



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE**

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

**PŘÍPRAVA VODIVÝCH STRUKTUR BEZPROUDOVÝM  
POKOVENÍM VYTIŠTĚNÉHO PREKURZORU**

FABRICATION OF CONDUCTING PATTERNS BY MATERIAL ELECTROLESS PLATING OF PRINTED  
PRECURSOR

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Silvia Kováčová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

**BRNO 2021**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1613/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Silvia Kováčová**  
Studijní program: Spotřební chemie  
Studijní obor: Spotřební chemie  
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Příprava vodivých struktur bezproudovým pokovením vytištěného prekurzoru

### Zadání diplomové práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o bezproudovém povlakování
2. Navrhněte a optimalizujte kapalnou formulaci pro depozici zárodečných center
3. Prostudujte možnosti depozice zárodečných center materiálovým tiskem
4. Prostudujte vlastnosti připravených měděných povlaků a optimalizujte proces jejich depozice

### Termín odevzdání diplomové práce: 30.7.2021:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Silvia Kováčová  
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.  
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Predmetom tejto diplomovej práce je príprava vodivých štruktúr bezprúdovým pokovaním vytlačeného prekursora. Experimentálna časť sa zaoberá prípravou štandardných vzoriek na základe dĺžky času ponorenia v pomed'ovacom roztoku. Prekursor bol nanesený pomocou Fujifilm Dimatix na rôzne substráty s prijímacou vrstvou. Jednotlivé substráty s vrstvou prekursoru boli ponorené do pomed'ovacieho kúpela v rôznych časových intervaloch. Štruktúra vrstiev narastenej medi bola charakterizovaná profilometrom a pomocou neho bola určená aj ich hrúbka.

## **ABSTRACT**

The subject of this diploma thesis is the preparation of conductive structures by electroless plating of an extruded precursor. The experimental part deals with the preparation of standard patterns based on the length of immersion time in a coppering bath. The precursor layers were applied with Fujifilm Dimatix to various receiver substrates. The individual substrates with the precursor layer were immersed in the copper solution within different time intervals. The structure of the layers of grown copper and their thickness was characterized by a profilometer.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

bezprúdové povlakovanie, prekursor, pomed'ovací roztok, atramentová tlač, profilometria, plošný odpor, merný odpor

## **KEY WORDS**

electroless deposition, precursor, copper solution, inkjet printing, profilometry, sheet resistance, resistivity

KOVÁČOVÁ, Silvia. *Příprava vodivých struktur bezproudovým pokovením vytištěného prekurzoru* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-27]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131654>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

## PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje boli správne a úplne citované. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

Touto cestou by som sa chcela poďakovať svojmu vedúcemu diplomovej práce doc. Ing. Petr Dzik Ph.D. za jeho konzultácie, odbornú pomoc a rady, ktoré mi poskytol počas písania práce. Moja vďaka patrí aj celému kolektívu laboratória 3078, rodine a priateľom, ktorí ma podporovali počas štúdia.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČASŤ</b> .....	<b>8</b>
	<b>2.1 Bezprúdové pokovovanie</b> .....	<b>8</b>
	2.1.1 Mechanizmus bezprúdového pokovovania .....	9
	2.1.1.1 Anodická čiastková reakcia.....	11
	2.1.1.2 Katodická čiastková reakcia.....	12
	2.1.2 Vlastnosti bezprúdového pokovovania med'ou .....	14
	2.1.3 Využitie bezprúdového pokovovania .....	14
	<b>2.2 Teoretické základy použitých metód k nanášaniu a analyzovaniu vrstiev</b> .....	<b>15</b>
	2.2.1 Spin coating.....	15
	2.2.2 Materiálová inkjetová (atramentová) tlač .....	16
	2.2.2.1 Drop-on-Demand tlač.....	18
	2.2.2.2 Piezoelektrická atramentová tlač.....	18
	2.2.2.3 Materiálová tlačiareň Fujifilm Dimatix .....	19
	2.2.3 Profilometria.....	20
	2.2.4 Dynamický rozptyl svetla.....	21
	2.2.5 Lyofilizácia.....	23
	2.2.5.1 Fáza zmrazenia.....	23
	2.2.5.2 Fáza primárneho sušenia (sublimácia) .....	23
	2.2.5.3 Sekundárna fáza sušenia (adsorpcia).....	23
	<b>2.3 Merný a plošný elektrický odpor</b> .....	<b>24</b>
	2.3.1.1 Merný a plošný elektrický odpor .....	24
	<b>2.4 Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia</b> .....	<b>25</b>
	<b>2.5 Súčasný stav riešenia problematiky</b> .....	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNA ČASŤ</b> .....	<b>29</b>
	<b>3.1 Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software</b> .....	<b>29</b>
	3.1.1 Použité chemikálie .....	29
	3.1.2 Použité laboratórne vybavenie .....	29
	3.1.3 Použitý software .....	29
	<b>3.2 Príprava pomed'ovacieho roztoku a Pd prekursoru</b> .....	<b>30</b>
	3.2.1 Príprava pomed'ovacieho roztoku .....	30
	3.2.2 Príprava vlastného Pd prekursoru, Pd atramentu .....	30
	3.2.2.1 Príprava teplotného radu vlastného Pd prekursoru .....	31
	<b>3.3 Príprava štandardných vzoriek</b> .....	<b>32</b>
	3.3.1 Nanášanie vrstiev Pd nanočastíc tlačiarňou FUJIFILM Dimatix.....	32
	3.3.1.1 Optimalizačný postup 1.....	32
	3.3.1.2 Optimalizačný postup 2.....	33

3.3.1.3	Optimalizačný postup 3.....	35
3.3.1.4	Optimalizačný postup 4.....	36
<b>3.4</b>	<b>Vytvorenie časového radu .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5</b>	<b>Meranie elektrického odporu.....</b>	<b>38</b>
<b>3.6</b>	<b>Charakterizácia vrstiev medi.....</b>	<b>39</b>
<b>3.7</b>	<b>Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia .....</b>	<b>40</b>
3.7.1	Spin coating.....	40
<b>3.8</b>	<b>Dynamický rozptyl svetla .....</b>	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUSIA .....</b>	<b>42</b>
<b>4.1</b>	<b>Dynamický rozptyl svetla .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2</b>	<b>Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia .....</b>	<b>45</b>
<b>4.3</b>	<b>Profilometrická analýza .....</b>	<b>47</b>
<b>4.4</b>	<b>Metodika práce.....</b>	<b>49</b>
<b>5</b>	<b>DRUHÁ VETVA MERANÍ .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1</b>	<b>Príprava Pd prekursoru, oddelenie fázy.....</b>	<b>52</b>
<b>5.2</b>	<b>Nanášanie vrstiev Pd prekursoru tlačiarňou FUJIFILM Dimatix .....</b>	<b>52</b>
<b>5.3</b>	<b>Meranie elektrického odporu.....</b>	<b>54</b>
<b>5.4</b>	<b>Charakterizácia vrstiev medi.....</b>	<b>55</b>
<b>5.5</b>	<b>Výsledky meraní.....</b>	<b>55</b>
5.5.1	Profilometrická analýza.....	55
5.5.2	Metodika práce .....	57
<b>6</b>	<b>ZÁVER.....</b>	<b>60</b>
<b>7</b>	<b>ZOZNAM POUŽITÝCH ZDRODJOV .....</b>	<b>61</b>
<b>8</b>	<b>ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV .....</b>	<b>65</b>

# 1 ÚVOD

Ako regulované autokatalytické nanášanie spojitej vrstvy na katalytickom povrchu reakciou komplexnej zlúčeniny a chemického redukčného činidla bolo definované bezprúdové nanášanie. Tento spôsob umožňuje jednoduchú prípravu vrstiev prostredníctvom jednoduchého zariadenia.

Atramentová tlač je bezkontaktná technika a obraz sa dá ľahko vytvoriť na podklade pomocou lacnej tlačiarne riadenej počítačom. Môže byť použitá pri nanášaní elektrolytických kovov. Využíva sa alternatívny prístup k uloženiu kovových obvodových vedení, ktoré využívajú priamu tlač kovových koloidov používaných na operáciu bezprúdového pokovovania. Viaceré vrstvy musia byť vytlačené tak, aby sa premiešali a reagovali na vytvorenie jediného materiálu. V ďalšom prípade tak, že vytvárajú diskkrétne nezmiešané vrstvy.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Bezprúdové pokovovanie

Bezprúdové nanášanie je obdivuhodná technika, ktorej výsledkom je rovnomerné pokrytie povrchu substrátu kovom, bez ohľadu na geometriu povrchu. Výpočtové odvetvia, nanotechnológie, elektronický priemysel, elektrické zariadenia a dekoratívne metódy v kuchynskom riade používajú bezprúdové nanášanie medi<sup>1</sup>. Kov sa na povrchu vylučuje z roztokov povlakového kovu pôsobením redukčného činidla obsadeného v pokovovacom roztoku alebo dodaného na špeciálne upravený povrch predmetov<sup>2</sup>.

V súčasnosti sa všeobecne uznáva, že bezprúdové pokovovanie prebieha na princípe elektrochemického mechanizmu pozostávajúceho zo súčasného katódového nanášania kovu a anodickej oxidácie redukčných látok podľa teórie zmiešaného potenciálu.

Anodické a katodické reakcie, hoci prebiehali súčasne, boli vzájomne závislé. Posledné štúdie ukazujú, že katalytická aktivita kovu je väčšinou určená rýchlostnými konštantami dvoch reakčných krokov adsorpcie a desorpcie aniónových radikálov, pochádzajúcich z molekúl reduktantu<sup>3</sup>.

Bezprúdové nanášanie kovov ako meď, striebro, zlato, nikel, ródium a kobalt je proces široko používaný na výrobu jemných kovových vzorov v tlačených obvodoch. K bezprúdovému vylučovaniu dochádza autokatalytickým redoxným procesom, pri ktorom je kation kovu, ktorý sa má ukladať redukovaný rozpustným redukčným činidlom na povrchu tvorených kovových prvkov alebo na povrchu katalyzátorov použitých na zahájenie nanášania. Tento redoxný proces všeobecne prebieha iba na povrchoch schopných ho katalyzovať: nekatalytické povrchy sa musia najskôr aktivovať kovovým katalyzátorom, ako je paládium, až potom môže dôjsť k metalizácii. Selektívnu depozíciu je možné dosiahnuť buď selektívnou deaktiváciou katalytického substrátu, alebo selektívnou aktiváciou nereaktívneho povrchu katalyzátora.

Paládium je dôležitý ako katalyzátor pre bezprúdovú metalizáciu dielektrických substrátov, ako je keramika alebo polyméry<sup>4</sup>.

Aj keď je k dispozícii štyridsaťštyri hlavných techník povrchového nanášania, je proces bezprúdového nanášania jednou z najjednoduchších metód, a to vďaka rovnomernému nanášaniu na akýkoľvek kovový a nekovový predmet. V súčasnosti má kovová meď väčší význam v oblasti elektrotechnického a elektronického priemyslu. EDTA je najúčinnšie komplexné činidlo, ktoré sa tradične používa v oblasti procesu pokovovania.

Komplexotvorné a redukčné činidlá sú dôležitými parametrami v zložení bezprúdového kúpeľa. Optimalizácia kúpeľa závisí od povahy prísad, pH a teploty kúpeľa, to môže významne zmeniť fyzikálne a elektrochemické vlastnosti.

Veľmi dôležitým faktorom je pH pomed'ovacieho roztoku pri bezprúdovom vylučovaní, v skutočnosti ovplyvňuje anodické aj katódové reakcie a tiež hlavné javy, ako je adsorpcia, nulový náboj, štruktúra dvojitej vrstvy, štruktúra iónov v roztoku a iónová sila roztoku. Rýchlosť depozície, morfológia povrchov, drsnosť a kryštalinita závisia od pH.

Všetky tieto javy ovplyvňujú rýchlosť bezprúdového nanášania medi. Keď sa pH zvýši, zvýši sa tiež koncentrácia voľného kovového iónu v roztoku<sup>5, 6</sup>.

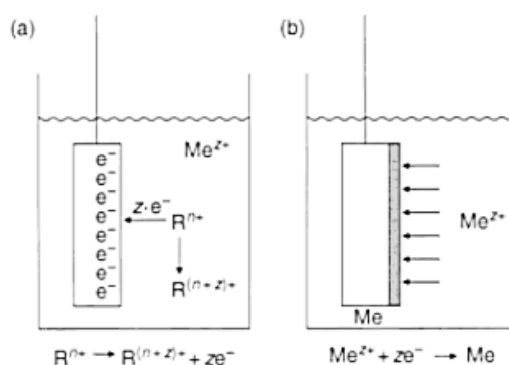
Bezprúdové nanášanie Cu je veľmi populárne pri výrobe dosiek s plošnými spojmi (printed circuit board–PCB) a pri pokovovaní Cu pre prvky s kritickými rozmermi v rozmedzí 10 µm. Okrem toho tento proces ponúka niekoľko vlastností, ako napríklad vysoká selektivita, rovnomerná hrúbka na celý pokovovaný objekt, najmä objekty so zložitou geometriou, jednotné fyzikálne a mechanické vlastnosti, vysoká rýchlosť depozície vyladením zloženia roztoku, pH a teploty pre komerčné aplikácie, nanášanie na nevodivom povrchu, vysoká priepustnosť procesu a veľmi ekonomické náklady na nástroje a materiály.

Všeobecne pre každý elektrochemický proces nanášania hrá kľúčovú úlohu pokovovací kúpeľ. V prípade bezprúdového nanášania pozostáva pokovovací roztok z iónov kovov, redukčného činidla, stabilizátora, komplexotvorného činidla a prísad<sup>7, 8</sup>.

Charakteristickým znakom bezprúdového procesu je absencia externého zdroja energie. Bezprúdové nanášanie sa široko používa ako synonymum pre chemickú redukciu.

Princíp činnosti chemickej depozície je znázornený na Obrázok 1. Vývoj kovových iónov prítomných v roztoku sa dosahuje použitím chemického redukčného činidla  $R^{H+}$  v roztoku. Toto sa nepridáva k roztoku, ale je už prítomné v okamihu, keď je substrát ponorený do elektrolytu.

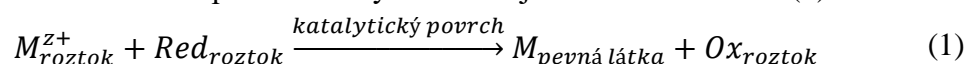
Hlavnou výhodou chemického (bezprúdového) nanášania je, že sa môže použiť na pokovovanie nevodivých povrchov, ako sú plasty, sklo alebo keramika. To si vyžaduje vhodné predbežné oštiepenie, aby sa tieto povrchy aktivovali. Skladá sa z postupnosti krokov, v ktorých je povrch substrátu upravený, čo umožňuje spontánne ukladanie<sup>9</sup>.



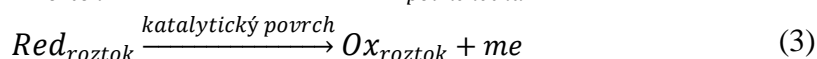
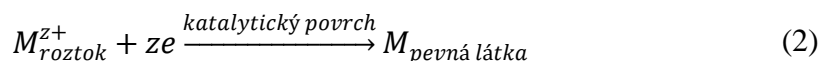
Obrázok 1 – Princíp bezprúdového nanášania: a) oxidácia redukčného činidla; b) redukcia kovového iónu, ktorá vedie k tvorbe kovovej vrstvy<sup>9</sup>

### 2.1.1 Mechanizmus bezprúdového pokovovania

Všeobecná celková reakcia bezprúdového vylučovania je uvedená v rovnici (1) ako<sup>7</sup>:

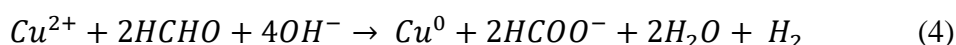


$Ox$  je tu oxidačným produktom redukčného činidla. Katalytickým povrchom môže byť substrát používaný na depozíciu alebo katalytické kovové  $M$  jadrá dispergované v nekatalytickom povrchu substrátu. Podľa teórie zmiešaného potenciálu pre bezprúdové nanášanie možno celkovú reakciu rozdeliť na katódovú parciálnu reakciu, kde prebieha redukcia kovového iónu, ako je uvedené v rovnici (2) a anodická parciálna reakcia, pri ktorej prebieha oxidácia redukčného činidla, ako je uvedené v rovnici (3)<sup>7</sup>.



V (2), (3) predstavuje  $z$  a  $m$  počet elektrónov. Tieto čiastočné reakcie prebiehajú na tej istej elektróde, v tej istej medzifáze rovnakého roztoku kovu. Aby mohla prebiehať nepretržitá reakcia, musí byť rovnovážny (zvyškový) potenciál redukčného činidla ( $E_{eq,Red}$ ) negatívnejší ako potenciál kovovej elektródy ( $E_{eq,M}$ ). Redukčné činidlo  $Red$  teda funguje ako donor elektrónov a  $M^{z+}$  ako akceptor elektrónov<sup>7</sup>.

Konkrétna reakcia na bezprúdové nanášanie medi s formaldehydom (HCHO) ako redukčným činidlom je:

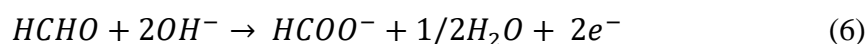


kde  $HCOO^-$  (kyselina mravčia) je oxidačným produktom redukčného činidla.

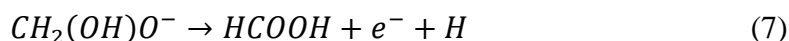
Podľa teórie zmiešaného potenciálu, celková reakcia, daná rovnicou (4) sa môže rozložiť na jednoduchú redukčnú reakciu, katódovú parciálnu reakciu:



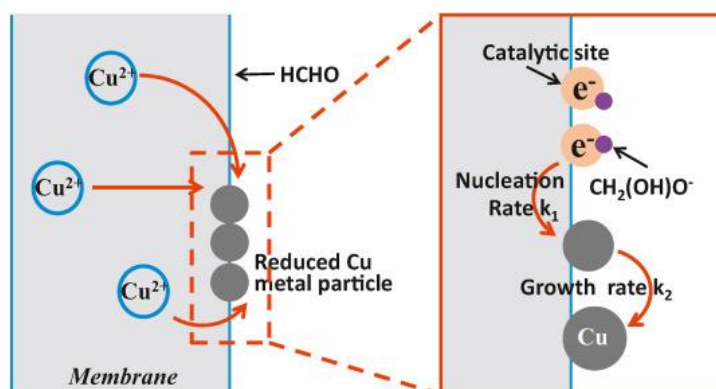
a jednu oxidačnú reakciu, anodickú parciálnu reakciu:



Ako redukčné činidlo prechádza HCHO hydratačnou reakciou, disociačnou reakciou za vzniku aniónov metylénglykolu ( $CH_2(OH)O^-$ ), a nakoniec dehydratácia na povrchu katalytického kovu, ktorá spôsobí potenciálny rozdiel medzi roztokom a katalytickým miestom na substráte:



Podľa Finke-Watzkyho mechanizmu kinetika tvorby častíc medi pozostáva z dvoch procesov: pomalá nukleačná fáza rýchlosťou  $k_1$ , rýchla rastová fáza  $k_2$ , ako je znázornené na Obrázok 2<sup>10, 11</sup>.



Obrázok 2 – Schematický diagram tvorby medenej vrstvy<sup>10</sup>

Celková reakcia (4) je teda výsledkom kombinácie dvoch rôznych parciálnych reakcií, rovnice (5) a (6). Tieto dve čiastkové reakcie sa však vyskytujú na jednej a tej istej elektróde, a to medzifáze typu kov–roztok. Každá z týchto reakcií sa snaží vytvoriť svoj vlastný rovnovážny potenciál,  $E_{eq}$ . Výsledkom tohto procesu je vytvorenie rovnovážneho stavu

s kompromitovaným potenciálom nazývaným stabilný zmiešaný potenciál,  $E_{mp}$  (steady-state mixed potential)<sup>11</sup>.

Na základe teórie zmiešaného potenciálu je možné použiť kinetické parametre pre parciálne anodické a katódové reakcie na odvodenie rôznych predpovedí a charakteristík celkovej reakcie bezprúdového nanášania medi. Napríklad účinok aditív (prísad) na celkovú reakciu môže byť rozdelený na samostatné účinky na čiastkové reakcie a tieto výsledky môžu byť použité na výber najlepších podmienok pre bezprúdové ukladanie<sup>6, 11</sup>.

Typické kúpeľové zloženie a rozsahy parametrov sú uvedené v Tabuľka 1<sup>6</sup>.

Tabuľka 1 – Parametre pokovovacieho kúpeľa<sup>6</sup>

Parameter	Rozsah
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	0,016 – 0,08 mol/l
Formaldehyd	0,13 – 1 mol/l
EDTA	0,03 – 0,27 mol/l
<b>Povrchovo aktívne látky (voliteľné)</b>	
RE610	0,1 – 1 g/l
Polyetylén glykol	50 – 100 ppm
<b>Stabilizátory (voliteľné)</b>	
2-2'-Dipyridyl	10 – 12 ppm
CN-	0,01 – 0,1 mol/l
<b>Úprava pH pomocou TMAH</b>	
	11,4 - 13
<b>Teplota</b>	30 – 80 °C

Bezprúdová depozícia Cu je termodynamicky priaznivá reakcia, pretože súčet štandardných redoxných potenciálov anodických a katódových reakcií je pozitívny a zmena voľnej energie je negatívna. K spontánnemu rozkladu roztoku nedochádza, pretože reakcia bezprúdového pokovovania Cu je kineticky inhibovaná<sup>6</sup>.

### 2.1.1.1 Anodická čiastková reakcia

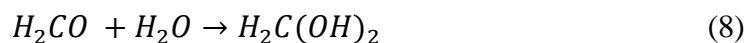
Väčšina roztokov bezprúdového nanášania medi využíva ako redukčné činidlo formaldehyd. Celková reakcia elektrochemickej oxidácie formaldehydu v alkalickom roztoku prebieha podľa rovnice (6).

