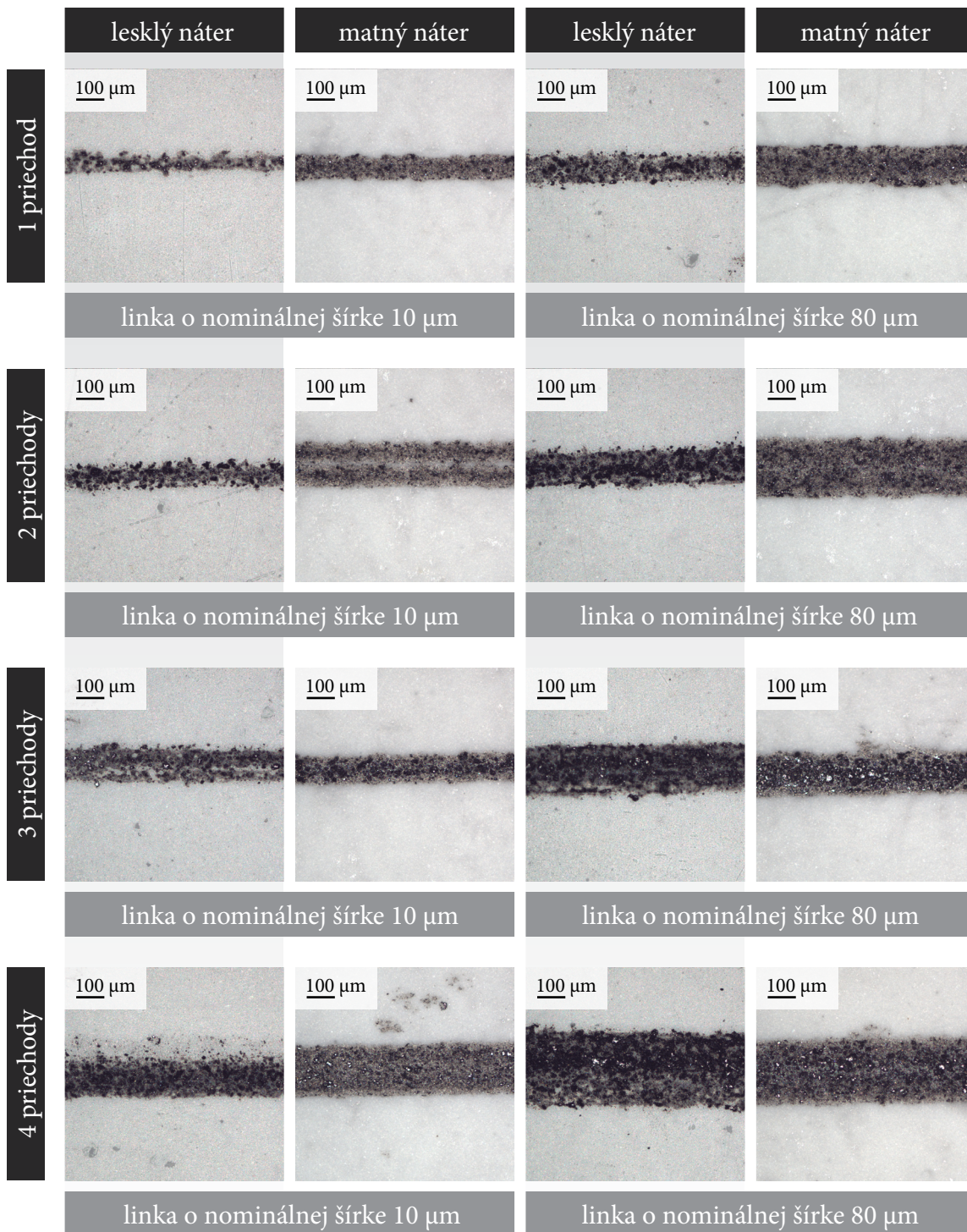
Obr. 3.66: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačných PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé



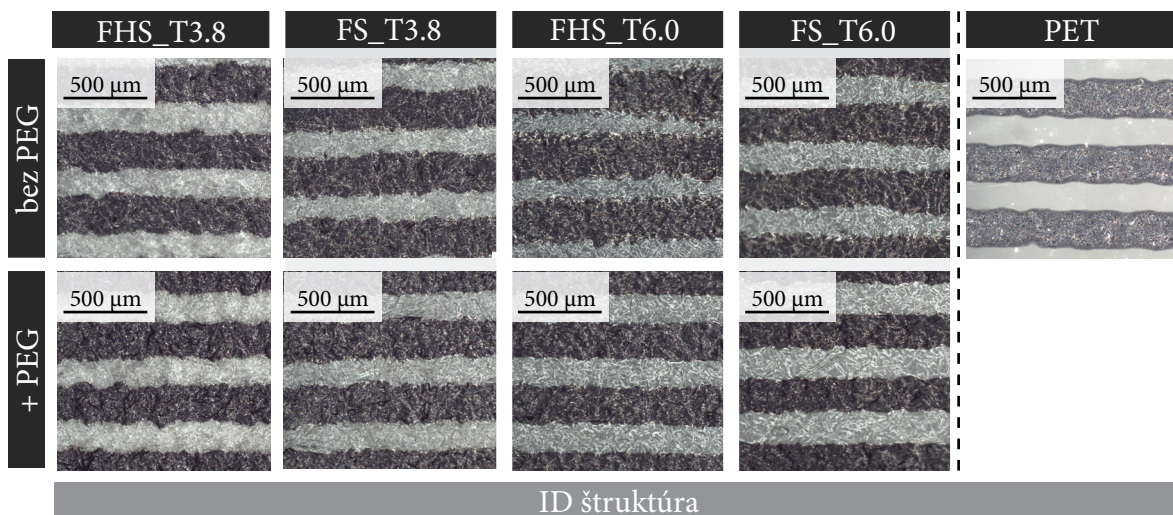
Obr. 3.67: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených PadAg formuláciou na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z fotopolymérneho klišé



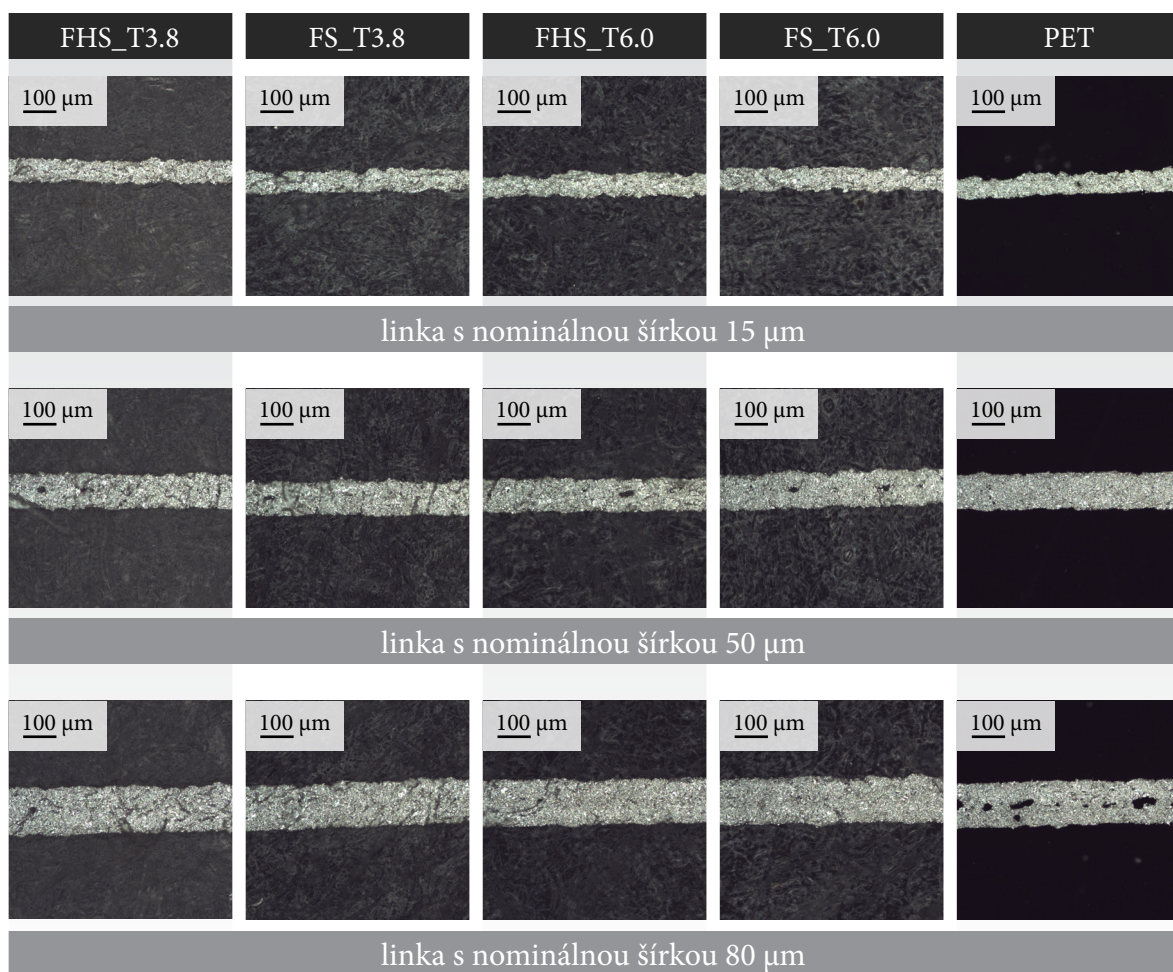
Obr. 3.68: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených uhlíkovou formuláciou OffsetC na lesklý polievaný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom



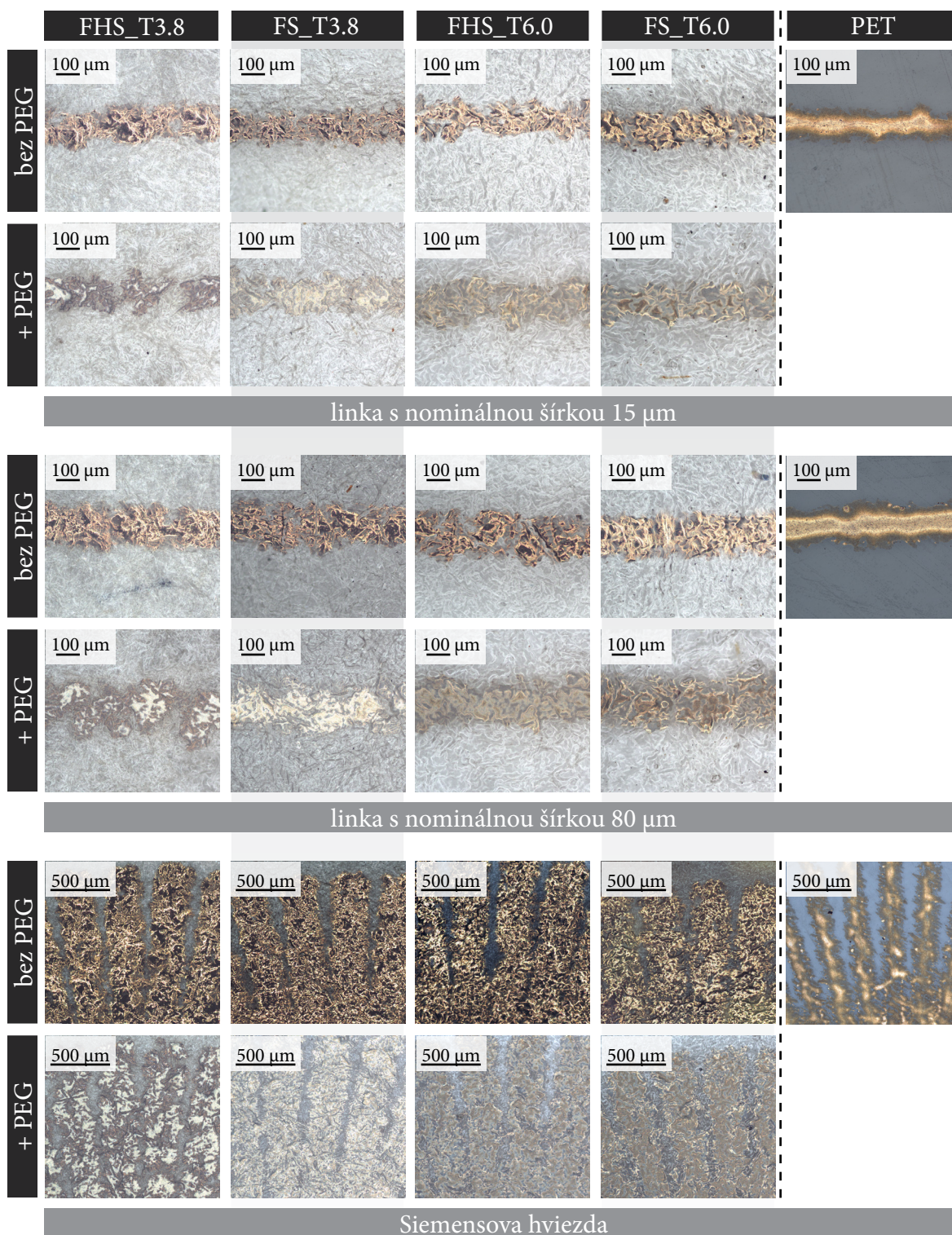
Obr. 3.69: Mikroskopický náhľad liniek tlačených uhlíkovou formuláciou OffsetC na lesklý polievaný papier a matne naieraný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom



Obr. 3.70: Mikroskopický náhľad senzorov tlačených farbou na báze grafénových nanodoštičiek na samonosné nanocelulóзовé filmy technológiou sieťotlače



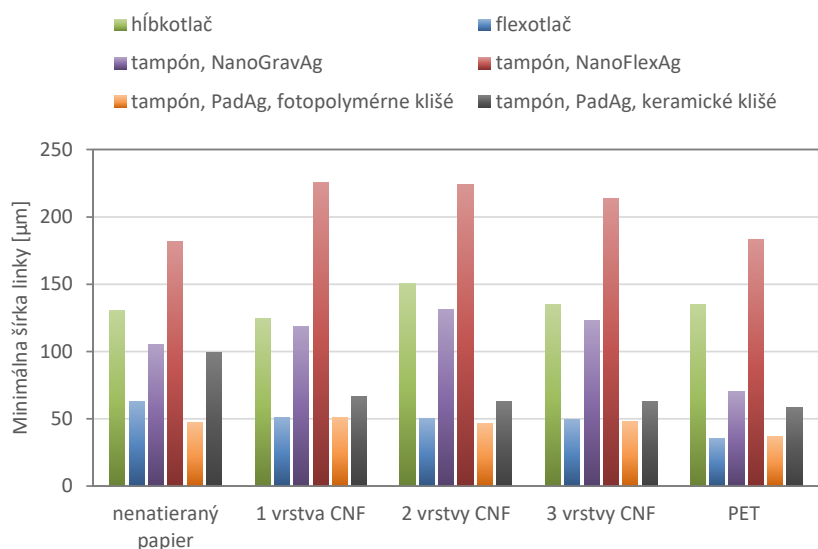
Obr. 3.71: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených PadAg formuláciou na 3D tlačené CNF filmy technológiou tampónovej tlače



Obr. 3.72: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na samonosné nanocelulóзовé filmy technológiou tampónovej tlače

Na získaných mikroskopických snímkach boli v programe NIS-Elements tiež zmerané šírky liniek (minimálna šírka liniek a linky o nominálnej šírke 50 μm a 80 μm). Konkrétne výsledky merania sú uvedené v tabuľkách v prílohe 1–9. Minimálne dosiahnuté šírky liniek boli vynesené do grafu na obr. 3.73, z ktorého je zrejmé, že najmenších širok liniek bolo dosiahnuté flexotlačou (NanoFlexAg) a tampónovou tlačou (PadAg). Zmerané hodnoty tiež potvrdzujú, že k najväčšiemu nárastu tlačných štruktúr došlo tampónovou tlačou flexotlačovou farbou, ktorú nasledovala hĺbkotlač. Zo zmeraných širok liniek tlačných tampónovou tlačou na samonosné nanocelulózoové filmy (tab. 3.10) možno usúdiť, že lepších výsledkov sa dosiahlo tlačou na filmy bez PEG, a zároveň vo väčšine prípadov na filmy, kde boli celulózoové vlákna získané frakciou bez hydrotermálnej úpravy. Minimálna šírka liniek získaných pretlačou (dvojprodukciou) na vybrané substráty PadAg formuláciou technológiou tampónovej tlače nebola na všetkých substrátoch meraná z dôvodu viditeľného rozšírenia liniek, ktoré mohlo byť spôsobené nedokonalou sútláčou. Napríklad, tlačou na PET fóliu z keramickeho klišé sa dosiahlo minimálnej šírky linky 58,6 μm a dvojprodukciou takmer dvojnások – 109,6 μm .

