



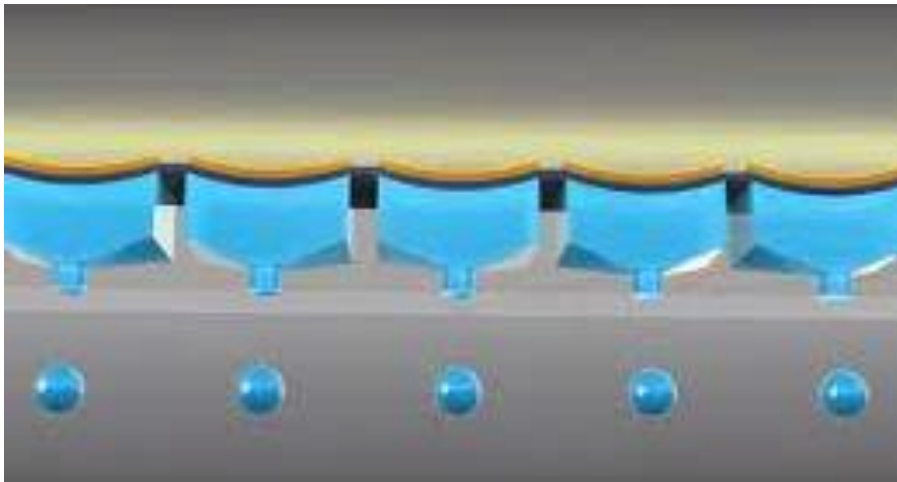
ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΙΙΙ: ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**“ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΩΝ ΚΑΙ
ΜΙΚΡΟΔΟΜΩΝ ΜΕΣΩ ΣΥΝΔΥΑΣΜΟΥ
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΨΕΚΑΣΜΟΥ (INKJET) –
ΠΡΟΣΘΕΤΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΚΕΥΗΣ”**

Διπλωματική Εργασία

Μαρτίνος Χίου

Επιβλέπων Καθηγητής
Κωνσταντίνος Χαριτίδης



Αθήνα 2022

Πίνακας περιεχομένων

Κατάλογος Σχημάτων	6
Κατάλογος Πινάκων.....	9
Περίληψη	10
Abstract	11
Εισαγωγή.....	12
Κεφάλαιο 1 – Τεχνολογίες δισδιάστατης εκτύπωσης μέσω ψεκασμού μελάνης (inkjet)	13
1.1. Εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης (inkjet) - Ιστορική αναδρομή.....	13
1.2. Βασικές Αρχές Λειτουργίας	16
1.2.1. Εκτύπωση Ψεκασμού Μελάνης με Συνεχή Ροή (Continuous Inkjet Printing, CIJ)	16
1.2.2. Εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand, DOD).....	16
1.2.3. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα CIJ - DOD	18
1.3. Τεχνολογίες ψεκασμού μελάνης (Inkjet).....	19
1.4. Εφαρμογές.....	21
1.4.1. Επαφές και Αγώγιμες Κατασκευές	21
1.4.2. Οργανικό Τρανζίστορ Λεπτής Μεμβράνης (Organic Thin Film Transistor, OTFT)	22
1.4.3. Οργανικές Διατάξεις Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)	25
1.4.4. Φωτοβολταϊκά Συστήματα	26
1.4.5. Μνήμη και Μαγνητικές Εφαρμογές.....	27
1.4.6. Αισθητήρες και ανιχνευτές.....	27
Κεφάλαιο 2 – Βασικά χαρακτηριστικά μελανών τεχνολογίας inkjet	28
2.1. Είδη μελανών και λειτουργικός τους ρόλος	28
2.2. Βασικά συστατικά	29
2.2.1. Υδατικές μελάνες	30
2.2.2. Μελάνες με βάση διαλύτες.....	30
2.2.3. Μελάνες με βάση ορυκτά έλαια	30
2.2.4. Μελάνες τήξης / αλλαγής φάσης.....	31
2.2.5. Μελάνες UV σκλήρυνσης	31
2.3. Μελάνες νανοσωματιδίων	31
2.4. Ρεολογικά χαρακτηριστικά.....	35
2.5. Αλληλεπίδραση και ιδιότητες υλικών υποστρώματος.....	36
2.5.1. Υπόστρωμα από χαρτί.....	36
2.5.1.1. Διαστασιολόγηση επιφάνειας.....	38
2.5.1.2. Επικαλύψεις που εφαρμόζονται με inkjet.....	38
2.5.2. Υπόστρωμα από πολυμερικό υλικό.....	40
2.5.3. Φαινόμενα Διαβροχής	41
2.5.4. Περιγραφή των ιδιοτήτων επιφάνειας.....	41
2.5.5. Μέθοδοι δοκιμής για επιφανειακή δραστηριότητα	42
2.5.5.1. Δοκιμή μελανών	42

2.5.5.2. Δοκιμή γωνίας διαβροχής.....	42
2.6. Μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης.....	43
2.6.1. Μηχανικές μέθοδοι.....	43
2.6.2. Χημικές μέθοδοι.....	43
2.6.2.1. Αέρια Φάση (Gas-Phase).....	44
2.6.2.2. Διάρκεια ζωής	45
2.6.3. Θερμικές μέθοδοι	46
2.7. Εφαρμογές των αγώγιμων μελανών σε έντυπα	47
Κεφάλαιο 3 – Ανάπτυξη αγώγιμων και διηλεκτρικών επιστρώσεων μέσω τεχνολογίας inkjet ..	48
3.1. Τεχνικές ανάπτυξης αγώγιμων και διηλεκτρικών επιστρώσεων μέσω τεχνολογίας inkjet	48
3.2. Αγώγιμες επιστρώσεις νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα	49
3.2.1. Μελάνες με βάση τον Άνθρακα - Ένα κολλοειδές εναιώρημα	49
- Κολλοειδή Συστήματα (Colloidal Systems).....	50
- Ιξώδες Einstein και εξίσωση Krieger–Dougherty	50
3.2.1.1. Γραφένιο.....	51
3.2.1.2. Οξειδίο του Γραφενίου (Graphene Oxide).....	51
3.2.1.3. Νανοςωλήνες άνθρακα	52
3.2.1.4. Carbon Black (CB).....	53
3.2.1.5. Ίνες από άνθρακα - Ανθρακονήματα.....	53
3.3. Μέθοδοι ξήρανσης και σκλήρυνσης	53
3.3.1. Ξήρανση με Απορρόφηση.....	54
3.3.2. Ξήρανση με Εξάτμιση.....	55
3.3.3. Ξήρανση Οξειδωσης και Πολυμερισμού	56
3.3.4. Ξήρανση με Ακτινοβολία.....	56
3.3.5. Σκλήρυνση με χρήση Υπεριώδους Ακτινοβολίας (Ultraviolet, UV)	56
3.3.6. Ξήρανση με Υπέρυθρες (Infrared, IR)	57
3.3.7. Ξήρανση με Μικροκύματα (Microwave, MW).....	57
3.3.8. Ξήρανση με Ραδιοσυχνότητες (Radio Frequency, RF)	57
3.3.9. Σκλήρυνση με χρήση Διόδου Εκπομπής Φωτός (Light-Emitting Diode, LED) - Υπεριώδους Ακτινοβολίας (Ultraviolet, UV).....	57
3.4. Εφαρμογές εκτυπώσιμων μελανών άνθρακα	58
3.4.1. Ηλεκτρονικά είδη	58
3.4.1.1. Τρανζίστορ	58
3.4.1.2. Αισθητήρες.....	58
3.4.1.3. Ηλεκτρόδια.....	59
3.4.1.4. Υπερπυκνωτής (Supercapacitor)	59
3.4.1.5. Βιολογικά Ικρίσματα.....	59
Κεφάλαιο 4 –Εφαρμογές Ψεκασμού Μελάνης (Inkjet) σε Διατάξεις Χημικής Ανίχνευσης για Βιοϊατρικές Εφαρμογές.....	60
4.1. Ανάπτυξη Διατάξεων Χημικής Ανίχνευσης μέσω Inkjet	60