Celková anodická čiastočná reakcia (6) prebieha v najmenej dvoch základných krokoch<sup>11, 12</sup>:

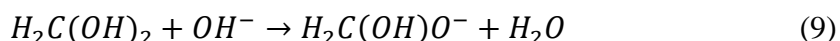
1. Tvorba elektroaktívnych foriem
2. Prenos náboja z elektroaktívnych foriem na katalytický povrch (vstrekovanie elektrónov)

Tvorba elektroaktívnej formy prebieha v troch krokoch<sup>11, 12</sup>:

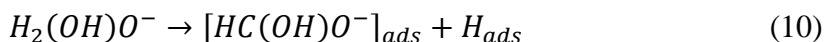
1. Hydrolýza H<sub>2</sub>CO:



2. Disociácia metylénglykolu:

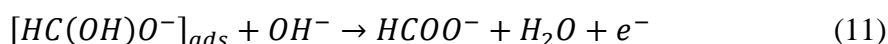


3. Disociačná adsorpcia medziproduktu  $H_2C(OH)O^-$ , ktorý zahŕňa porušenie väzby C–H:



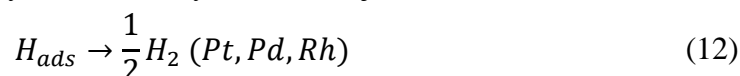
kde dolný index *ads* označuje adsorpciu foriem a  $[HC(OH)O^-]_{ads}$  sú elektroaktívne tvary.

Prenos náboja, elektrochemická oxidácia (desorpcia) elektroaktívnych foriem, prebieha podľa reakcie:

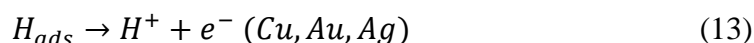


kde  $HCOO^-$  (kyselina mravčia) je oxidačným produktom.

Adsorbovaný vodík,  $H_{ads}$ , môže byť desorbovaný v chemickej reakcii:



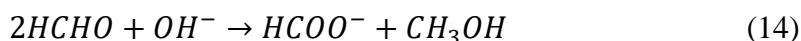
alebo v elektrochemickej reakcii<sup>11, 12</sup>:



Pri bezprúdovej depozícii medi, keď redukčným činidlom je formaldehyd a substrát je Cu,  $H_{ads}$  desorbuje v chemickej reakcii (12). Ak je substrátom Pd alebo Pt, desorbuje sa vodík podľa elektrochemickej reakcie (13)<sup>11</sup>.

## Reakcia Cannizzarova

Jednou z dôležitých vedľajších reakcií pri bezprúdovej depozícii medi je disproportionácia formaldehydu (Cannizzarova reakcia):



V tejto reakcii sa medzi dvoma molekulami formaldehydu jedna molekula oxiduje na kyselinu mravčiu a druhá sa redukuje na metanol. Rýchlosť tejto reakcie sa zvyšuje so zvyšujúcim sa pH a teplotou.

Hlavnými faktormi určujúcimi rýchlosť anodickej čiastočnej reakcie sú pH a aditíva. Pretože ióny  $OH^-$  sú reaktanty v kroku prenosu náboja, rov. (11), účinok pH je priamy a významný<sup>11</sup>.

### 2.1.1.2 Katodická čiastková reakcia

Skúmanie závislosti redukčného potenciálu od pH a rýchlosti oxidácie formaldehydu ukazuje, že pH roztoku pre bezprúdové nanášanie medi by malo byť nad 11,0, aby sa dosiahlo praktické množstvo ukladania medi. Toto obmedzenie pH vyžaduje použitie komplexných iónov medi v bezprúdovom roztoku, aby sa zabránilo zrážaniu hydroxidu meďnatého.

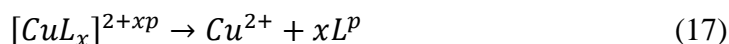
Elektroaktívne formy v čiastočnej katódovej reakcii teda môžu byť komplexné alebo nekomplexné ióny medi. V prvom prípade je kinetická schéma katódovej parciálnej reakcie jedným z jednoduchých prenosov náboja<sup>11</sup>:



kde RDS znamená krok určujúci rýchlosť (pomalý krok). V druhom prípade je kinetická schéma prenosu náboja, ktorému predchádza disociácia komplexu. Mechanizmus druhého prípadu zahŕňa postupnosť najmenej dvoch základných krokov:

1. Tvorba elektroaktívnych tvarov
2. Prenos náboja z katalytického povrchu do elektroaktívnych foriem

Elektroaktívne tvary  $\text{Cu}^{2+}$  sa tvoria v prvom kroku disociáciou komplexu  $[\text{CuL}_x]^{2+xp}$ :



kde  $p$  je nábojový stav ligandu  $\text{L}$  a  $2+xp$  je náboj komplexného iónu medi. Prenos náboja:



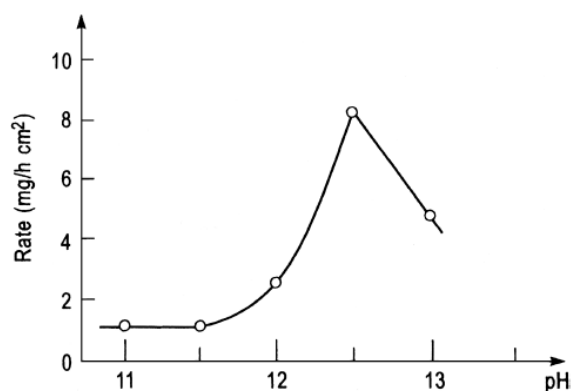
postupuje v krokoch, zvyčajne s prvým prenosom náboja (jeden prenos elektrónov), rov. (15) slúžiaci ako krok určujúci rýchlosť. Z kinetických aspektov je katódová parciálna reakcia elektrochemická reakcia, rov. (18), ktorému predchádza chemická reakcia, rov. (17).

Hlavnými faktormi určujúcimi rýchlosť čiastočnej katódovej reakcie sú koncentrácia iónov medi a ligandov, pH roztoku a typ a koncentrácia aditív. Tieto faktory určujú kinetiku čiastočnej katódovej reakcie všeobecným spôsobom.

Bezprúdové vylučovanie medi je ovplyvňované pH dvoma odlišnými spôsobmi:

1. ióny  $\text{OH}^-$  sú reaktanty v celkovej reakcii (4) a čiastočnej anodickej reakcii (6), a tým ovplyvňujú tieto reakcie priamym spôsobom (primárne účinky pH).
2. pH ovplyvňuje rôzne javy spojené so štruktúrou a zložením medzi fázy kov-roztok.

Tieto javy zahŕňajú: adsorpciu, štruktúru dvojitej vrstvy, štruktúru foriem medi v roztoku a iónovú silu roztoku. Všetky tieto javy nepriamo ovplyvňujú rýchlosť bezprúdového ukladania medi (sekundárne účinky pH). Primárny pH účinok je vyjadrený v závislosti od poradia reakcií vzhľadom na  $\text{OH}^-$  ióny a graficky ako rýchlosť proti pH. Grafy experimentálne pozorovaných rýchlostí pokovovania proti pH ukazujú počiatkové zvýšenie, maximálnu hodnotu a potom zníženie rýchlosti s rastúcim pH. Príklad rýchlosti bezprúdového nanášania medi ako funkcie pH je znázornený na Obrázok 3. Z obrázka je zrejmé, že maximálna rýchlosť nanášania sa dosahuje pri hodnote pH 12,5<sup>11</sup>.



Obrázok 3 – Rýchlosť bezprúdového vylučovania medi ako funkcia  $\text{pH}^{11}$

### 2.1.2 Vlastnosti bezprúdového pokovovania meďou

Prilnavosť je dôležitým parametrom pri určovaní spoľahlivosti elektronickej štruktúry. Prilnavosť závisí od parametrov, ako je napríklad vnútorné napätie počas rastu vrstvy, štruktúrne nedostatky a pórovitosť. Hrúbka vrstvy má dôležitý vplyv na adhéziu. So zvyšujúcou sa hrúbkou vrstvy bola znížená pevnosť nanesej vrstvy na polymérnych podkladoch. Z hľadiska parametrov kúpeľa malo pH významný vplyv. Zmeny pH ovplyvňujú hrúbku vrstvy, morfológiu a štruktúru, ktorá zase ovplyvňuje adhéziu<sup>13</sup>.

Všeobecne vrstvy získané pomocou bezprúdového pokovovania sú homogénne, hladké, husté a jasné, bez ohľadu na parametre substrátu a kúpeľa. Na získanie silnejších vrstiev je pH kúpeľa medzi 10,8 a 12,5 s použitím EDTA, NaCN, zvlhčovacieho činidla, formaldehydu a NaOH<sup>7, 14</sup>.

Pretože sa bezprúdové nanášanie primárne vykonáva na nevodivých podkladoch, ako je sklo, polyméry a živice, príprava povrchu zohráva veľmi významnú úlohu pri riadení morfológie filmu a fyzikálnych vlastností. Atramentová tlač je ďalšou široko používanou technológiou, ktorá pred nanosením nanáša kovové častice katalyzátora na substráty, ako je papier a polyméry<sup>7, 15</sup>.

Zvýšená koncentrácia redukčného činidla zvyšuje rýchlosť chemickej reakcie. Pridanie chelatačných látok zvyšuje oxidáciu redukčného činidla na úkor rýchlosti redukcie Cu<sup>2+</sup>. Zmenou chelatačného činidla možno upraviť veľkosť a distribúciu častíc na povrchu<sup>7</sup>.

### 2.1.3 Využitie bezprúdového pokovovania

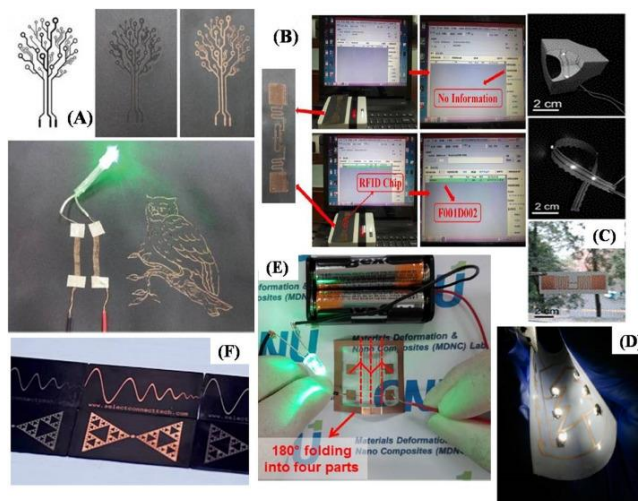
Bezprúdové nanášanie je dôležitou technológiou pre priemyselné odvetvia vrátane dosky plošných spojov (printed circuit board–PCB) a polovodičov. V procesoch PCB môžu byť jemné linky obvodov vyrábané pomocou bezprúdového nanášania medi. Podobne je bezprúdové pokovovanie tiež atraktívnym prístupom k nanášaniu medi na vzájomné prepojenie integrácie veľmi veľkého rozsahu (Ultra Large-Scale Integration–ULSI), pretože môže nahradiť proces elektrolytického ukladania, ktorý vyžaduje nanosenú vrstvu medi drahou metódou v plynnej fáze<sup>16, 17</sup>.

Depozícia a výroba kontaktu so zariadeniami ULSI bezprúdovou metódou je prospešná pre vzájomné prepojenia a obalový materiál ULSI, ako aj pre mikroelektrické mechanické systémy (MEMS).

Výroba flexibilných elektronickej obvodov na papieri, PET a flexibilnom substráte PI sa pre bezprúdovú techniku stala ekonomickou a ekologickou. Tento proces umožňuje dosiahnuť hladkú, hustú, spojitú a silne prilnutú Cu vrstvu vodivosti. To dáva príležitosť vyrobiť 3D zariadenie, ako je papierový lampáš, LED SMD (zariadenie na povrchovú montáž), s jedinečným prístupom k nízkym nákladom, flexibilita a disponibilite. Aj túto technológiu nanášania je možné použiť na rozšírené oblasti, ako je výroba kovových fólií na dielektrickom materiáli alebo spätné kontakty solárnych článkov<sup>7, 18</sup>.

Mnoho elektronickej prístrojov používa vodivé textílie potiahnuté rôznymi kovmi vo forme textilnej pásky alebo penového tesnenia, aby sa zabránilo elektromagnetickému rušeniu, známe ako EMI tieniace textílie. Pre túto oblasť ponúka bezprúdové

pokovovanie koherentné nanášanie kovov spolu s vynikajúcou vodivosťou a účinnosťou tienenia pre širšiu oblasť použitia smerom ku komplexne tvarovaným materiálom alebo nevodičom, čo vedie k nanášaniu na rôzne textilné výrobky, ako sú priadza, vlákno alebo tkanina. Bezprúdová technika umožňuje ľahkú aplikáciu EMI tienenia s „priamym“ vytváraním vodivých stôp na čipoch zabudovaných do epoxidových formovacích zmesíach (EMC). Krátky prehľad posledných aplikácií je zobrazený na Obrázok 4<sup>7</sup>.



Obrázok 4 – Vyhliadky na bezelektrické nanášanie medi v poslednej dobe, (A) Pomedovanie na brúsnom papieri pre praktické použitie v obvodoch, [B] Štítok RFID na flexibilnú štruktúru na ukládanie a detekciu elektronických informácií, [C] Skladaný obvod lampiónového papiera, páskové LED zariadenie na povrchovú montáž a štítok RFID na jednorazovom papieri, [D] Natihnutý PET substrát s ohybným vzorom Cu, [E] Obvod PI substrátu po ohnutí, [F] Vytlačená obvodová doska (PCB)<sup>7</sup>

## 2.2 Teoretické základy použitých metód k nanášaniu a analyzovaniu vrstiev

### 2.2.1 Spin coating

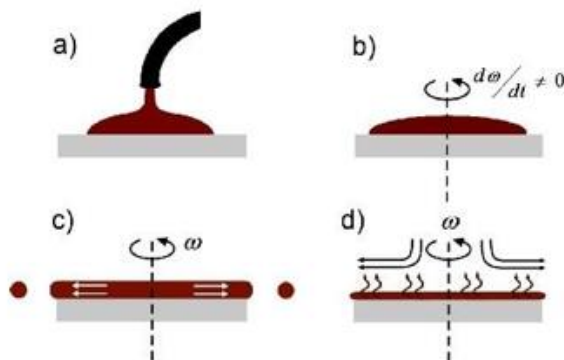
Spin coating, slovenským ekvivalentom rotačné ovrstvovanie, je proces, pri ktorom sa kvapalný film nanáša odstredivou silou na rotujúci substrát. Toto zariadenie otáča nízkoviskózne kvapaliny na hrúbky od niekoľkých mikrónov do niekoľkých nanometrov, s nerovnomernosťou hrúbky nie väčšou ako 1 %. Odparovanie rozpúšťadla je veľmi urýchlené prúdením vzduchu indukovaným vysokými rýchlosťami odstredovania; teda aplikáciu, nanášanie a sušenie filmu je možné dosiahnuť za menej ako minútu<sup>19</sup>.

Fyziku rotačného ovrstvovania je možné efektívne modelovať rozdelením celého procesu na štyri stupne načrtnuté na Obrázok 5, ktorými sú depozícia, roztočenie, odstredovanie a odparovanie rozpúšťadiel. Prvé tri sú zvyčajne postupné, ale odstredovanie (spin-off) a odparovanie sa zvyčajne prekrývajú. Stupeň 3 (riadený prietokom) a 4. stupeň (riadený odparovaním) sú dva stupne, ktoré majú najväčší vplyv na konečnú hrúbku povlaku.

Rotačné ovrstvovanie je postup používaný na nanášanie rovnomerných tenkých vrstiev na ploché podklady. Typický proces spočíva v nanosení malej mláky tekutého roztoku na stred substrátu a následne sa substrát točí vysokou rýchlosťou (typicky okolo 3000 otáčok za minútu). Odstredivá sila spôsobí, že sa roztok rozšíri po okraj substrátu. Na povrchu tak

zostane tenká vrstva roztoku. Konečná hrúbka vrstvy a ďalšie vlastnosti budú závisieť od povahy roztoku (viskozita, rýchlosť sušenia, percento pevných látok, povrchové napätie atď.).

Otáčanie pokračuje, kým tekutina steká z okrajov substrátu, až kým sa nedosiahne požadovaná hrúbka filmu. Použité rozpúšťadlo je zvyčajne prchavé a súčasne sa odparuje. Čím vyššia je uhlová rýchlosť odstreďovania, tým je vrstva tenšia. Hrúbka vrstvy tiež závisí od koncentrácie roztoku a rozpúšťadla<sup>20</sup>.

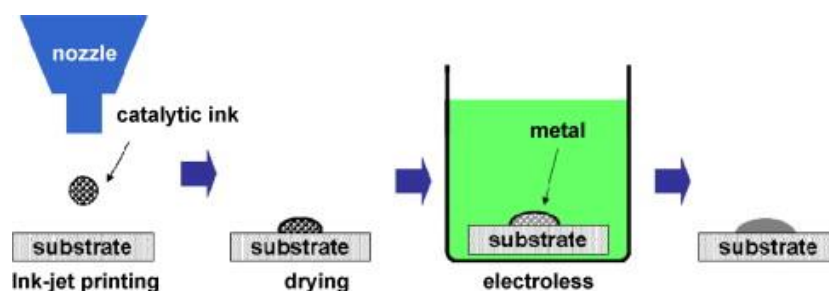


Obrázok 5 – Štyri odlišné stupne spin coatingu<sup>20</sup>

## 2.2.2 Materiálová inkjetová (atramentová) tlač

Atramentová tlač je bezkontaktná technika a obraz je možné ľahko vytvoriť na podklade pomocou nízkonákladovej tlačiarne poháňanej počítačom. V tejto technológii však stále existuje veľa chýb, napríklad hydraulické prenikanie, satelitné kvapky a obmedzenie šírky čiary. Niektoré chyby je možné vyriešiť jednoducho použitím atramentovej tlačiarenskej farby s pridaním nanočastíc do atramentovej formulácie. Veľkou výzvou pri aplikácii procesu priamych nanočastíc atramentových dýz je udržiavať dobrú disperziu nanočastíc v atramente. Avšak aby sa zabránilo aglomerácii a vyzrážaniu a aby sa získali stabilné disperzie nanočastíc, musí sa pridať veľké množstvo povrchovo aktívnej látky. Je zrejmé, že ak je pomer povrchovo aktívnej látky k nanočasticiam príliš vysoký, bude nemožné po tlači získať vodivé vzory, pretože vrstva organického izolátora zabráni priamemu kontaktu medzi vodivými časticami tvoriacimi vzor. Tento proces navyše vyžaduje vysokoteplotné spekanie, aby sa vytvoril kovový tenký film pre dobrú elektrickú vlastnosť, pretože spekanie môže spôsobiť kritické zmeny v morfológii s vytvorením kontinuálnych prepojení. Zatiaľ čo v prípade, ak sa spekanie použije na ošetrovanie kovu na PET substráte alebo iných pružných podkladoch, zničí podklad, pretože teplota skelného prechodu pružného podkladu je zvyčajne oveľa nižšia ako teplota použitá na spekanie. Preto sa na zlepšenie tohto procesu namiesto sintrovania používa bezprúdové pokovovanie kovového filmu na plastovom podklade<sup>21, 22</sup>.

Katalyzátor atramentovej tlačiarenskej farby je možné zvoliť tak, aby plnil niekoľko funkcií, ako napríklad: veľkosť častíc musí byť mikro alebo nano, a stabilizácia koloidných disperzií v roztoku, aby sa zabránilo blokovaniu dýz; bez prídania redukčného činidla a povrchovo aktívnej látky na ovplyvnenie aktivácie katalyzátora a následného bezprúdového usadzovania kovu; adhézia častíc k podkladu musí predísť tomu, aby častice neklesali v pokovovacom roztoku<sup>22</sup>.



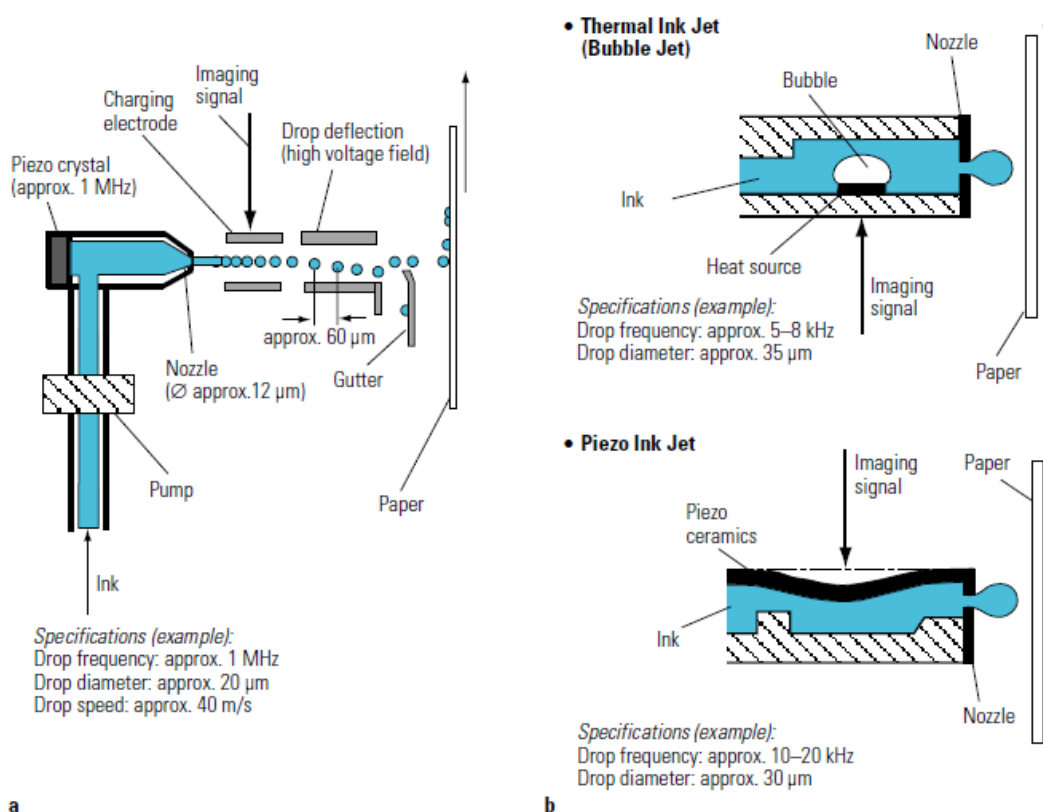
Obrázok 6 – Schematický diagram atramentovej tlače na Pd katalytický atrament, po ktorej nasleduje bezprúdové nanášanie kovu<sup>22</sup>

Ako inkjet označujeme viac rôznych tlačových technológií, ktoré sú všetky založené na depozícii malých kvapôčok atramentu na substrát, líšia sa však v spôsobe generovania týchto kvapôčok. Rozlišujeme dva základné typy<sup>23</sup>:

- Kontinuálna atramentová tlač (CIJ), pri ktorej sú kvapôčky generované nepretržite. Následne sú pomocou elektrostatického poľa smerované na substrát, alebo zbierané a vrátené do zásobníka. Výhodou je väčší rozsah použiteľných materiálov, nevýhodou zložitejší systém vychyľovania. Samotná dýza je však jednoduchšia.