Technológiou ofsetovej tlače boli pri jednom priechode strojom aj napriek prešmyku substrátov dosiahnuté pomerne malé šírky liniek (príloha 9, obr. 3.69) – dané rozlíšením ofsetovej tlače. Z grafickej závislosti minimálnej šírky liniek na počte priechodov strojom je zrejmé, že so zvyšujúcim počtom vrstiev narastá aj šírka liniek. Tento jav možno pozorovať predovšetkým na linkách tlačných na lesklý polievaný papier. Väčšie skoky v šírkach liniek viditeľné na matne natieranom papieri súvisia s nedokonalou sútláčou (napr. u 2. priechodu tlačovým strojom k sútláči liniek vôbec nedošlo – možno pozorovať na mikroskopických snímkach na obr. 3.69). Hodnoty zmeraných širok liniek tiež potvrdzujú závery z vizuálneho hodnotenia aj mikroskopickej analýzy, a to, že tlačou na lesklý polievaný papier bolo dosiahnuté menších minimálnych širok liniek než tlačou na matne natieraný papierový substrát.

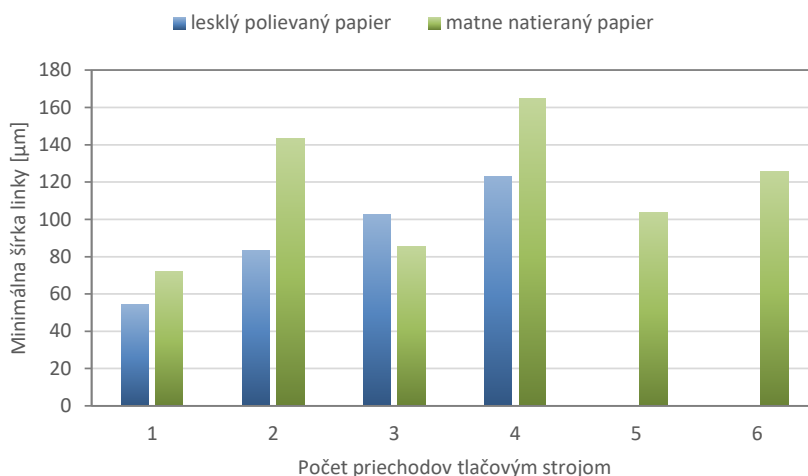


Obr. 3.73: Zmerané minimálne šírky liniek dosiahnuté jednotlivými tlačovými technikami na vybraných substrátoch

Tab. 3.10: Zmerané šírky liniek dosiahnuté tampónovou tlačou na samonosných nanocelulózových filmoch

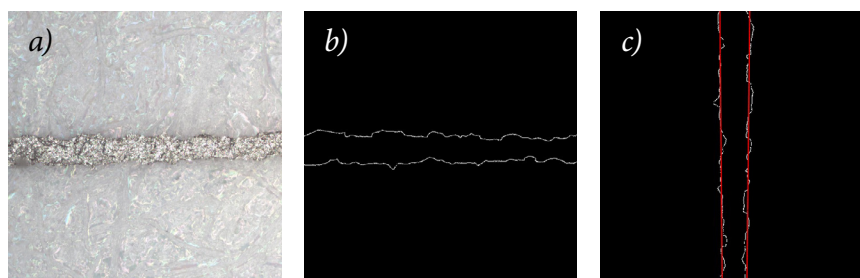
Technológia: tampónová tlač
Farba: hĺbkotlačová formulácia NanoGravAg
Tlačová forma: keramické klišé

Vzorka samonosného CNF filmu	Nominálna šírka linky 15 μm	Nominálna šírka linky 80 μm
FHS_T3.8	180,2	164,4
FS_T3.8	126,2	169,3
FHS_T6.0	173,1	399,1
FS_T6.0	123	185,5
FHS_T3.8_P40	135,8	239,9
FS_T3.8_P40	162,9	158,2
FHS_T6.0_P40	204,4	139,5
FS_T6.0_P40	162,9	182,3



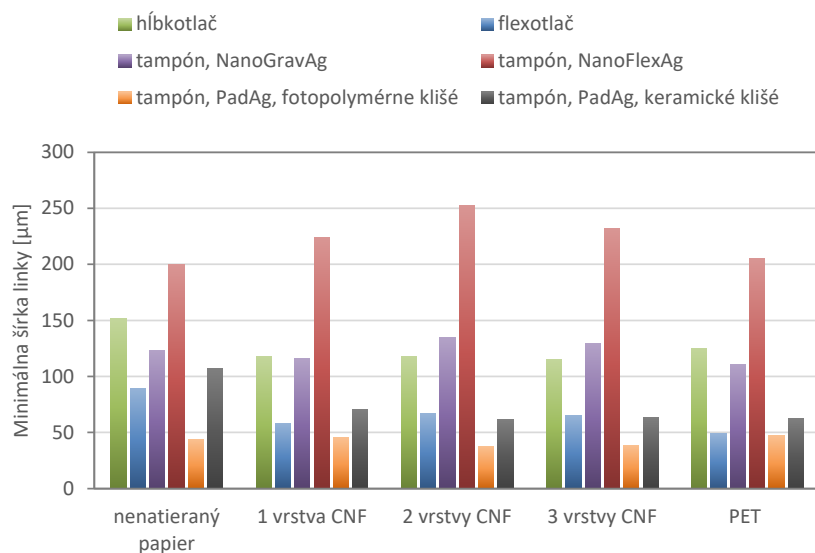
Obr. 3.74: Zmerané minimálne šírky liniek dosiahnuté technológiou ofsetovej tlače na vybraných substrátoch

3.4.4.3 Obrazová analýza



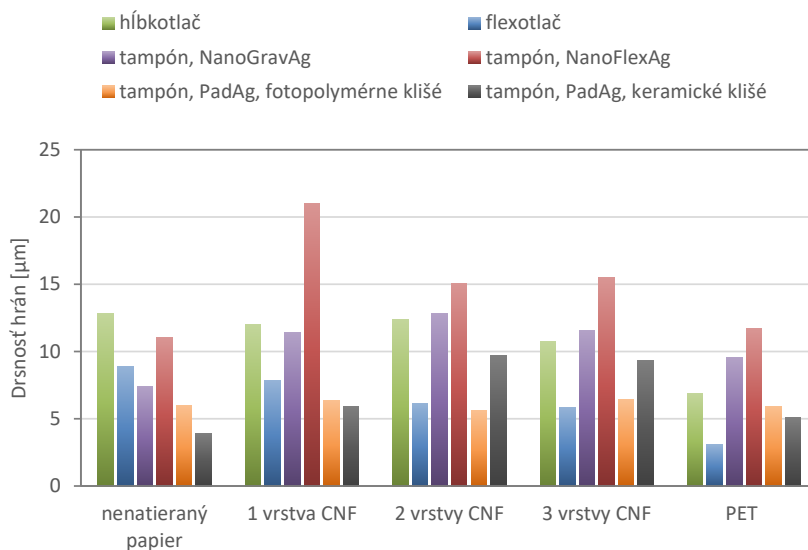
Obr. 3.75: a) mikroskopická snímka linky pred úpravou
 b) snímka linky po úprave v programe Adobe Photoshop CS6
 c) náhľad snímky po detekcii hrán linky a obrazovej analýze v programe Matlab R2010a

Obrazovou analýzou bola za pomoci vytvoreného skriptu v programe Matlab R2010a vyhodnotená drsnosť hrán liniek s minimálnou šírkou spolu s vlastným meraním šírky liniek. Samotnej obrazovej analýze predchádzala jednotná korekcia mikroskopických snímok tlačených liniek v programe Adobe Photoshop CS6. Linky na snímkach boli podrobené zložitej selekcii realizovanej vždy rovnakým spôsobom, vyplnené 100 % čiernou farbou a ohraničené 1 px hrubou bielou líniou. Pozadie snímky tvorila 100 % čierna farba. Každý obrázok bol otočený do vertikálnej polohy, prevedený do stupňov šedi a následne do bitmapy metódou 50 % prah s rozlíšením 72 ppi.

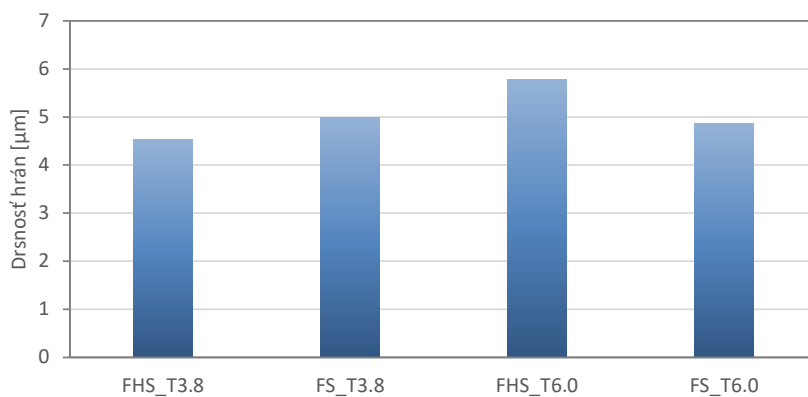


Obr. 3.76: Minimálne šírky liniek zmerané pomocou obrazovej analýzy v programe Matlab R2010a dosiahnuté jednotlivými tlačovými technikami na vybraných substrátoch

Šírky liniek zmerané pomocou obrazovej analýzy (príloha 7) boli vynesené do grafu na obr. 3.76 a porovnané s hodnotami zmeranými na mikroskopických snímkach v programe NIS-Elements (príloha 1). Ukázalo sa, že pre oba prístupy stanovenia sa až na menšie odchýlky grafické závislosti minimálnych širok liniek tlačných jednotlivými technológiami tlače na vybrané substráty zhodujú. Proporčnosť jednotlivých širok bola zachovaná.



Obr. 3.77: Hodnoty drsnosti hrán liniek tlačných jednotlivými tlačovými technikami na vybraných substrátoch



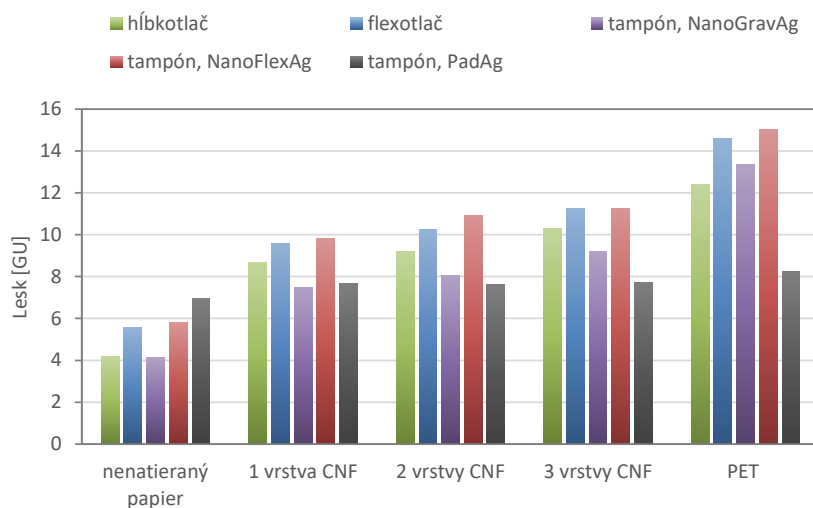
Obr. 3.78: Hodnoty drsnosti hrán liniek tlačných farbou na báze mikrodoštičiek striebra na 3D tlačné CNF filmy technológiou tampónovej tlače

Zmerané hodnoty drsnosti hrán jednotlivých tlačných liniek boli rovnako vynesené do grafov. Výsledky merania vyobrazené v grafe na obr. 3.77 ukázali, že najmenšiu drsnosť hrán vykazujú linky tlačné flexotlačou (NanoFlexAg) a tampónovou tlačou (PadAg). Naopak, najvyššiu drsnosť hrán mali linky tlačné flexotlačovou farbou technológiou tampónovej tlače. Línie tlačné hĺbkotlačovou farbou technológiou hĺbkotlače aj tampónovej tlače sa vyznačujú podobnou drsnosťou hrán. Na vzorkách tlačných technológiou ofsetovej tlače

boli zmerané minimálne šírky liniek aj drsnosti hrán len na hárkoch bez pretlaču (1 priechod tlačovým strojom). Na hárkoch s pretlačou nedochádzalo k dokonalej sútláči, na základe čoho by boli hodnoty získanej drsnosti hrán aj opätovné meranie šírky liniek irelevantné. Minimálne šírka linky tlačenej ofsetovou tlačou na lesklý polievaný papier dosahovala 51,8 μm s drsnosťou hrán 9,2 μm a na matne natieraný papier 86,8 μm s drsnosťou hrán 4 μm . Menšia šírka linky spojená s vyššou drsnosťou hrán na lesklom polievanom papieri opäť potvrdzuje závery z výsledkov z optickej mikroskopie.

3.4.4.4 Meranie lesku

Lesk plôch tlačných striebornou hĺbkotlačovou, flexotlačovou a PadAg formuláciou na papieroch s CNF nátermi bol meraný pomocou leskomeru VIPTRONIC VIPGLOSS-I (prístroj špeciálne určený na meranie lesku papierov, farieb a lakov v polygrafickom priemysle). Výsledky merania sú zhrnuté v grafe na obr. 3.79.



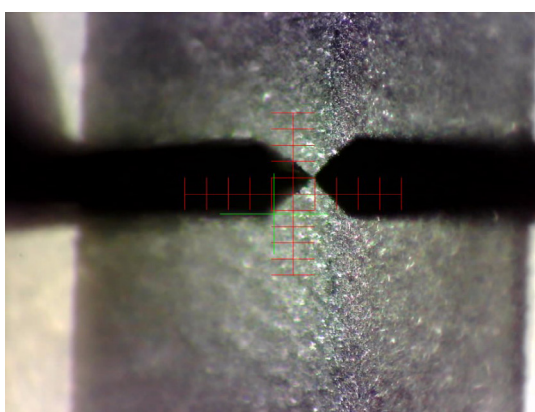
Obr. 3.79: Hodnoty lesku plných plôch tlačných jednotlivými tlačovými technikami na vybraných substrátoch

Z grafického zobrazenia závislosti lesku na potlačanom substráte je zrejmé, že lesk tlačných oblastí lineárne rastie so zvyšujúcim sa počtom vrstiev CNF. Lesk plôch vytlačených na papierových substrátoch s tromi vrstvami CNF sa blíži hodnotám lesku, ktoré možno dosiahnuť tlačou na PET fóliu. Vyššie hodnoty lesku pri viacerých vrstvách CNF indikujú menšiu drsnosť povrchu substrátu v dôsledku homogenizácie povrchu CNF hydrogélom, čo potvrdila aj mechanická profilometria papierových substrátov s rôznym počtom CNF vrstiev. Po porovnaní lesku plôch tlačných jednotlivými technológiami tlače možno dôjsť k záveru, že hodnoty lesku formulácie na báze mikrodoštičiek striebra sú zhruba nemenné, zatiaľ čo lesk farieb na báze globulárnych nanočastíc (flexotlačová a hĺbkotlačová farba) je počtom CNF vrstiev značne ovplyvnený. PadAg formulácia, na rozdiel od globulárnych fa-

rieb, homogenizovala povrch substrátu, čím sa vplyv náterov CNF hydrogélom na hodnoty zmeraného lesku viac neuplatňoval.

Podobné hodnoty lesku konkrétnych farieb tlačných viacerými technológiami tlače (napr. flexotlačová tlačná flexotlačou aj tampónovou tlačou) tiež naznačujú, že hodnoty lesku boli ovplyvnené predovšetkým použitou tlačovou formuláciou a povrchom substrátu. Vplyv technológie tlače na výsledný lesk možno pozorovať pri porovnaní tlače hĺbkotlačovou farbou technológiou hĺbkotlače a tampónovej tlače. Plochy tlačene hĺbkotlačou sa vyznačujú vyšším leskom vďaka väčšiemu prenosu farby na substrát (priama vs. nepriama tlač).