4.1.1. Βιοαισθητήρες Ιόν	61
4.1.2. Ενζυμικοί Βιοαισθητήρες.....	64
4.1.3. Μη Ενζυμικοί Βιοαισθητήρες	66
4.2. Μελάνες Εξειδικευμένων Εφαρμογών για Βιοχημική Ανίχνευση	67
4.3. Τεχνικές προκλήσεις	69
4.4. Συμπεράσματα.....	70
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Κεφάλαιο 5 – Ανάπτυξη μελανιών με βάση παράγωγα του άνθρακα	71
5.1. Ανάπτυξη υδατικών διασπορών νανοσωματιδίων	71
5.1.1. Βασική αρχή λειτουργίας του εκτυπωτή	71
5.1.2. Περιγραφή και χαρακτηριστικά του εκτυπωτή	72
5.1.2.1. Περιγραφή	72
5.1.2.2. Τεχνικά χαρακτηριστικά του εκτυπωτή.....	72
5.1.3. Παραμετροποίηση	73
5.1.4. Επιλογή και Σύνθεση των Υλικών	77
5.1.4.1. Υπόστρωμα θερμοπλαστικού υλικού	77
5.1.4.2. Δοκιμή θερμικής αντοχής του υποστρώματος.....	78
5.1.4.3. Αγώγιμες Μελάνες	79
5.1.4.4. Προετοιμασία μελανών	79
5.1.5. Αποτελέσματα εκτυπώσεων inkjet.....	80
5.1.5.1. Εκτύπωση μελανών version_1 και version_2 με την μέθοδο CIJ	80
5.1.5.2. Δοκιμή CIJ (Continuous fluid dispensing) και DOD (No Continuous fluid dispensing) με μελάνη version_2 σε χαρτί.	81
5.1.5.3. Εκτύπωση μελάνης version_2 με την μέθοδο DOD.....	81
5.1.6. Επαναληψιμότητα των εκτυπώσεων DOD με μελάνη version_2.....	81
5.2. Ποιοτική αξιολόγηση εκτυπωτικής συμπεριφοράς	83
5.2.1. Οπτικό Προφιλόμετρο (Optical Profilometer)	83
5.2.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας.....	89
5.2.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM).....	89
5.2.4. Δοκιμή σχεδίασης αυλακώσεων για απομόνωση μερών του υμενίου.....	89
5.3. Συγκριτική αξιολόγηση	90
5.3.1. Εκτυπώσεις CIJ και DOD σε επεξεργασμένες επιφάνειες υποστρωμάτων.....	90
5.3.2. Σύγκριση μελανών version_1 και version_2 και συντελεστής μεταβλητότητας CV	95
5.3.3. Σύγκριση μοτίβων με όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης.....	97
Κεφάλαιο 6 – Μελέτη Αλληλεπίδρασης Υποστρώματος και Μελάνης	102
6.1. Μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης	102
6.2. Μελέτη γωνίας διαβροχής	102
6.3. Μελέτη απομάκρυνσης του διαλύτη	104
6.3.1. Απομάκρυνση διαλύτη με και χωρίς λάμπα θεραπείας (red light therapy lamp)	105
6.3.2. Χρόνος απομάκρυνσης διαλύτη – Ποσότητα μελάνης στο σημείο εκτύπωσης	106

6.4. Μελέτη πρόσφυσης	107
6.4.1. Δοκιμή χάραξης (scratch test)	107
6.4.2. Δοκιμή με ταινία.....	108
6.4.3. Διαβροχή με απιονισμένο νερό	108
Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα	109
Βιβλιογραφία	110
I. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	121
II. ΠΑΡΑΤΜΗΜΑ	154

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Η πρώτη πρακτική συσκευή ψεκασμού μελάνης (inkjet):(α) Συσκευή εγγραφής Siphon και (β) πλάγια όψη του μηχανισμού τροφοδοσίας χαρτιού και εγγραφής [9].	13
Σχήμα 2: Απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός συστήματος εκτύπωτή CIJ που λειτουργεί σε (α) λειτουργία δυαδικής εκτροπής και (β) λειτουργία πολλαπλής εκτροπής [11].	14
Σχήμα 3: Α) Εκτύπωση Ψεκασμού Μελάνης με Συνεχή Ροή (Continuous Inkjet, CIJ), Β) Εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand, DOD) [13]	14
Σχήμα 4: Ταξινόμηση διαφορετικών τύπων πιεζοηλεκτρικών κεφαλών εκτύπωσης DOD με βάση τους τρόπους παραμόρφωσης για τον σχηματισμό και ψεκασμό σταγόνων μελάνης [15].	15
Σχήμα 5: Ο τεχνολογικός χάρτης της εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet) [11].	16
Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα του (α) θερμικού και (β) του πιεζοηλεκτρικού συστήματος εκτύπωσης [5].	17
Σχήμα 7: Οι αριθμοί Reynolds και Weber για να απεικονίσουν το πιθανό εύρος τιμών για τα ρευστά με νευτωνική συμπεριφορά όπου σχηματίζεται η σταγόνα inkjet [5][25].	21
Σχήμα 8: Οι διατομές σταγονιδίων με μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες ξήρανσης αποκαλύπτουν μια αλλαγή σχηματισμού από «λόφο» σε «δακτύλιο». Οι θερμοκρασίες είναι α) 30, β) 35 και γ) 60 °C, αντίστοιχα [26].	22
Σχήμα 9: Μελέτη συνδυασμού εκτυπωμένων κόκκινων και πράσινων νανοσωματιδίων [34].	25
Σχήμα 10: Χρωστικές μελάνης inkjet [43].	29
Σχήμα 11: Αντανάκλαση φωτός από τυπωμένες επιφάνειες [43].	29
Σχήμα 12: Διαφορετικοί τύποι μελανών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τριδιάστατων εκτυπωμένων ηλεκτρονικών [51].	32
Σχήμα 13: α) Μεταλλικά νανοσωματίδια αιωρούμενα σε υγρό μέσο, β) οργανικά πρόσθετα εμποδίζουν την επαφή των νανοσωματιδίων μεταξύ τους και γ) την αρχική επαφή με γειτονικά μεταλλικά νανοσωματίδια [51].	33
Σχήμα 14: Παράμετροι μελανών μεταλλικών νανοσωματιδίων [51].	34
Σχήμα 15: Επιλογή μεταλλικών νανοσωματιδίων, για μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων [51].	35
Σχήμα 16: Καμπύλες ιξώδους των μελανών μεταξοτυπίας (screen printing), χάραξη/γκραβούρας (gravure printing), εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing) και επίστρωσης με ψεκασμό (spray coating) [61].	36
Σχήμα 17: Πίνακας κόστους- ποιότητας για χαρτί εκτύπωσης inkjet [43].	38
Σχήμα 18: Οι τρεις βασικοί παράμετροι για υψηλή ποιότητα εκτύπωσης [85].	40
Σχήμα 19: Συμπεριφορά διαβροχής και δείκτης επιφανειακής κατάστασης (επιφανειακή ενέργεια) [86].	42
Σχήμα 20: Σύνθεση μοριακής επιφάνειας σε πολυπροπυλένιο πριν και μετά από επεξεργασία πλάσματος [86].	45
Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων με εκτύπωση inkjet. Απαιτούνται τουλάχιστον δύο μελάνες για την δημιουργία μετατροπέων (transducers) και συχνά απαιτείται επιπλέον μελάνη για τη βελτίωση της απόδοσης του αισθητήρα [94].	48
Σχήμα 22: Απεικόνιση της διαδικασίας εκτύπωσης Α) ψεκασμού μελάνης συνεχούς ροής (CIJ inkjet) και Β) επιλεκτικού ψεκασμού μελάνης (Drop On Demand inkjet) [91].	49
Σχήμα 23: Νέο-εκτυπωμένο υμένιο μελάνης στην άνω επιφάνεια του χαρτιού [113].	54