- Tlač "na vyžiadanie" (angl. Drop-on-Demand, DOD). Pri tejto metóde sú generované iba tie kvapôčky, ktoré tvoria výsledný obraz. V tomto spôsobe sú zložitejšie dýzy, hrozí ich zasychanie a šírka využiteľných rozpúšťadiel je menšia.

Hlavné technológie atramentovej tlače sú znázornené na Obrázok 7 spolu s typickými technickými údajmi<sup>24</sup>.



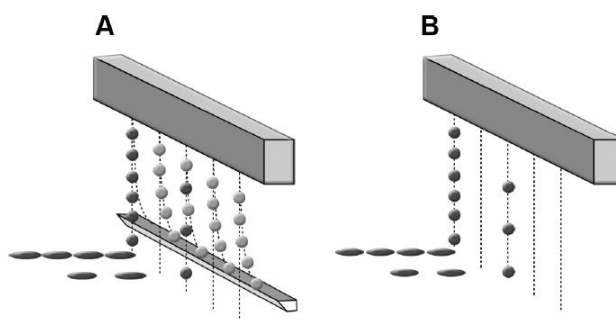
Obrázok 7 – A kontinuálna tlač, B Drop-on-Demand atramentová tlač<sup>24</sup>

Výhodou inkjet tlače je možnosť dosiahnutia veľkej presnosti, s jej zvyšovaním ale klesá rýchlosť tlače. Výskum a vývoj v tejto oblasti je zameraný na nové konštrukcie dýz, ktoré sú odolné proti zasychaniu a usadzovaniu časticových atramentov<sup>25</sup>.

### 2.2.2.1 Drop-on-Demand tlač

Tlač "na vyžiadanie" (DOD) je technológia atramentových tlačiarní, pri ktorej sa kvapky vytvárajú iba vtedy, ak to vyžaduje obraz<sup>24</sup>.

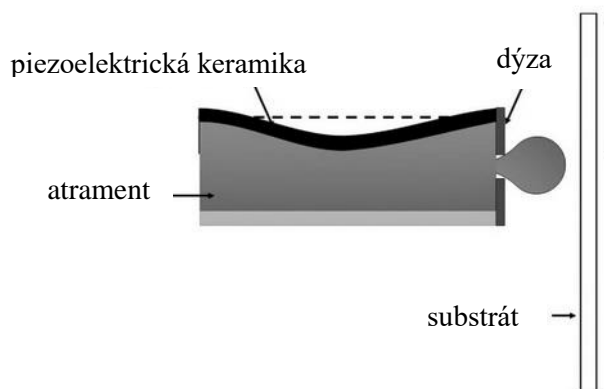
Všeobecne sa kvapky tvoria vytváraním tlakového impulzu. Konkrétna metóda použitá na generovanie tohto tlakového impulzu je to, čo definuje primárne podkategórie v DOD. Primárne podkategórie sú tepelná, piezo a elektrostatická atramentová tlač<sup>26</sup>.



Obrázok 8 – Schéma prezentuje A: CIJ a B: DOD atramentovú tlač<sup>26</sup>

### 2.2.2.2 Piezoelektrická atramentová tlač

V súčasnosti si najrozvinutejšie priemyselné odvetvia volia techniku piezoelektrickej atramentovej tlače. Ak pôsobí elektrické pole, piezokryštál podlieha deformácii. Táto deformácia sa používa na mechanické vytvorenie tlakového impulzu, ktorý spôsobí, že kvapka sa vytlačí z trysky (Obrázok 9). Existuje mnoho verzií piezo atramentových architektúr vrátane trubíc, hrán, stien, pohyblivých stien a piestov. S prichádzajúcim obrazovým signálom sa deformuje stena komôrky, ktorá je vyrobená z piezoelektrickej keramiky. Vďaka znižujúcemu objemu komôrky je vypudená kvapka. Zavedením napätia sa zmenší objem komôrky, s deformáciou steny a vypudí kvapku. Vypudená kvapka je s frekvencou 10–20 kHz. Objem kvapky menší než 14 pl (1–14 pl)<sup>26</sup>.



Obrázok 9 – Princíp činnosti piezoelektrickej tlačovej hlavy<sup>27</sup>

Medzi výhody piezo atramentovej technológie patrí najvyššia úroveň slobody pri vývoji atramentov akejkoľvek technológie atramentových tlačiarní a dlhá životnosť hlavy. Nevýhody zahŕňajú vyššie náklady na tlačové hlavy a príslušného technického vybavenia, čo obmedzuje nákladovo efektívne spojenie do produktov nižšej triedy<sup>26</sup>.

### **2.2.2.3 Materiálová tlačiareň Fujifilm Dimatix**

Fujifilm Dimatix (Obrázok 10) je stolný systém nanášania presných materiálov, ktorý využíva piezoelektrickú atramentovú technológiu typu Drop-on-Demand na presné nanášanie rôznych funkčných tekutých materiálov. Používatelia môžu plniť svoje vlastné tekuté materiály pre ich aplikácie v jednorazových piezoelektrických atramentových tlačových kazetách. Tlačové kazety sú ľahko vymeniteľné a môžu priniesť veľa pohodlia pri zmene rôznych materiálov počas procesu tlače<sup>28</sup>.



Obrázok 10 – Tlačiareň Fujifilm Dimatix Materials Printer<sup>28</sup>

Uhol pripevnenia kazety je možné upraviť tak, aby sa zmenil efektívny rozostup dýz, čo ovplyvňuje rozostup kvapiek a rozlíšenie tlače. Tlačiareň má maximálnu tlačovú plochu 210×315 mm (pre hrúbku podkladu menšiu ako 0,5 mm) a maximálna prípustná hrúbka podkladu je 25 mm. Vyhrievaná vákuová doska sa používa na zaistenie substrátu na danom mieste a je možné ju zahriať na 60 °C s teplotnou variabilitou plus mínus 2 °C. Dimatix dokáže tlačiť iba na rovné podklady a tlačová hlava je pohyblivá v osi z. Niektoré zo substrátov, ktoré je možné použiť, zahŕňajú papierové produkty, tenké polymérové fólie, sklo a keramiku.

Tlačiareň má tiež zabudovaný editor kriviek a pozorovací systém kvapkového prúdenia, ktoré umožňujú optimalizáciu vystrekovaných kvapiek z dýz manipuláciou vstupu elektronického impulzu do piezoelektrických prúdových zariadení. Zabudovaná referenčná kamera v Dimatixe tiež pomáha zarovnať substráty s referenčnými značkami a umiestniť začiatok tlače tak, aby zodpovedal umiestneniu substrátu<sup>28</sup>.

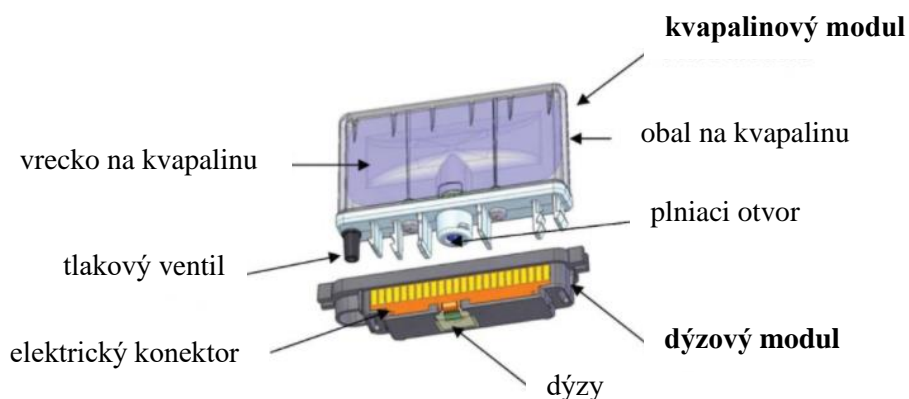
### **Tlačová kazeta materiállovej tlačiarne Fujifilm Dimatix**

Tlačová kazeta je jednorazová vymeniteľná piezoelektrická atramentová tlačová hlava na báze kazety s integrovaným zásobníkom a ohrievačom, špeciálne navrhnutá na použitie s materiálou tlačiarňou Fujifilm Dimatix pre vysoké rozlíšenie, bezkontaktné prúdenie funkčných tekutín v širokej škále aplikácií.

Tlačová kazeta má dve hlavné súčasti, Obrázok 11: dýzový modul a kvapalinový modul. Dýzový modul obsahuje trysky, termistor, ohrievač, pripojenie kvapaliny a elektrické konektory, zatiaľ čo modul kvapalinový pozostáva z tlakového otvoru, plniaceho otvoru, vrečka

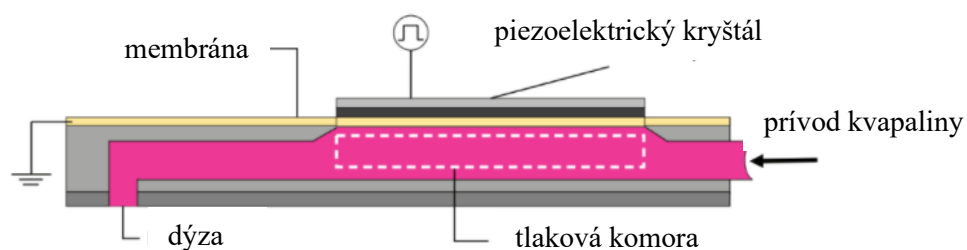
s kvapalinou a obalu na kvapalinu. Každá atramentová tlačiareň má jeden rad 16 dýz určených na tlač vo vysokom rozlíšení a tlačová kazeta je k dispozícii v nominálnom množstve kvapiek 1 alebo 10 pl. 10 pl a 1 kvapka pikolitra môžu produkovať veľkosť škvŕn v rozmedzí od 40 do 50  $\mu\text{m}$  a 20 až 30  $\mu\text{m}$  v uvedenom poradí.

Používatelia môžu do týchto piezoelektrických atramentových tlačových kaziet plniť svoje vlastné fluidné materiály pre svoje aplikácie. Každá náplň má maximálnu kapacitu 1,5 ml a vyžaduje iba minimálny objem 0,2 ml, čo pomáha minimalizovať plytvanie drahými materiálmi<sup>28, 29</sup>.



Obrázok 11 – Súčasti tlačovej kazety Fujifilm Dimatix<sup>28</sup>

Materiálová tlačiareň Fujifilm Dimatix využíva na ukladanie materiálu technológiu piezoelektrickej tlakovej techniky (DOD) v režime ohybu. Obrázok 12 zobrazuje piezoelektrickú atramentovú tlačovú hlavu DOD v režime ohybu, ktorá pozostáva z piezoelektrického bimorfného aktivátora, membrány a deformuje sa, keď je na ňu privádzané napätie. Proces vytvárania kvapôčok v atramentovej tlači v režime ohybu veľmi závisí od vlastností kvapaliny, tvaru vlny a štruktúry dýzy<sup>28, 29</sup>.



Obrázok 12 – Schematický diagram piezoelektrickej tlačovej hlavy DOD v režime ohybu<sup>28</sup>

### 2.2.3 Profilometria

Profilometrická analýza sa využíva k určení mechanickej povahy povrchu, najmä drsnosti a kontinuity<sup>30</sup>. Je to rutinná technika používaná v materiálovej vede na kvantifikáciu morfológie povrchov materiálov. Štandardné techniky na hodnotenie drsnosti, merajú priamo vrcholy a doliny na povrchu. Na trhu je v súčasnosti niekoľko technológií<sup>31</sup>.

K dispozícii sú dva hlavné typy profilometra, kontaktný a bezkontaktný. Kontaktné profilometre používajú na zaznamenanie profilu povrchu hrot (ihlu) pohybujúci sa po vrstve. Aj keď je táto tradičná metóda pomerne jednoduchá, predstavuje potenciálne riziko poškodenia vzorky v dôsledku kontaktu. Bezkontaktné profilometre zvyčajne používajú nejaký typ lasera na skenovanie povrchu k vytvoreniu profilu. Bezkontaktné profilometre všeobecne používajú na skenovanie povrchu určitý typ lasera na vytvorenie profilu. Okrem toho, bezkontaktné profilometre zvyčajne generujú skôr povrchovú rovinu než len jednoduché líniové profily, čo umožňuje analýzu objemových strát<sup>30</sup>.

Kontaktná profilometria vyžaduje silovú spätnú väzbu a fyzické dotyky s povrchom, takže hoci je mimoriadne citlivý a poskytuje vysoké rozlíšenie Z, je citlivý na mäkké povrchy a sonda môže byť povrchom kontaminovaná. Táto technika môže byť pre niektoré povrchy tiež deštruktívna.

Pretože kontaktný profilometer zahŕňa fyzické pohyby v X, Y a Z pri zachovaní kontaktu s povrchom, je pomalší ako bezkontaktné techniky. Veľkosť a tvar hrotu môžu ovplyvniť merania a obmedziť bočné rozlíšenie<sup>30, 31</sup>.

Kontaktný profilometer Bruker DektakXT (Obrázok 13) meria hrúbku tenkých vrstiev vzorovaných prvkov snímaním vychýlenia jemného dotykového hrotu, ktorý je snímaný v rozsahu výšok od 1 mm do 5 nm. Je schopný mapovať výškové stupne a zobrazovať trojrozmerné obrazy substrátov v rozmedzí od 200 mm dosky až po malé kúsky<sup>32</sup>.

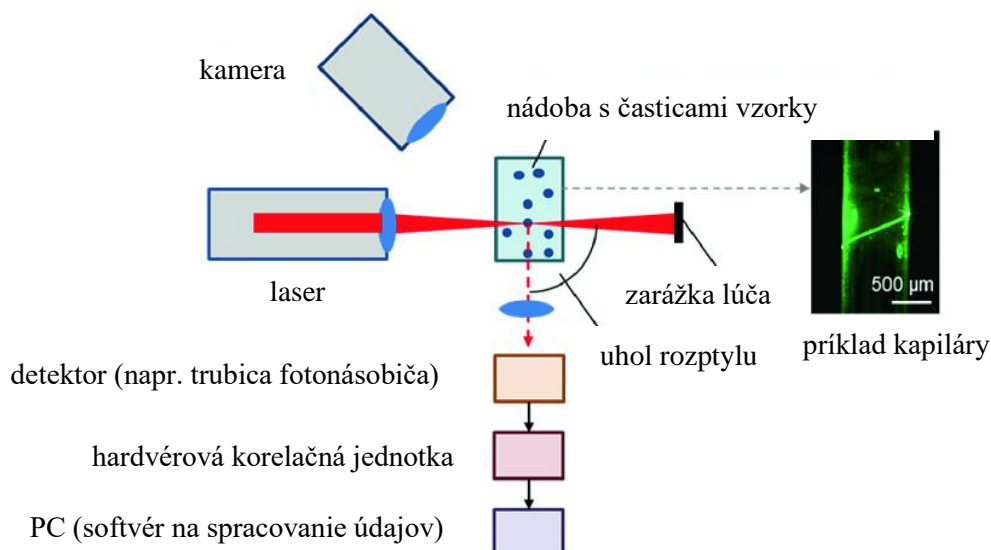
Špeciálny program Bruker's Vision 64 pre prevádzku a analýzu profilometra poskytuje rozsiahle užívateľsky definované funkcie pre rýchly a komplexný zber a rozbor údajov. Systém DektakXT môže v budúcnosti výrazne prispieť k pokrokom v oblastiach mikroelektroniky, polovodičov, solárnej energie, LED s vysokým jasom, lekárskej vedy a materiálových vied<sup>33</sup>.



Obrázok 13 – Profilometer Bruker DektakXT<sup>32</sup>

#### 2.2.4 Dynamický rozptyl svetla

Všeobecne všetky druhy častíc rozptyľujú elektromagnetické vlny vo všetkých smeroch, v závislosti od ich veľkosti izotropicky alebo anizotropne. Kolísanie rozptylu elastického laserového svetla v dôsledku Brownovho pohybu jednotlivých častíc v rozpúšťadle možno použiť na určenie distribúcie veľkosti častíc v reálnom čase. DLS zvyčajne používa neinvazívne viditeľné laserové svetlo zamerané na roztok, suspenziu, emulziu alebo aerosól vo vnútri nádoby, obvykle kyvety alebo kapiláry. Okrem toho je pre typické zariadenie DLS potrebných niekoľko všeobecnejších komponentov, ako je to znázornené na Obrázok 14<sup>34</sup>.



Obrázok 14 – Schéma nastavenia rozptylu svetla. Svetlo rozptýlené časticami v priebehu času pod uhlom rozptylu  $\theta$  je zamerané na detektor alebo vlákňový kábel spojený s detektorom pre ďalšie následné spracovanie údajov<sup>34</sup>.

Táto technika meria časovo závislé výkyvy intenzity rozptýleného svetla, ku ktorému dochádza preto, lebo častice prechádzajú Brownovým pohybom. Analýza týchto fluktuácií intenzity umožňuje určiť difúzne koeficienty častíc, ktoré sa prevedú na distribúciu veľkostí<sup>35</sup>.

DLS však dokáže merať častice, ktoré sú oveľa menšie ako vlnová dĺžka svetla. Malé častice difundujú v médiu pomerne rýchlo, čo vedie k rýchlo kolísajúcemu signálu intenzity v porovnaní s veľkými časticami, ktoré difundujú pomalšie. Kvantitatívne informácie týkajúce sa časovej škály týchto fluktuácií v rozptýlenej intenzite sa získavajú technikou spracovania signálu známou ako autokorelácia. Z tohto dôvodu je táto technika známa aj pod názvom fotónová korelačná spektroskopia (PCS)<sup>36, 37</sup>.

Technika dynamického rozptylu svetla meria pohyb opticky zaznamenávaním rozptýleného svetelného signálu pod pevným uhlom. Častice sú osvetlené monochromatickým, koherentným zdrojom svetla (laserom) a zaznamenané je svetlo rozptýlené časticami. Dôležitá je tu časová fluktuácia signálu rozptýleného svetla, pretože obsahuje informácie o pohybe častíc. Výkyvy sú spôsobené skutočnosťou, že častice rozptyľujúce svetlo sa pohybujú vzájomne voči sebe, čo vedie k neustále sa meniacim interferenciám v rámci celkového rozptýleného svetla. Svetlo rozptýlené časticami teda obsahuje malé frekvenčné posuny spôsobené časovo závislou polohou alebo rýchlosťou častíc. Po čase meraný pohyb spôsobuje rozdelenie frekvenčných posunov<sup>37</sup>.

DLS je zavedená a presná metóda merania na charakterizáciu veľkostí častíc v suspenziách a emulziách. Je založený na Brownovom pohybe častíc, to znamená, že menšie častice sa pohybujú rýchlejšie, zatiaľ čo väčšie v roztoku pomalšie. Svetlo rozptýlené časticami obsahuje informácie o rýchlosti difúzie a tým aj o distribúcii veľkosti. Dynamický rozptyl svetla umožňuje analýzu častíc v rozsahu veľkostí od 0,3 nm do 10 000 nm.

Je to technika vhodná na analýzu a charakterizáciu nanočastíc. Medzi ďalšie výhody patrí meranie vysoko koncentrovaných aj vysoko zriedených vzoriek a schopnosť určiť zeta

potenciál, molekulovú hmotnosť a koncentráciu, ktorá je zabudovaná do mnohých analyzátorov<sup>35, 37</sup>.

## **2.2.5 Lyofilizácia**

Lyofilizácia je proces odstraňovania vody, ktorý sa zvyčajne používa na konzerváciu materiálov podliehajúcich skaze, na predĺženie trvanlivosti alebo na pohodlnejšiu prepravu materiálu. Lyofilizácia (Obrázok 15) prebieha zmrazením materiálu, potom znížením tlaku pod trojný bod a pridaním tepla, aby sa zmrazená voda v materiáli mohla sublimovať.

Lyofilizácia alebo sušenie vymrazovaním je proces, pri ktorom sa z produktu po zmrazení a umiestnení pod vákuom odstráni voda, ktorá umožňuje ľadu priamy prechod z tuhej látky na paru bez prechodu kvapalnou fázou. Proces sa skladá z troch samostatných, jedinečných a vzájomne závislých procesov; zmrazenie, primárne sušenie (sublimácia) a sekundárne sušenie (desorpcia)<sup>38</sup>.

Lyofilizácia spočíva v odstránení vody alebo iných rozpúšťadiel z daného produktu procesom nazývaným sublimácia. K tomu dôjde, keď sa ľad zmrazeného produktu prevedie priamo do plynného stavu bez toho, aby prešiel kvapalnou fázou. To umožňuje prípravu stabilného produktu, ktorý sa ľahko používa a skladuje pri teplote okolia.

Podmienkou na uskutočnenie tohto procesu je prostredie s nízkym tlakom. Aby sa mohlo začať s odstraňovaním vody, musí byť tlak vo vnútri lyofilizačného sušiča pod „trojitou bodovou hodnotou“ pre produkt, pričom sa v procese lyofilizácie tiež udržiava teplota vzorky pod jej bodom mrazu<sup>39, 40</sup>.