3.4.4.5 Drsnosť meraná pomocou mechanickej profilometrie

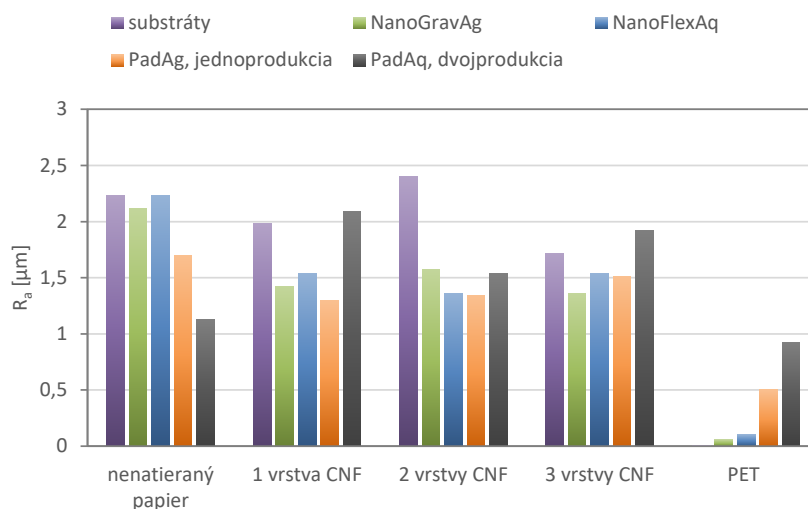


Obr. 3.80: Snímka z kameového systému profilometru –meranie vodivej vrstvy tlačenej striebornou PadAg formuláciou na PET fóliu

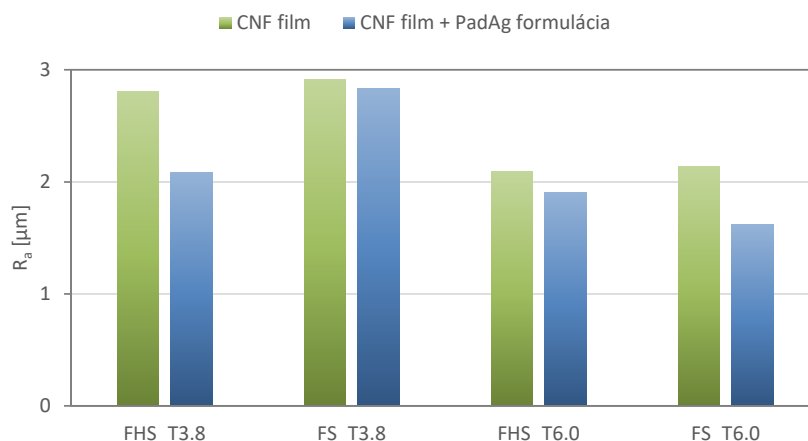
Pomocou ihlového mechanického profilometru Bruker Dektak XT s nastaveným rozsahom merania 524 μm , dobou trvania 60 s a prítlakom ihly 3 mg, boli zmerané drsnosti plôch tlačných na vybraných substrátoch technológiou tampónovej tlače. Vplyv zakrivenia substrátov bol potlačený pomocou nástroja „vyhladenie“ v programe Origin Pro 9 (2000 pts) a z upravených dát boli vypočítané priemerné hodnoty drsnosti R_a , ktoré boli vynesené do grafov uvedených nižšie.

Z grafu na obr. 3.81 je zrejмый rozdiel medzi drsnosťou nenatieraného a natieraného substrátu. CNF hydrogél povrch substrátu čiastočne homogenizoval, vďaka čomu natieraný substrát vykazuje nižšiu drsnosťou povrchu. Zmeraná drsnosť tlače jednotlivými formuláciami na PET fólii potvrdzuje, že tlač hĺbkotlačovou a flexotlačovou farbou na báze nanočastíc striebra sa vyznačuje nižšou drsnosťou v porovnaní s tlačou PadAg formuláciou na báze mikrodoštičiek striebra. Drsnosť tlačenej vrstvy je daná morfológiou a veľkosťou použitých vodivých častíc. Na základe povahy dát nemožno komentovať účinok počtu CNF vrstiev na výslednú drsnosť povrchu. Substráty sa vplyvom náteru CNF hydrogélom mierne zvlhli, kvôli čomu muselo byť zakrivenie substrátov softvérovo korigované.

Korekcia dát mohla získané výsledky ovplyvniť. Z obr. 3.82 je zjavné, že nanocelulóзовые filmy s vyšším stupňom oxidácie sa vyznačujú hladším povrchom.



Obr. 3.81: Hodnoty drsnosti plôch tlačných jednotlivými tlačovými technikami na vybraných substrátoch

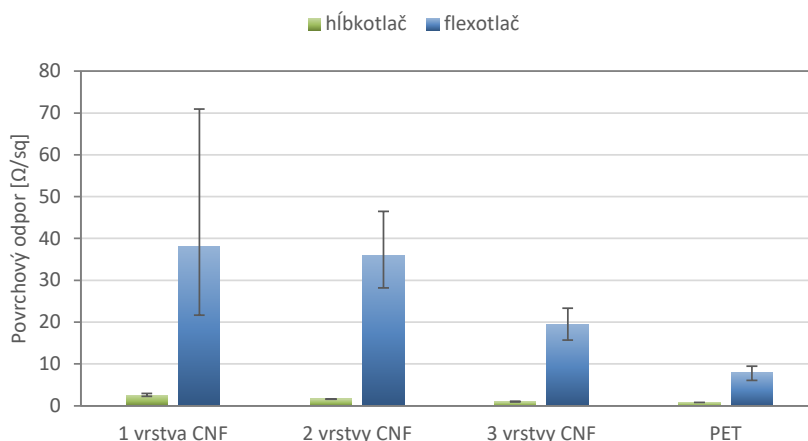


Obr. 3.82: Hodnoty drsnosti plôch tlačných tampónovou tlačou z keramického klišé na 3D tlačných CNF filmoch na mikroskopických sklíčkach

3.4.4.6 Elektrický odpor meraný na plochách pomocou štvorbodovej metódy

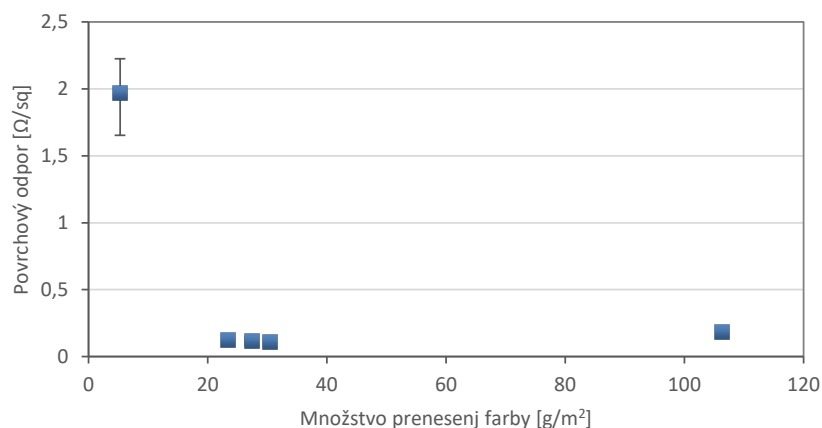
Na hodnotenie elektrických vlastností plôch vytlačených na papierových substrátoch s CNF nátermi a plôch tlačných ofsetovou tlačou bol použitý digitálny multimeter Rigol DMM 3068 spolu so štvorbodovou sondou s roztečou meracích hrotov 8 mm. Elektrický odpor bol meraný minimálne na troch miestach tlačných plných plôch, pričom sa ich spriemerované hodnoty vynesli do grafov.

Z graficky zobrazenej závislosti odporu na potláčanom substráte (obr. 3.83) možno pozorovať, že zmeraný odpor tlačných plôch na papierových substrátoch s tromi vrstvami CNF sa približuje hodnotám odporu, ktoré možno dosiahnuť tlačou na PET fóliu. Taktiež množstvo prenesenej farby na substrát pomocou hĺbkotlače je vyššie než u flexotlače, čo vedie k dosiahnutiu nižších hodnôt odporu.

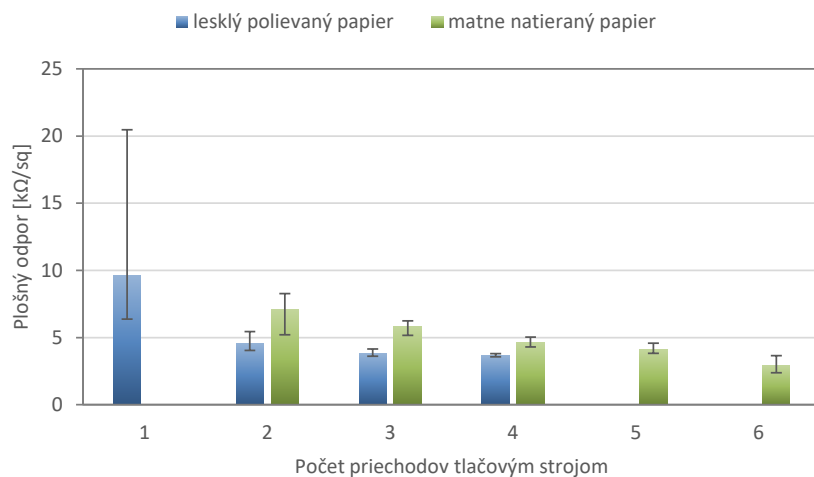


Obr. 3.83: Hodnoty povrchového odporu zmeraného na plných plochách tlačných hĺbkotlačou a flexotlačou na vybraných substrátoch

Pre ofsetovú tlač bolo možné pripraviť len desiatky gramov formulácie na báze mikrodoštičiek striebra (OffsetAg). Z toho dôvodu bola skúmaná závislosť odporu na množstve prenesenej farby pomocou testovacieho zariadenia IGT C1. Z výsledkov na obr. 3.84 je zrejmé, že so zvyšujúcim počtom nánosov vodivej formulácie viacnásobnou pretlačou, hodnoty odporu klesajú. Viacnásobná pretlač bola aplikovaná aj v druhej tlačovej skúške na klasickom ofsetovom stroji s vlhčením Heidelberg Quickmaster 46-2. Použitie uhlíkovej formulácie, ktorá sa vyznačuje nižšou vodivosťou spolu s vplyvom technológie klasického ofsetu s vlhčením, kde je množstvo prenesenej farby malé spôsobili, že hodnoty povrchového odporu vytlačených plôch sú až o tri rády vyššie než hodnoty odporu zmerané na plochách tlačných flexotlačou alebo hĺbkotlačou. Graf na obr. 3.85 tiež demonštruje vplyv potláčaného materiálu na výslednú vodivosť. Výsledky merania ukázali, že ofsetová tlač vodivou formuláciou na lesklý polievaný papier sa vyznačuje menšími hodnotami elektrického odporu v porovnaní s tlačou na matne natieraný papier. Lesklý polievaný papier vykazuje menšiu drsnosť povrchu, ktorá spolu s technikou polievania, ktorá zabezpečuje vyšší nános náteru spôsobuje, že tlačová formulácia nepenetruje do pórov papiera tak, ako je tomu u matne natieraného papiera.



Obr. 3.84: Hodnoty povrchového odporu zmerané na plných plochách tlačených OffsetAg formuláciou na ofsetovom nátláčovom zariadení IGT C1 na natieraný lesklý ofsetový papier

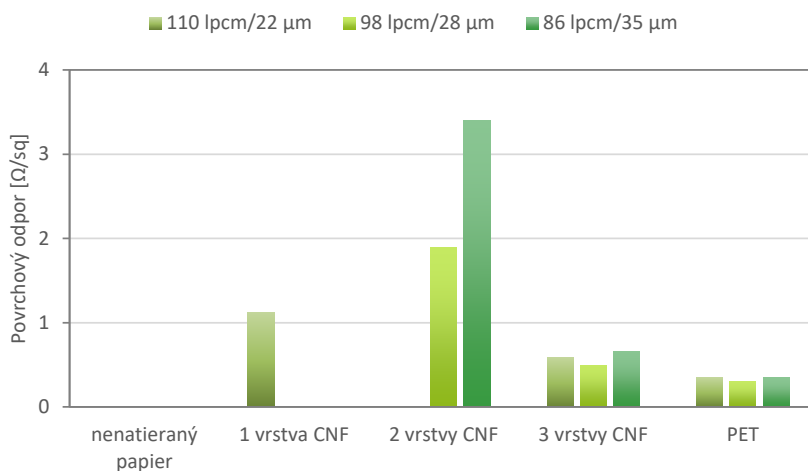


Obr. 3.85: Hodnoty povrchového odporu zmerané na plných plochách tlačených uhlíkovou formuláciou technológiou ofsetovej tlače na vybrané substráty

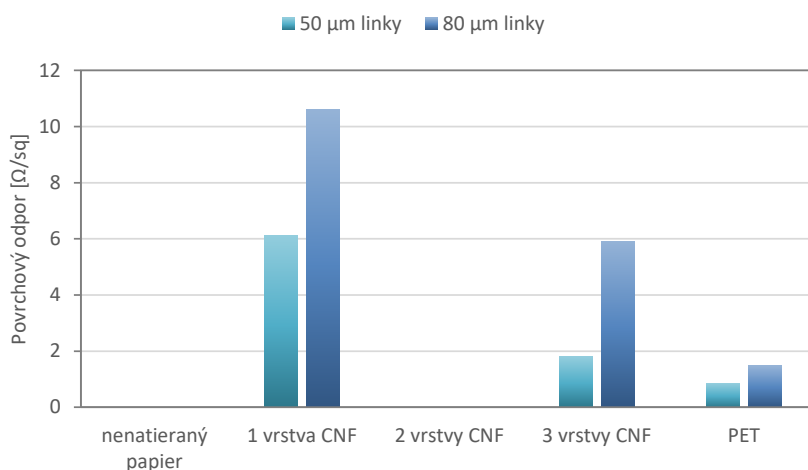
3.4.4.7 Elektrický odpor meraný na linkách pomocou dvojbodovej metódy

Elektrický odpor tlačených linkových polí bol zmeraný meraciami hrotmi pomocou dvojbodovej metódy. Konkrétne boli zmerané elektrické vlastnosti liniek o nominálnej šírke 80 μm tlačených technológiou flexotlače a tampónovej tlače na papierových substrátoch s CNF nátermi a na 3D tlačených CNF filmoch. Kvôli zlému zmáčaniu substrátu hĺbkotlačovou farbou, bolo u väčšiny štruktúr tlačených hĺbkotlačou možné zmerať hodnoty odporu len najhrubších liniek o nominálnej šírke 400 μm . V prípade ofsetovej tlače, kde dochádza k malým hrúbkam nánosov prenesenej formulácie na substrát, boli kvôli nízkej vodivosti zmerané opäť najhrubšie linky tlačového obrazca o nominálnej šírke 1000 μm . Následne sa pomocou zmeranej šírky a dĺžky vybraných liniek vypočítali hodnoty povrchového odporu podľa rovnice (1). Hodnoty povrchového odporu boli vynesené do grafov na obr. 3.86–3.90.

$$R_{sq} = \frac{\rho}{\text{počet štvorcov}} \quad (1)$$

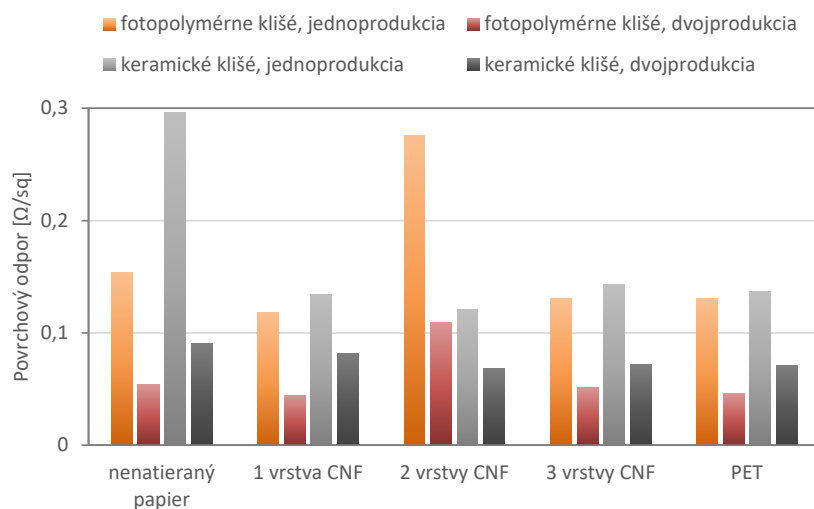


Obr. 3.86: Hodnoty povrchového odporu liniek o nominálnej šírke 80 μm s rôznou lineatúrou rastra tlačenej hĺbkotlačou na vybraných substrátoch