Σχήμα 24: Υμένιο μελάνης που απορροφήθηκε στην άνω επιφάνεια του χαρτιού [113]......	54
Σχήμα 25: Γραφική απεικόνιση της κατασκευής και της λειτουργίας του αισθητήρα FET COVID-19 που βασίζεται σε μονοστρωματικό επίπεδο WSe ₂ [146]......	61
Σχήμα 26: Τα υπεριώδη UV, τα ορατά (visible) και τα υπέρυθρα (infrared) λέιζερ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάσπαση του οξειδίου του γραφενίου (GO) και τη δημιουργία φύλλων (sheets) γραφενίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της χάραξης με λέιζερ (laser-engraving) [150].	62
Σχήμα 27: Μια ασύρματη πλατφόρμα «SARS-CoV-2 RapidPlex» που έχει ως βάση το γραφένιο και εντοπίζεται στον Τομέα της Τηλεϊατρικής «Telemedicine» με σκοπό την ανίχνευση ιών από βιολογικά υγρά [149]......	63
Σχήμα 28: Απεικονίζεται η κατασκευή του βιοαισθητήρα CNT-FET. Ανίχνευση της πρωτεΐνης-ακίδας ιού SARS-CoV-2 [155]......	64
Σχήμα 29: Κατασκευή βιοαισθητήρα ανίχνευσης κορτιζόλης και παρακολούθησης γλυκόζης [168].	66
Σχήμα 30: Σχηματική αναπαράσταση εκτυπωμένων νανοσωματιδίων χρυσού (AuNP) για την παραγωγή ηλεκτροδίων σε χαρτί PPE. Η λειτουργία του PPE και μια κυκλική θερμοδομετρική αναπαράσταση ανίχνευσης της γλυκόζης [174]......	67

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σχήμα 31: Σταγονόμετρο (pipette).	72
Σχήμα 32: Αναπαράσταση του εύρους (amplitude) και του πλάτους (width) ακουστικού κύματος.	75
Σχήμα 33: Αναπαράσταση σχηματισμού σταγόνας κατά την βαθμονόμηση. Με την προοδευτική αύξηση της τιμής του εύρους (amplitude) σχηματίζεται η σταγόνα, ενώ με την αυξομείωση της τιμής του Delay-A παρατηρείται η πορεία της.....	75
Σχήμα 34: Σχηματισμός δύο σταγόνων (αριστερά - ανεπιθύμητο φαινόμενο) με πολύ μικρή διάμετρο, και (δεξιά) τελικός σχηματισμός σταγόνας με την επιθυμητή διάμετρο (~50 μm), έπειτα από μικρή αύξηση της τιμής εύρους (amplitude), διατηρώντας σταθερό το πλάτος (width) και την συχνότητα (frequency).	76
Σχήμα 35: Αριστερά παρατηρείται το φαινόμενο σταγόνες «δορυφόρου», το οποίο βελτιώθηκε, δεξιά, με μείωση του πλάτους (width), διατηρώντας σταθερό το εύρος (amplitude) και την συχνότητα (frequency).	76
Σχήμα 36: Τεχνικά χαρακτηριστικά λάμπας υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared Heat Lamp).	78
Σχήμα 37: Δυσκολίες σχηματισμού σταγόνας με την μελάνη version_1.....	79
Σχήμα 38: (αριστερά) Προετοιμασία μελανών με την κατεργασία Λουτρού Υπερήχων (Ultrasonication Bath) και (δεξιά) Υπερηχητικού τύπου-Καθετήρα (Ultra-sonication Probe)	80
Σχήμα 39: Καμπύλες που αντιπροσωπεύουν την κατανομή ύψους και τον βαθμό μεροληψίας της τραχύτητας.	84
Σχήμα 40: Μέτρηση αγωγιμότητας μελάνης.....	89
Σχήμα 41: Εφαρμογή της τεχνικής laser ablation για δημιουργία αυλακώσεων.....	90
Σχήμα 42: Σύγκριση μοτίβων με όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης (overall volume ανά cm ²). Με και χωρίς την επιλογή διανομής κατά την επιστροφή (Dispense On Return Movement, DORM).	100
Σχήμα 43: Άνω επιφάνεια υποστρώματος PLA	102
Σχήμα 44: Διαδικασία σκλήρυνσης με λάμπα υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared heat lamp).	

.....	104
Σχήμα 45: Διαδικασία σκλήρυνσης με λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος (Red light therapy lamp).....	105
Σχήμα 46: Αριστερά, η σταγόνα που υπέστη σκλήρυνση (curing) και δεξιά, η σταγόνα που υποβάλλεται σε ξήρανση (drying) και δεν έχει εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.....	105
Σχήμα 47: Πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη.....	105
Σχήμα 48: Δοκιμές πρόσφυσης και σταθερότητας υμενίου	107

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Οι διαδικασίες ξήρανσης των μελανών [11].....	28
Πίνακας 2: Κύρια συστατικά μιας μελάνης για inkjet με βάση το νερό και (ή) διαλύτη [39].....	30
Πίνακας 3: Διάφοροι τύποι Διοξειδίου του Πυριτίου (SiO_2) [73][74].	39
Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεθόδων διασποράς υλικών με βάση τον άνθρακα [99].	51
Πίνακας 5: Ιδιότητες αγωγιμότητας, υπό την επίδραση διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών, από δοκιμασμένες μελάνες που έχουν ως βάση το rGO [106].	52

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Πίνακας 6: Δυνατότητες και τεχνικά χαρακτηριστικά του εκτυπωτή.....	72
Πίνακας 7: Συνοπτική περιγραφή των καρτελών του λογισμικού.	73
Πίνακας 8: Παράμετροι σχεδιασμού μοτίβων (patterns).	74
Πίνακας 9: Ποσότητα σταγόνων στο σημείο εκτύπωσης.....	74
Πίνακας 10: Εύρος τιμών των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό σταγόνας.....	75
Πίνακας 11: Τεχνικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.....	77
Πίνακας 12: Δοκιμή θερμικής αντοχής του υποστρώματος PLA και αποτελέσματα.	78
Πίνακας 13: Συντελεστής μεταβλητότητας CV των μελανών.	96
Πίνακας 14: Σύγκριση του συντελεστή μεταβλητότητας CV των δύο μελανών.	96
Πίνακας 15: Συγκριτική αξιολόγηση μοτίβων (patterns), με απόσταση (spacing) και ποσότητα σημείου εκτύπωσης (drop volume), που παρουσιάζουν όμοια συνολική ποσότητα εκτυπωμένης μελάνης (overall volume).	100
Πίνακας 16: Μετρήσεις γωνίας διαβροχής σε τρία δείγματα, διαφορετικής επιφανειακής τροποποίησης.	103
Πίνακας 17: Εκτύπωση μελάνης version_2 με σταθερή απόσταση σημείων 0.2mm, ποσότητες σημείου εκτύπωσης 1.0nl και 1.5nl και χρόνος απομάκρυνσης του διαλύτη (time drying) σε συνθήκες περιβάλλοντος.	106