### **2.2.5.1 Fáza zmrazenia**

Existuje mnoho spôsobov zmrazenia produktu. Zmraziť sa dá v mrazničke alebo chladenom kúpeli. Chladenie materiálu pod jeho trojným bodom zaisťuje, že dôjde skôr k sublimácii ako k topeniu. Tým sa zachováva jeho fyzická forma. Vzorka je zmrazená, čo znamená, že voda vo výrobku sa premieňa na ľad, čím sa fáza zmenila z kvapalnej na pevnú<sup>39, 40</sup>.

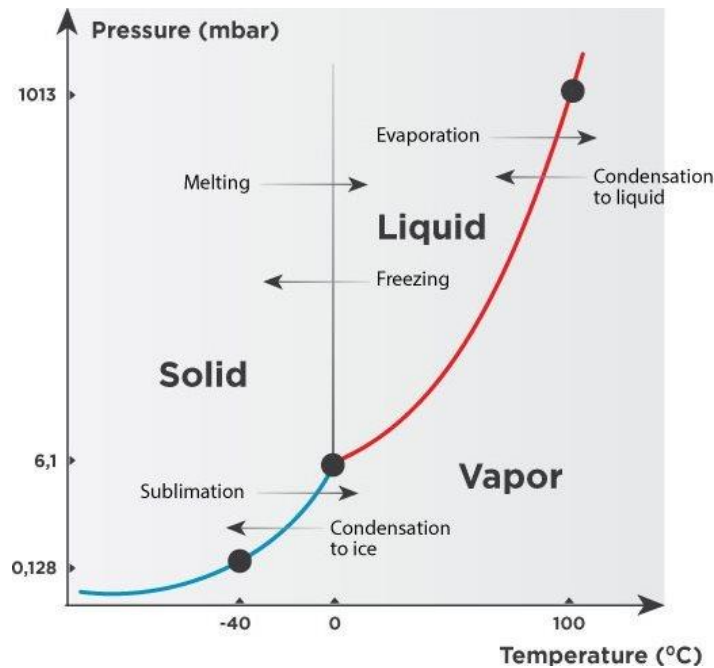
Lyofilizáciu je najľahšie dosiahnuť použitím veľkých ľadových kryštálov, ktoré je možné vyrobiť pomalým zmrazovaním<sup>39</sup>.

### **2.2.5.2 Fáza primárneho sušenia (sublimácia)**

V druhej etape lyofilizácie sa začína sublimačný proces. Ľad vytvorený v kroku pred zmrazením sa odstráni zo vzorky priamym prechodom „pevného“ ľadu na paru bez prechodu cez kvapalnú fázu. Výsledná para sa zhromažďuje kondenzátorom, ktorý má nižšiu teplotu a tlak ako produkt. Para sa tak na povrchu kondenzátora premení späť na ľad. „Energia“ potrebná na to, aby tento proces nastal, je zabezpečená jemným zahriatím vzorky, ktoré spustí proces sublimácie a nakoniec sa vzorka vysuší<sup>39, 41</sup>.

### **2.2.5.3 Sekundárna fáza sušenia (adsorpcia)**

Konečnou fázou lyofilizácie je sekundárne sušenie (adsorpcia), počas ktorého sú odstránené iónovo viazané molekuly vody. Nakoniec sa všetka prítomná zvyšková voda, ktorá je silne viazaná na molekuly vzorky, prevedie na paru a odstráni sa zo vzorky. Väčšinu materiálov je možné sušiť na zvyškovú vlhkosť 1–5 %<sup>39, 41</sup>.



Obrázok 15 – Lyofilizačný proces<sup>39</sup>

## 2.3 Merný a plošný elektrický odpor

Od elektrického odporu závisí veľkosť prúdu, ktorý pri určitom napätí preteká prúdovým okruhom. Pod elektrickým odporom rozumieme pomer napätia medzi koncami vodiča a veľkosťou prúdu vo vodiči. Keď  $R$  je elektrický odpor vodiča,  $U$  je napätie v prúdovom okruhu a  $I$  je veľkosť prúdu, potom platí (19)<sup>42</sup>:

$$R = \frac{U}{I} \quad (19)$$

### 2.3.1.1 Merný a plošný elektrický odpor

Merný odpor  $\rho$  vyjadruje elektrický odpor vodiča dĺžky 1 m o priereze 1 m<sup>2</sup>. Charakterizuje elektrickú vodivosť látky. Čím väčší je merný elektrický odpor, tým menšia je vodivosť danej látky<sup>43</sup>.

Plošný odpor  $R_s$  je mierou odporu tenkých vrstiev, ktoré majú rovnomernú hrúbku. Plošný odpor je aplikovateľný na dvojrozmerné systémy, v ktorých sa tenké vrstvy považujú za dvojrozmerné objekty<sup>44</sup>.

V pravidelnom trojrozmernom vodiči môže byť odpor (20) zapísaný ako:

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{W \cdot t} \quad (20)$$

kde  $\rho$  je merný odpor,  $A$  je plocha prierezu,  $L$  je dĺžka. Plocha prierezu môže byť rozdelená na  $W$  šírku a  $t$  hrúbku<sup>42</sup>.

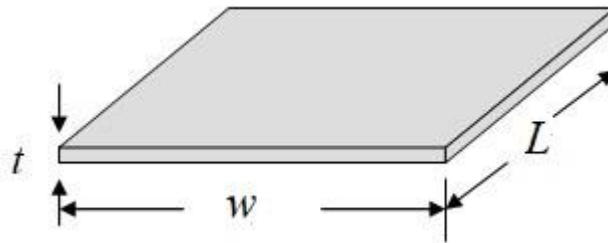
Po kombinácii merného odporu s hrúbkou sa potom môže odpor (21) zapísať:

$$R = \frac{\rho L}{t W} = R_s \frac{L}{W} \quad (21)$$

kde  $R_s$  je plošný odpor. Ak je známa hrúbka vrstvy, tak merný odpor  $\rho$  (22) môže byť spočítaný vynásobením hrúbkou vrstvy<sup>42</sup>:

$$\rho = R_s \cdot t \quad (22)$$

Na Obrázok 16 je ukázaná geometria pre definovanie plošného odporu<sup>45</sup>.



Obrázok 16 – Geometria plošného odporu<sup>45</sup>

Plošný odpor sa udáva v  $\Omega$  a merný odpor sa obyčajne vyjadruje v  $\Omega \cdot m$ . Hodnota  $1,7 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  sa uvádza ako tabuľkový merný odpor medi<sup>44</sup>.

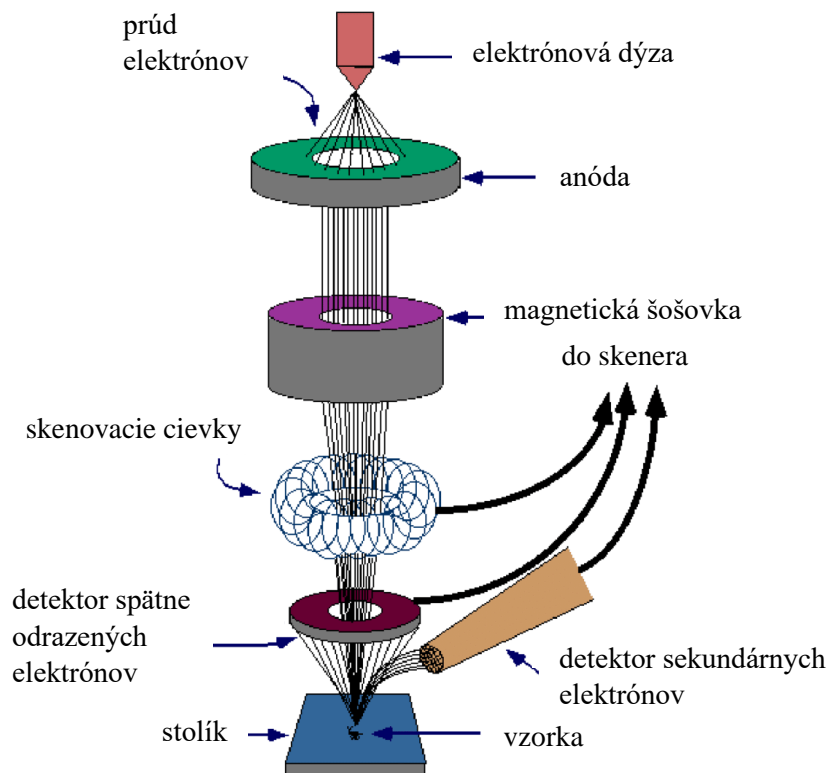
## 2.4 Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia

Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia (FESEM) sa väčšinou používa, keď skenovacia elektrónová charakterizácia (SEM) špecifikovanej vzorky neposkytuje jasnú alebo dobrú morfológiu kvôli jej vyššiemu rozlíšeniu<sup>46</sup>.

Emisná skenovacia elektrónová mikroskopia poskytuje topografické a elementárne informácie pri zväčšeniach 10x až 300 000x s prakticky neobmedzenou hĺbkou ostrosti. V porovnaní s tradičnou skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM) produkuje jasnejšie a menej elektrostaticky skreslené obrázky s priestorovým rozlíšením až do 1,5 nm (trikrát až šesťkrát lepšie).

Medzi výhody FESEM patrí: Schopnosť skúmať miesta kontaminácie na menšej ploche pri napätiach urýchľujúcich elektróny kompatibilných s energeticky disperznou spektroskopiou (EDS). Znížený účinok elektrónov s nízkou kinetickou energiou bližšie k bezprostrednému povrchu materiálu. Vysoko kvalitné snímky nízkeho napätia so zanedbateľným elektrickým nabíjaním vzoriek (urýchľovacie napätia v rozmedzí od 0,5 do 30 kV). V podstate nie je potrebné nanášanie vodivých povlakov na izolačné materiály.

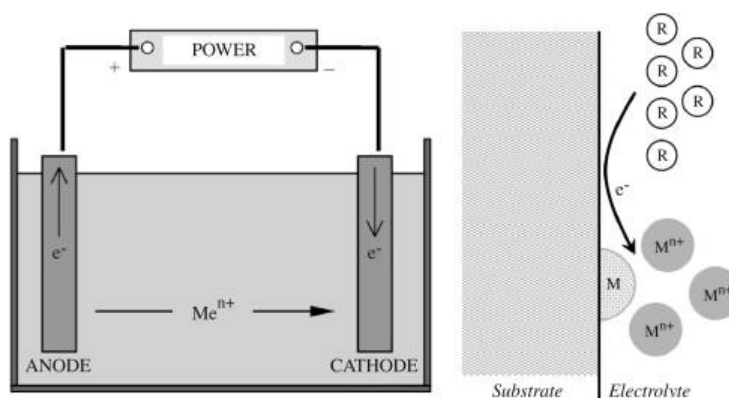
Princíp FESEM (Obrázok 17) je nasledovný: emisná skenovacia katóda v elektrónovej dýze skenovacieho elektrónového mikroskopu poskytuje užšie lúče pri nízkej aj vysokej elektrónovej energii, čo vedie k zlepšeniu priestorového rozlíšenia a minimalizácii nabíjania a poškodenia vzorky<sup>47</sup>.



Obrázok 17 – Schematický diagram emisného skenovacieho elektrónového mikroskopu<sup>48</sup>

## 2.5 Súčasný stav riešenia problematiky

Proces galvanického pokovovania je niekedy všeobecne, ale nie uspokojivo, definovaný ako nanášanie kovového povlaku na substrát z roztoku, ktorý obsahuje ióny povlakového materiálu. Táto definícia pokovovacieho mechanizmu je zavádzajúca, pretože sa dá použiť na väčšinu procesov pokovovania z vodnej fázy. Tiež výraz, pokovovanie, označujúci všeobecné použitie kovového povlaku, sa bežne používa na označenie usadzovania kovových vrstiev elektrochemickými procesmi. Aj keď sú obyčajne zoskupené podľa elektrochemických metód alebo procesov elektrolytického vylučovania, je potrebné rozlišovať medzi procesmi elektrolytickými a bezprúdovým nanášaním, ako je to znázornené na Obrázok 18<sup>49</sup>.



Obrázok 18 – Vľavo proces elektrolytického vylučovania s externým zdrojom energie; vpravo bezprúdové nanášanie s redukčným činidlom R ako zdroj elektrónov<sup>49</sup>

Procesy bezprúdového pokovovania sú definované ako nanášanie kovovej vrstvy na podklad bez použitia vonkajšieho napätia alebo prúdu. Zvyčajne sa označujú skôr ako chemické než elektrochemické metódy, aby sa zdôraznila absencia externého zdroja napájania. Pri procesoch bezprúdového pokovovania možno rozlišovať medzi metódami autokatalytického a galvanického nanášania. Autokatalytická metóda je bezprúdový proces, pri ktorom sa redukcia kovových iónov v roztoku a nanášanie vrstvy môže uskutočňovať oxidáciou chemickej zlúčeniny prítomnej v samotnom roztoku, tj. redukčného činidla. Toto redukčné činidlo, pri definovanej teplote, ktorá závisí od samotného redukčného činidla a od zloženia kúpeľa, sa spontánne oxiduje a uvoľňuje elektróny na redukciu kovových iónov. Je správne pomenovaný ako autokatalytický, pretože oxidácia redukčného činidla sa môže začať alebo stať sebestačnou iba na povrchu nanášaného kovu. To je dôvod, prečo je pre niektoré nekatalytické základné materiály potrebná aktivácia depozície s katalytickými kovmi, ako je paládium. V porovnaní s elektrolytickým vylučovaním autokatalytické nanášanie zabraňuje distribúcii prúdu, zlepšuje rovnomernosť hrúbky a umožňuje nanášanie vrstvy s hrúbkou, ktorá závisí hlavne od času nanášania. Do roztoku možno pridať komplexotvorné látky a stabilizátory, aby sa zabránilo redukcii a vyzrážaniu kovových práškov v objemovom roztoku<sup>49</sup>.

Nanočastice paládia sa už dlho používajú ako katalyzátory. Jednou dôležitou aplikáciou je použitie Pd koloidu ako aktivátora na zahájenie bezprúdového nanášania medi v priemysle dosiek plošných spojov (PCB). V procese aktivácie sa koloid na báze Pd adsorbuje na izolačný substrát, ako je epoxid alebo polyimid, aby sa aktivovalo bezprúdové nanášanie medi.

Chemické prípravné metódy na syntézu nanočastíc zahŕňajú chemickú redukciu kovových iónov v prítomnosti stabilizátora, ako je polymér, ligand, povrchovo aktívna látka alebo rozpúšťadlo ako matrica, aby sa zabránilo agregácii nanočastíc a aby sa jedna mohla izolovať na nanočastice. Z existujúcich metód je veľkosť častíc Pd chránená PVP (polyvinylpyrolidónom) možné dobre regulovať zmenou podmienok syntézy, ako je napríklad redukčné činidlo, znížená teplota, molekulová hmotnosť ochranného polyméru, pH a doba reakcie. PVP hrá úlohu ochranného činidla suspendujúceho Pd nanočastice. Bez ochranného činidla sa častice paládia agregujú a okamžite vyzrážajú<sup>50</sup>.

Atramentová tlač vodivého atramentu na báze nanočastíc priniesla novú metódu vzorovania pre flexibilné, lacné a ľahké elektronické zariadenia. Metóda atramentovej tlače poskytuje priamo písaný vzor na flexibilných polymérnych podkladoch bez konvenčného procesu vzorovania. Avšak aby sa zabránilo aglomerácii a vyzrážaniu nanočastíc a aby sa získala stabilná disperzia nanočastíc, musí sa do atramentu pridať veľké množstvo povrchovo aktívnej látky. Tento proces navyše vyžaduje vysokoteplotné spekanie, aby sa vytvoril kovový tenký film pre dobrú elektrickú vlastnosť, pretože spekanie môže spôsobiť kritické zmeny v morfológii s vytvorením kontinuálnych prepojení. Proces spekania však zničí pružnú štruktúru, pretože teplota skelného prechodu ( $T_g$ ) pružného podkladu ( $< 150\text{ }^\circ\text{C}$ ) je zvyčajne oveľa nižšia ako teplota pri spekaní ( $> 200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Tieto problémy obmedzujú jeho použitie<sup>51, 52</sup>.

Kritickým materiálovým predpokladom pre zahájenie depozície kovu je prítomnosť vhodného katalytického povrchu. Pre mnoho materiálov (napr. izolátory), ich povrchy nie sú inherentne katalytické a musia byť aktivované pred bezprúdovým pokovovaním. Ovládaním polohy aktivačných vrstiev je možné ľahko vytvárať kovové vzory. Atramentová tlač sa bežne

používa na tlač koloidných alebo iónových atramentov paládia (Pd) na polymérne podklady pred následným bezprúdovým nanášaním. Potlač atramentu katalyzátora a metalizácia bezprúdovým pokovovaním vytvára vysoko vodivé kovové vzory na polymérnych povrchoch pre pružné obvody pri nízkej teplote s veľkou schopnosťou procesu.

Vzorovaná metalizácia substrátov pomocou atramentovej tlače sa bežne vykonáva s atramentmi obsahujúcimi disperziu kovových nanočastíc v nosnej kvapaline prispôbenej na dosiahnutie požadovanej viskozity a zmáčavosti konkrétneho substrátu. Na výrobu katalyzátorovej farby sa používa veľa druhov kovov, ako je striebro (Ag), platina (Pt), meď (Cu) a paládium (Pd). Z nich je atrament na báze Pd najbežnejšie skúmaným materiálom vďaka svojej dobre zavedenej katalytickej aktivite na iniciáciu rôznych depozícií kovov zo širokej škály roztokov bezprúdového pokovovania. Potom, čo sa vytlačil na podklad, slúžil ako aktivátor pre následnú bezprúdovú metalízu<sup>51</sup>.

Nový spôsob k lacnej výrobe integrovaných obvodov môže poskytnúť priama tlač funkčných elektronických materiálov. Musí umožniť kontinuálnu výrobu všetkých zložiek obvodu postupným nanášaním roztoku a krokom tlače v zhodnom prostredí, aby bola užitočná<sup>53</sup>.

Postup tlače textu a obrázkov na pórovité povrchy je známa ako atramentová tlač. V posledných rokoch sa využíva ako výrobný postup na produkciu trojdimenzionálnych častí a skúma sa ako spôsob tlače elektrických a optických zariadení<sup>54</sup>.

Veľkú významnosť pre elektrochemické aplikácie kvôli svojej vysokej elektrokatalytickej aktivite a afinite k vodíku má práve paládium<sup>55</sup>.

Jednou z podstatných výziev aplikácie materiálov na báze paládia a aplikácie paládia v lacných elektrochemických systémoch súvisí s jej technikami nanášania. Zvyčajne sa materiály na báze Pd a Pd ukladajú hydrotermálnym rastom, elektrochemickým nanášaním, tepelnou oxidáciou a fyzikálnym pokovovaním pár. Tieto spôsoby spracovania vyžadujú veľké množstvo chemikálií, vysokotlakových komôr, vysokých teplôt a vákuového zariadenia. Na integráciu uložených materiálov do funkčných systémov sú tiež potrebné ďalšie kroky vzorkovania. Nákladná výroba je záverom týchto krokov spracovania a vzorkovania. Preto by sa mala zostaviť menej zložitá a nákladovo efektívnejšia technika atramentovej tlače pre nanášanie Pd. Dva podstatné parametre, viskozita a povrchové napätie, sa musia brať do úvahy pri vývoji atramentov pre atramentovú tlač.

Viacere kritéria sa musia zväziť pri zostavení nízkoviskózných Pd prekurzorov. Rozpúšťadlo by malo byť miešateľné s roztokom prekurzora. Obsah Pd by mal ostať vysoký, aby sa dosiahla silná a vodivá vrstva po jednom prechode. Rozpúšťadlo by malo mať povrchové napätie  $\sim 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  a viskozitu  $< 9 \text{ cP}$ . Mali by sa použiť teploty tlačovej hlavy  $< 50 \text{ }^\circ\text{C}$ , aby sa zabránilo upchaniu dýz spôsobeným rýchlym odparovaním rozpúšťadla. Rozpúšťadlo by malo mať teplotu varu  $> 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , aby sa zabránilo rýchlemu vysušaniu atramentu počas skladovania<sup>56</sup>.

## 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 3.1 Použité chemikálie, laboratórne vybavenie a software

#### 3.1.1 Použité chemikálie

- Polyvinylpyrolidón ( $C_6H_9NO$ )<sub>n</sub> K15
- Etylénglykol  $C_2H_6O$
- Demineralizovaná voda
- Dusičnan paládnatý  $Pd(NO_3)_2 \cdot H_2O$
- Kyselina etyléndiamintetraoctová (chelaton II)  $C_{10}H_{16}N_2O_8$
- Pentahydrát síranu meďnatého (modrá skalica)  $CuSO_4$
- Hydroxid sodný NaOH
- Formaldehyd  $CH_2O$
- Kyselina sírová  $H_2SO_4$
- Acetón  $C_3H_6O$
- Izobutanol  $C_4H_{10}O$
- Neodisher

#### 3.1.2 Použité laboratórne vybavenie

- Laboratórne sklo
- Analytické váhy
- Miešačka magnetická MR Hei-Standart s ohrevom
- UV lampa
- Profilometer DektakXT
- pH meter
- Rôzne substráty
- FUJIFILM Dimatix
- Ohmmeter

#### 3.1.3 Použitý software

- Microsoft Word
- Microsoft Excel
- Vision 64
- Origin8

## 3.2 Príprava pomed'ovacieho roztoku a Pd prekursoru

### 3.2.1 Príprava pomed'ovacieho roztoku

Na prípravu pomed'ovacieho kúpeľa (Obrázok 19) bolo vychádzané z článku *Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating* od autorov *Stephan Busato, Alberto Belloli a Paolo Ermanni*<sup>57</sup>, kde je popísaný samotný roztok a postup prípravy. Roztok bol pripravený rozpustením vo vode: hydroxidu sodného (3,5 g/100 ml), kyseliny etyléndiamintetraoctovej (5,1 g/100 ml) a pentahydrátu síranu meďnatého (2,5 g/100 ml), následne bol pridaný vodný roztok 36 % formaldehydu (0,4 ml/100 ml) a nakoniec bolo upravené pH na 12,4 – 12,5 pridaním po kvapkách roztoku hydroxidu sodného.