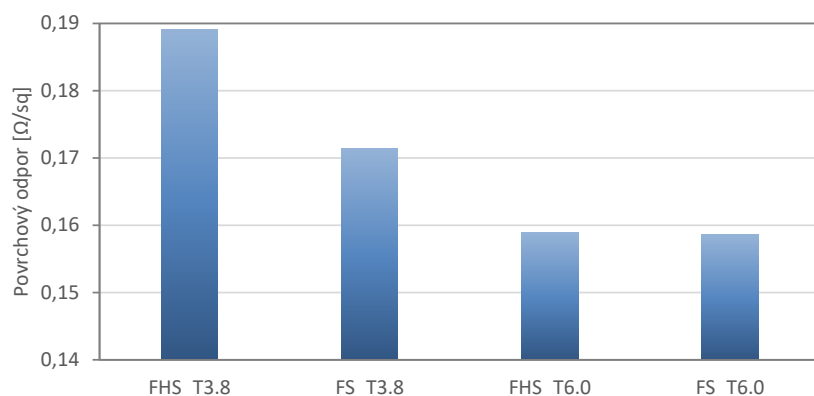


Obr. 3.87: Hodnoty povrchového odporu liniek o nominálnej šírke 50 a 80 μm tlačenej flexotlačou na vybraných substrátoch

Grafické závislosti povrchového odporu na vybraných substrátoch dokazujú, že s počtom CNF vrstiev odpor klesá, a v prípade hĺbkotlače, kde dochádza k prenosu väčšieho množstva vodivej formulácie, sa hodnoty odporu na papieroch s 3 vrstvami CNF približujú hodnotám odporu, ktoré možno docieľiť tlačou na PET fóliu. Z grafu na obr. 3.88 je zrejmé, že linky tlačenej pretlačou vykazujú menšie hodnoty povrchového odporu, čo je dané väčším množstvom farby prenesenej na potlačaný materiál. Z grafu tiež možno pozorovať, že prenos tlačovej formulácie PadAg fungoval na všetkých substrátoch rovnako. Hodnoty povrchového odporu tlače na jednotlivých vzorkách CNF filmov na obr. 3.89 dokazujú, že vzorky s vyšším stupňom oxidácie, u ktorých bola pomocou mechanickej profilometrie preukázaná nižšia drsnosť povrchu sú vodivejšie.

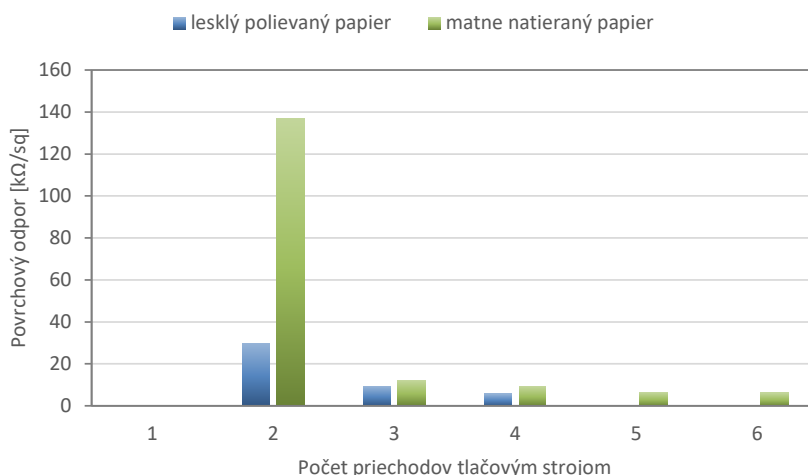


Obr. 3.88: Hodnoty povrchového odporu liniek o nominálnej šírke 80 μm tlačených tampónovou tlačou na vybraných substrátoch z fotopolymérneho a keramického klišé



Obr. 3.89: Hodnoty povrchového odporu liniek o nominálnej šírke 80 μm tlačených tampónovou tlačou z keramického klišé na 3D tlačených CNF filmoch

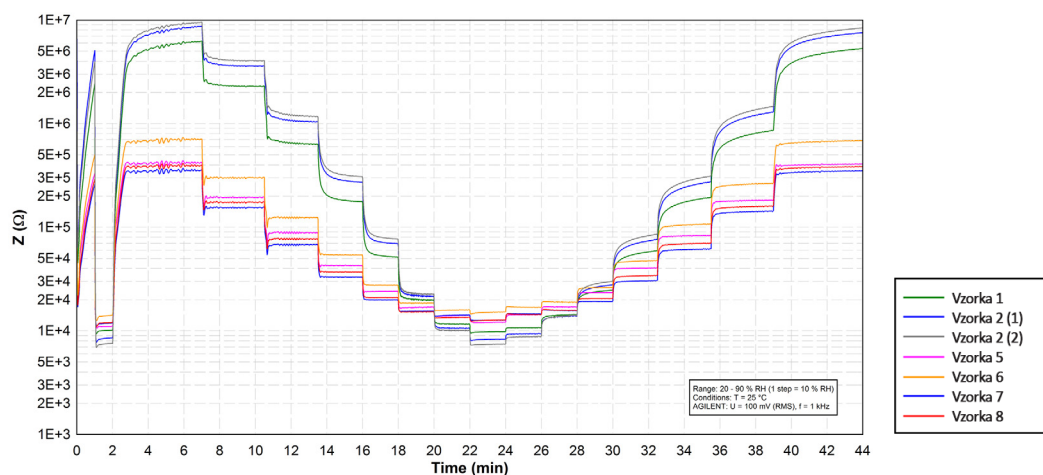
Hodnoty povrchového odporu zmeraného na vzorkách tlačených ofsetovou tlačou potvrdzujú, že so zvyšujúcou hrúbkou tlačovej formulácie (t. j. s počtom priechodov tlačového hárka strojom) sa zvyšuje vodivosť štruktúr a taktiež, že ofsetová tlač uhlíkovou formuláciou na lesklý polievaný papier vykazuje menšie hodnoty elektrického odporu než tlač na matne natieraný papier.



Obr. 3.90: Hodnoty povrchového odporu liniek o nominálnej šírke 1000 μm tlačných ofsetovou tlačou na lesklý polievavý papier a matne natieraný papier

3.4.4.8 Meranie senzoričských vlastností

Meranie senzoričských vlastností samonosných CNF filmov, na ktoré bola pre ľahšiu detekciu zmeny impedancie vytlačená ID štruktúra formuláciou GVS7, prebiehalo v klimatickej komore Vötsch VC 7018. Cieľom merania bolo zaznamenanie vplyvu zvýšenej relatívnej vlhkosti v rozsahu 20–90 % na elektrické vlastnosti tlačných senzorov. Testovanie prebiehalo pri striedavom napätí 100 mV (RMS), frekvencii 1 kHz a teplote 25 °C.



Obr. 3.91: Závislosť impedancie vzoriek samonosných CNF filmov na RH

Z výsledkov merania je zjavné, že vzorky CNF filmov s PEG vykazujú rýchlejšiu odozvu, ale zároveň menšiu závislosť na RH. Naopak vzorky filmov bez PEG sa vyznačujú vyššou závislosťou impedancie na vlhkosti. Vzhľadom k počtu funkčných vzoriek nemožno vyvodit jasné závery s ohľadom na vplyv stupňa oxidácie na odozvu senzorov. Avšak z pohľadu senzoričskej odozvy rady rôzne oxidovaných vzoriek CNF sa až na absolútnu hodnotu impedancie zdá senzoričské chovanie takmer identické.

4. Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo vyhodnotenie konvenčných technológií – hĺbkotlače, flexotlače, tampónovej tlače a ofsetovej tlače z hľadiska možností využitia, výhod/nevýhod a kvality tlače jemných vodivých štruktúr pre oblasť materiálovej tlače. Experimentálna časť práce pozostávala predovšetkým z prípravy nanocelulóзовých substrátov a ich potlače vybranými tlačovými technikami. Na základe charakterizácie vzoriek substrátov a analýzy vzoriek tlače bol pozorovaný vplyv tlačovej techniky, substrátu a tlačovej formulácie na dosiahnuté parametre funkčných štruktúr.

Výraznejší vplyv substrátu bol pozorovaný predovšetkým na papierových substrátoch s CNF nátermi. Optická mikroskopia štruktúr tlačených na tieto substráty, spolu s meraním lesku a elektrických charakteristík ukázali, že coating papierových substrátov nanocelulóзовým hydrogélom spolu s hrúbkou vrstvy CNF výrazne ovplyvnili kvalitu tlače. Vrstva CNF uzatvára póry nenatieraného substrátu, čím zabraňuje penetrácii farby do štruktúry papiera. To viedlo k zlepšeniu homogenity tlačených línií, k lepšej homogenite okrajov a k vyššej vodivosti vytlačených štruktúr. Zmeraný odpor tlačených plôch na papierových substrátoch s tromi vrstvami CNF sa približoval hodnotám odporu, ktoré možno dosiahnuť tlačou na PET fóliu.

V práci boli tiež objektívne hodnotené šírky liniek dosiahnuté vybranými tlačovými technikami. Výsledky z optickej mikroskopie a obrazovej analýzy ukázali, že najmenšiu šírku liniek spolu s najmenšou drsnosťou hrán vykazovali linky tlačené flexotlačou (NanoFlexAg) a tampónovou tlačou (PadAg). Na dosiahnutú kvalitu hĺbkotlače mala vplyv tlačová forma, ktorá zapríčinila získanie horších výsledkov než u tampónovej tlače a flexotlače. V prípade použitia hĺbkotlačovej formy vytvorenej napr. technológiou Xtreme engraving alebo laserovou abláciou by boli výsledky hĺbkotlače rovnaké alebo lepšie než u spomínaných techník.

Pre tlač technológiou hĺbkotlače došlo vplyvom použitej formulácie k zlému zmáčaniu CNF substrátu, vďaka čomu sa s počtom CNF náterov zhoršovala aj kvalita tlače. Horšiu interakciu medzi CNF substrátom a spomínanou hĺbkotlačovou farbou potvrdila tiež tlačová skúška na samonosné nanocelulóзовé filmy technológiou tampónovej tlače. Výsledky z optickej mikroskopie preukázali, že pri tlači na filmy s PEG došlo pravdepodobne k chemickej reakcii medzi zložkami obsiahnutými v tlačovej formulácii a vybranými zložkami CNF filmov, čo nepriaznivo ovplyvnilo kvalitu tlače aj jej elektrické vlastnosti. Avšak napriek zlej kvalite hĺbkotlače bolo množstvo prenesenej farby na substrát pomocou tejto techniky vyššie než u flexotlače, čo viedlo k dosiahnutiu nižších hodnôt povrchového odporu. Napríklad, hĺbkotlačou tlačené plochy na papierových substrátoch s 3 vrstvami CNF vykazovali hodnotu plošného odporu 0,9 Ω/sq , na PET 0,8 Ω/sq . Flexotlačou tlačené plochy na papierových substrátoch s 3 vrstvami CNF vykazovali hodnotu plošného odporu 19,4 Ω/sq , na PET 7,8 Ω/sq .

Vplyv tlačovej formulácie a použitej tlačovej formy na výslednú kvalitu tlače v rámci jednej tlačovej techniky, bol sledovaný na tlačových skúškach technológiou tampónovej tlače. Použité boli tri strieborné tlačové farby: hĺbkotlačová a flexotlačová na báze globulárnych nanočastíc striebra a formulácia na báze mikrodoštičiek striebra. Rozdiely v dosiahnutej kvalite, pri využití jednej techniky tlače, rovnakej formy aj substrátov, boli očividné. Flexotlačová farba na báze nanočastíc striebra v kombinácii s tampónovou tlačou zmáčala substráty príliš a najlepšej kvality bolo dosiahnuté použitím farby na báze mikrodoštičiek striebra. Porovnanie tlače z fotopolymérneho a keramického kliše farbou na báze mikrodoštičiek striebra ukázalo, že jemnejšie linky boli dosiahnuté pomocou fotopolymérneho kliše, pričom hodnoty povrchového odporu boli pre obe tlačové formy podobné.

Experimentálna časť práce preukázala, že je možné vytlačiť vodivé štruktúry konvenčnými technológiami tlače, konkrétne technológiou hĺbkotlače, flexotlače, tampónovej tlače, ofsetovej tlače a sieťotlače. Pre jednotlivé tlačové techniky boli získané rôzne výsledky s ohľadom na kvalitu tlače jemných liniek aj elektrický odpor. V súvislosti s dosiahnutými výsledkami možno použiť určité techniky pre tlač rôznych štruktúr, t. j. ako z pohľadu vodivosti vrstiev, tak aj z pohľadu povahy substrátu, jeho topológie a flexibility. Potvrdená bola tiež možnosť využitia CNF materiálov v oblasti tlačenej elektroniky, konkrétne ako senzory pre detekciu relatívnej vlhkosti.

Použitá literatura

- [1] ZHU, Hongli, Binu Baby NARAKATHU, Zhiqiang FANG, Ahmed TAUSIF AIJAZI, Margaret JOYCE, Massood ATASHBAR a Liangbing HU. *A gravure printed antenna on shape-stable transparent nanopaper*. *Nanoscale*. 2014, 6(15), 9110-. DOI: 10.1039/C4NR02036G. ISSN 2040-3364
- [2] HOENG, Fanny, Aurore DENNEULIN a Julien BRAS. *Use of nanocellulose in printed electronics: a review*. *Nanoscale*. 2016, 8(27), 13131-13154. DOI: 10.1039/C6NR03054H. ISSN 2040-3364
- [3] BRAS, Julien, David VIET, Cécile BRUZZESE a Alain DUFRESNE. *Correlation between stiffness of sheets prepared from cellulose whiskers and nanoparticles dimensions*. *Carbohydrate Polymers*. 2011, 84(1), 211-215. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.11.022. ISSN 01448617
- [4] FUJISAKI, Yoshihide, Hirotaka KOGA, Yoshiki NAKAJIMA, et al. *Transparent Nanopaper-Based Flexible Organic Thin-Film Transistor Array*. *Advanced Functional Materials*. 2014, 24(12), 1657-1663. DOI: 10.1002/adfm.201303024. ISSN 1616301X
- [5] HUANG, Jia, Hongli ZHU, Yuchen CHEN, Colin PRESTON, Kathleen ROHRBACH, John CUMINGS a Liangbing HU. *Highly Transparent and Flexible Nanopaper Transistors*. *ACS Nano*. 2013, 7(3), 2106-2113. DOI: 10.1021/nn304407r. ISSN 1936-0851
- [6] ZHOU, Yinhua, Canek FUENTES-HERNANDEZ, Talha M. KHAN, et al. *Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates*. *Scientific Reports*. 2013, 3(1), -. DOI: 10.1038/srep01536. ISSN 2045-2322
- [7] CHIAPPONE, Annalisa, Federico BELLA, Jijeesh R. NAIR, Giuseppina MELIGRANA, Roberta BONGIOVANNI a Claudio GERBALDI. *Structure-Performance Correlation of Nanocellulose-Based Polymer Electrolytes for Efficient Quasi-solid DSSCs*. *ChemElectroChem*. 2014, 1(8), 1350-1358. DOI: 10.1002/celec.201402051. ISSN 21960216
- [8] ZHANG, Wei, Xiaodan ZHANG, Canhui LU, Youjiang WANG a Yulin DENG. *Flexible and Transparent Paper-Based Ionic Diode Fabricated from Oppositely Charged Microfibrillated Cellulose*. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116(16), 9227-9234. DOI: 10.1021/jp301924g. ISSN 1932-7447