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετάται η ικανότητα εκτύπωσης (printability) δύο μελανών νανοσωματιδίων που έχουν ως βάση το νερό. Η σύστασή τους είναι ίδια με μόνη διαφορά ως προς το συστατικό rGO-APTES, το οποίο περιέχεται στην μία εκ των δύο. Γίνεται αναφορά τόσο στην προετοιμασία της μελάνης όσο και των μεθόδων επιφανειακής τροποποίησης των πολυμερικών επιφανειών PLA, πριν την εκτύπωση. Η προσθετική κατασκευή αφορά την 3D εκτύπωση του πολυμερικού υποστρώματος PLA, με την τεχνική εναπόθεσης τήγματος υλικού (FFF). Δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην παραμετροποίηση του σχηματισμού της σταγόνας κατά την βαθμονόμηση καθώς και στον τρόπο εκτύπωσης της μελάνης. Σημαντικό μέρος της μελέτης αποτελεί η βελτιστοποίηση παραμέτρων που αφορούν την απόσταση (spacing) των σημείων εκτύπωσης και ποσότητας μελάνης στα σημεία (drop volume). Τέλος, αναφέρονται οι μέθοδοι ξήρανσης και σκλήρυνσης του εκτυπωμένου υμενίου και παρουσιάζεται η ποιοτική αξιολόγηση του τελικού προϊόντος με χρήση προφιλόμετρου, δοκιμές αποκόλλησης με laser ablation, χάραξης με pencil, διαβροχής με απιονισμένο νερό και αυτοκόλλητη ταινία. Στόχος είναι η βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκτύπωσης με αποτέλεσμα την ικανότητα εκτύπωσης των δύο μελανών, τον περιορισμό εκτεταμένης διασποράς (spreading), δημιουργίας ομοιόμορφου εκτυπωμένου υμενίου, αποτροπής του φαινομένου «καφέ δακτύλιος» (coffee ring), καλής διαβροχής και πρόσφυσης μελάνης - υποστρώματος.

Στο θεωρητικό μέρος παρουσιάζονται οι διαθέσιμες τεχνολογίες ψεκασμού μελάνης (inkjet) και οι βασικές αρχές λειτουργίας τους. Αρχικά, γίνεται ιστορική αναδρομή της συγκεκριμένης τεχνολογίας και αναφέρεται η χρήση της σε καινοτόμες εφαρμογές. Γίνεται λεπτομερής αναφορά σε μελάνες νανοσωματιδίων και πιο συγκεκριμένα σε νανοσωματίδια άνθρακα και στις ιδιότητές τους. Δίνεται έμφαση στην σύσταση και στα ρεολογικά χαρακτηριστικά των μελανών καθώς και στα φαινόμενα διαβροχής και αλληλεπίδρασης αυτών με το υπόστρωμα. Στη συνέχεια, αναφέρονται οι μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης των υποστρωμάτων (υδρόφοβη → υδρόφιλη συμπεριφορά) και οι μέθοδοι ξήρανσης ή σκλήρυνσης του εκτυπωμένου υμενίου. Επιπλέον, περιγράφονται οι τεχνικές ανάπτυξης αγωγίμων και διηλεκτρικών επιστρώσεων με την τεχνολογία inkjet. Ακολουθούν διατάξεις χημικής αντίχνευσης κυρίως στο τομέα της ιατρικής και βιολογίας και τέλος παρουσιάζονται οι καινοτόμες εφαρμογές τους.

Abstract

In this study it is analyzed the printability of two inks of nanoparticles which have the water as a base. Their composition is the same with only difference the ingredient rGO-APTES, which is found only in one of them. Reference is made about the preparation of the ink and the surface modification methods of the polymeric surfaces PLA, before the print. The prosthetic construction is about the 3D printing of the polymeric substrate PLA, with the method Fused Filament Fabrication. Special emphasis is given to the parameterization of the drop formation during the calibration and the way of printing the ink. Important part of the study is the optimization of the parameters about the spacing and the drop volume of the printing points. Finally, there are mentioned the methods of drying and curing of the printed film and the quality evaluation of the final product is presented with the use of profilometer, detachment tests with laser ablation, engraving with pencil, wetting with deionized water and adhesive tape. The goal is to optimize the printing parameters resulting in the printing ability of the two inks, the limitation of extensive spreading, the creation of a smooth printed film, the avoidance of the coffee ring effect, good wetting and the adhesion of ink-substrate.

The theoretical part presents the available inkjet technologies and their basic operating principles. Firstly, this technology is historically reviewed and its use in innovative applications is reported. A detailed reference is done about nanoparticle inks and more specifically about carbon nanoparticles and their properties. Emphasis is placed on the composition and rheological characteristics of the inks as well as on the effects of wetting and their interaction with the substrate. Next, the methods of surface modification of the substrates are reported (hydrophobic → hydrophilic behavior) and the methods of drying or curing of the printed film. In addition, techniques for developing conductive and dielectric coatings with inkjet technology are described. Following are chemical detection devices mainly in the field of medicine and biology and finally their innovative applications are presented.

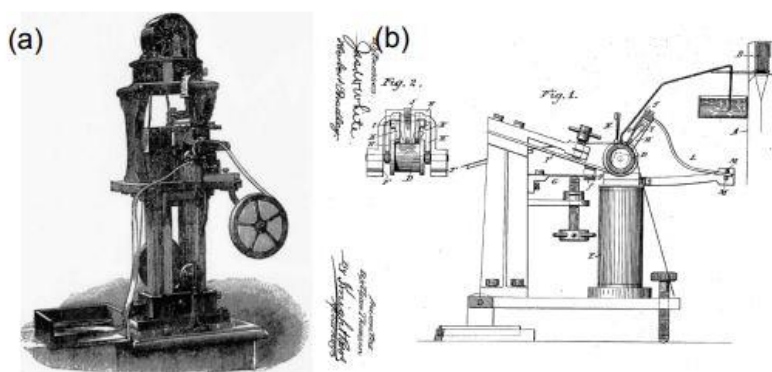
Εισαγωγή

Η εκτύπωση μελάνης μέσω ψεκασμού είναι μια από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές εκτύπωσης στις εκδόσεις και τις βιομηχανίες γραφικών, η οποία έχει τις ρίζες της στον 19^ο αιώνα. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, αυτή η τεχνολογία έχει βρει εφαρμογές πέρα από τον παραδοσιακό τομέα χρήσης της για να γίνει μία ευέλικτη μέθοδος εναπόθεσης λειτουργικών υλικών. Αυτά τα υλικά είναι μελάνες/πάστες οι οποίες μπορούν να εκτυπωθούν για να σχηματίσουν μια σειρά διατάξεων για διάφορους τομείς οπτοηλεκτρονικών εφαρμογών και ενέργειας, ως φωτοβολταϊκά, στον φωτισμό ως εύκαμπτες Οργανικές Διατάξεις Εκπομπής Φωτός OLEDs (Organic Light Emitting Diodes) και στην αντικατάσταση του οξειδίου του ινδίου με πρόσμιξη κασσίτερο (Indium Tin Oxide, ITO), σε αισθητήρες και βιοαισθητήρες, RFID, εύκαμπτες οθόνες, Τρανζίστορ Λεπτής Μembrάνης (Thin Film Transistors, TFT), τυπωμένες μνήμες, τυπωμένα κυκλώματα, 3D κεραιές, 3D τυπωμένα ηλεκτρονικά, στην έξυπνη συσκευασία, e-textiles (stretchable inks for electronic textiles), σε οχήματα (αντικείμενα εσωτερικού χώρου όπως θερμαντικά καθισμάτων (seat heaters), στην κατασκευή κεραμικών εξαρτημάτων, στη μηχανική ιστών και άλλων διατάξεων [1][2][3]. Στη βιομηχανία ηλεκτρονικών, οι τεχνικές εναπόθεσης ηλεκτρονικών διατάξεων εξαρτημάτων συνήθως χρησιμοποιούν φωτολιθογραφία ή μεθόδους εναπόθεσης ατμών υπό κενό με βάση τη μέθοδο ψεκασμού (sputtering). Οι εν λόγω διεργασίες ωστόσο είναι υψηλού κόστους, χρονοβόρες και απαιτούν πληθώρα υλικών. Η ανάπτυξη λειτουργικών μελανών για χρήση σε ηλεκτρονικές εφαρμογές και η χρήση της εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) είναι μια από τις πιο ελπιδοφόρες λύσεις για τη δραστική μείωση του κόστους κατασκευής [4]. Ωστόσο, η εφαρμογή της εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) οδηγεί σε μια σειρά από νέες προκλήσεις, συμπεριλαμβανομένης της χημικής σύστασης της μελάνης, τον ορθό σχεδιασμό της κεφαλής και του συστήματος εκτύπωσης καθώς και την αλληλεπίδραση της μελάνης (σταγονιδίων) με το υπόστρωμα και ο έλεγχος των μηχανισμών ξήρανσης ή σκλήρυνσης [5].