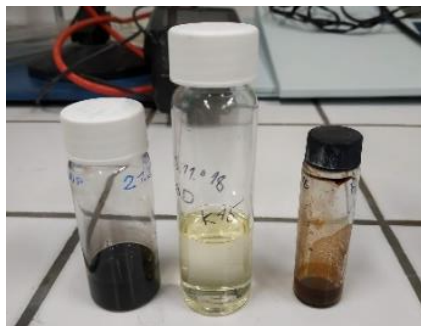


Obrázok 19 – Pomed'ovací roztok

### 3.2.2 Príprava vlastného Pd prekursoru, Pd atramentu

Na prípravu prekursora bol použitý skôr optimalizovaný, vyskúšaný postup.

Roztok s paládiovými nanočasticami (Obrázok 20) bol pripravený zmiešaním 0,5 ml roztoku D, 9 ml etylénglykolu a 2 ml roztoku E. Roztok D obsahoval polyvinylpyrrolidon K10 a 90 hmot. % etylénglykolu, to znamená, že bolo zmiešané 10 g PVP a 90 g EG. Ďalej roztok E obsahoval 10 % vodného roztoku  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , čo predstavuje 1 g  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a 9 g vody.

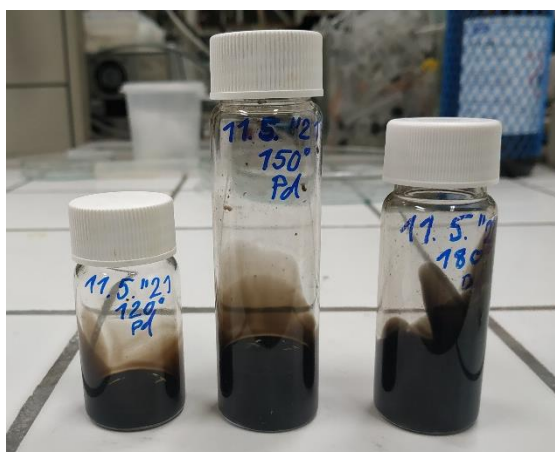


Obrázok 20 – Jednotlivé roztoky súčasťou Pd prekursoru, zľava: hotový prekursor, roztok D a roztok E

### 3.2.2.1 *Príprava teplotného radu vlastného Pd prekursoru*

Dôležitú úlohu pri príprave vlastných Pd nanočastíc zohrala práve teplota, aby jednotlivé časti predpripravených roztokov spolu dostatočne zreagovali.

Na sledovanie vplyvu teploty na veľkosť častíc boli vybrané tri teploty, konkrétne 120 °C, 150 °C a 180 °C (Obrázok 21). To znamená, že boli vyrobené spolu tri prekursory. Etylénglykol spolu s roztokmi D a E sa pomaly zahrieval na požadovanú teplotu. Aby jednotlivé časti predpripravených roztokov spolu dostatočne zreagovali, pri každej teplote bol roztok prekursoru udržiavaný na požadovanej teplote približne 5 – 10 minút. Pripravený Pd prekursor ukázal, že dodržanie teplotného rozdielu je značne kritické a aby fungoval, zrejme závisí práve na čase syntézy roztokov. Pri syntéze prebieha redukcia Pd<sup>2+</sup> na Pd.



Obrázok 21 – Jednotlivé teploty Pd prekursoru, sprava: 120 °C, 150 °C, 180 °C

#### **Test funkčnosti**

Po vytvorení teplotného radu Pd atramentu bola otestovaná jeho funkčnosť. Na alumíniovú doštičku o veľkosti 26×76×0,635 mm bola nanosená kvapka z každého Pd prekursoru rôznej teploty vedľa seba. Následne prichystaný keramický korundový substrát bol uložený do Petriho misky. UV lampa bola zapnutá najskôr na 15 minút. Pod UV lampou bola vložená 1000 ml kadička, aby bol substrát v jej čo najbližšej blízkosti. Petriho miska so vzorkou bola vložená pod UV lampu na spomínanú 1000 ml kadičku. Vzorka bola pod UV lampou najskôr 30 minút. Po ubehnutom čase bola vzorka s kvapkami Pd prekursoru vytiahnutá a ponorená do demineralizovanej vody tak, aby sa malá vrstva demineralizovanej vody nachádzala nad substrátom. Po pridaní demineralizovanej vody bola vzorka opäť vložená pod UV lampu na 30 minút. Po tomto čase bola demineralizovaná voda takmer vyparená. UV lampa bola využitá aby došlo k zosieťovaniu PVP a fixácii paládiových zrn. Nakoniec bol substrát vložený do predpripraveného pomed'ovacieho roztoku. V kúpeli po sedemnástich hodinách vyrástla na každej kvapke meď (Obrázok 22).



Obrázok 22 – Vrstva medi na Pd prekurzore na každej teplote

### 3.3 Príprava štandardných vzoriek

#### 3.3.1 Nanášanie vrstiev Pd nanočastíc tlačiarňou FUJIFILM Dimatix

Keďže všetky teploty Pd prekurzoru fungovali, vybrala sa jedna teplota, ktorá bola zriedená s hexanolom 1:1. Následne boli 1,5 ml zo zriedeného atramentu vložené pomocou striekačky do kazety (Obrázok 23). Pomocou tlačiarne DMP-2800 boli tlačené linky šírky 5, 4, 3, 2, 1 a 0,5 mm, ako je možné vidieť neskôr na obrázkoch. Jednotlivé šírky liniek boli tlačené pod sebou. Bol použitý substrát o veľkosti klasického podložného sklíčka, teda 26×76 mm. Na tento substrát sa zmestili štyri skupiny liniek, pričom sa vždy tlačilo po jednej vrstve Pd prekurzoru do sucha. Potom sa vytlačila druhá vrstva Pd prekurzoru a tak bolo pokračované až na štvrtú vrstvu. Pomocou optimalizačného postupu bol vyhládaný vyhovujúci postup. Rozteč dýz bola 6,8 °, čo je 30 μm.



Obrázok 23 – Kazeta s Pd prekurzorom zriedením 1:1 s hexanolom

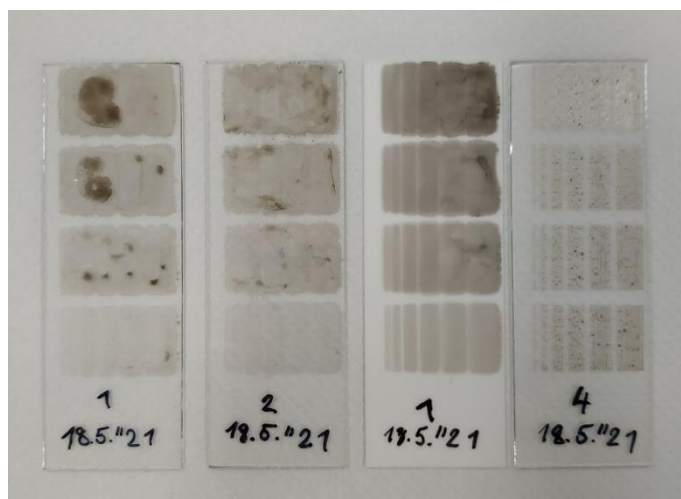
##### 3.3.1.1 Optimalizačný postup 1

Ako prvé substráty na tlačenie boli zvolené sklá o veľkosti 26×76×1 mm a alumina o veľkosti 26×76×0,635 mm. Čo sa týka skla, bola skúšaná rôzna úprava. Sklo bolo odmastené v acetóne a v izobutanol, a to nasledovným spôsobom. Do nádoby s acetónom bolo vložené sklo. Nádoba spolu s acetónom a sklom bola uložená do ultrazvuku na 5 minút. Po piatich minútach bolo sklo vytiahnuté z acetónu a vložené do nádoby s izobutanolom a proces v ultrazvuku bol zopakovaný. Nakoniec bolo sklo vyfúkané na vzduchu. Spolu boli takto upravené tri sklá, z toho jedno z nich bolo aj oplazmované na 30 s.

Pokračovalo sa tlačením na substrát, aby bolo vidieť ako sa Pd prekurzor chová pri tejto úprave. Postup pri tlačení bol zvolený nasledovný. Na substrát o veľkosti klasického podložného sklíčka boli natlačené postupne pod seba linky o šírke 5, 4, 3, 2, 1, a 0,5 mm. Na substrát vyšli 4 skupinky liniek a to tak, že sa začínalo jednou vrstvou, nasledovalo sa ďalšou, ale iba na prvých troch skupinkách až výsledný efekt spôsobil, že od vrchu boli

natlačené 4 vrstvy, pod nimi 3 vrstvy, 2 vrstvy a nakoniec jedna vrstva Pd prekursoru, ako je možné vidieť na Obrázok 24. Tento postup bol zvolený kvôli tomu aby bolo vidieť pri ktorej vrstve a aká veľká má byť tá vrstva pre to, aby začala na Pd prekuzore rásť meď. Ako je z Obrázok 24 vidieť, táto úprava skla veľmi nepomohla, takisto tento Pd prekuzor nefungoval na alumine.

Okrem úpravy skla, bol experimentovaný aj pomer zriedenia Pd prekursoru. Ako vyhovujúci pomer bol 1:1 s hexanolom, to znamená 1 diel Pd prekursoru a 1 diel hexanolu. Pomer 1:0 upchával dýzy, pomerne nedokonale zmáčal substrát, sťahoval sa do riadku, resp. tvoril artefakty upchaných dýz. Na Obrázok 24 možno vidieť jednotlivé pokusy.



Obrázok 24 – Jednotlivé substráty a úpravy, zľava doprava: sklo acetón + izobutanol, riedenie 1:1; sklo acetón + izobutanol + plazma, riedenie 1:1; alumina, riedenie 1:1; sklo acetón + izobutanol, riedenie 1:0

### 3.3.1.2 Optimalizačný postup 2

Pri tomto optimalizačnom postupe bola odskúšaná iná úprava skla. Sklo sa vložilo do roztoku alkalickeho tenzidu Neodisheru 1:1, ktorý bol predtým zahriaty v ultrazvuku na 70 °C. V roztoku Neodisheru bolo nechané sklo na 5 minút. Následne sa opláchl vodou a vysušilo vyfúkaním vzduchom.

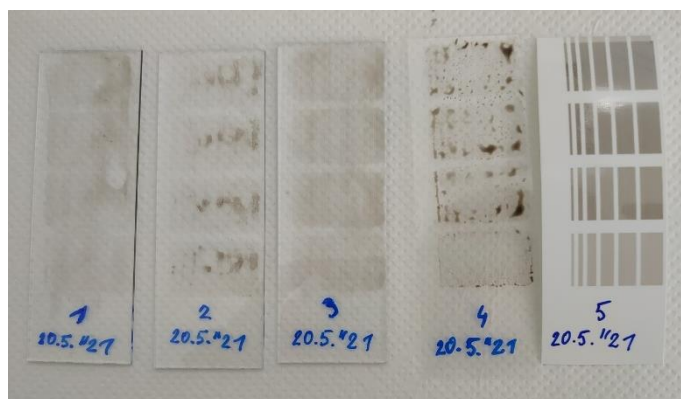
Zároveň boli skúšané aj iné substráty ako obyčajná PET fólia a inkjetový papier (Ilford Galerie Professional inkjet photo range smooth gloss). Bol použitý taký istý princíp tlačenia šírky liniek a vrstiev Pd prekursoru ako v optimalizačnom postupe 2.

Jednotlivý postup tlačenia Pd prekursoru na upravený substrát (sklo), PET fóliu a inkjet papier (Obrázok 25):

1. Sklo umyté v Neodisheru 1:1. Teplota dosky Dimatixu bola 40 °C. Vrstvy Pd prekursoru nedržia veľmi dobre, zmáčajú sa.
2. Sklo takisto umyté v Neodisheru 1:1. Teplota dosky Dimatixu bola zvýšená na 60 °C. Vrstvy Pd atramentu takisto nedržia veľmi dobre, zmáčajú sa. Vďaka teplote sa prekuzor zráža.

3. Sklo vyčistené v Neodisheri 1:1. Teplota dosky Dimatixu bola laboratórna. Jednotlivé vrstvy Pd prekuzora boli tlačené vždy do sucha. Prítomný etylénglykol v prekuzore zmáča sklo.
4. PET fólia vyčistená v etanole. Teplota dosky Dimatixu bola laboratórna. Jednotlivé vrstvy Pd prekuzora boli tlačené vždy do sucha. Pd prekuzor zmáčal substrát priveľmi.
5. Inkjet papier s prijímacou vrstvou. Teplota dosky Dimatixu bola laboratórna. Jednotlivé vrstvy Pd prekuzoru boli tlačené na substrát.

Substráty s prijímacou vrstvou boli vyhovujúce pre Pd prekuzor.



Obrázok 25 – Vysledné substráty optimalizačného postupu 2

### Test funkčnosti

Inkjetový fotopapier s prijímacou vrstvou bol vložený do pomed'ovacieho kúpeľa. Zvolili sa dva spôsoby a to s UV ošetrením a bez UV ošetrenia. Papier v Petriho miske bol vložený pod UV lampu na 30 minút, následne bola pridaná demineralizovaná voda tak, aby bol substrát pod vodou a ďalších 30 minút pod UV lampu. Nakoniec bol inkjetový papier vložený do pomed'ovacieho roztoku. UV ošetrenie zničilo papier, narušilo prijímaciu vrstvu. Ako je možné vidieť (Obrázok 26) na papieri, či už s UV alebo bez UV ošetrenia žiadna med' nevyrástla.



Obrázok 26 – Inkjetový papier: vľavo UV ošetrenie, vpravo bez UV ošetrenia

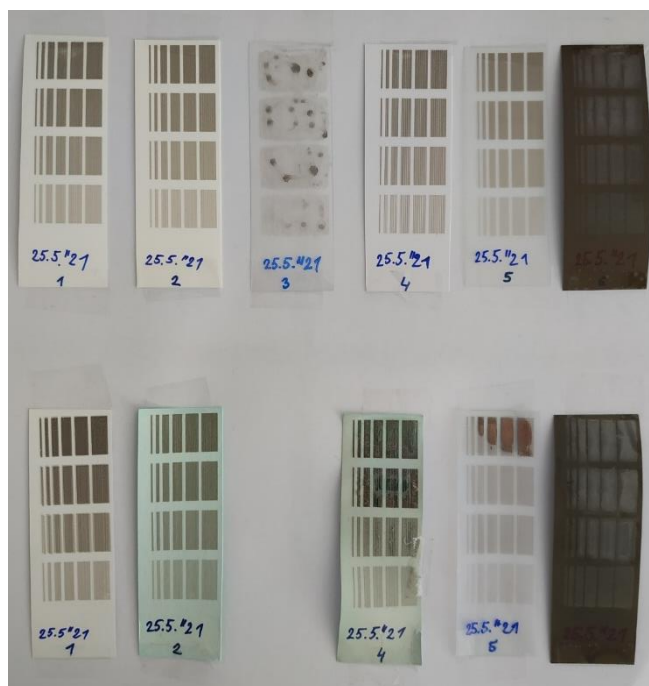
### 3.3.1.3 Optimalizačný postup 3

Tento optimalizačný postup bol zvolený pre nájdenie vhodnej prijímacej vrstvy pre vlastný Pd prekurzor. Ide o to aby bola získaná prijímacia vrstva, ktorá zaistí vsiaknutie rozpúšťadla a nechá nanočastice Pd exponované na povrchu, aby prišli do kontaktu s pomed'ovacím roztokom a mohla vyrásť med'.

Použité boli rôzne inkjetové papiere a PET fólie s rôznymi prijímacími vrstvami. Vybrané substráty s prijímacími vrstvami:

1. Fomei Collection Chrome Film 215
2. Fomei Collection Baryta Mono 290
3. Fólia Amographics IJ 2033 RS/S
4. Value paper Photo6 glossy
5. Fomei PET fólia
6. Cibachrome: PET + želatína

Postup pri tlačení bol zvolený ako pri predchádzajúcich prípadoch (Obrázok 27). Zo všetkých substrátov sa najhoršie tlačilo na tretí (Fólia Amographics IJ 2033 RS/S). V pomed'ovaní sa pokračovalo teda zo všetkými substrátmi, okrem tretieho. Po natlačení sa substráty vložili do sušiarne vyhriatej na 95 °C. Papiere boli vysušené za 10 minút. Následne boli vložené na noc do pomed'ovacieho kúpeľa. Po noci v pomed'ovacom roztoku bola zistená vyhovujúca prijímacia vrstva, a to na substráte číslo 5, to znamená Fomei PET fólia, s ktorou bolo pokračované v ďalších optimalizačných postupoch.



Obrázok 27 – Výsledné substráty optimalizačného postupu 3, vrchná časť natlačený Pd prekurzor; spodná časť: pomedené substráty

#### 3.3.1.4 Optimalizačný postup 4

S predchádzajúcich vzoriek bolo zistené, že najlepšiu vyhovujúcu prijímaciu vrstvu má Formei PET fólia. Vo vytváraní ďalších vzoriek bola použitá táto fólia. Keďže vrstva medi začala rásť pri nanosení Pd nanočastíc až pri štvrtej vrstve (Obrázok 27) boli natlačené postupne ďalšie vrstvy podobným spôsobom ako bolo popísané vyššie (vid' Optimalizačný postup 1). Týmto spôsobom bolo natlačených až 11 vrstiev. Od 8 vrstvy začal byť substrát mokrý, tak bolo treba pri každej ďalšej natlačenej vrstve počkať pár minút, aby Pd prekurzor vyschol a hexanol sa vyparil, a mohlo sa pokračovať v tlačení. Nakoniec boli natlačené vzorky vysušené na 95 °C v sušiarni. Ako posledné boli vložené cez noc do pomed'ovacieho kúpeľa bez ďalšej úpravy (Obrázok 28).

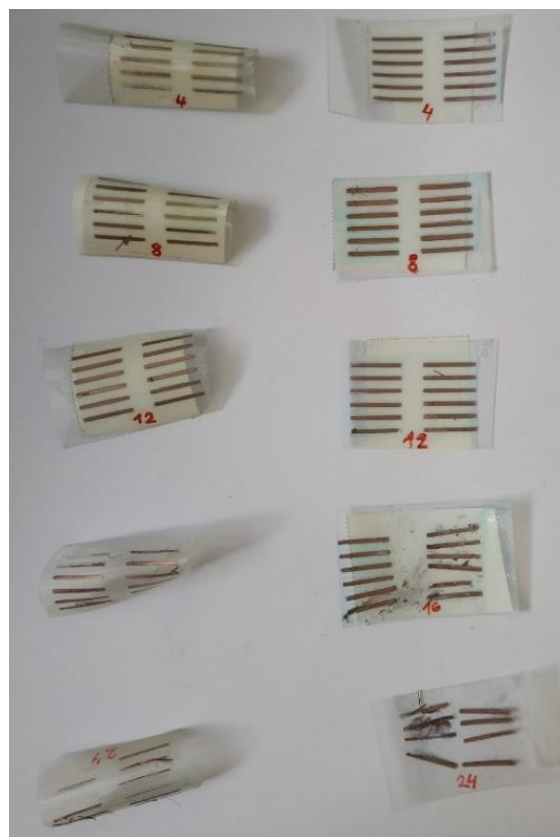


Obrázok 28 – Výsledné substráty optimalizačného postupu 4

### 3.4 Vytvorenie časového radu

Z optimalizačného postupu 4 bolo jasné, že na to, aby začala rásť med' stačia 4 vrstvy Pd prekursoru. Na vytvorenie časového radu boli zvolené 4, 8, 16 a 24 hodín. Pd prekursor sa natlačil o šírke 1 mm a v štyroch vrstvách na seba na spomínanú Fomei PET fóliu. Jedna polovica vzoriek bola upravená UV žiarením takým spôsobom, ako bolo spomenuté vyššie (viď Test funkčnosti) a druhá polovica bola vložená do sušiarne na 95 °C na 10 minút. Pod UV úpravou bola fólia dokrútená a prijímacia vrstva sa celkom zničila tak, že boli vidieť až vlákna prijímacej vrstvy.

Nakoniec boli vzorky ponorené do pomeďovacieho kúpeľa na daný počet hodín. Vyhovujúce časy boli nakoniec od 4 do 12 hodín. Pri dlhšom čase v kúpeli boli vrstvy medi odplavené a zničené, ako možno vidieť na Obrázok 29.



Obrázok 29 – Výsledné substráty; vľavo s UV, vpravo bez UV

### 3.5 Meranie elektrického odporu

Keďže UV žiarenie zničilo prijímaciu vrstvu, boli vybrané tie vzorky, ktoré boli vložené do sušiarne. Elektrický odpor na každej linke časového radu bol odmeraný prostredníctvom ohmmetru. Z časového radu boli vybrané vyhovujúce vzorky a to po 4, 8 a 12 hodinách v pomed'ovacom kúpeli. Hodnoty nameraných elektrických odporov sú uvedené v

Tabuľka 2. Z

Tabuľka 2 je možné konštatovať, že jednotlivé hodnoty elektrických odporov s časom ponorenia v pomed'ovacom roztoku systematicky klesajú.