- [9] WANG, Zhaohui, Petter TAMMELA, Peng ZHANG, Jinxing HUO, Fredric ERICSON, Maria STRØMME a Leif NYHOLM. *Freestanding nanocellulose-composite fibre reinforced 3D polypyrrole electrodes for energy storage applications*. *Nanoscale*. 2014, 6(21), 13068-13075. DOI: 10.1039/C4NR04642K. ISSN 2040-3364
- [10] WANG, Zhaohui, Daniel O. CARLSSON, Petter TAMMELA, Kai HUA, Peng ZHANG, Leif NYHOLM a Maria STRØMME. *Surface Modified Nanocellulose Fibers Yield Conducting Polymer-Based Flexible Supercapacitors with Enhanced Capacitances*. *ACS Nano*. 2015, 9(7), 7563-7571. DOI: 10.1021/acsnano.5b02846. ISSN 1936-0851
- [11] ROSA, Paulo Alexandre Valente de Jesus. *Minimal Computation Structures for Visual Information Applications based on Printed Electronics*. Portugalsko, 2016. Dizertačná práca. Universidade NOVA de Lisboa
- [12] Donna Ariel Clark, *Major Trends in Gravure Printed Electronics*, Graphic California Polytechnic State University - San Luis Obispo (2010)
- [13] YIN, Xiuyan a Satish KUMAR. *Flow visualization of the liquid emptying process in scaled-up gravure grooves and cells*. *Chemical Engineering Science*. 2006, 61(4), 1146-1156. DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.039. ISSN 00092509
- [14] KITTLA, M., J. HAGBERG, E. JAKKU a S. LEPPAVUORI. *Direct Gravure Printing (DGP) Method for Printing Fine-Line Electrical Circuits on Ceramics*. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*. 2004, 27(2), 109-114. DOI: 10.1109/TEPM.2004.837959. ISSN 1521-334X
- [15] VOIGT, Monika M., Roderick C.I. MACKENZIE, Simon P. KING, et al. *Gravure printing inverted organic solar cells: The influence of ink properties on film quality and device performance*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012, 105, 77-85. DOI: 10.1016/j.solmat.2012.04.025. ISSN 09270248
- [16] KANG, Hongki, Rungrot KITSOMBOONLOHA, Jaewon JANG a Vivek SUBRAMANIAN. *High-Performance Printed Transistors Realized Using Femtoliter Gravure-Printed Sub-10 μm Metallic Nanoparticle Patterns and Highly Uniform Polymer Dielectric and Semiconductor Layers*. *Advanced Materials*. 2012, 24(22), 3065-3069. DOI: 10.1002/adma.201200924. ISSN 09359648
- [17] CUI, Zheng. *Printed electronics: materials, technologies and applications*. Singapore, 2016. ISBN 978-1-118-92092-3

- [18] LEPPÄVUORI, S., J. VÄÄNÄNEN, M. LAHTI, J. REMES a A. UUSIMÄKI. *A novel thick-film technique, gravure offset printing, for the realization of fine-line sensor structures*. Sensors and Actuators A: Physical. 1994, 42(1-3), 593-596. DOI: 10.1016/0924-4247(94)80060-X. ISSN 09244247
- [19] LAHTI, M, S LEPPÄVUORI a V LANTTO. *Gravure-offset-printing technique for the fabrication of solid films*. Applied Surface Science. 1999, 142(1-4), 367-370. DOI: 10.1016/S0169-4332(98)00676-X. ISSN 01694332
- [20] LEE, Taik-Min, Seung-Hyun LEE, Jae-Ho NOH, Dong-Soo KIM a Sangki CHUN. *The effect of shear force on ink transfer in gravure offset printing*. Journal of Micromechanics and Micro-engineering. 2010, 20(12), 125026-. DOI: 10.1088/0960-1317/20/12/125026. ISSN 0960-1317
- [21] PUDAS, Marko, Juha HAGBERG a Seppo LEPPÄVUORI. *Printing parameters and ink components affecting ultra-fine-line gravure-offset printing for electronics applications*. Journal of the European Ceramic Society. 2004, 24(10-11), 2943-2950. DOI: 10.1016/j.jeurceram-soc.2003.11.011. ISSN 09552219
- [22] NISATO, Giovanni, Donald LUPO a Simone GANZ. *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*. Pan Stanford, 2016. ISBN 9789814669740
- [23] *Pad Printing vs. Screen Printing: Advantages and Applications*. In: Prime Products, Inc. [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <http://www.primeproductsinc.com/pdf/pad-printing-vs-screen-printing.pdf>
- [24] *Conductive Pattern by Pad Printing*. In: Tokushu Abe Seihanjo Co.Ltd [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: http://tokuabe.com/en_technology/
- [25] *The pad printing overview: pad printing, printing pads, plates, pad printing inks, adhesion und antistatic*. In: Teca-Print [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: http://teca-print.com/pdf_eng/Tampondruckverfahren/The_pad_printing_process_706-000-465.pdf
- [26] SCHOINAS, Spyridon, Adyl-Michaël El GUAMRA, Fabien MOREILLON a Philippe PASSE-RAUB. *A Flexible Pad-Printed Fluxgate Sensor*. Proceedings. 2017, 1(4), 615-. DOI: 10.3390/proceedings1040615. ISSN 2504-3900
- [27] ZENGCHAO QU, YE XIONG, ZHAN LI, YONGFA FAN a YONG YAN. *The Pad Printing technology evaluation in mobile phone antenna manufacture*. Proceedings of the 9th International Symposium on Antennas, Propagation and EM Theory. IEEE, 2010, 2010, , 15-18. DOI: 10.1109/ISAPE.2010.5696383. ISBN 978-1-4244-6906-2

- [28] KAPLANOVÁ, Marie. *Moderní polygrafie*. Praha: Svaz polygrafických podnikatelů, 2009. ISBN 978-80-254-4230-2.
- [29] LORENZ, A., A. SENNE, J. ROHDE, S. KROH, M. WITTENBERG, K. KRÜGER, F. CLEMENT a D. BIRO. *Evaluation of Flexographic Printing Technology for Multi-busbar Solar Cells*. DOI: 10.1016/j.egypro.2015.03.296. ISBN 10.1016/j.egypro.2015.03.296
- [30] GAMOTA, Daniel, Paul BRAZIS, Krishna KALYANASUNDARAM a Jie ZHANG. *Printed Organic and Molecular Electronics*. Springer, 2004. ISBN 9781402077074.
- [31] YUN, Ilgu. *Printed Electronics - Current Trends and Applications*. InTechOpen, 2016. ISBN 978-953-51-2527-3.
- [32] SCHMIDT, G.C., M. BELLMANN, B. MEIER, M. HAMBSCHE, K. REUTER, H. KEMPA a A.C. HÜBLER. *Modified mass printing technique for the realization of source/drain electrodes with high resolution*. *Organic Electronics*. 2010, 11(10), 1683-1687. DOI: 10.1016/j.orgel.2010.07.018. ISSN 15661199
- [33] SCHMIDT, Georg C., Daniel HÖFT, Katherina HAASE, et al. *Fully printed flexible audio system on the basis of low-voltage polymeric organic field effect transistors with three layer dielectric*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2015, 53(20), 1409-1415. DOI: 10.1002/polb.23778. ISSN 08876266
- [34] HAKOLA, Liisa, Cristina GASPAR, Anu ILMONEN, Kaisa LEHTINEN a Maria SMO-LANDER. *Printed intelligence for consumer products*. *Proceedings of the 5th Electronics System-integration Technology Conference (ESTC)*. IEEE, 2014, 2014, , 1-4. DOI: 10.1109/ESTC.2014.6962774. ISBN 978-1-4799-4026-4
- [35] ALEM, Salima, Neil GRADDAGE, Jianping LU, Terho KOLOLUOMA, Raluca MOVILEANU a Ye TAO. *Flexographic printing of polycarbazole-based inverted solar cells*. *Organic Electronics*. 2018, 52, 146-152. DOI: 10.1016/j.orgel.2017.10.016. ISSN 15661199
- [36] HOFFMANN, Rudolf C., Mareiki KALOUMENOS, Silvio HEINSCHKE, Emre ERDEM, Peter JAKES, Rüdiger-A. EICHEL a Jörg J. SCHNEIDER. *Molecular precursor derived and solution processed indium-zinc oxide as a semiconductor in a field-effect transistor device. Towards an improved understanding of semiconductor film composition*. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1(14), 2577-. DOI: 10.1039/c3tc00841j. ISSN 2050-7526

- [37] BARQUINHA, P., A. PIMENTEL, A. MARQUES, L. PEREIRA, R. MARTINS a E. FORTUNATO. *Influence of the semiconductor thickness on the electrical properties of transparent TFTs based on indium zinc oxide*. Journal of Non-Crystalline Solids. 2006, 352(9-20), 1749-1752. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.01.067. ISSN 00223093
- [38] WANG, Ye, Xiao Wei SUN, Gregory Kia Liang GOH, Hilmi Volkan DEMIR a Hong Yu YU. *Influence of Channel Layer Thickness on the Electrical Performances of Inkjet-Printed In-Ga-Zn Oxide Thin-Film Transistors*. IEEE Transactions on Electron Devices. 2011, 58(2), 480-485. DOI: 10.1109/TED.2010.2091131. ISSN 0018-9383
- [39] DILFER, Stefan, Rudolf C. HOFFMANN a Edgar DÖRSAM. *Characteristics of flexographic printed indium–zinc-oxide thin films as an active semiconductor layer in thin film field-effect transistors*. Applied Surface Science. 2014, 320, 634-642. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.106. ISSN 01694332
- [40] BARBONELOVA, Angelina. *Experiments on Printed Intelligence and Its Applications*. Helsinki, 2015. Diplomová práca. Helsinki Metropolia University of Applied Sciences.
- [41] KIPPHAN, Helmut. *Handbook of print media: technologies and production methods*. New York: Springer, 2001. ISBN 978-354-0673-262.
- [42] SHIN, Yejin, Inyoung KIM, Dongho OH a Taik-Min LEE. *Fabrication of replica cliché with fine pattern using reverse offset printing process*. Thin Solid Films. 2018, 647, 57-63. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.12.021. ISSN 00406090
- [43] CHOI, Young-Man, Eon-Seok LEE, Taik-Min LEE a Kwang-Young KIM. *Optimization of a reverse-offset printing process and its application to a metal mesh touch screen sensor*. Microelectronic Engineering. 2015, 134, 1-6. DOI: 10.1016/j.mee.2014.12.007. ISSN 01679317
- [44] ZIELKE, Dirk, Arved C. HÜBLER, Ulrich HAHN, et al. *Polymer-based organic field-effect transistor using offset printed source/drain structures*. Applied Physics Letters. 2005, 87(12), 123508-. DOI: 10.1063/1.2056579. ISSN 0003-6951
- [45] REUTER, K., H. KEMPA, N. BRANDT, M. BARTZSCH a A.C. HUEBLER. *Influence of process parameters on the electrical properties of offset printed conductive polymer layers*. Progress in Organic Coatings. 2007, 58(4), 312-315. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2007.01.004. ISSN 03009440

- [46] FUKUDA, Kenjiro, Yudai YOSHIMURA, Tomoko OKAMOTO, Yasunori TAKEDA, Daisuke KUMAKI, Yoshinori KATAYAMA a Shizuo TOKITO. *Reverse-Offset Printing Optimized for Scalable Organic Thin-Film Transistors with Submicrometer Channel Lengths*. *Advanced Electronic Materials*. 2015, 1(8), 1500145-. DOI: 10.1002/aelm.201500145. ISSN 2199160X
- [47] MENDOZA, Kayna Lee, Ada ORTEGA a Nam Soo KIM. *Optimization of UV LED-Curable Ink for Reverse-Offset Roll-to-Plate (RO-R2P) Printing*. *Journal of Electronic Materials*. 2015, 44(3), 784-791. DOI: 10.1007/s11664-014-3506-6. ISSN 0361-5235
- [48] KIM, Inyoung, Sun-Woo KWAK, Yeonkyeong JU, Gun-Young PARK, Taik-Min LEE, Yun-seok JANG, Young-Man CHOI a Dongwoo KANG. *Roll-offset printed transparent conducting electrode for organic solar cells*. *Thin Solid Films*. 2015, 580(3), 21-28. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.02.075. ISSN 00406090
- [49] ZHANG, XinQuan, Kui LIU, Vasudivan SUNAPPAN, Xuechuan SHAN, Taik-Min LEE, Yun-seok JANG, Young-Man CHOI a Dongwoo KANG. *Diamond micro engraving of gravure roller mould for roll-to-roll printing of fine line electronics*. *Journal of Materials Processing Technology*. 2015, 225(3), 337-346. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.05.032. ISSN 09240136
- [50] DE LA FUENTE VORNBROCK, Alejandro. *Roll Printed Electronics: Development and Scaling of Gravure Printing Techniques*. 2009. Dizertačná práca. University of California at Berkeley.
- [51] KANG, Hongki, Rungrot KITSOMBOONLOHA, Jaewon JANG a Vivek SUBRAMANIAN. *High-Performance Printed Transistors Realized Using Femtoliter Gravure-Printed Sub-10 μm Metallic Nanoparticle Patterns and Highly Uniform Polymer Dielectric and Semiconductor Layers*. *Advanced Materials*. 2012, 24(22), 3065-3069. DOI: 10.1002/adma.201200924. ISSN 09359648
- [52] SUNG, D., A. DE LA FUENTE VORNBROCK a V. SUBRAMANIAN. *Scaling and Optimization of Gravure-Printed Silver Nanoparticle Lines for Printed Electronics*. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies*. 2010, 33(1), 105-114. DOI: 10.1109/TCA-PT.2009.2021464. ISSN 1521-3331
- [53] SIENKIEWICZ, Alexander. *A comparative analysis of the latest electromechanical processes by Daetwyler and Hell Gravure Systems*. 2005.1-10.
- [54] *High resolution cylinder engraving*, 1-10. In: *Hell Gravure Systems* [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <http://www.hell-gravure-systems.com/>

- [55] *Hybrid Engraving for High Quality Results*. Ohio Gravure Technologies [online]. [cit. 2018-05-09]. Dostupné z: <https://www.ohiogt.com/news/art-hybrid.html>
- [56] CHEN, Weiyuan, Wenlang LAI, Yuming WANG, Kaijun WANG, Shengyu LIN, Yuli YEN, Hong HOCHENG a Tahsin CHOU. *Ultrafast Laser Engraving Method to Fabricate Gravure Plate for Printed Metal-Mesh Touch Panel*. *Micromachines*. 2015, 6(10), 1483-1489. DOI: 10.3390/mi6101433. ISSN 2072-666X
- [57] LEITZ, Karl-Heinz, Benjamin REDLINGSHÖFER, Yvonne REG, Andreas OTTO, Michael SCHMIDT, Yuli YEN, Hong HOCHENG a Tahsin CHOU. *Metal Ablation with Short and Ultrashort Laser Pulses*. *Physics Procedia*. 2011, 12(10), 230-238. DOI: 10.1016/j.phpro.2011.03.128. ISSN 18753892
- [58] BROKMANN, U., K. SÖNNICHSEN, D. HÜLSENBERG, Andreas OTTO, Michael SCHMIDT, Yuli YEN, Hong HOCHENG a Tahsin CHOU. *Application of micro structured photosensitive glass for the gravure printing process*. *Microsystem Technologies*. 2008, 14(9-11), 1635-1639. DOI: 10.1007/s00542-008-0602-7. ISSN 0946-7076
- [59] BROKMANN, U. *Micro Structured Glass for the Gravure Printing Process*. In: Nsm Norbert Schläfli AG [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: http://nsmz.com/wp-content/uploads/2017/02/CONTACT_poster_TU_Ilmenau.pdf
- [60] KIM, S., H. SOJOURI, H. ZHAO, D. MARIAPPAN, G. H. MCKINLEY, K. K. GLEASON a A. J. HART. *Ultrathin high-resolution flexographic printing using nanoporous stamps*. *Science Advances*. 2016, 2(12), e1601660-e1601660. DOI: 10.1126/sciadv.1601660. ISSN 2375-2548
- [61] PATHAK, Siddhartha, Ee J. LIM, Parisa POUR SHAHID SAEED ABADI, Samuel GRAHAM, Baratunde A. COLA a Julia R. GREER. *Higher Recovery and Better Energy Dissipation at Faster Strain Rates in Carbon Nanotube Bundles: An in-Situ Study*. *ACS Nano*. 2012, 6(3), 2189-2197. DOI: 10.1021/nn300376j. ISSN 1936-0851
- [62] SUHR, J., P. VICTOR, L. CI, S. SREEKALA, X. ZHANG, O. NALAMASU a P. M. AJAYAN. *Fatigue resistance of aligned carbon nanotube arrays under cyclic compression*. *Nature Nanotechnology*. 2007, 2(7), 417-421. DOI: 10.1038/nnano.2007.186. ISSN 1748-3387
- [63] LEE, Duck Hyun, Ji Eun KIM, Tae Hee HAN, et al. *Versatile Carbon Hybrid Films Composed of Vertical Carbon Nanotubes Grown on Mechanically Compliant Graphene Films*. *Advanced Materials*. 2010, 22(11), 1247-1252. DOI: 10.1002/adma.200903063. ISSN 09359648

- [64] ZHANG, Heng, Alexander RAMM, Sooman LIM, et al. *Wettability Contrast Gravure Printing*. *Advanced Materials*. 2015, 27(45), 7420-7425. DOI: 10.1002/adma.201502639. ISSN 09359648.
- [65] CHOI, Nackbong, Hwabok WEE, Seunghee NAM, Jean LAVELLE a Miltiadis HATALIS. *A modified offset roll printing for thin film transistor applications*. *Microelectronic Engineering*. 2012, 91, 93-97. DOI: 10.1016/j.mee.2011.11.010. ISSN 01679317
- [66] Parry RT: *Principles and Applications of Modified Atmosphere Packaging of Foods Suffolk*: Chapman & Hall; 1993.
- [67] Gary CHINGA-CARRASCO, Nanci V. EHMAN, Jennifer PETERSSON, María E. VALLE-JOS, Malin W. BRODIN, Fernando E. FELISSIA, Joakim HÅKANSSON, María C. AREA, *Pulping and Pretreatment Affect the Characteristics of Bagasse Inks for Three-dimensional Printing*, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3), 4068-4075 [cit. 2018-03-22], ISSN 2168-0485.
- [68] *Table of Gloss Range with 60° Gloss Meter*. In: *Gloss meters* [online]. [cit. 2018-05-10]. Dostupné z: <http://www.gloss-meters.com/GlossIntro2.html>
- [69] MARONOVÁ, Stanislava. *Hodnocení kvality tisku hlubotisku pro oblast materiálového tisku*. Pardubice, 2016. Univerzita Pardubice.