Κεφάλαιο 1 – Τεχνολογίες δισδιάστατης εκτύπωσης μέσω ψεκασμού μελάνης (inkjet)

1.1. Εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης (inkjet) - Ιστορική αναδρομή

Η αρχική ιδέα της εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) εντοπίζεται τον 18^ο αιώνα, όταν ο Abbé Nollet περιέγραψε το φαινόμενο ενός ρεύματος σταγονιδίων που παράγονται ύστερα από εφαρμογή στατικού ηλεκτρισμού [6]. Το φαινόμενο διερευνήθηκε περαιτέρω από τον Felix Savart (1833), ο οποίος περιέγραψε αυτόν τον μηχανισμό ως διάσπαση της ροής ενός υγρού σε μια σειρά από διαχωρισμένα σταγονίδια που οφείλεται στον νόμο της δυναμικής των ρευστών [7]. Ο Plateau (1856) έδειξε τη δημιουργία πιδάκων ή αεριωθούμενων (jet) υγρών από κυκλικά ακροφύσια (orifices) καθώς και την επίδραση των δονήσεων και του μεγέθους σε αυτά [8]. Ο Λόρδος William Kelvin (1858), πρότεινε τον πρώτο πρακτικό εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης (inkjet), τον οποίο ονόμασε καταγραφέα Siphon (Σχήμα 1) [9]. Ο Rayleigh (1878) εφήυρε ένα μοντέλο που εξηγούσε την παρατήρηση του Plateau για την αστάθεια ενός ρεύματος υγρού το οποίο έρεε ελεύθερα, υπό την επίδραση της επιφανειακής του τάσης [10]. Μετά από μισό αιώνα, το 1948, και με βάση τα αποτελέσματα του Rayleigh, εφευρέθηκε ο πρώτος εμπορικός εκτυπωτής inkjet από τον Rune Elmqvist, έναν μηχανικό από μια Σουηδική εταιρεία την Elema Schonander (μετονομάστηκε σε Siemens Elema). Αυτό το μηχάνημα, χρησιμοποιήθηκε για τη μεταγραφή αναλογικών σημάτων.

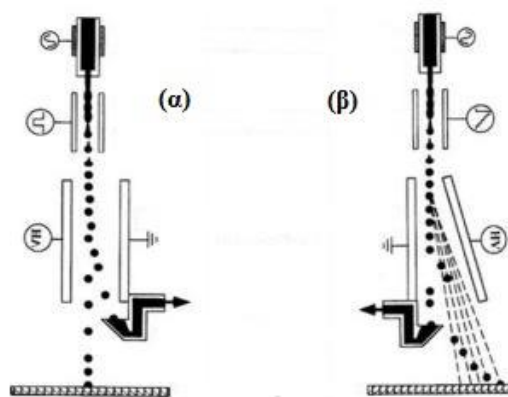


Σχήμα 1: Η πρώτη πρακτική συσκευή ψεκασμού μελάνης (inkjet): (α) Συσκευή εγγραφής Siphon και (β) πλάγια όψη του μηχανισμού τροφοδοσίας χαρτιού και εγγραφής [9].

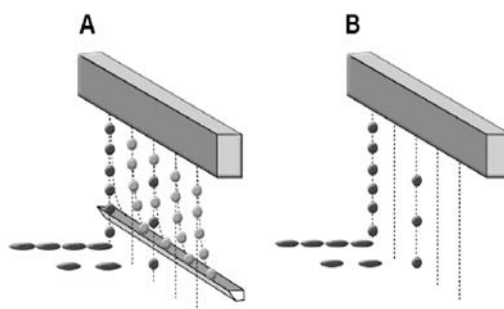
Ο Richard Sweet (1965) από το Πανεπιστήμιο του Stanford, εφήυρε το πρώτο σύστημα εκτυπωτή συνεχούς έγχυσης μελάνης (Continuous Inkjet - CIJ). Σε αυτόν τον εκτυπωτή, η ροή μελάνης χωρίστηκε σε μια ομοιόμορφη σειρά μεμονωμένων σταγόνων που σχηματίστηκαν με ρυθμό $100.000s^{-1}$ που προκλήθηκαν από ηλεκτρικό σήμα. Η τροχιά των μεμονωμένων σταγόνων ελεγχόταν από φορτισμένους εκτροπείς, στο επιθυμητό υπόστρωμα, και οι ανεπιθύμητες σταγόνες συγκεντρώθηκαν από έναν συλλέκτη. Σύμφωνα με τον μηχανισμό εκτροπής, το σύστημα εκτύπωσης CIJ μπορεί να χωριστεί στη λειτουργία της δυαδικής παραμόρφωσης και τη λειτουργία της πολλαπλής παραμόρφωσης (Σχήμα 2). Σε ένα δυαδικό σύστημα εκτροπής, οι σταγόνες είτε φορτίζονται είτε δεν φορτίζονται. Οι φορτισμένες σταγόνες εκτοξεύονται πάνω στο υπόστρωμα, ενώ οι μη φορτισμένες σταγόνες εκτρέπονται σε ειδικό συλλέκτη για επαναχρησιμοποίηση (Σχήμα 2α). Σε ένα σύστημα πολλαπλής εκτροπής, οι σταγόνες φορτίζονται και εκτοξεύονται στο υπόστρωμα με διαφορετική κλίση (Σχήμα 2β). Αυτό προκαλείται από την φορτισμένη, σε κλίση ή μη, υψηλής τάσης πλάκα. Οι μη φορτισμένες σταγόνες εκτρέπονται σε ειδικό συλλέκτη για επαναχρησιμοποίηση. Όταν η υψηλής τάσης πλάκα τοποθετείται

σε κλίση, τότε και μόνο, εκτυπώνεται μία σειρά από σταγόνες η μία δίπλα στην άλλη [11].

Σχήμα 2: Απεικόνιση αρχής λειτουργίας ενός συστήματος εκτυπωτή CIJ που λειτουργεί σε (α) λειτουργία δυναδικής εκτροπής και (β) λειτουργία πολλαπλής εκτροπής [11].