*Tabuľka 2 – Hodnoty nameraných elektrických odporov pomocou ohmmetru*

čas	linka	elektrický odpor [ $\Omega$ ]	priemer elektrického odporu [ $\Omega$ ]
4 hod	1.	30,5	19,7500
	2.	14,2	
	3.	17,3	
	4.	24,5	
	5.	16,4	
	6.	15,6	
8 hod	1.	6,8	7,6167
	2.	8,2	
	3.	6,9	
	4.	5,3	
	5.	6,8	
	6.	11,7	
12 hod	1.	3,2	4,3167
	2.	5,4	
	3.	4,1	
	4.	6,4	
	5.	2,9	
	6.	3,9	

### 3.6 Charakterizácia vrstiev medi

Profilometrickou analýzou pomocou profilometra DektakXT bola charakterizovaná hrúbka narastenej medi. Všetky vzorky boli zmerané pri nastavení, ktoré je uvedené v Tabuľka 3. Z každej vzorky časového radu bola nájdená vyhovujúca jedna linka s vrstvou narastenej medi. Na vybranej linke bolo zmeraných 5 rôznych bodov vrstvy od seba približne rovnako vzdialených. Vrstva narastenej medi nebola rovnomerná. Meranie hrúbky narastenej vrstvy začalo prechodom meracieho hrotu po substráte, z ktorého hrot prešiel rozhraním substrát–vrstva, a pokračoval po povrchu vrstvy až po časť substrátu. Celková vzdialenosť merania sa teda rovnala súčtu vzdialeností substrátu a vrstvy, ktorými hrot ihly prešiel.

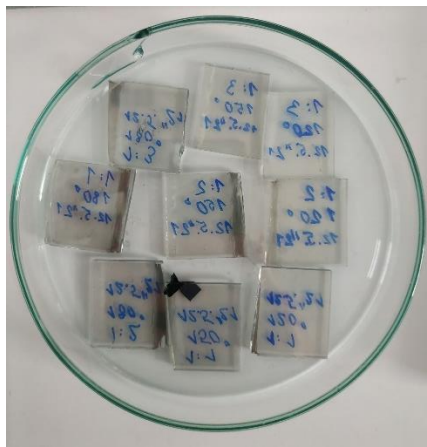
Tabuľka 3 – Parametre nastavenia profilometru DektakXT pre profilometrické meranie

<b>Parameter</b>	<b>Hodnota</b>
Typ skenovania	Standart Scan
Rozsah	65,5 $\mu\text{m}$ /6,5 $\mu\text{m}$
Profil/ Tvar	Hills
Typ ihly	Radius: 12,5 $\mu\text{m}$
Sila ihly	0,6 mg
Vzdialenosť	2000 $\mu\text{m}$
Trvanie	10 sec
Rozlíšenie	0,666 $\mu\text{m}$
Vzorka	3000 pts
Rýchlosť	200 $\mu\text{m/s}$

## 3.7 Emisná skenovací elektrónová mikroskopia

### 3.7.1 Spin coating

Emisnému skenovaciemu elektrónovému mikroskopu predchádzala príprava vzoriek spin coatingom. Boli použité vzorky z teplotného radu taktiež v rôznych zriedeniach a to 1:1, 1:2, 1:3. Pričom sa vždy riedilo 1 diel Pd nanočastíc určitej teploty k 1/2/3 dielom hexanolu, ktorý dobre zmáčal FTO sklíčko. To znamená, že boli 3 riedenia na každú teplotu, spolu 9 vzoriek. FTO sklíčko (Obrázok 30) bolo práve preto použité, pretože je vodivé a táto vlastnosť je potrebná na meranie na mikroskope. Pred použitím sa sklíčka očistili pomocou etanolu a vyfúkali sa vzduchom do sucha. Do prístroja bolo vložené sklíčko a nanosená tenká vrstva zriedeného Pd prekurzoru danej teploty a riedenia. Nastavenie prístroja bolo nasledovné: prvý čas bol 3 s a 1000 ot/s a druhý čas bol 10 s a 3000 ot/s.

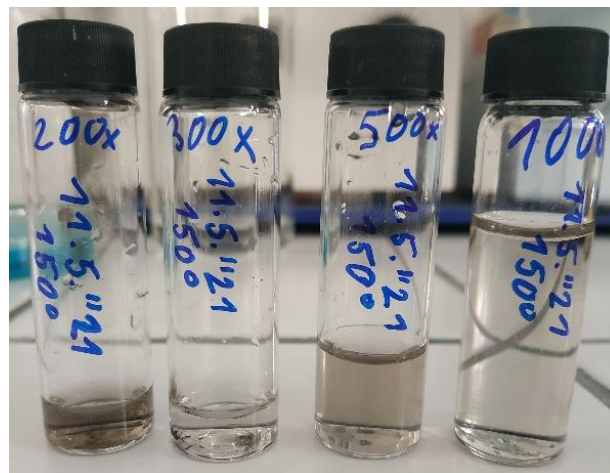


Obrázok 30 – Jednotlivé riedenia Pd prekurzoru nanosené na FTO sklíčko

### 3.8 Dynamický rozptyl svetla

Dynamický rozptyl svetla (DLS) je neinvazívna technika, ktorá je schopná merať veľkosť častíc. Pomocou prístroja Zetasizer Nano ZS bola meraná veľkosť častíc v závislosti na teplote, pri ktorej bol syntetizovaný Pd prekurzor.

Jednotlivý Pd prekurzor z každej teploty bolo potrebné pre prípad DLS zriediť s vodou tak aby bolo možné merať vplyv teploty na veľkosť častíc. Vybrali sa vyhovujúce riedenia a to 200x, 300x, 500x a 1000x. To znamená, že z každej teploty boli 4 riedenia (Obrázok 31). Potom bolo spravené meranie na prístroji Zetasizer Nano ZS. Jednotlivé zriedené vzorky Pd nanočastíc boli postupne vkladané do prístroju. Riedenie nemalo veľmi vplyv na výsledky meraní.

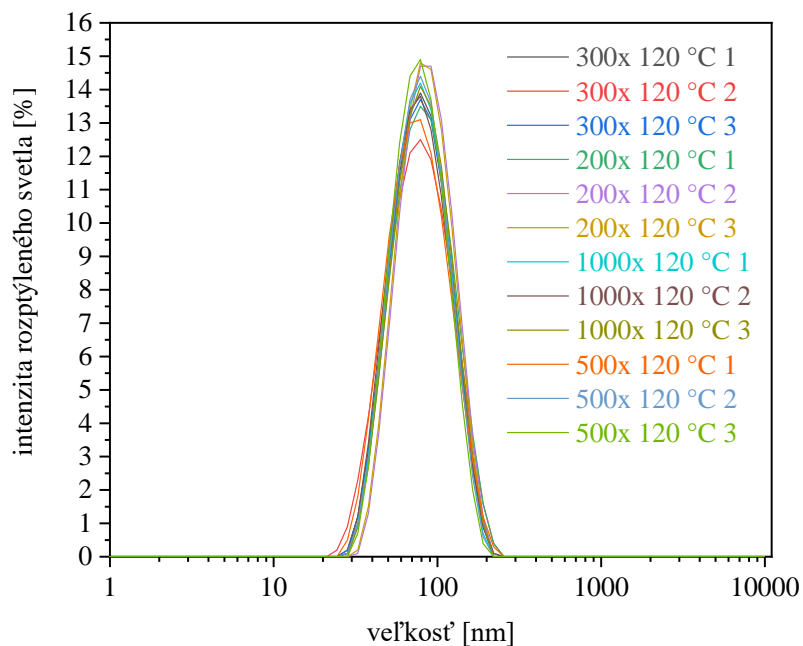


Obrázok 31 – Jednotlivé riedenia Pd prekurzoru

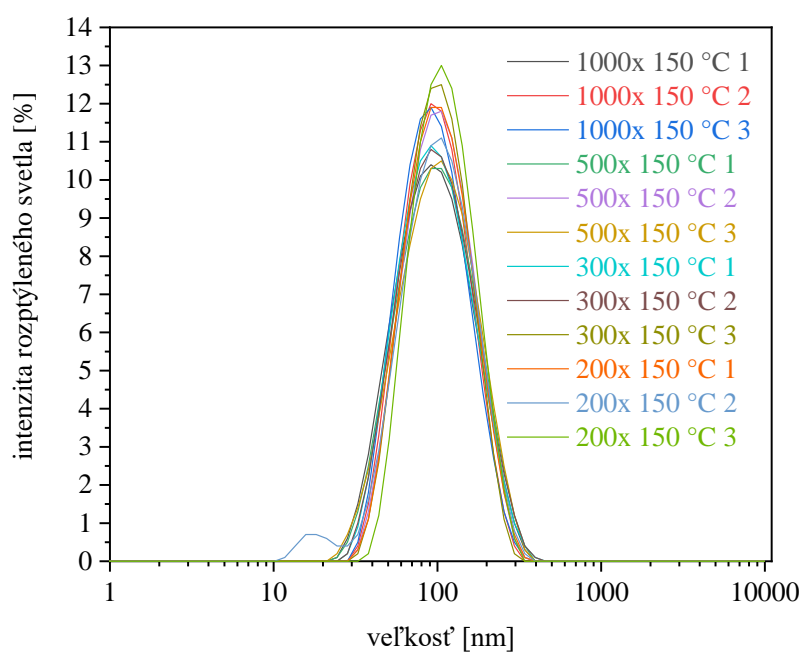
## 4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

### 4.1 Dynamický rozptyl svetla

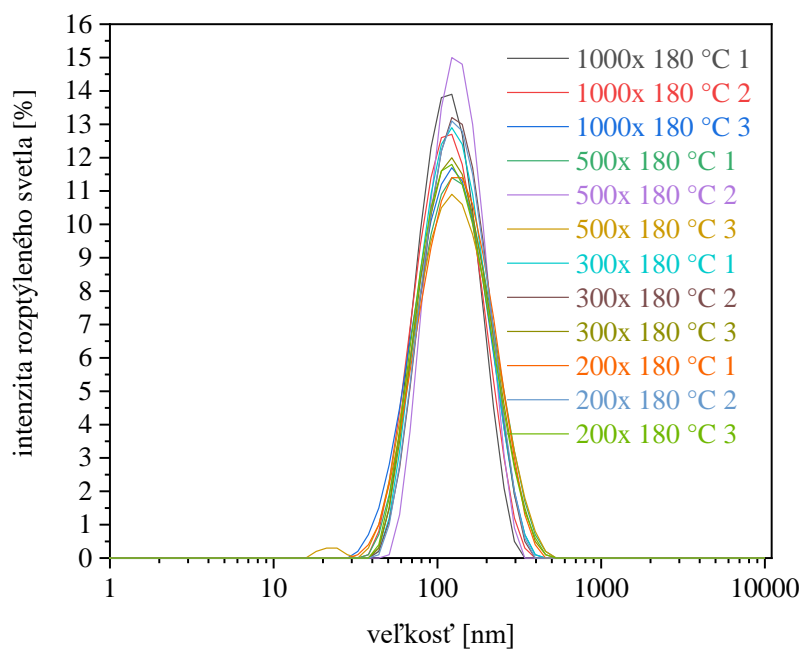
Pomocou programu Origin8 boli zhotovené grafy závislosti teploty na veľkosti častíc pre každú teplotu. Z výsledkov DLS vyplýva, že teplota syntézy má malý vplyv na veľkosť Pd nanočastíc, keďže rozdiely sú minimálne



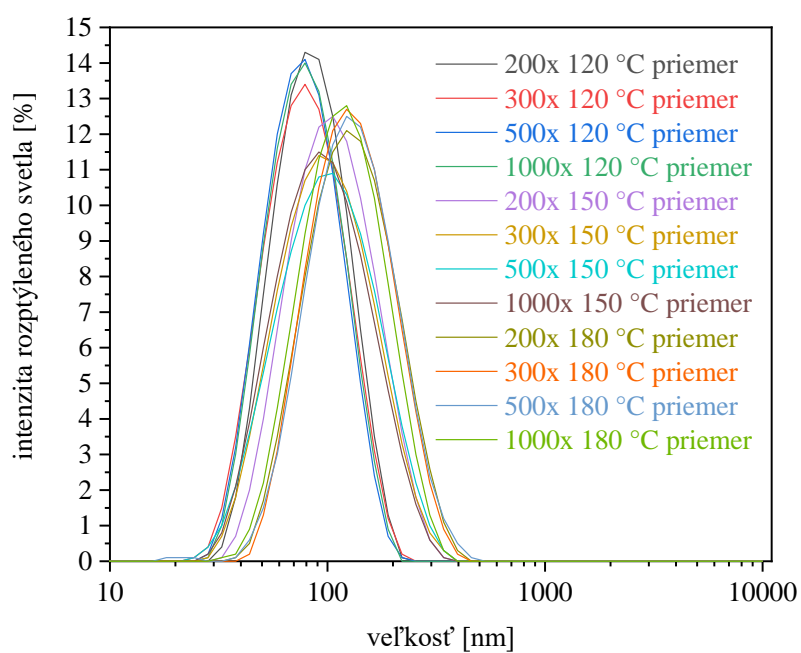
Obrázok 32 – Graf intenzitnej distribúcie veľkosti častíc (opakovanie pre 120 °C)



Obrázok 33 – Graf intenzitnej distribúcie veľkosti častíc (opakovanie pre 150 °C)



Obrázok 34 – Graf intenzitnej distribúcie veľkosti častíc (opakovanie pre 180 °C)

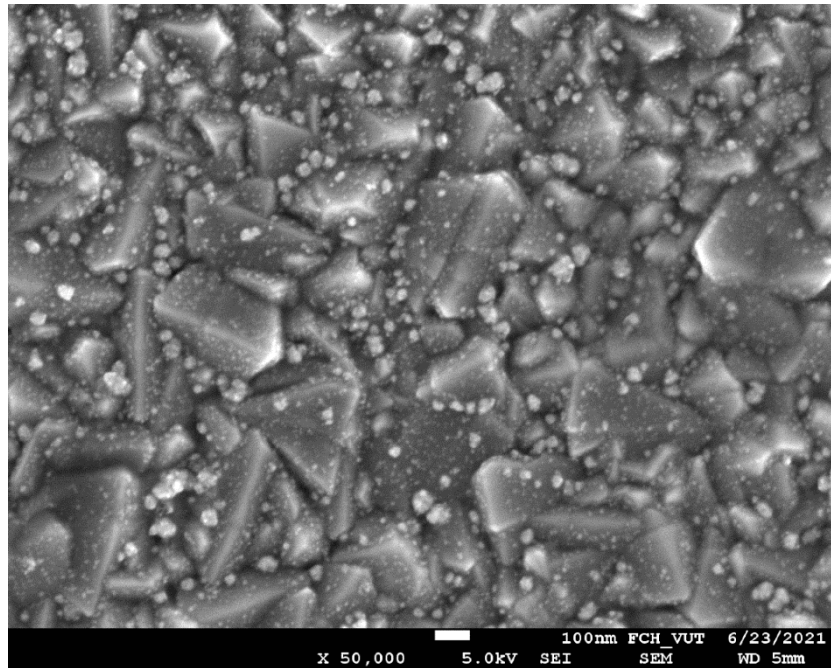


Obrázok 35 – Graf intenzitnej distribúcie veľkosti častíc (priemerné distribúcie)

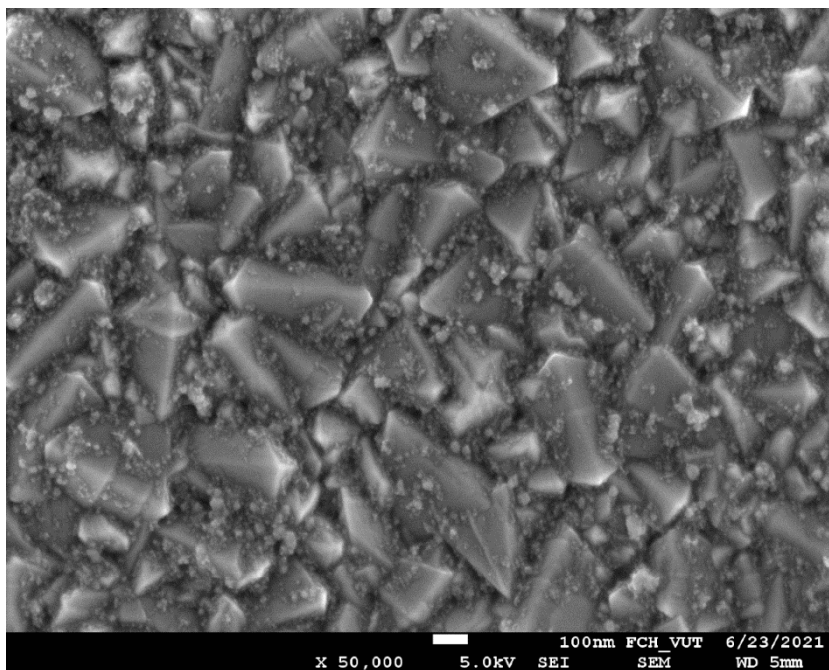
## 4.2 Emisná skenovací elektrónová mikroskopia

Na samotné fotografie sa využilo riedenie 1:1 z každej teploty z pripravených vzoriek pomocou spin coatingu. Nanočastice paládia boli natoľko malé, že bolo veľmi zložité vytvoriť vyhovujúce fotografie pomocou mikroskopu.

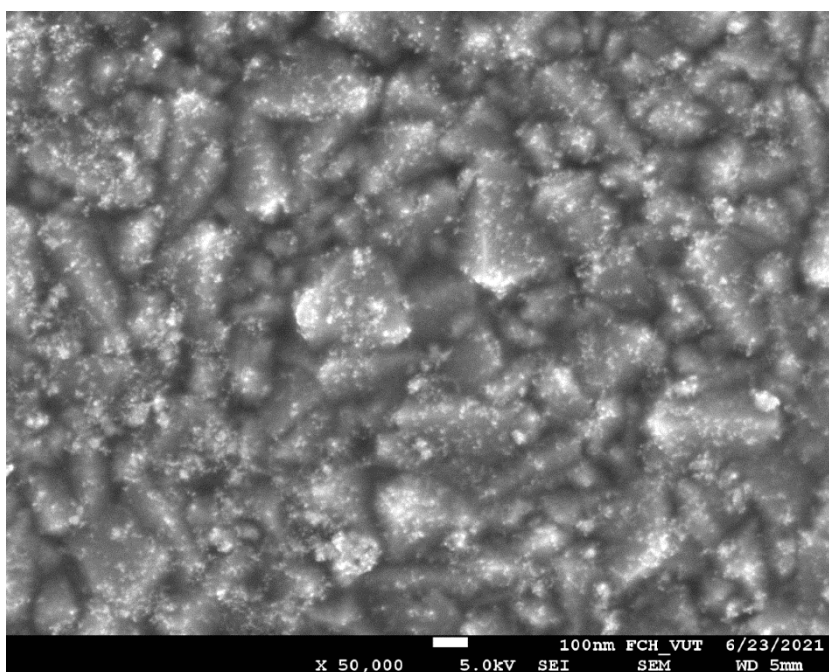
Na Obrázok 36, Obrázok 37 a Obrázok 38 možno vidieť malé guľaté útvary, ktoré predstavujú Pd častice a veľké hranaté zrná je práve použité FTO sklíčko.



Obrázok 36 – Fotografia Pd nanočastíc syntetizovaných pri teplote 120 °C



Obrázok 37 – Fotografia Pd nanočastíc syntetizovaných pri teplote 150 °C



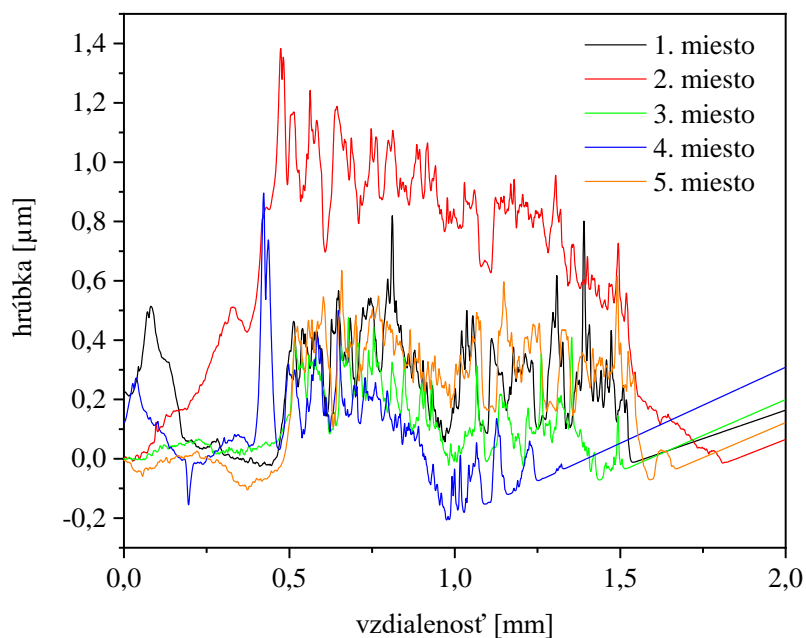
Obrázok 38 – Fotografia Pd nanočastíc syntetizovaných pri teplote 180 °C

### 4.3 Profilometrická analýza

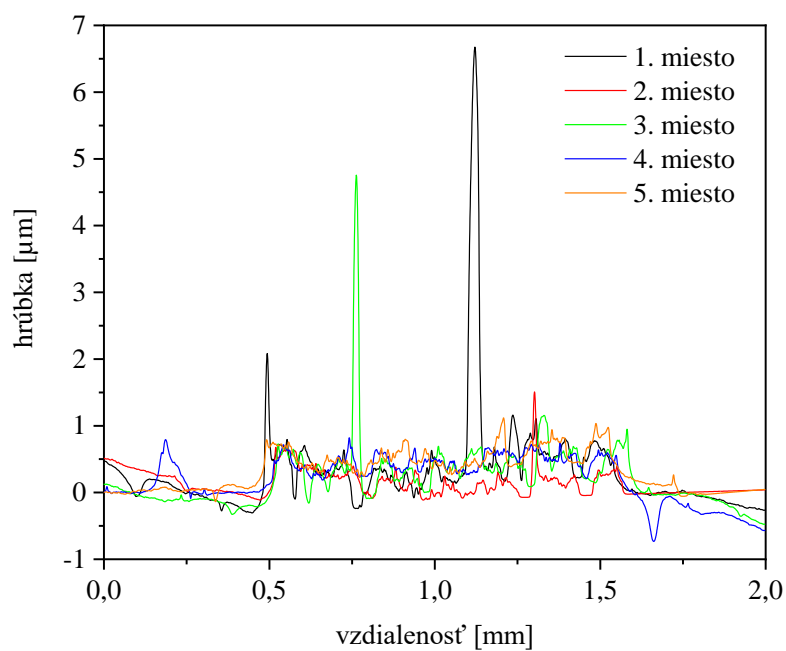
Hrúbka vytvorených vrstiev medi bola charakterizovaná profilometrickou analýzou pomocou profilometru DektakXT. Nastavenie prístroja je uvedené v Tabuľka 3. Z jednotlivého časového radu bola vybraná jedna dostačujúca linka, na ktorej bola primerane narastená vrstva medi. Na každej z týchto liniek bolo vybraných päť miest približne od seba rovnako vzdialených. V nasledujúcich grafoch možno vidieť vrstvy jednotlivých častí časového radu.