Zoznam skratiek a značiek

A-IGZO	amorphous indium-gallium-zinc-oxide
BHJ OSC	organické fotovoltaičné články s objemovým heteroprechodom
CNC	celulóзовé nanokryštály
CNC	číslicové riadenie obrábacích strojov
CNF	celulóзовé nanofibrily
CNT	uhlíkové nanotrubičky
CVD	chemická depozícia z plynnej fázy
DLC	diamond like carbon
DME	diamond micro engraving
FEA	analýza metódou konečných prvkov
FET	unipolárny tranzistor
FF	fill factor
FOTS	trichloro(1H,1H,2H,2H-perfluorooctyl)silane
GU	gloss units
IDE	interdigitálne elektródy
ITO	indiom dopovaný oxid cíničitý
IZO	indiom dopovaný oxid zinočnatý
J_{sc}	prúdová hustota skratového prúdu
OFET	organický unipolárny tranzistor
OLED	organická svetlo-emitujúca dióda
OPV	organická fotovoltaika
OTFT	organický tenkovrstvý tranzistor
P3HT	poly(3-hexylthiofen)
PBS	polybutylen sukcinát
PC71BM	[6,6]-phenyl-C71-butyric-acid-methyl-ester
PCBM	[6,6]-phenyl-C61-butyric-acid-methyl-ester
PCDTBT	poly(N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)

PCE	účinnosť premeny energie
PDMS	poly(dimethylsiloxane)
PE	polyetylén
PECVD	plazmové nanášanie rozkladom pár
PEDOT:PSS	poly-3,4-ethylenedioxythiophene:poly(styrenesulphonic acid)
PET	polyetyléntereftalát
pPFDA	poly(1H,1H,2H,2H-perfluorodecyl acrylate)
PPV	poloha protitlakového valca
PUD	polyuretánová disperzia
R2R	roll-to-roll
RFID	identifikácia na rádiovkej frekvencii
RH	relatívna vlhkosť
RIE	reaktívne iontové leptanie
RMS	stredná kvadratická hodnota drsnosti
SEM	skenovacia elektrónová mikroskopia
SLL	odstup bočných slučiek
TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl
TFT	tenkovrstvé tranzistory
UHF	ultra vysoká frekvencia
V_{oc}	napätie naprázdno

Prílohy

*Príloha 1: Minimálne šírky liniek tlačných jednotlivými tlačovými technikami
na vybrané substráty (NIS-Elements)*

Technológia tlače	hĺbkotlač	flexotlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač
Formulácia	NanoGravAg	NanoFlexAg	NanoGravAg	NanoFlexAg	PadAg	PadAg
Tlačová forma	chrómová tlačová forma	fotopolymérna	keramické klišé	keramické klišé	keramické klišé	fotopolymérne klišé
nenateraný	130,41	62,6	105,4	181,3	99,2	47,4
1 vrstva CNF	124,15	51,1	118,9	225,8	66,2	51,3
2 vrstvy CNF	150,76	50,1	131,5	224,1	62,9	46,3
3 vrstvy CNF	134,87	49	123,1	213,5	62,9	47,5
PET	134,6	35,5	69,9	183,4	58,6	36,8

Príloha 2: Šírky liniek o nominál. šírke 50 µm tlačových jednotlivými tlačovými technikami na vybrané substráty (NIS-Elements)

Technológia tlače	hlbkotlač	flexotlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač
Formulácia	NanoGravAg	NanoFlexAg	NanoGravAg	NanoFlexAg	PadAg	PadAg
Tlačová forma	chrómová tlačová forma	fotopolymérna	keramické klišé	keramické klišé	keramické klišé	fotopolymérne klišé
nenatieraný	x	86,6	121	x	112,4	69,2
1 vrstva CNF	x	121,2	162,8	x	111,5	74,9
2 vrstvy CNF	x	130,6	154,4	x	144,3	76,2
3 vrstvy CNF	x	116,9	128,3	x	106,8	73,1
PET	x	109,6	83,5	x	110	67,7

Príloha 3: Šírky liniek o nominál. šírke 80 µm tlačných jednotlivými tlačovými technikami na vybrané substráty (NIS-Elements)

Technológia tlače	hlbokotlač	flexotlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač	tampónová tlač
Formulácia	NanoGravAg	NanoFlexAg	NanoGravAg	NanoFlexAg	PadAg	PadAg
Tlačová forma	chrómová tlačová forma	fotopolymérna	keramické klíšé	keramické klíšé	keramické klíšé	fotopolymérne klíšé
nenatieraný	130,4	151,3	141,9	x	145,3	106,1
1 vrstva CNF	158,6	211,8	175,3	x	144,4	105,1
2 vrstvy CNF	144	195,1	174,2	x	135,8	110,8
3 vrstvy CNF	148,2	212,8	168	x	146,5	111,3
PET	134,6	159,6	104,3	x	138,3	110

*Príloha 4: Šírky liniek tlačných tampónovou tlačou na 3D tlačené nanocelulóзовé filmy
(NIS-Elements)*

Technológia: tampónová tlač

Farba: PadAg

Tlačová forma: keramické klišé

<i>Vzorka 3D tlačného CNF filmu</i>	<i>Nominál. šírka linky 15 μm</i>	<i>Nominál. šírka linky 50 μm</i>	<i>Nominál. šírka linky 80 μm</i>
FHS_T3.8	66,8	105,5	148,8
FS_T3.8	66,2	114,3	135,5
FHS_T6.0	70,3	105,1	144,2
FS_T6.0	69,1	109,8	141

Príloha 5: Šírky liniek o nominál. šírke 80 μm tlačných tampónovou tlačou na vybrané substráty pri jednoprodukcii a dvojnoprodukcii/pretlačí (NIS-Elements)

Technológia	tampónová tlač		tampónová tlač	
Farba	PadAg		PadAg	
Tlačová forma	keramické klišé		fotopolymérne klišé	
	jednoprodukcia	dvojnoprodukcia	jednoprodukcia	dvojnoprodukcia
nenatieraný	145,3	152,1	106,1	107,3
1 vrstva CNF	144,4	140,9	105,1	113
2 vrstvy CNF	135,8	148,4	239,9	151,7
3 vrstvy CNF	146,5	154,4	111,3	120,3
PET	138,3	200,8	110	123,5

Príloha 6: Šírky liniek na tlačových formách (NIS-Elements)

<i>Nominálna šírka linky</i>	15 μm	50 μm	80 μm
<i>Keramické klišé</i>	74,3	91,5	121,9
<i>Fotopolymérne klišé</i>	60,9	97,8	126,1
<i>Flexotlačová forma</i>	17,6	51,9	80,5

Príloha 7: Minimálne šírky líníek tlačných jednotlivými tlačovými technikami na vybrané substráty (Matlab R2010a)

<i>Technológia tlače</i>	<i>hĺbkotlač</i>	<i>flexotlač</i>	<i>tampónová tlač</i>	<i>tampónová tlač</i>	<i>tampónová tlač</i>	<i>tampónová tlač</i>
<i>Formulácia</i>	NanoGravAg	NanoFlexAg	NanoGravAg	NanoFlexAg	PadAg	PadAg
<i>Tlačová forma</i>	chrómová tlačová forma	fotopolymérna	keramické klíšé	keramické klíšé	keramické klíšé	fotopolymérne klíšé
<i>nenateraný</i>	151,5	89,2	123	199,8	106,7	44
<i>1 vrstva CNF</i>	117,6	58,4	115,7	223,6	70,6	45,2
<i>2 vrstvy CNF</i>	117,7	66,6	134,5	252,9	62	37,8
<i>3 vrstvy CNF</i>	115,1	65	129,2	231,9	63,9	38,6
<i>PET</i>	125,4	48,9	111	205,3	62,9	47

*Príloha 8: Šírky liniek tlačných tampónovou tlačou na 3D tlačene nanocelulózy filmy
(Matlab R2010a)*

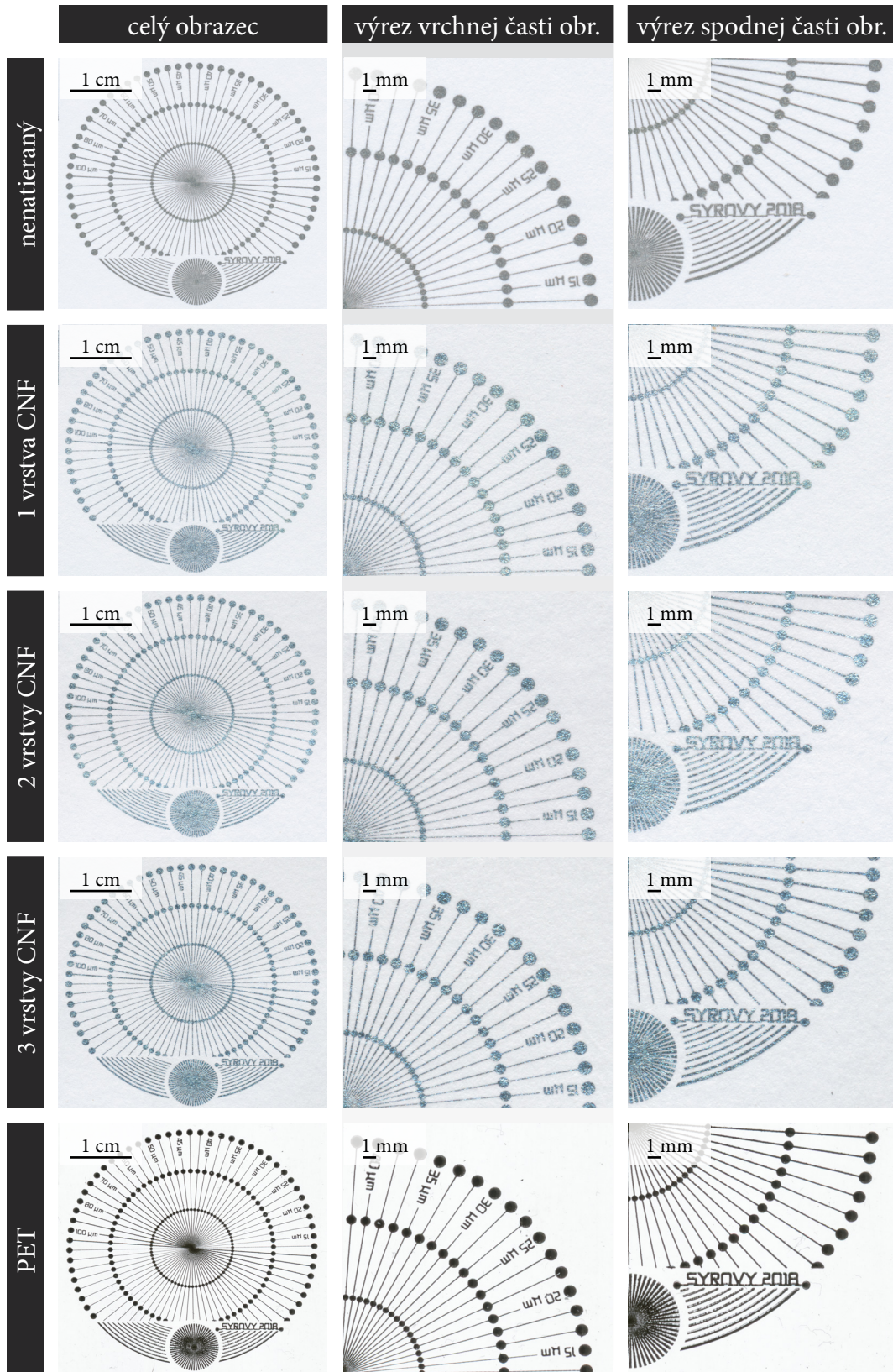
Technológia: tampónová tlač
Farba: PadAg
Tlačová forma: keramické klišé

<i>Vzorka 3D tlačeneho CNF filmu</i>	<i>Nominálna šírka linky 15 μm</i>
FHS_T3.8	69
FS_T3.8	70,4
FHS_T6.0	56
FS_T6.0	66,2

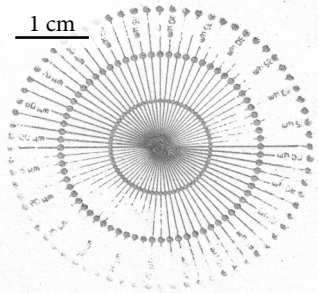
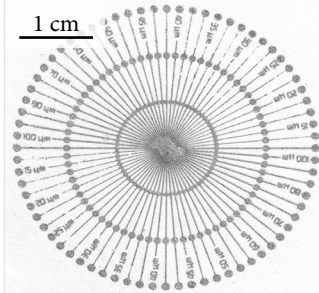
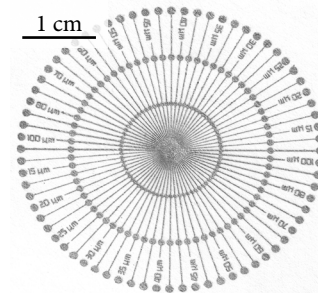
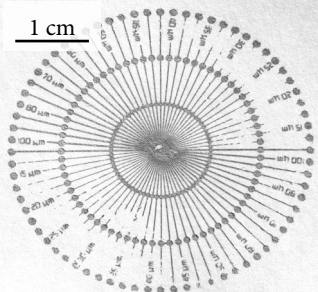
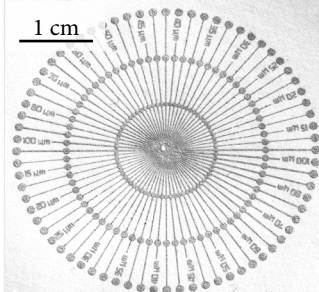
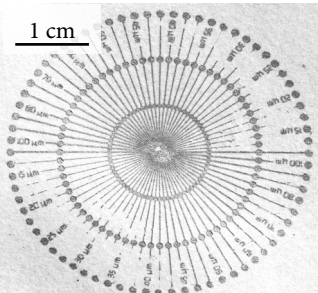
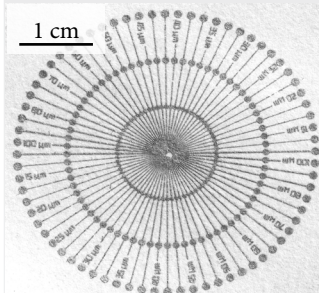
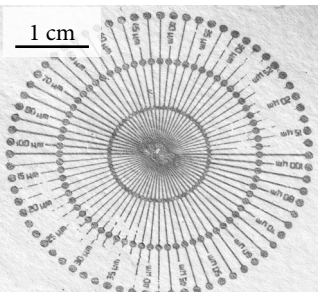
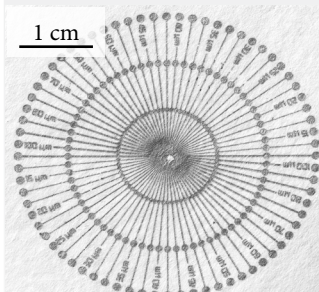
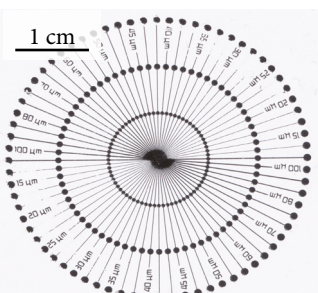
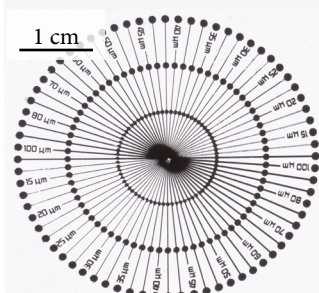
*Príloha 9: Zmerané šírky liniek tlačených OffsetC formuláciou technológiou ofsetovej tlače
na vybrané substráty*