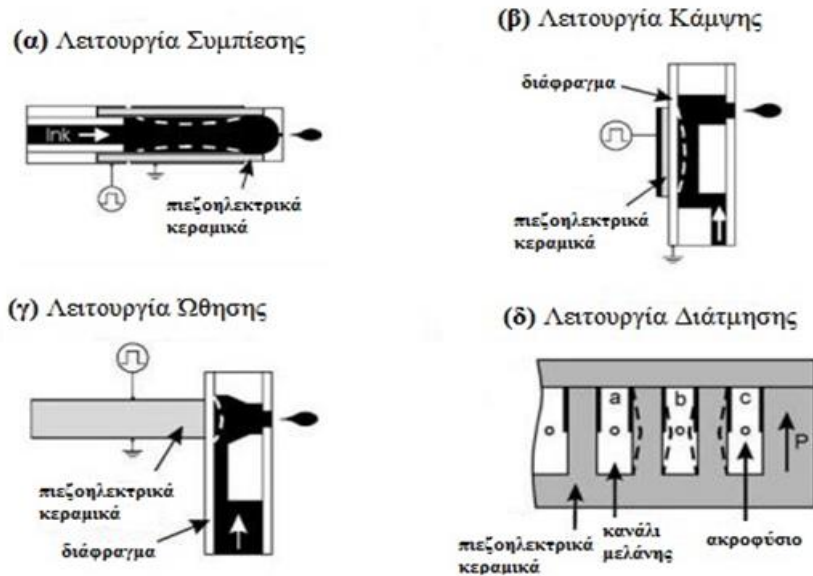


Ο πρώτος εμπορικός εκτυπωτής CIJ που χρησιμοποιήθηκε για εκτύπωση χαρακτήρων παρουσιάστηκε από την AB Dick Company το 1968. Με βάση την εφεύρεση του Sweet, η IBM (1976) εισήγαγε επίσης ένα σύστημα εκτυπωτή CIJ (IBM 4640) [12]. Οι εμπορικοί εκτυπωτές CIJ έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στις βιομηχανικές αγορές κωδικοποίησης, σήμανσης και ετικετών, καθώς και στις γραφικές τέχνες και στην αγορά εκτύπωσης όπου απαιτείται γρήγορη ταχύτητα. Ταυτόχρονα, εφευρέθηκε μια ακόμη μέθοδος εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet), γνωστή ως επιλεκτική εναπόθεση μελάνης (Drop On Demand - DOD). Αυτοί οι εκτυπωτές εναποθέτουν μεμονωμένα σταγονίδια όταν απαιτείται, προσφέροντας υψηλή κατασκευαστική ακρίβεια, λόγω ψεκασμού της μελάνης στην επιθυμητή τοποθεσία (Σχήμα 3). Ως εκ τούτου, πρόκειται για οικονομικά συμφέρουσα μέθοδο σε σχέση με τους εκτυπωτές ψεκασμού μελάνης CIJ.



Σχήμα 3: Α) Εκτύπωση Ψεκασμού Μελάνης με Συνεχή Ροή (Continuous Inkjet, CIJ), Β) Εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand, DOD) [13]

Έπειτα, το 1965 αναπτύχθηκε η βασική ιδέα του θερμικού εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης DOD από τον Mark Naiman, της εταιρείας Sperry Rand Corporation. Με βάση το σχέδιο του Mark, το 1979, η εταιρεία Canon ανέπτυξε την πρώτη κεφαλή εκτύπωσης θερμικής έγχυσης μελάνης. Παράλληλα, η εταιρεία Hewlett Packard (1981) ανέπτυξε τον πρώτο της θερμικό εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης DOD. Τις τελευταίες δεκαετίες, η Canon και η Hewlett Packard δημιούργησαν πολλούς επιτραπέζιους θερμικούς εκτυπωτές με την επωνυμία Bubble Jet και ThinkJet. Στα τέλη της δεκαετίας του 1940, δημιουργήθηκε η μέθοδος του πιεζοηλεκτρικού εκτυπωτή DOD από την εταιρεία Radio Corporation of America [14]. Στη δεκαετία του 1970, αναπτύχθηκαν τέσσερις τύποι πιεζοηλεκτρικών κεφαλών εκτύπωσης DOD, οι οποίες διακρίνονταν από τους διαφορετικούς τρόπους λειτουργίας τους, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.



Σχήμα 4: Ταξινόμηση διαφορετικών τύπων πιεζοηλεκτρικών κεφαλών εκτύπωσης DOD με βάση τους τρόπους παραμόρφωσης για τον σχηματισμό και ψεκασμό σταγόνων μελάνης [15].

Ο πρώτος τύπος (Σχήμα 4α) ονομάζεται λειτουργία συμπίεσης (squeeze mode) και διαθέτει κεφαλή εκτύπωσης η οποία εφευρέθηκε από τον Zoltan από την εταιρεία Clevite το 1972. Ο δεύτερος τύπος (Σχήμα 4β) ονομάζεται λειτουργία κάμψης (bend mode) και αναφέρθηκε για πρώτη φορά στο δίπλωμα ευρεσιτεχνίας από τον Stemme από το Πανεπιστήμιο Chalmers στη Σουηδία. Αυτή η λειτουργία έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εμπορικούς εκτυπωτές που πωλούνται από τις Xerox, Tektronix, Epson και Kyocera. Ο τρίτος τύπος (Σχήμα 4γ) ονομάζεται λειτουργία ώθησης (push mode) και διαθέτει κεφαλή εκτύπωσης η οποία εφευρέθηκε από τον Howkinστης εταιρείας Exxon Company. Το είδος κεφαλής εκτύπωσης, σε αυτή τη λειτουργία, έχει χρησιμοποιηθεί για τους εκτυπωτές που παράγονται από τις Hitachi, Brother, Trident και Epson. Ο τέταρτος τύπος (Σχήμα 4δ) ονομάζεται λειτουργία διάτμησης (shear mode) και διαθέτει κεφαλή εκτύπωσης η οποία εφευρέθηκε από τους Fischbeck και Wright από την εταιρεία Xerox Corporation το 1986. Αυτή η κεφαλή εκτύπωσης χρησιμοποιείται σε εμπορικά προϊόντα που πωλούνται από τις Fujifilm Dimatix και την Xaar [12]. Η τεχνική της ηλεκτροστατικής εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (electrostatic inkjet DOD) κατοχυρώθηκε για πρώτη φορά το 1958 από τον Winston. Λόγω της απαίτησης αγωγιμής μελάνης, αυτό το σύστημα δεν είναι πρακτικό για την εκτύπωση πολυλειτουργικών υλικών και χρησιμοποιείται για εφαρμογές γραφικών από την ToneJet [3]. Η πιεζοηλεκτρική εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (piezoelectric inkjet DOD) χρησιμοποιείται ευρύτερα σε βιομηχανικές εφαρμογές. Οι κεφαλές που χρησιμοποιούνται στην πιεζοηλεκτρική εκτύπωση έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και μπορεί να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι υγρών χωρίς τον κίνδυνο αλλοίωσης των ιδιοτήτων της μελάνης. Αυτό την καθιστά τεχνική πολύ υποσχόμενη για την εκτύπωση λειτουργικών υλικών με το μειονέκτημα ότι οι κεφαλές εκτύπωσης (printheads) και ο σχετικός εξοπλισμός έχουν υψηλό κόστος [13]. Συνοπτική παρουσίαση των διαφορετικών τεχνικών εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet), φαίνονται στο Σχήμα 5.



Σχήμα 5:Ο τεχνολογικός χάρτης της εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet) [11].

1.2. Βασικές Αρχές Λειτουργίας

Οι εκτυπωτές inkjet χωρίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τον μηχανισμό δημιουργίας σταγόνων (drop formation). Οι μηχανισμοί εκτύπωσης είναι ευρέως γνωστοί ως (α) Εκτύπωση Ψεκασμού Μελάνης με Συνεχή Ροή (Continuous Inkjet Printing, CIJ) και (β) Εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand, DOD). Ο μηχανισμός εκτύπωσης DOD διακρίνεται σε τέσσερις υποκατηγορίες, την θερμική (thermal), πιεζοηλεκτρική (piezoelectric), ηλεκτροστατική (electrostatic) και την ακουστική (acoustic) (Σχήμα 5). Οι κύριοι μηχανισμοί CIJ και DOD μπορούν να σχηματίσουν σταγονίδια με εύρος διαμέτρου 10 έως 150 μm . Η εκτύπωση CIJ χρησιμοποιείται κυρίως σε εφαρμογές κωδικοποίησης (coding) και χαρακτηρισμού (marking), με διάμετρο σταγόνας περίπου 100 μm , ενώ η κύρια χρήση της εκτύπωσης DOD αφορά γραφικά (graphics) και κείμενα (text) με διάμετρο σταγόνας 20 έως 50 μm [5][16].