Pomocou programu Origin8 boli zostrojené grafy závislosti hrúbky jednotlivých vrstiev na vzdialenosti meraných vrstiev.

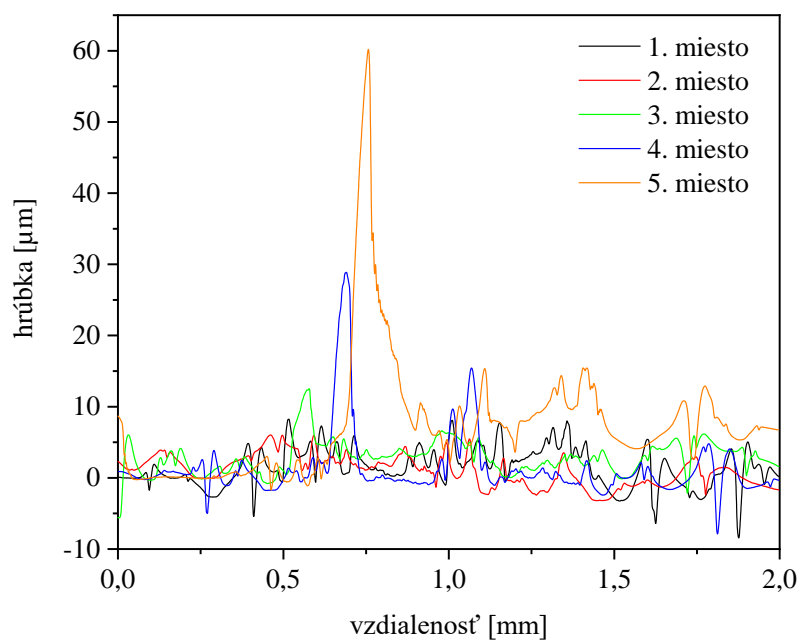
Na Obrázok 39, Obrázok 40, Obrázok 41 možno vidieť závislosť hrúbky vrstvy od šírky meranej vrstvy pre jednotlivé časy časového radu. Vrstvy na tomto substráte neboli veľmi rovnomerné. Hrúbka vrstiev sa pomerne zväčšovala s rastúcim časom ponorenia v pomed'ovacom roztoku.



Obrázok 39 – Graf závislosti hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 4 hod z časového radu



Obrázok 40 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 8 hod z časového radu



Obrázok 41 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 12 hod z časového radu

#### 4.4 Metodika práce

V práci boli použité výpočty, ktoré vychádzali zo vzorcov odporu  $R$  a merného odporu  $\rho$  podľa rovnice (23), (24):

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{W \cdot t} \quad (23)$$

$$\rho = R_s \cdot t \quad (24)$$

kde  $R$  je odpor,  $\rho$  je merný odpor,  $L$  je dĺžka,  $A$  je plocha,  $W$  je šírka,  $t$  je hrúbka vrstvy a  $R_s$  je plošný odpor<sup>44</sup>.

Na základe týchto rovníc (23), (24) bol vyjadrený a vypočítaný merný a plošný odpor vyjadrený podľa rovníc (25), (26):

$$\rho = \frac{R \cdot W \cdot t}{L} \quad (25)$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (26)$$

Z profilometrického merania bola zistená spoločná priemerná výška (hrúbka)  $t$  jednotlivých vrstiev a takisto i priemerná šírka  $W$ . Pomocou ohmmetru bol nameraný priemerný odpor  $R$  z jednotlivých liniek na substráte, ktorý bol meraný pri dĺžke  $L$ .

V Tabuľka 4 možno vidieť jednotlivé priemerné hodnoty daných veličín. Ako možno vidieť v tabuľke systematicky klesá hodnota elektrického odporu. Z hodnôt priemernej hrúbky a času bol zostrojený graf závislosti hrúbky vrstvy na čase ponorenia v pomed'ovacom roztoku, Obrázok 42. Zároveň v spomínanej tabuľke bola vypočítaná chyba merania pomocou funkcie v exceli STDEV, tzv. smerodajná odchýlka, ktorá bola takisto vyznačená v grafe, Obrázok 42.

Tabuľka 4 – Namerané a vypočítané jednotlivé priemerné hodnoty potrebné pre výpočet

čas	miesta	vzdialenosť W [mm]	hrúbka t [μm]	elektrický odpor R [Ω]
<b>4 hod</b>	<b>1</b>	0,9997	0,2072	
	<b>2</b>	0,9997	0,5451	
	<b>3</b>	0,9997	0,1038	
	<b>4</b>	0,9997	0,0976	
	<b>5</b>	0,9997	0,1765	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>0,2260</b>	<b>19,7500</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>0,1844</b>	<b>6,3777</b>
<b>8 hod</b>	<b>1</b>	0,9997	0,1401	
	<b>2</b>	0,9997	0,2057	
	<b>3</b>	0,9997	0,2118	
	<b>4</b>	0,9997	0,1990	
	<b>5</b>	0,9997	0,1634	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>0,1840</b>	<b>7,6167</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>0,0309</b>	<b>2,2013</b>
<b>12 hod</b>	<b>1</b>	0,9997	1,4424	
	<b>2</b>	0,9997	1,0021	
	<b>3</b>	0,9997	2,8684	
	<b>4</b>	0,9997	1,2961	
	<b>5</b>	0,9997	7,3232	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>2,7864</b>	<b>4,3167</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>2,6363</b>	<b>1,3408</b>
<b>dĺžka L [cm]</b>			<b>1,2</b>	

Príklad výpočtu merného a plošného odporu, ktorých výsledky sú zaznamenané v nasledujúcej Tabuľka 5, konkrétne pre 4 hod z časového radu:

$$\rho = \frac{R \cdot W \cdot t}{L} = \frac{19,7500 \Omega \cdot 0,09997 \text{ cm} \cdot 0,2260 \cdot 10^{-6} \text{ cm}}{1,2 \text{ cm}} = 3,7187 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$$

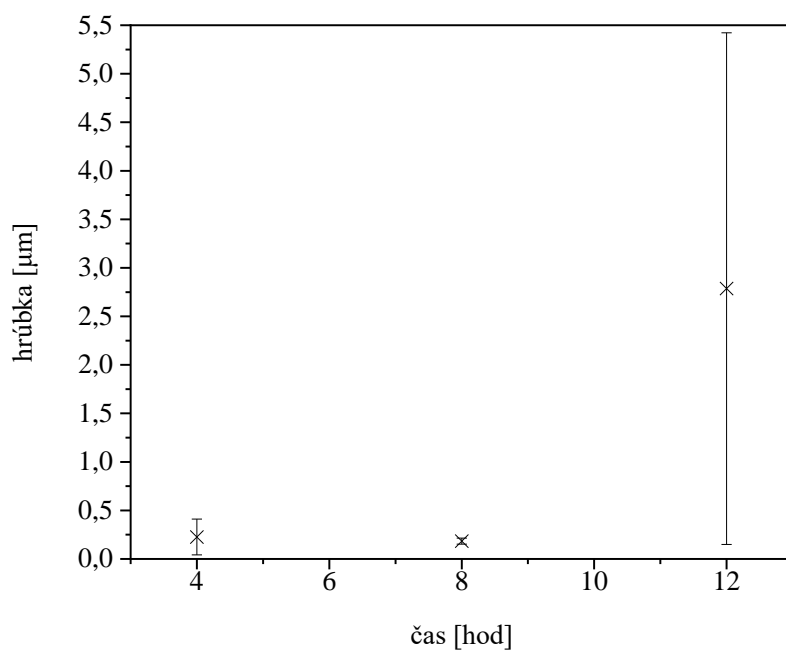
$$\rho = 3,7187 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot \text{m}$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{3,7187 \cdot 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}}{0,2260 \cdot 10^{-6} \text{ cm}} = 1,6453 \Omega$$

Tabuľka 5 – Výsledky výpočtov merného a plošného odporu

Čas	Výsledný merný odpor ρ [Ω.m]	Výsledný plošný odpor R <sub>s</sub> [Ω]
<b>4 hod</b>	3,7187 · 10 <sup>-9</sup>	1,6453
<b>8 hod</b>	1,1675 · 10 <sup>-9</sup>	0,6345
<b>12 hod</b>	1,0020 · 10 <sup>-9</sup>	0,3596

Hodnota 1,7 · 10<sup>-8</sup> Ω · m sa uvádza ako tabuľkový merný odpor medi.



Obrázok 42 – Graf závislosti priemernej hrúbky na čase

## 5 DRUHÁ VETVA MERANÍ

Druhý postup bol zvolený pretože EG v Pd atramente bol celkovo problematický. Bolo treba zložiť hľadať spôsoby fixácie Pd prekursoru. Pokračovalo sa dispergáciou do zmesi izobutanolu a hexanolu, čo je vyskúšaná tlačová zmes. Táto zmes sa bez problémov môže vytlačiť na sklo a meď bude narastať ďaleko lepšie.

### 5.1 Príprava Pd prekursoru, oddelenie fázy

Predpripravený Pd prekursor z teplotnej rady dol zriedený s vodou a vložený do mrazničky. Po vymrazení bol roztok vložený do lyofilizátora. Pomocou lyofilizátora bola oddelená kvapalná zložka od pevnej (Obrázok 43). To znamená, že sa podarilo oddeliť etylénglykol od Pd nanočastíc. Nakoniec boli Pd nanočastice z lyofilizátora dispergované do čo najmenšieho množstva izobutanolu.



Obrázok 43 – Výsledné Pd nanočastice z lyofilizátora

### 5.2 Nanášanie vrstiev Pd prekursoru tlačiarňou FUJIFILM Dimatix

Do kazety bol zriedený novo pripravený Pd prekursor s hexanolom 1:1, to znamená 1 ml Pd prekursoru a 1 ml hexanolu. Pd prekursor bol tlačný na klasické podložné sklíčko, ktoré bolo predtým ošetrené acetónom a izobutanolom rovnakým spôsobom aký bol popísaný vyššie.

Tlačili sa linky 1 mm široké na klasické podložné sklíčko. Postup pri tlačení bol zvolený podobne ako v predchádzajúcich prípadoch. Na substrát o veľkosti 26×76×1 mm boli natlačené 4 skupinky liniek a to tak, že sa začínalo jednou vrstvou, nasledovne ďalšou ale iba na prvých troch skupinkách až výsledný efekt spôsobil, že odspodu boli natlačené 4 vrstvy, nad nimi 3 vrstvy, 2 vrstvy a nakoniec jedna vrstva Pd prekursoru. Na ďalšiu skupinu skiel boli natlačené týmto spôsobom až 8 vrstiev Pd prekursoru, ako je možné vidieť na Obrázok 44. Tento postup bol zvolený kvôli tomu aby bolo vidieť pri ktorej vrstve a aká veľká má byť vrstva pre to, aby začala na Pd prekuzore rásť meď.

Po vytlačení liniek sa jednotlivé vzorky vložili pod UV lampu už známym spôsobom (30 min za sucha + 30 min za mokra). Následne bol vytvorený nový časový rad, pri ktorom bola zvolená 1, 2, 3 a 4 hodina. Nakoniec boli vzorky ponorené do pomed'ovacieho kúpeľa na daný počet hodín. Pri tomto Pd prekuzore stačili 2 hodiny na to aby začala meď rásť. Pri dlhšom čase vrstva medi na podložnom skle bola hrubá a stávalo sa, že nedokonale držala na substráte (Obrázok 44). Pre ďalšie merania sa vybrala až ôsma vrstva Pd prekursoru, na ktorej bola dostatočná vrstva narastenej medi.



Obrázok 44 – Výsledný natlačený Pd prekursor s narastenými vrstvami Cu, Pd prekursor: vrchná časť vrstvy od 1 do 4, spodná časť vrstvy od 5 do 8

### 5.3 Meranie elektrického odporu

Na ôsmej vrstve Pd prekursoru bol meraný elektrický odpor na každej linke časového radu prostredníctvom ohmmetru. Hodnoty nameraných elektrických odporov sú uvedené v

Tabuľka 6. Ako je vidieť v tabuľke jednotlivé hodnoty elektrických odporov s časom ponorenia v pomed'ovacom roztoku systematicky klesajú.

Tabuľka 6 – Hodnoty nameraných elektrických odporov pomocou ohmmetru

čas	linka	elektrický odpor [ $\Omega$ ]	priemer elektrického odporu [ $\Omega$ ]
1 hod	1.	1,6	1,4833
	2.	1,4	
	3.	1,5	
	4.	1,5	
	5.	1,4	
	6.	1,5	
2 hod	1.	0,9	0,8500
	2.	0,9	
	3.	0,8	
	4.	0,8	
	5.	1,0	
	6.	0,7	
3 hod	1.	0,7	0,6167
	2.	0,6	
	3.	0,6	
	4.	0,6	
	5.	0,6	
	6.	0,6	
4 hod	1.	0,7	0,6500
	2.	0,6	
	3.	0,6	
	4.	0,7	
	5.	0,6	
	6.	0,7	

## 5.4 Charakterizácia vrstiev medi

Profilometrickou analýzou pomocou profilometra DektakXT bola charakterizovaná hrúbka narastenej medi. Všetky vzorky boli zmerané pri nastavení, ktoré je uvedené v

Tabuľka 7. Z každého vzorku časového radu bola nájdená vyhovujúca jedna linka s vrstvou narastenej medi. Na vybranej linke bolo zmeraných 5 rôznych bodov vrstvy od seba približne rovnako vzdialených. Vrstva narastenej medi bola nerovnomerná.

*Tabuľka 7 – Parametre nastavenia profilometru DektakXT pre profilometrické meranie*

<b>Parameter</b>	<b>Hodnota</b>
Typ skenovania	Standart Scan
Rozsah	65,5 $\mu\text{m}$
Profil/ Tvar	Hills
Typ ihly	Radius: 50 nm
Sila ihly	0,6 mg
Vzdialenosť	2000 $\mu\text{m}$
Trvanie	10 sec
Rozlíšenie	0,666 $\mu\text{m}$
Vzorka	3000 pts
Rýchlosť	200 $\mu\text{m/s}$

## 5.5 Výsledky meraní

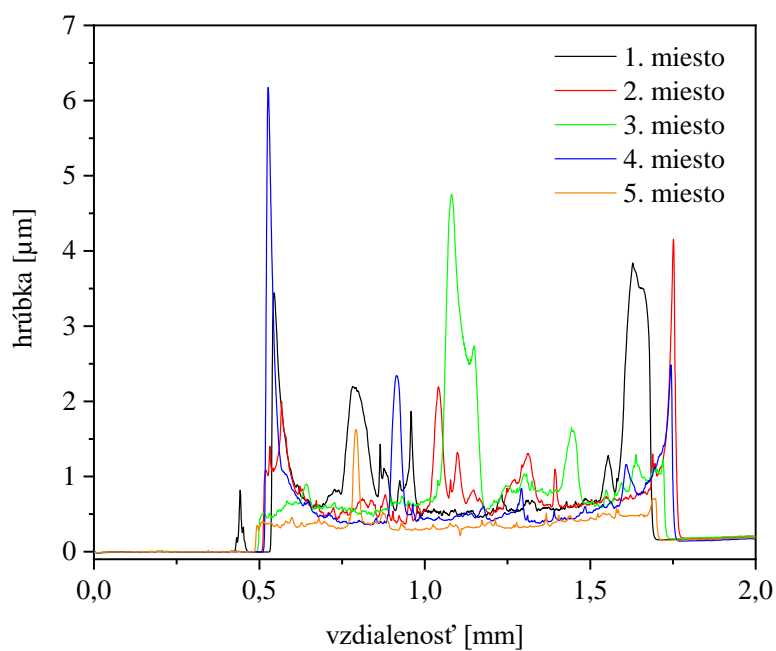
### 5.5.1 Profilometrická analýza

Hrúbka vytvorených vrstiev medi bola charakterizovaná profilometrickou analýzou pomocou profilometru DektakXT. Nastavenie prístroja je uvedené v

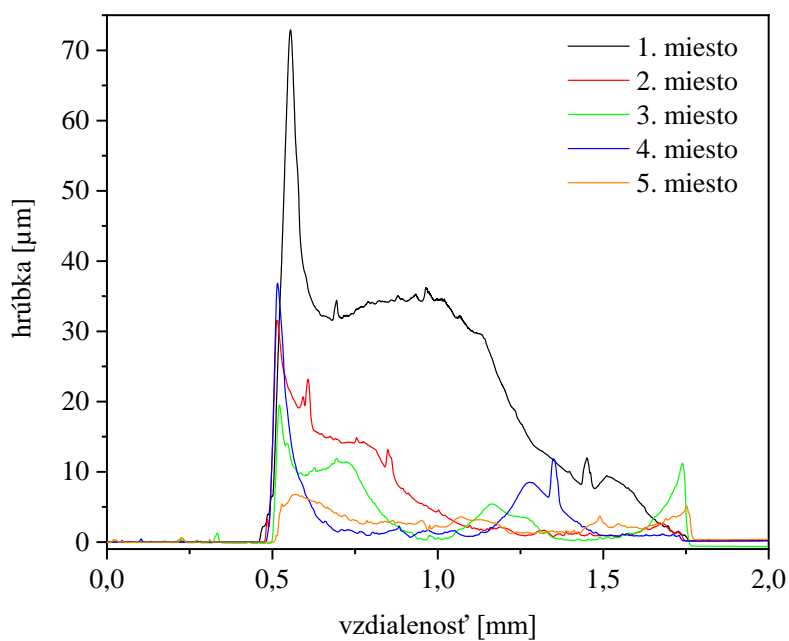
Tabuľka 7. Z jednotlivého časového radu bola vybraná jedna dostačujúca linka, na ktorej bola primerane narastená vrstva medi. Na každej z týchto liniek bolo vybraných päť miest približne rovnako od seba vzdialených. V nasledujúcich grafoch možno vidieť vrstvy jednotlivých častí časového radu.

Pomocou programu Origin8 boli zostrojené grafy závislosti hrúbky jednotlivých vrstiev na vzdialenosti meraných vrstiev.

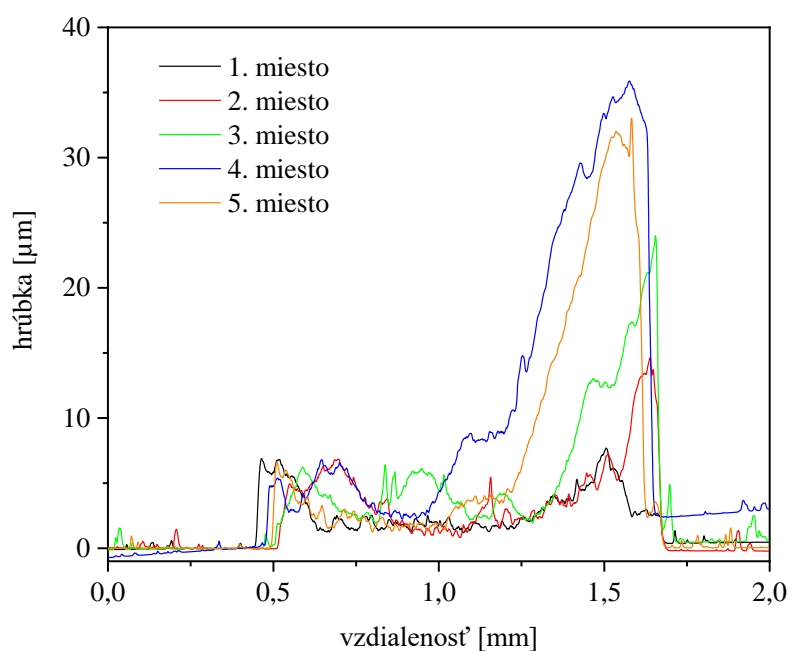
Na Obrázok 45, Obrázok 46, Obrázok 47 a Obrázok 48 možno vidieť závislosť hrúbky vrstvy od šírky meranej vrstvy pre jednotlivé časy časového radu. Vrstvy na tomto substráte neboli veľmi rovnomerné. Hrúbka vrstiev sa pomerne zväčšovala s rastúcim časom ponorenia v pomed'ovacom roztoku.



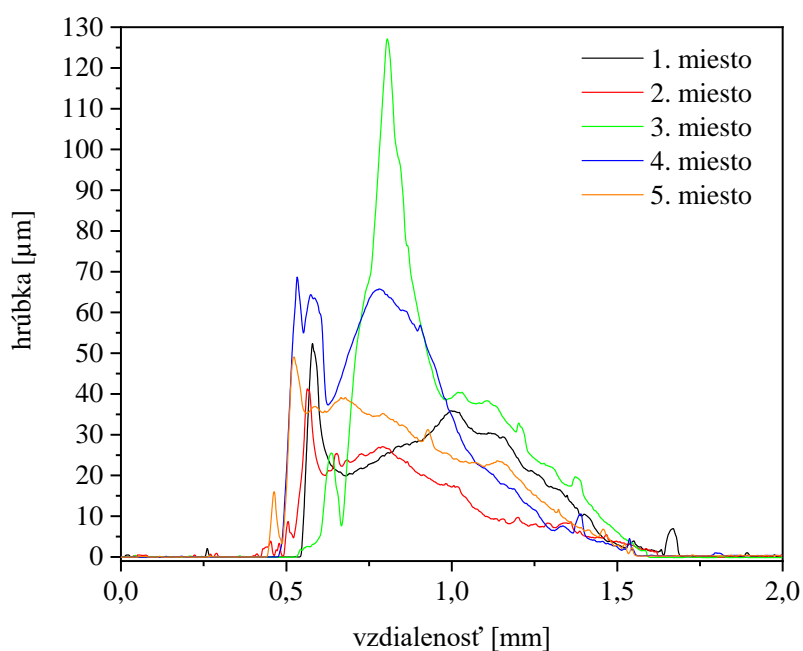
Obrázok 45 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 1 hod z časového radu



Obrázok 46 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 2 hod z časového radu



Obrázok 47 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 3 hod z časového radu



Obrázok 48 – Graf závislosť hrúbky na vzdialenosti meranej vrstvy pre 4 hod z časového radu

### 5.5.2 Metodika práce

Zo základe spomínaných rovníc bol vyjadrený a vypočítaný merný, a plošný odpor ((23), (24), (25), (26)).