Počet priechodov strojom	Matne natieraný papier		Polievaný papier s lesklým náterom	
	Minimálna šírka linky	Nominálna šírka linky 80 µm	Minimálna šírka linky	Nominálna šírka linky 80 µm
1	72,08	130,68	54,3	92,197
2	143,565	187,515	83,213	120,125
3	85,555	133,607	102,545	162,905
4	164,665	206,855	123,06	245,115
5	103,72	141,81	–	–
6	125,405	165,25	–	–

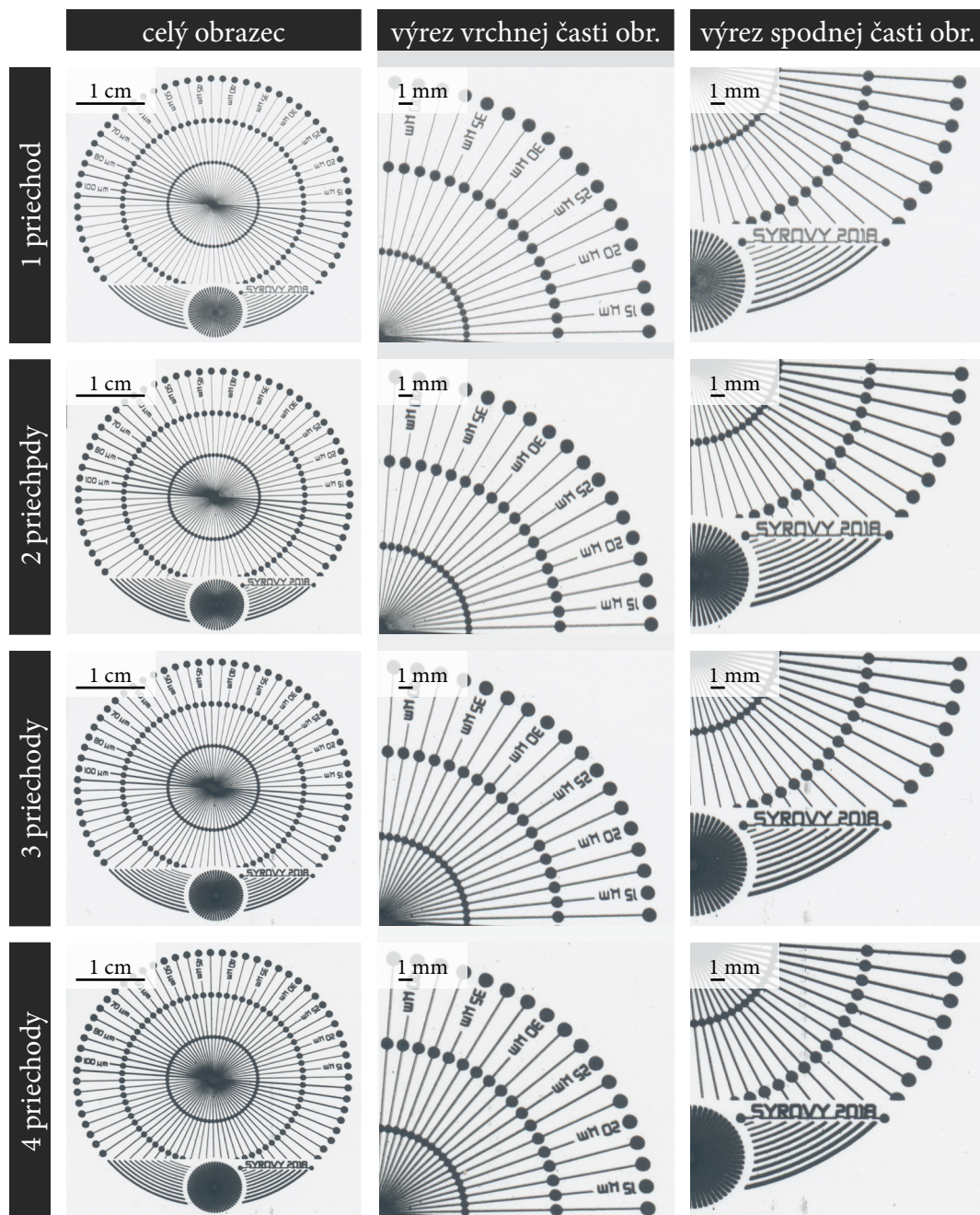
Príloha 10: Náhľad obrazcov tlačených flexotlačovou farbou NanoFlexAg na vybrané substráty technológiou flexotlače



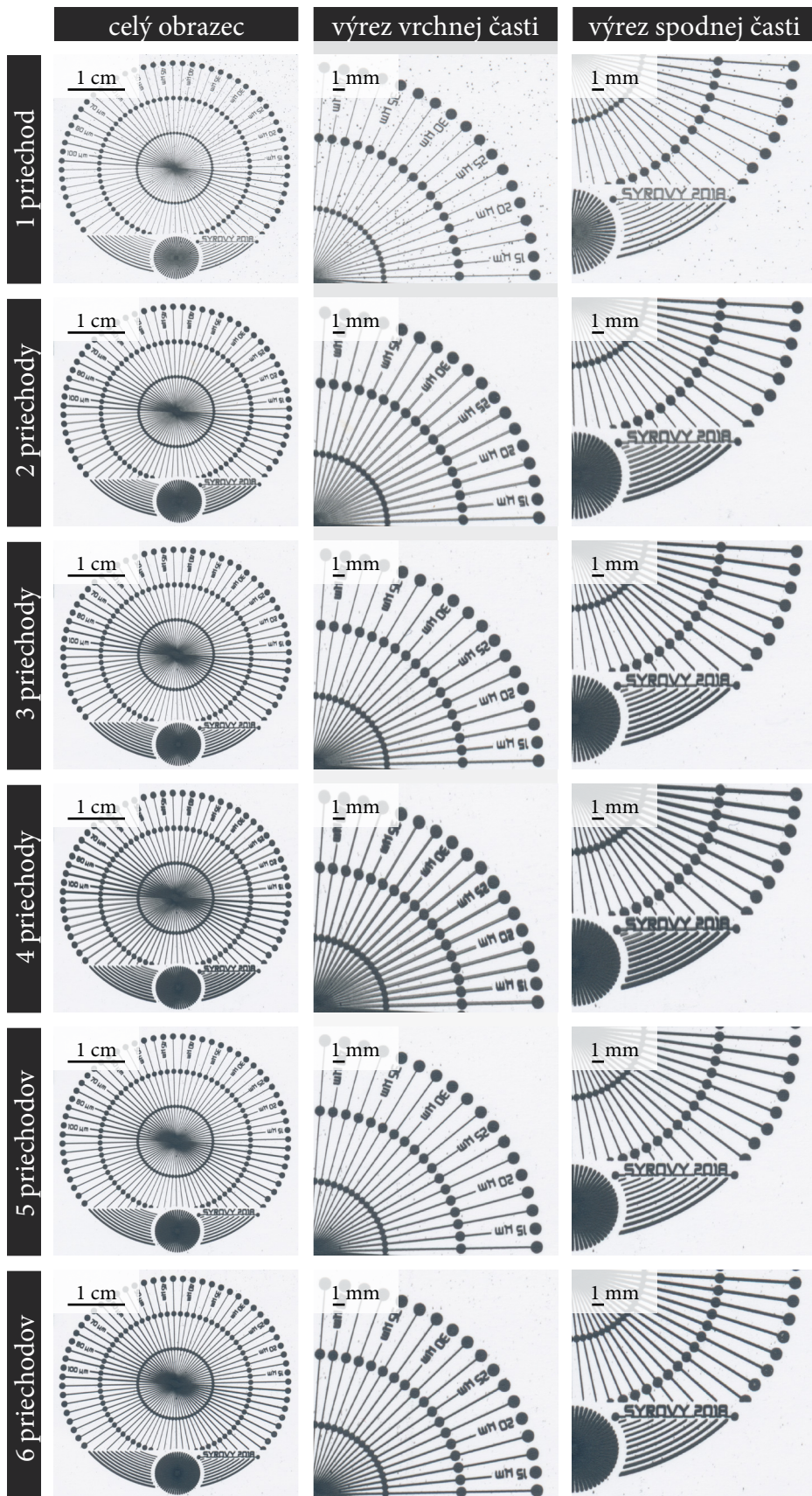
Príloha 11: Náhľad obrazcov tlačéných PadAg formuláciou
na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače z keramického klišé

	jednoproductia	dvojproductia	trojproductia
nenatieraný			
1 vrstva CNF			×
2 vrstvy CNF			×
3 vrstvy CNF			×
PET			×

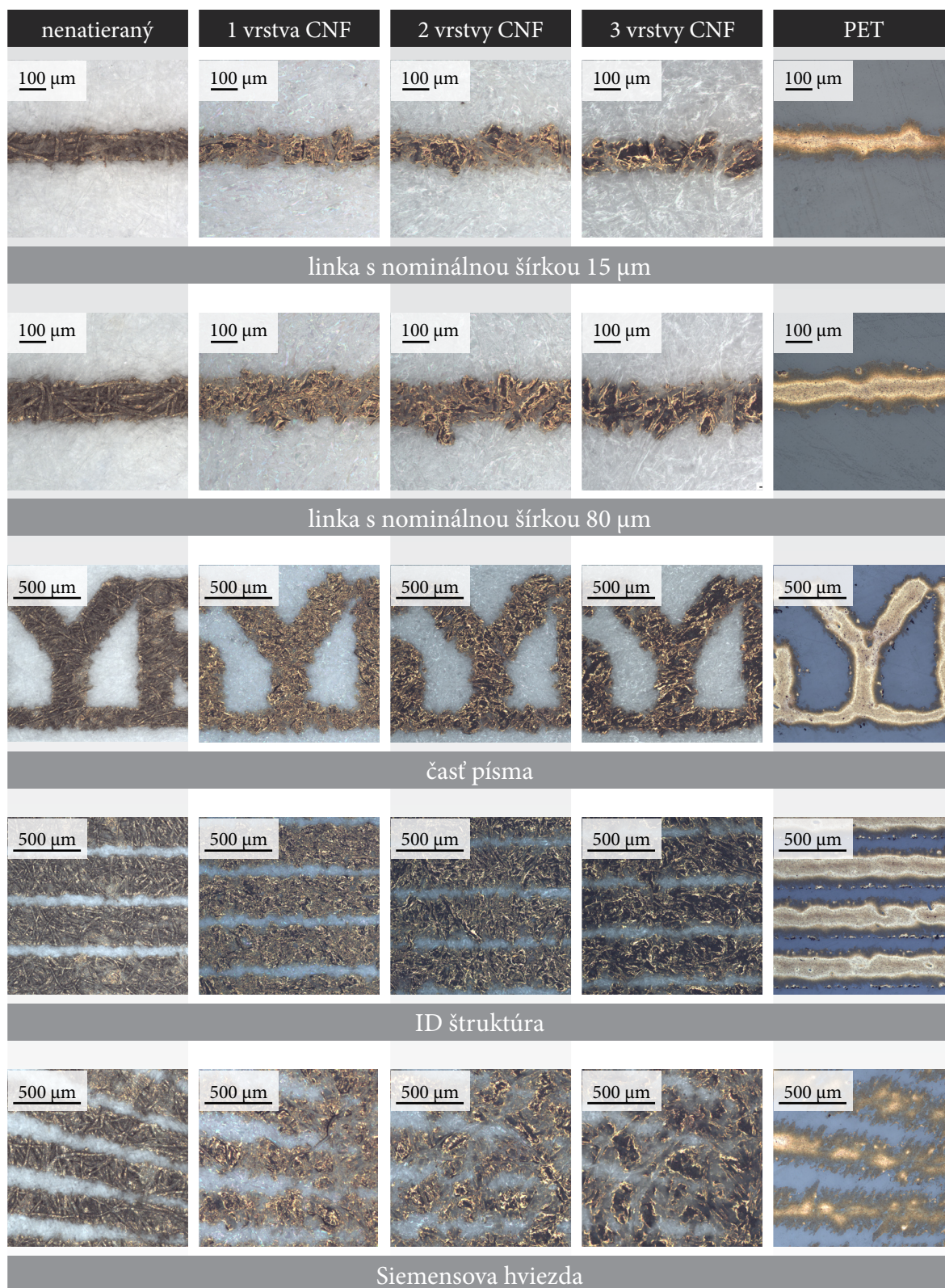
Príloha 12: Náhľad obrazcov tlačených uhlíkovou formuláciou OffsetC na lesklý polievaný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom



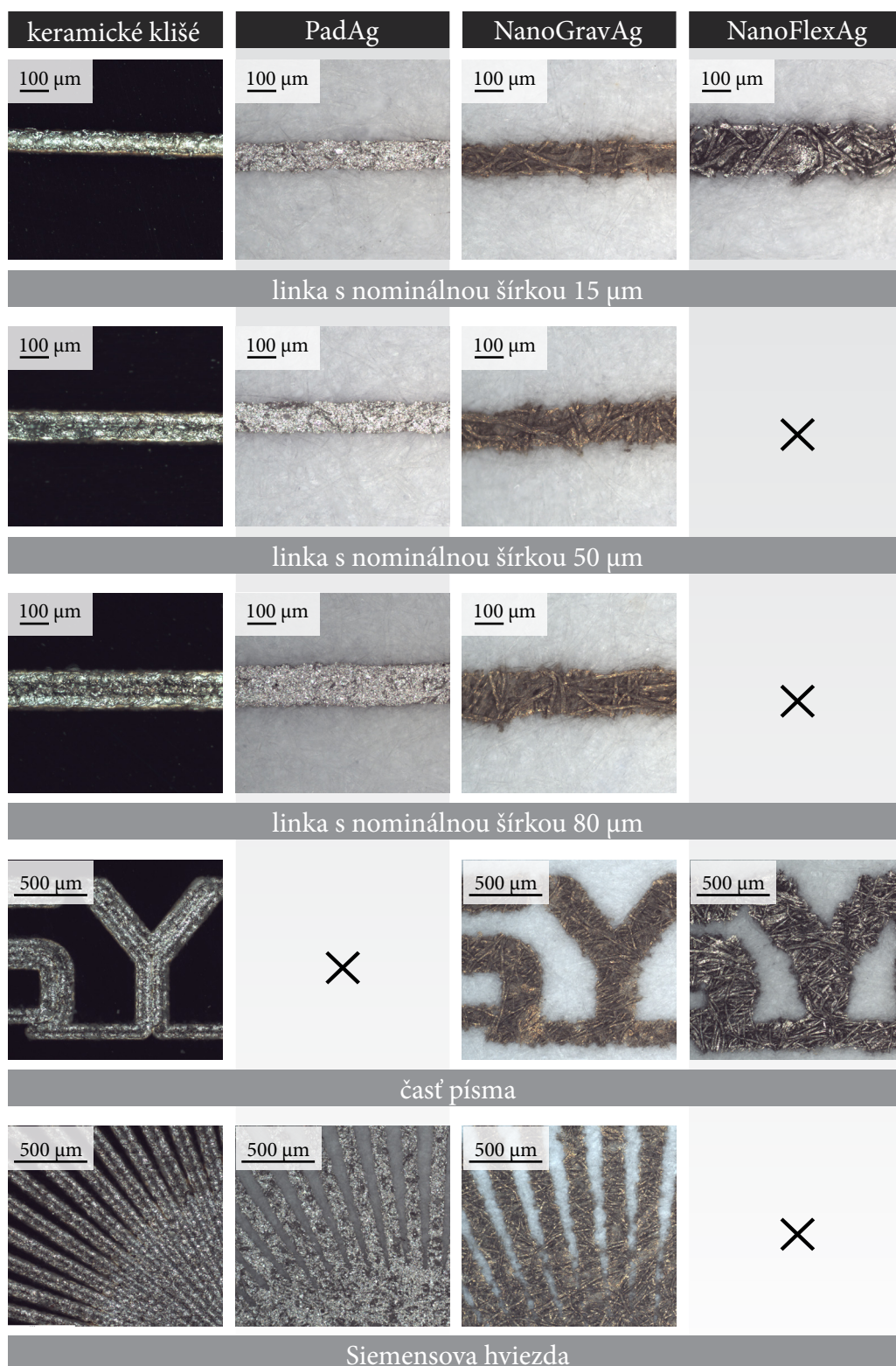
Príloha 13: Náhľad obrazcov tlačených uhlíkovou formuláciou OffsetC na matne natieraný papier technológiou ofsetovej tlače pri viacerých priechodoch tlačovým strojom