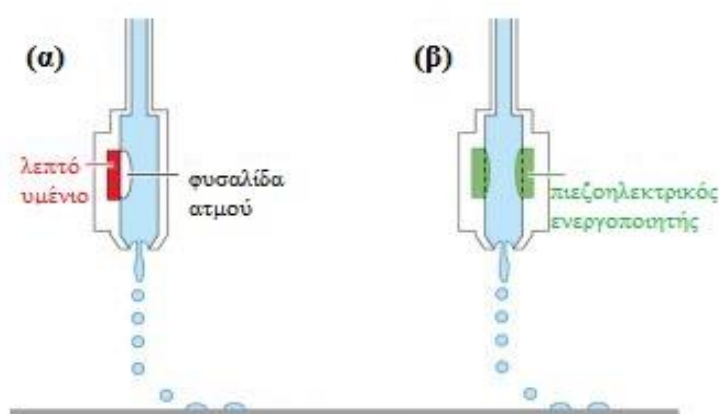
1.2.1. Εκτύπωση Ψεκασμού Μελάνης με Συνεχή Ροή (Continuous Inkjet Printing, CIJ)

Το μειονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι η εκτύπωση μη επιθυμητής μελάνης κατά την διαδικασία ψεκασμού, γεγονός που την καθιστά μη κερδοφόρα μέθοδο λόγω της σπατάλης υλικού [17].

1.2.2. Εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand, DOD)

Βασικό πλεονέκτημα της μεθόδου είναι ο ελεγχόμενος ψεκασμός της μελάνης. Η δυνατότητα ελέγχου κάθε μεμονωμένης σταγόνας, όσον αφορά την εναπόθεση μελάνης στο υπόστρωμα, την καθιστά οικονομικά συμφέρουσα έναντι της CIJ. Η πτώση κάθε σταγόνας από το ακροφύσιο επιτυγχάνεται μόνο όταν η τιμή της πίεσης ξεπεράσει το όριο συγκράτησης της μελάνης στο ακροφύσιο. Όταν δεν ασκείται πίεση στο υγρό, αυτό παραμένει στατικό στο ακροφύσιο λόγω της επιφανειακής τάσης. Ο έλεγχος της πίεσης μπορεί να επιτευχθεί με θερμική διαδικασία (thermal process) ή πιεζοηλεκτρικό μετατροπέα (piezoelectric transducer) [17]. Γενικά, σε

ένα θερμικό σύστημα εκτύπωσης DOD (Σχήμα 6α), οι σταγόνες εκτοξεύονται έπειτα από άσκηση πίεσης που δημιουργείται από ατμό ή κάποιο θερμαντικό στοιχείο με το οποίο έρχεται σε άμεση επαφή μία λεπτή στρώση μελάνης. Έπειτα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί την εξάτμιση του διαλύτη της μελάνης, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό φυσαλίδας. Παρόλο που ο θερμικός εκτυπωτής DOD χαρακτηρίζεται από ευκολία χρήσης, η ανάγκη δημιουργίας της φυσαλίδας κατά την εκτύπωση περιορίζει τη χρήση του σε υγρά με χαμηλή θερμοκρασία βρασμού (ζέσης) και υψηλή τάση ατμών. Ωστόσο, οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται στην κεφαλή εκτύπωσης περιορίζουν την επιλογή σύνθετων υλικών για την εκτύπωση, τα οποία μπορεί να είναι ευαίσθητα σε αυτές. Στην πιεζοηλεκτρική εκτύπωση DOD (Σχήμα 6β), η πίεση δημιουργείται έπειτα από μηχανική ενεργοποίηση, που προκαλείται από έναν πιεζοηλεκτρικό μετατροπέα (transducer) [5].



Σχήμα 6: Σχηματικό διάγραμμα του (α) θερμικού και (β) του πιεζοηλεκτρικού συστήματος εκτύπωσης [5].

Θερμική Μέθοδος DOD (Thermal Drop On Demand - DOD)

Στη συγκεκριμένη μέθοδο, τα σταγονίδια σχηματίζονται έπειτα από ξαφνική θερμότητα που προσδίδεται στη μελάνη. Η θερμότητα αυτή αναπαράγεται από μία μικρή αντίσταση-στοιχείο, από το οποίο διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα, και βρίσκεται εντός μικρού θαλάμου που περιέχεται στη κεφαλή εκτύπωσης της μελάνης. Η θερμοκρασία της αντίστασης κυμαίνεται στους 350 - 400 °C [13], προκαλώντας αύξηση της θερμοκρασίας μιας λεπτής στρώσης της μελάνης, πέρα του σημείου ζέσεως του, με στόχο τον σχηματισμό μικρών φυσαλίδων. Με την παύση της ροής του ηλεκτρικού ρεύματος, οι φυσαλίδες εξαφανίζονται μέσω της μεταφοράς θερμότητας και παράγουν παλμό πίεσης με αποτέλεσμα την πτώση της σταγόνας [17].

Πιεζοηλεκτρική Μέθοδος DOD (Piezoelectric DOD)

Η συγκεκριμένη μέθοδος βασίζεται στην εναπόθεση σταγονιδίων κατόπιν επιβολής πίεσης. Η τελευταία δημιουργείται έπειτα από εφαρμογή μηχανικής δύναμης που προκαλείται από έναν πιεζοηλεκτρικό μετατροπέα [17]. Συγκεκριμένα, ένας πιεζοηλεκτρικός κρύσταλλος (κατασκευασμένος συνήθως από Τιτάνιο, Ζιρκόνιο ή Μόλυβδο) υφίσταται παραμόρφωση όταν εφαρμόζεται σ' αυτό διαφορά τάσης (ηλεκτρικό ρεύμα). Αυτή η παραμόρφωση χρησιμοποιείται για να δημιουργήσει μηχανικά την πίεση, που απαιτείται για τον σχηματισμό και τον ψεκάσμο μιας σταγόνας από το ακροφύσιο [13]. Ανάλογα με την λειτουργία που χρησιμοποιεί η μέθοδος αυτή, διακρίνεται σε τέσσερις υποκατηγορίες:

- Στην λειτουργία συμπίεσης (squeeze mode): Η συστολή του πιεζοκεραμικού μορφοτροπέα, ως αποτέλεσμα εφαρμογής διαφοράς τάσεως, ασκεί πίεση με αποτέλεσμα τον ψεκάσμο μιας μικρής ποσότητας μελάνης έξω από το ακροφύσιο [18].
- Στην λειτουργία κάμψης (bend mode): Η κεφαλή εκτύπωσης σε αυτή τη λειτουργία

αποτελείται από έναν μικρό θάλαμο, έναν αγωγό παροχής εισόδου και έναν εξόδου για τη μελάνη. Στον μικρό θάλαμο υπάρχει ένα διάφραγμα (diaphragm) το οποίο είναι συνδεδεμένο με μία εξωτερική πιεζοηλεκτρική πλάκα. Όταν εφαρμόζεται τάση, η πιεζοηλεκτρική πλάκα ενεργοποιείται και προκαλεί καμπτική παραμόρφωση στο διάφραγμα. Αυτή η πίεση που δημιουργείται, προκαλεί τον ψεκασμό της μελάνης από το ακροφύσιο [12].

- Στην λειτουργία ώθησης (push mode): Σε αυτή την λειτουργία, ο ψεκασμός της μελάνης, από το ακροφύσιο, προκαλείται από τη διαστολή πιεζοηλεκτρικών ράβδων, έπειτα από εφαρμογής τάσης [12].
- Στην λειτουργία διάτμησης (shear mode): Στην κεφαλή εκτύπωσης, το σταγονίδιο που σχηματίζεται ψεκάζεται έπειτα από κάμψη του άνω και του κάτω μισού του καναλιού, το οποίο παραμορφώνεται με διάτμηση από τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία-πλάκες [12].