Takisto z profilometrického merania bola zistená spoločná priemerná výška (hrúbka)  $t$  jednotlivých vrstiev a takisto i priemerná šírka  $W$ . Pomocou ohmmetru bol nameraný priemerný odpor  $R$  z jednotlivých liniek na substráte, ktorý bol meraný pri dĺžke  $L$ .

V Tabuľka 8 možno vidieť jednotlivé priemerné hodnoty daných veličín a takisto systematicky klesá hodnota elektrického odporu. Z hodnôt priemernej hrúbky a času bol zostrojený graf závislosti hrúbky vrstvy na čase ponorenia v pomed'ovacom roztoku, Obrázok 49. Zároveň v spomínanej tabuľke (Tabuľka 8) bola vypočítaná chyba merania pomocou funkcie v exceli STDEV, tzv. smerodajná odchýlka, ktorá bola takisto vyznačená v grafe, Obrázok 49.

Tabuľka 8 – Namerané a vypočítané jednotlivé priemerné hodnoty potrebné pre výpočet

čas	miesta	vzdialenosť $W$ [mm]	hrúbka $t$ [ $\mu\text{m}$ ]	elektrický odpor $R$ [ $\Omega$ ]
1 hod	1	0,9993	0,6215	
	2	0,9997	0,5337	
	3	0,9997	0,6128	
	4	0,9997	0,4716	
	5	0,9997	0,2676	
<b>priemer</b>		<b>0,9996</b>	<b>0,5014</b>	<b>1,4833</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>0,1444</b>	<b>0,0753</b>
2 hod	1	0,9997	14,6370	
	2	0,9997	4,1381	
	3	0,9997	2,6709	
	4	0,9997	2,4211	
	5	0,9997	1,8671	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>5,1468</b>	<b>0,8500</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>5,3711</b>	<b>0,1049</b>
3 hod	1	0,9997	1,9182	
	2	0,9997	2,4447	
	3	0,9997	3,8457	
	4	0,9997	7,9009	
	5	0,9997	5,0653	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>4,2350</b>	<b>0,6167</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>2,3902</b>	<b>0,0408</b>
4 hod	1	0,9997	11,5795	
	2	0,9997	7,9523	
	3	0,9997	18,1069	
	4	0,9997	17,0839	
	5	0,9997	12,6436	
<b>priemer</b>		<b>0,9997</b>	<b>13,4733</b>	<b>0,6500</b>
<b>smerodajná odchýlka</b>		<b>0</b>	<b>4,1612</b>	<b>0,0548</b>

Príklad výpočtu merného a plošného odporu, ktorých výsledky sú zaznamenané v nasledujúcej Tabuľka 9, konkrétne pre 1 hod z časového radu:

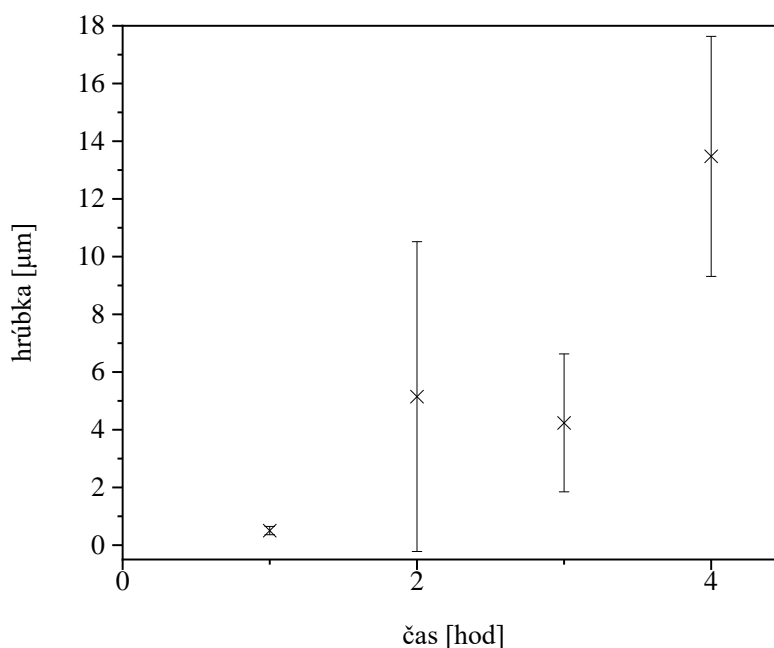
$$\rho = \frac{R \cdot W \cdot t}{L} = \frac{1,4833 \Omega \cdot 0,09996 \text{ cm} \cdot 5,01442 \cdot 10^{-5} \text{ cm}}{1,2 \text{ cm}} = 6,1958 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$$

$$\rho = 6,1958 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$

$$R_s = \frac{\rho}{t} = \frac{6,1958 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}}{5,01442 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 0,1236 \Omega$$

Tabuľka 9 – Výsledky výpočtov merného a plošného odporu

Čas	Výsledný merný odpor $\rho$ [ $\Omega \cdot \text{m}$ ]	Výsledný plošný odpor $R_s$ [ $\Omega$ ]
1 hod	$6,1958 \cdot 10^{-8}$	0,1236
2 hod	$3,6445 \cdot 10^{-7}$	0,0708
3 hod	$2,1757 \cdot 10^{-7}$	0,0514
4 hod	$7,2956 \cdot 10^{-7}$	0,0541



Obrázok 49 – Graf závislosti priemernej hrúbky na čase

## 6 ZÁVER

Cieľom tejto práce bolo preveriť súčasný stav poznania o prekursoroch pre bezprúdové povlakovanie. Bol navrhnutý a optimalizovaný kvapalný prekursor vhodný pre atramentovú tlač. Experimentálna časť sa zaoberá prípravou vodivých dráh a pomed'ovacieho roztoku. Pripravené vzorky vodivých dráh bezprúdovým pokovovaním boli rozdelené na základe času.

Ako prvé boli vytvorené 2 vyhovujúce kvapalné paládiové prekurzory v dvoch rozpúšťadlách, v etylénglykole a izobutanole. Tieto prekurzory boli nanášané na rôzne substráty s prijímacími vrstvami a na klasické podložné sklíčko pomocou tlačiarne FUJIFILM Dimatix. Vzorky boli zosieťované pod UV lampu alebo v sušiarňi na 95 °C.

Pomocou dynamického rozptylu svetla bol pozorovaný vplyv teploty na veľkosti Pd nanočastíc. Veľkosť nanočastíc Pd prekursoru bola pozorovaná pomocou emisnej skenovacej elektrónovej mikroskopie.

Nasledovala príprava pomed'ovacieho roztoku. Spomínané substráty boli vložené do pomed'ovacieho kúpeľa podľa určeného času. Časový rad pre Pd nanočastice v etylénglykole bol 4, 8, 12, 16 a 24 hod a časový rad pre Pd nanočastice v izobutanole bola 1, 2, 3 a 4 hod. V oboch prípadoch po dlhšom čase v pomed'ovacom roztoku sa vrstvy medi odplavovali.

Na vrstve medi bol zisťovaný elektrický odpor pomocou ohmmetru. Ďalej bola štruktúra vrstvy narastenej medi pozorovaná profilometrickou analýzou a zároveň bola charakterizovaná hrúbka vrstvy.

Zo zisteného priemerného odporu, hrúbky a šírky vrstvy bol vypočítaný merný (25) a plošný odpor (26). V exceli pomocou funkcie STDEV boli vyrátané jednotlivé smerodajné odchýlky (chyby) osobitných meraní.

Napokon boli pre jednotlivé linky z časových radov vytvorené závislosti hrúbky na šírke meranej vrstvy pre daný úsek z časového radu pre Pd prekursor v etylénglykole a takisto pre Pd prekursor v izobutanole. Takisto bol vytvorený graf závislosti priemernej hrúbky na čase s označenými smerodajnými odchýlkami.

Bol pripravený paládiový prekursor, ktorý funguje. Vrstvy narastenej medi boli veľmi nerovnomerné, čo možno vidieť na jednotlivých grafoch profilometrickej analýzy. Úspešne boli vytvorené také kvapalné prekurzory, ktoré sú vhodné naniest' atramentovou tlačou pre priame pokovovanie vodivých dráh z medi.

## 7 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDRODJOV

1. BalaRamesh SaPVaP. Electroless copper deposition using 3 mercapto propionic acid as an additive. *Materials Today: Proceedings*. 2021;doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.583
2. Kraus V. *Povrchy a jejich úpravy*. 1. vyd. ed. Plzeň : Západočeská univerzita; 2000.
3. Mishra KG, Paramguru RK. Kinetics and Mechanism of Electroless Deposition of Copper. *Journal of The Electrochemical Society*. 1996/02/01 1996;143(2):510-516. doi:10.1149/1.1836473
4. Hidber PC, Helbig W, Kim E, Whitesides GM. Microcontact Printing of Palladium Colloids: Micron-Scale Patterning by Electroless Deposition of Copper. *Langmuir*. 1996/01/01 1996;12(5):1375-1380. doi:10.1021/la9507500
5. Balaramesh P, Jayalakshmi S, Absara Fdo S, Anitha V, Venkatesh P. Thin film to nano copper deposition by special additives on an ecofriendly electroless bath. *Materials Today: Proceedings*. 2021/04/18/ 2021;doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.03.513
6. Shacham-Diamand Y, Dubin VM. Copper electroless deposition technology for ultra-large-scale-integration (ULSI) metallization. *Microelectronic Engineering*. 1997/01/01/ 1997;33(1):47-58. doi:https://doi.org/10.1016/S0167-9317(96)00030-5
7. Ghosh S. Electroless copper deposition: A critical review. *Thin Solid Films*. 2019/01/01/ 2019;669:641-658. doi:https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.016
8. Ali A, Baheti V, Vik M, Militky J. Copper electroless plating of cotton fabrics after surface activation with deposition of silver and copper nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2020/02/01/ 2020;137:109181. doi:https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2019.109181
9. Kanani N. *Electroplating : basic principles, processes and practice*. Oxford : Elsevier Advanced Technology; 2004.
10. Yang L, Zhang D, Zhang X, Tian A. Electroless copper deposition and interface characteristics of ionic electroactive polymer. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021/03/01/ 2021;11:849-856. doi:https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.01.062
11. Paunovic M. Electroless Deposition of Copper. 2011:433-446. doi:10.1002/9780470602638.ch17
12. Shacham-Diamand Y, Dubin V, Angyal M. Electroless copper deposition for ULSI. Article. *Thin Solid Films*. 1995;262(1-2):93-103. doi:10.1016/0040-6090(95)05836-2
13. Kulyk N, Cherevko S, Chung C-H. Copper electroless plating in weakly alkaline electrolytes using DMAB as a reducing agent for metallization on polymer films. *Electrochimica Acta*. 2012/01/01/ 2012;59:179-185. doi:https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.053
14. Gan X, Wu Y, Liu L, Shen B, Hu W. Electroless copper plating on PET fabrics using hypophosphite as reducing agent. *Surface and Coatings Technology*. 2007/05/21/ 2007;201(16):7018-7023. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.006
15. Tseng C-C, Lin Y-H, Shu Y-Y, Chen C-J, Ger M-D. Synthesis of vinyl acetate/Pd nanocomposites as activator ink for ink-jet printing technology and electroless copper plating. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2011;42(6):989-995. doi:10.1016/j.jtice.2011.05.002
16. Lee C-L, Wan C-C, Wang Y-Y. Pd Nanoparticles as a New Activator for Electroless Copper Deposition. *Journal of The Electrochemical Society*. 2003;150(3):C125. doi:10.1149/1.1542899

17. Lo SHY, Wang Y-Y, Wan C-C. Synthesis of PVP stabilized Cu/Pd nanoparticles with citrate complexing agent and its application as an activator for electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007/06/01/ 2007;310(1):190-195. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.057>
18. Nobari N, Behboudnia M, Maleki R. Palladium-free electroless deposition of pure copper film on glass substrate using hydrazine as reducing agent. *Applied Surface Science*. 2016/11/01/ 2016;385:9-17. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.033>
19. Sahu N, Parija B, Panigrahi S. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics*. 2009/04/01 2009;83(4):493-502. doi:10.1007/s12648-009-0009-z
20. Chaki SH, Joshi HJ, Tailor JP, Deshpande MP. Study of sns 2 thin film deposited by spin coating technique. *Materials Research Express*. 2017;4(7):076402. doi:10.1088/2053-1591/aa72b6
21. Lee H-H, Chou K-S, Huang K-C. Inkjet printing of nanosized silver colloids. *Nanotechnology*. 2005/09/02 2005;16(10):2436-2441. doi:10.1088/0957-4484/16/10/074
22. Tseng CC, Chang CP, Sung Y, Chen YC, Ger MD. A novel method to produce Pd nanoparticle ink for ink-jet printing technology. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*. May 2009;339(1-3):206-210. doi:10.1016/j.colsurfa.2009.02.026
23. Perelaer J. Microstructures prepared via inkjet printing and embossing techniques. 2009;
24. Kipphan H. *Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods*. Springer-Verlag; 2006.
25. Lupo D, Clemens W, Breitung S, Hecker K. OE-A Roadmap for Organic and Printed Electronics. In: Cantatore E, ed. *Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution*. Springer US; 2013:1-26.
26. Magdassi S. *Chemistry of inkjet inks, the*. United Kingdom: World Scientific Pub Co Pte; 2009.
27. Izdebska J. *Printing on Polymers: Fundamentals and Applications*. Elsevier Science & Technology Books; 2015.
28. Chua CK, Yeong WY, Low HY, Tran T, Tan HW. *3D Printing and Additive Manufacturing of Electronics: Principles and Applications*. World Scientific; 2021.
29. Khan S, Lorenzelli L, Dahiya RS. Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal*. 2015;15(6):3164-3185. doi:10.1109/JSEN.2014.2375203
30. Paepegaey A-M, Barker ML, Bartlett DW, et al. Measuring enamel erosion: A comparative study of contact profilometry, non-contact profilometry and confocal laser scanning microscopy. *Dental Materials*. 2013;29(12):1265-1272. doi:10.1016/j.dental.2013.09.015
31. Chappard D, Degasne I, Huré G, Legrand E, Audran M, Baslé MF. Image analysis measurements of roughness by texture and fractal analysis correlate with contact profilometry. *Biomaterials*. 2003/04/01/ 2003;24(8):1399-1407. doi:[https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(02\)00524-0](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(02)00524-0)
32. Technology NNIoS. NanoFab Tool: Bruker Dektak XT Profilometer. <https://www.nist.gov/laboratories/tools-instruments/nanofab-tool-bruker-dektak-xt-profilometer>
33. facility Nc. Bruker Dektak-XT Stylus Surface Profiling System. <https://ncmn.unl.edu/nanofab/Dektak.shtml>

34. Falke S, Betzel C. Dynamic Light Scattering (DLS). In: Pereira AS, Tavares P, Limão-Vieira P, eds. *Radiation in Bioanalysis: Spectroscopic Techniques and Theoretical Methods*. Springer International Publishing; 2019:173-193.
35. Wasilewska M, Adamczyk Z, Jachimska B. Structure of Fibrinogen in Electrolyte Solutions Derived from Dynamic Light Scattering (DLS) and Viscosity Measurements. *Langmuir*. 2009/03/17 2009;25(6):3698-3704. doi:10.1021/la803662a
36. Hassan PA, Rana S, Verma G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. *Langmuir*. 2015/01/13 2015;31(1):3-12. doi:10.1021/la501789z
37. Hoo CM, Starostin N, West P, Mecartney ML. A comparison of atomic force microscopy (AFM) and dynamic light scattering (DLS) methods to characterize nanoparticle size distributions. *Journal of Nanoparticle Research*. 2008/12/01 2008;10(1):89-96. doi:10.1007/s11051-008-9435-7
38. Jia L, Jiang Q, He Z, Wang Y. Characterization techniques: The stepping stone to liposome lyophilized product development. *International Journal of Pharmaceutics*. 2021/05/15/ 2021;601:120519. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2021.120519
39. design Lsb. The lyophilization process. <https://www.labogene.com/The-Lyophilization-Process>
40. Kasper JC, Winter G, Friess W. Recent advances and further challenges in lyophilization. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 2013/10/01/ 2013;85(2):162-169. doi:https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.05.019
41. Davey R. Lyophilization (Freeze-Drying) in the Pharmaceutical Industry. [https://www.news-medical.net/life-sciences/Lyophilization-\(Freeze-Drying\)-in-the-Pharmaceutical-Industry.aspx#1](https://www.news-medical.net/life-sciences/Lyophilization-(Freeze-Drying)-in-the-Pharmaceutical-Industry.aspx#1)
42. Kuchling H. *Fyzika*. 2. upr. vyd. ed. Bratislava : Alfa vydavateľství technické a ekonomické literatury; 1980.
43. Dostál J. *Fyzika*. Vyd. 5. ed. V Brně : VUT : VUTIUM; 1997.
44. Halliday D. *Fyzika. Svazek 2*. 2. přeprac. vyd. ed. Brno : VUTIUM; 2013.
45. Valdes LB. *Resistivity Measurements on Germanium for Transistors*. <http://lamp.tu-graz.ac.at/~hadley/sem/4pt/4pt.php>
46. Orasugh JT, Ghosh SK, Chattopadhyay D. Chapter 10 - Nanofiber-reinforced biocomposites. In: Han B, Sharma S, Nguyen TA, Longbiao L, Bhat KS, eds. *Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications*. Elsevier; 2020:199-233.
47. PhotoMetrics I, LAB Tmc. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). <https://photometrics.net/field-emission-scanning-electron-microscopy-fesem/>
48. Billah A. *Investigation of multiferroic and photocatalytic properties of Li doped BiFeO3 nanoparticles prepared by ultrasonication*. 2016.
49. Carraro C, Maboudian R, Magagnin L. Metallization and nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes. *Surface Science Reports*. 2007/12/31/ 2007;62(12):499-525. doi:https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2007.08.002
50. Chen L-J, Wan C-C, Wang Y-Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006/05/01/ 2006;297(1):143-150. doi:https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.029
51. Wang P-C, Chang C-P, Youh M-J, Liu Y-M, Chu C-M, Ger M-D. The preparation of pH-sensitive Pd catalyst ink for selective electroless deposition of copper on a flexible PET substrate. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016/03/01/ 2016;60:555-563. doi:https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.024

52. Van Osch THJ, Perelaer J, De Laat AWM, Schubert US. Inkjet Printing of Narrow Conductive Tracks on Untreated Polymeric Substrates. *Advanced Materials*. 2008;20(2):343-345. doi:10.1002/adma.200701876
53. Sirringhaus H, Kawase T, Friend RH, et al. High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*. Dec 2000;290(5499):2123-2126. doi:10.1126/science.290.5499.2123
54. Calvert P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chemistry of Materials*. 2001/10/01 2001;13(10):3299-3305. doi:10.1021/cm0101632
55. Chen A, Ostrom C. Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*. 2015/11/11 2015;115(21):11999-12044. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00324
56. Qin Y, Alam AU, Howlader MMR, Hu NX, Deen MJ. Inkjet Printing of a Highly Loaded Palladium Ink for Integrated, Low-Cost pH Sensors. *Advanced Functional Materials*. 2016;26(27):4923-4933. doi:10.1002/adfm.201600657
57. Busato S, Belloli A, Ermanni P. Inkjet printing of palladium catalyst patterns on polyimide film for electroless copper plating. *Sensors and Actuators B-Chemical*. May 2007;123(2):840-846. doi:10.1016/j.snb.2006.10.031

## 8 ZOZNAM SKRATIEK A POUŽITÝCH SYMBOLOV

Pd	paládium
Cu	meď
Pt	platina
Rh	ródium
Au	zlato
Ag	striebro
HCHO	formaldehyd
NaCN	kyanid sodný
PET	polyetyléntereftalát
EDTA	kyselina etyléndiamíntetraoctová
PCB	doska plošných spojov
ULSI	prepojenie veľkého rozsahu
MEMS	mikroelektrické mechanické systémy
3D	trojdimenzionálny
EMI	tieniace textílie
EMC	epoxidové formovacie zmesi
PCS	fotónová korelačná spektroskopia
FESEM	emisná skenovacia elektrónová mikroskopia
SEM	skenovacia (rastrová) elektrónová spektroskopia
EDS	energeticky disperzná spektroskopia
$E_{eq}$	rovnovážny potenciál
$E_{mp}$	stabilný zmiešaný potenciál
$p$	nábojový stav ligandu
$R$	elektrický odpor
$U$	napätie
$I$	prúd
$R_s$	plošný odpor
$\rho$	merný odpor
$A$	plocha
$L$	dĺžka
$W$	šírka
$t$	hrúbka
$T_g$	teplota skelného prechodu
$\Omega$	ohm
nm	nanometer

μm	mikrometer
mm	milimeter
cm	centimeter
m	meter
m <sup>2</sup>	meter štvorcový
ml	mililiter
pl	pikoliter
kHz	kilohertz
PVP	polyvinylpyrrolidon
EG	etylénglykol
°C	stupeň celzia
sec	sekunda
min	minúta
hod	hodina
DOD	system drop on demand
CIJ	kontinuálna atramentová tlač
UV	ultrafialové žiarenie
DLS	dynamický rozptyl svetla