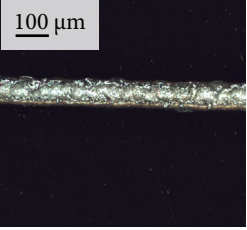
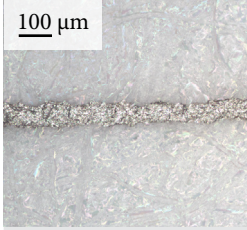
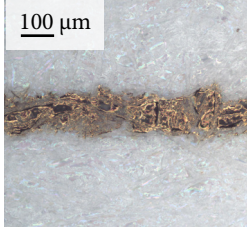
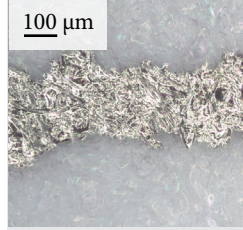
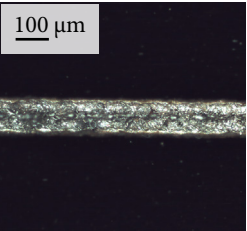
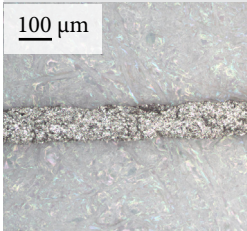
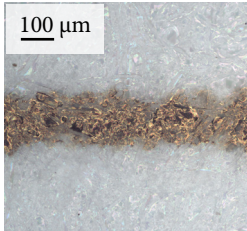
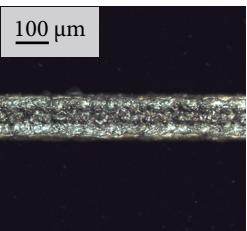
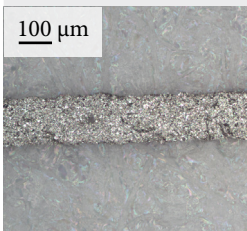
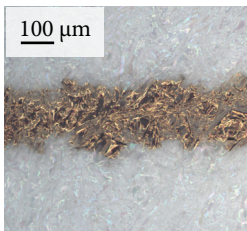
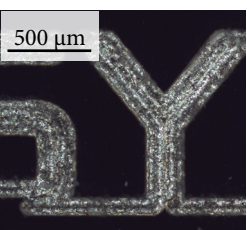
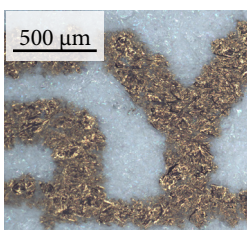
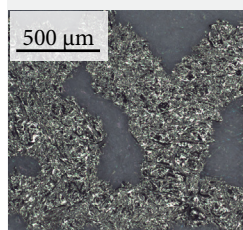
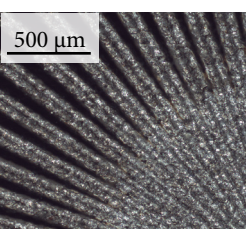
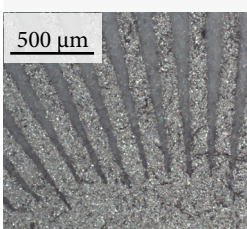
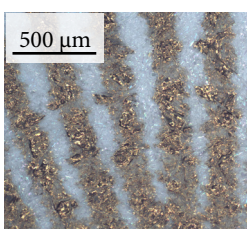
Príloha 14: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačných hĺbkotlačovou farbou NanoGravAg na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače



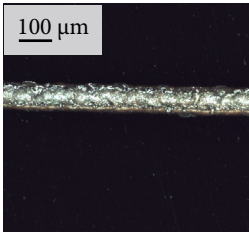
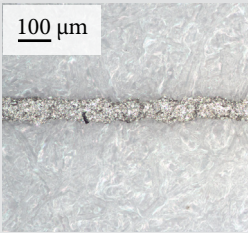
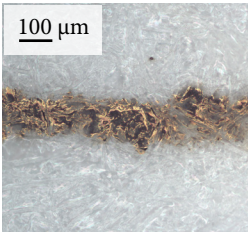
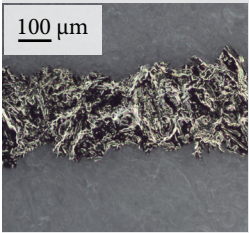
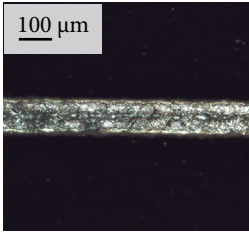
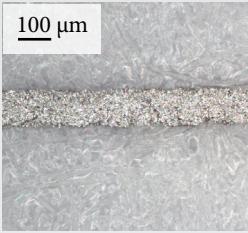
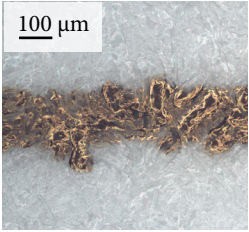
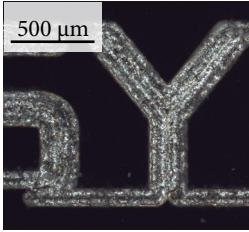
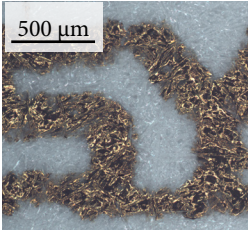
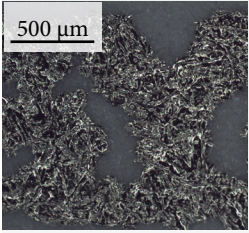
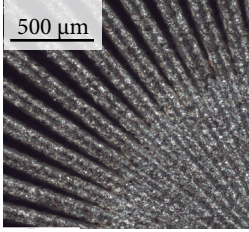
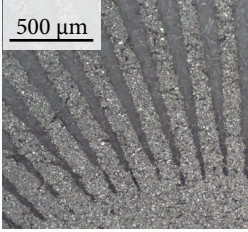
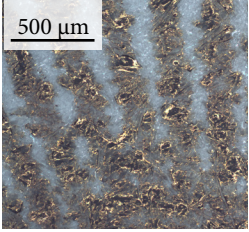
Príloha 15: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených rôznymi farbami na nenatieraný papier technológiou tampónovej tlače



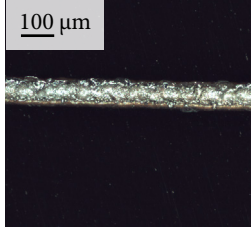
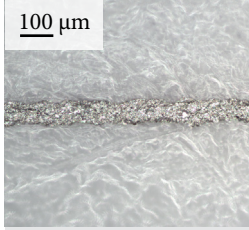
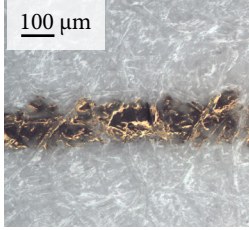
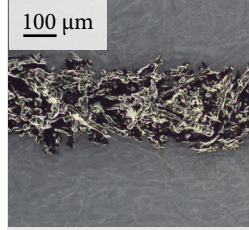
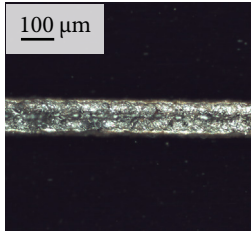
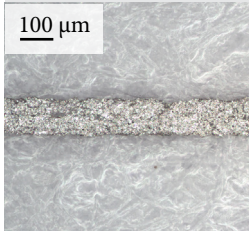

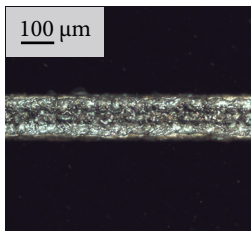
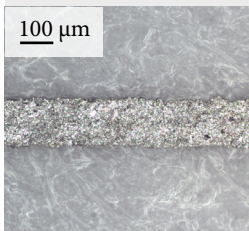
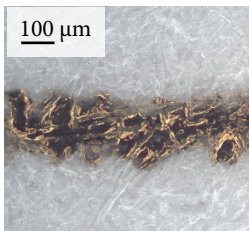
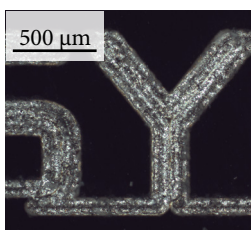
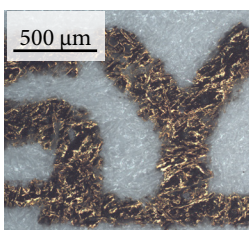
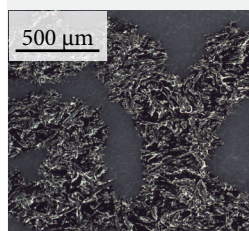
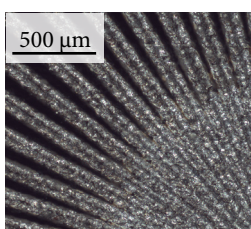
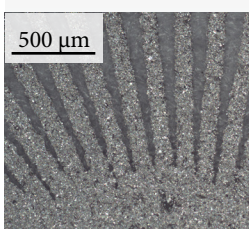
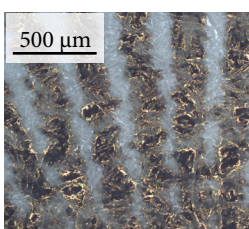
Príloha 16: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených rôznymi farbami na natieraný papier s 1 vrstvou CNF technológiou tampónovej tlače

klišé	PadAg	NanoGravAg	NanoFlexAg
			
linka s nominálnou šírkou 15 µm			
			×
linka s nominálnou šírkou 50 µm			
			×
linka s nominálnou šírkou 80 µm			
	×		
časť písma			
			×
Siemensova hviezda			

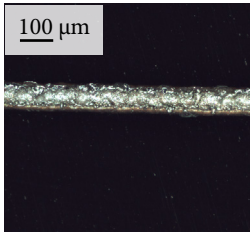
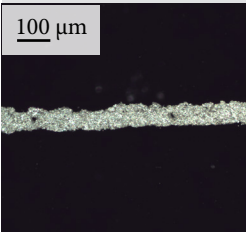
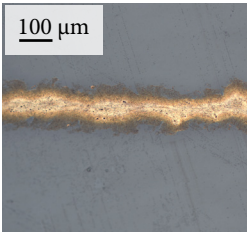
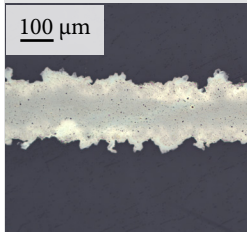
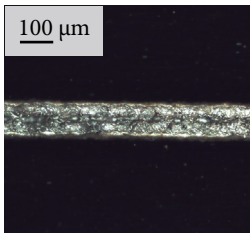
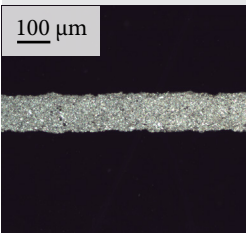
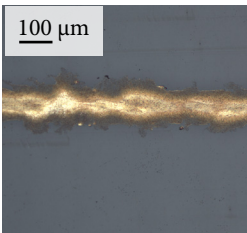
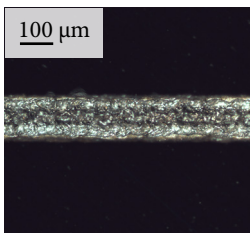
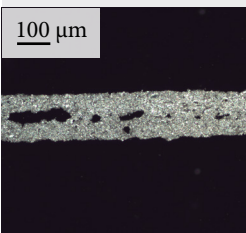
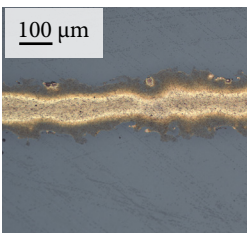
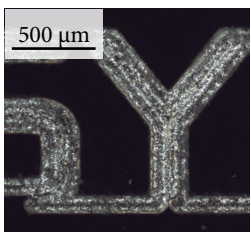
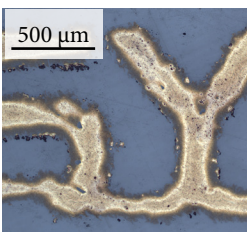
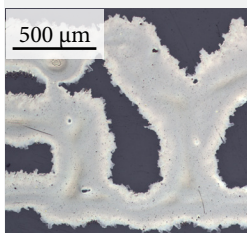
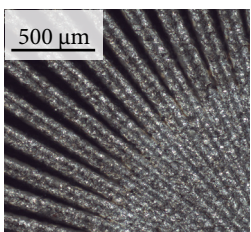
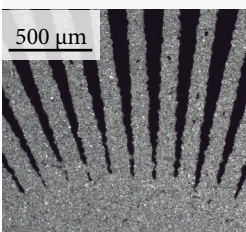
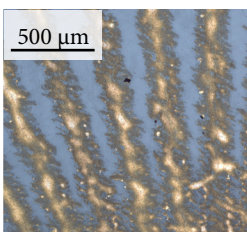
Príloha 17: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačných rôznymi farbami na natieraný papier s 2 vrstvami CNF technológiou tampónovej tlače

klišé	PadAg	NanoGravAg	NanoFlexAg
			
linka s nominálnou šírkou 15 µm			
			×
linka s nominálnou šírkou 50 µm			
			×
linka s nominálnou šírkou 80 µm			
	×		
časť písma			
			×
Siemensova hviezda			

Príloha 18: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených rôznymi farbami na natieraný papier s 3 vrstvami CNF technológiou tampónovej tlače

klišé	PadAg	NanoGravAg	NanoFlexAg
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>
linka s nominálnou šírkou 15 µm			
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	<p>×</p>
linka s nominálnou šírkou 50 µm			
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	<p>×</p>
linka s nominálnou šírkou 80 µm			
 <p>500 µm</p>	<p>×</p>	 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>
časť písma			
 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>	<p>×</p>
Siemensova hviezda			

Príloha 19: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačených rôznymi farbami na PET fóliu technológiou tampónovej tlače

kliše	PadAg	NanoGravAg	NanoFlexAg
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>
linka s nominálnou šírkou 15 µm			
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	×
linka s nominálnou šírkou 50 µm			
 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	 <p>100 µm</p>	×
linka s nominálnou šírkou 80 µm			
 <p>500 µm</p>	×	 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>
časť písma			
 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>	 <p>500 µm</p>	×
Siemensova hviezda			

Príloha 20: Mikroskopický náhľad obrazcov tlačných flexotlačovou farbou NanoFlexAg na vybrané substráty technológiou tampónovej tlače