Ηλεκτροστατική Τεχνική DOD (Electrostatic DOD)

Σε αντίθεση με το θερμικό και πιεζοηλεκτρικό σύστημα εκτύπωσης DOD, η εκτόξευση σταγονιδίων μελάνης στο σύστημα ηλεκτροστατικής εκτύπωσης inkjet δημιουργείται από ένα ηλεκτροστατικό πεδίο που συνήθως δρα μεταξύ του ακροφυσίου και μιας αγωγίμης πλάκας. Καθώς το μέγεθος της σταγόνας εξαρτάται από τη διαφορά ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του ακροφυσίου και της πλάκας του ηλεκτροδίου, μπορούν να σχηματιστούν πολύ μικρές σταγόνες ή λεπτές γραμμές με το σύστημα ηλεκτροστατικής εκτύπωσης. Ως αποτέλεσμα, σχηματίζεται μια κωνική επιφάνεια που ονομάζεται κώνος Taylor και από την άκρη του κώνου δημιουργούνται σταγόνες. Αρχικά η σταγόνα κινείται από το ακροφύσιο με μεγάλη ταχύτητα και στη συνέχεια επιβραδύνεται σχηματίζοντας έναν σύνδεσμο (ligament) όπου σε μερικά σημεία διασπάται και η επιφανειακή τάση οδηγεί την νέα σφαιρική σταγόνα σε πτώση. Στην περίπτωση που ο σύνδεσμος διασπαστεί σε περισσότερες από μία σταγόνες τότε δημιουργούνται σταγόνες δορυφόροι (satellites drops) [17].

Ακουστική Τεχνική DOD (Acoustic DOD)

Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες τεχνικές εκτύπωσης ψεκασμού DOD, στην ακουστική τεχνική δεν χρησιμοποιείται ακροφύσιο. Η εν λόγω μέθοδος χρησιμοποιεί έναν υψηλής συχνότητας μετατροπέα, στο πίσω μέρος ενός ακουστικού φακού, ο οποίος διοχετεύει ακουστικά κύματα μέσω του φακού. Τα κύματα που προκαλούνται από την ακουστική ενέργεια, δημιουργούν πίεση ικανή τέτοια ώστε να σχηματιστεί σταγόνα. Το πλεονέκτημα της τεχνικής είναι η απουσία στομίου (orifice) με αποτέλεσμα να αποφεύγεται το πρόβλημα της απόφραξης των ακροφυσίων (clogging), ένα κοινό πρόβλημα που παρατηρείται στους θερμικούς και πιεζοηλεκτρικούς εκτυπωτές inkjet [16].

1.2.3. Πλεονεκτήματα και Μειονεκτήματα CIJ - DOD

Ενώ η εκτύπωση CIJ έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως η υψηλή συχνότητα εκτόξευσης σταγόνας (20 – 60 kHz), η δυνατότητα εκτύπωσης από μεγάλη απόσταση υποστρώματος και ακροφυσίου κεφαλής εκτύπωσης λόγω της υψηλής ταχύτητας πτώσης (>10 m/s) και το γεγονός ότι δεν δημιουργείται εύκολα φράξιμο των ακροφυσίων, ωστόσο δεν είναι κατάλληλη για την εκτύπωση λειτουργικών υλικών λόγω των πολλών ανεπιθύμητων σταγόνων στο σύστημα εκτύπωσης, οι οποίες ανακυκλώνονται. Οι ανακυκλώσιμες σταγόνες μπορούν να επηρεαστούν από την έκθεσή τους στο περιβάλλον. Σήμερα, η τεχνική CIJ χρησιμοποιείται συνήθως σε γραφικές εφαρμογές υψηλής ταχύτητας αλλά και χαμηλής ποιότητας (π.χ. επισήμανση και σήμανση). Πλεονέκτημα της θερμικής εκτύπωσης, inkjet DOD, είναι ότι μπορεί να δημιουργήσει πολύ μικρής διαμέτρου σταγόνες και υψηλής πυκνότητας ακροφυσίων (high nozzle density), γεγονός που επιτρέπει την κατασκευή κεφαλών εκτύπωσης και προϊόντων με χαμηλότερο κόστος. Έτσι, αυτή η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως στην αγορά έγχρωμων εκτυπώσεων.

Αντίθετα τα μειονεκτήματα σχετίζονται κυρίως με τους περιορισμούς των υγρών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Το υγρό (fluid) πρέπει να έχει αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες. Με ένα ακατάλληλο υγρό, αυτές οι υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να ευνοήσουν τον σχηματισμό μιας σκληρής επίστρωσης στο στοιχείο αντίστασης, το οποίο στη συνέχεια μειώνει την αποτελεσματικότητά του, και τελικά τη διάρκεια ζωής της κεφαλής εκτύπωσης. Επίσης, η υψηλή θερμοκρασία μπορεί να προκαλέσει προβλήματα όπως στις ιδιότητες του υγρού και να υποστεί βλάβη (όπως συμβαίνει με ορισμένα ευαίσθητα υγρά και πολυμερή) [13].

1.3. Τεχνολογίες ψεκασμού μελάνης (Inkjet)

Κατά τη διαμόρφωση των λειτουργικών μελανών inkjet, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η επίδραση κάθε συστατικού στη συνολική απόδοση της μελάνης [19]. Οι κύριοι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη για μία εκτυπώσιμη μελάνη είναι η σταθερότητά της (κατά της καθίζησης καθώς και η χημική σταθερότητα) και οι ρεολογικές της ιδιότητες όπως το ιξώδες, η επιφανειακή τάση και η πυκνότητά της. Ωστόσο, για διασπορές λειτουργικών υλικών, οι συνθήκες για την κατασκευή ευσταθών αιωρημάτων-μελανών είναι διαφορετικές. Έτσι, η παρούσα ενότητα θα εξετάσει κυρίως τις ρεολογικές ιδιότητες. Το ιξώδες της μελάνης είναι πολύ σημαντικό όχι μόνο για τη δυνατότητα ψεκασμού, αλλά και για την ικανότητα διαβροχής των σταγόνων που εκτοξεύονται στο υπόστρωμα κατά την εναπόθεση. Το ιξώδες της μελάνης μπορεί να επηρεαστεί από τη συγκέντρωση των στερεών ή των διαλυμένων ουσιών, τη σύνθεση του διαλύτη, τους επιφανειοδραστικούς παράγοντες (surfactants) και την συσσωμάτωση - κροκίδωση (floculation). Κανονικά για τις μελάνες με νευτωνική ρεολογική συμπεριφορά οι οποίες έχουν σταθερό ιξώδες σε ένα εύρος ρυθμών διάτμησης, οι προτεινόμενες τιμές ιξώδους, για τις εκτυπώσιμες μελάνες, είναι συνήθως κάτω από 20mPa*s και 3mPa*s για πιεζοηλεκτρικές και θερμικές κεφαλές εκτύπωσης, αντίστοιχα.

«Νευτωνική συμπεριφορά, παρουσιάζουν τα ρευστά όπως το νερό και τα περισσότερα αέρια που ικανοποιούν το κριτήριο του Νεύτωνα (έχουν σταθερό ιξώδες)»[20]

«Μη Νευτωνική συμπεριφορά, παρουσιάζουν τα ρευστά που η σχέση μεταξύ της διατμητικής τάσης και του ρυθμού παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική (δεν έχουν σταθερό ιξώδες)»[20]

Για μελάνες με μη-νευτωνική συμπεριφορά, αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν το ιξώδες των μελανών με υψηλό ρυθμό διάτμησης ($>1000s^{-1}$), καθώς η συχνότητα ψεκασμού των κεφαλών εκτύπωσης είναι συνήθως υψηλότερη από 1kHz. Παρομοίως, η επιφανειακή τάση της μελάνης μπορεί επίσης να επηρεάσει το σχηματισμό των σταγόνων και την εξάπλωση της εκτυπωμένης σταγόνας στο υπόστρωμα μετά την επαφή. Προκειμένου να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη εκτόξευση των σταγονιδίων από το ακροφύσιο, η επιφανειακή τάση πρέπει να είναι μεταξύ 25 και 50mN*m⁻¹. Προκειμένου να χαρακτηριστεί και να ποσοτικοποιηθεί η επίδραση του ιξώδους, της επιφανειακής τάσης και των άλλων παραγόντων (π.χ. η πυκνότητα μελάνης και η διάμετρος του ακροφυσίου) στη συμπεριφορά εκτίναξης μελανών εκτύπωσης, χρησιμοποιείται ένας αριθμός από αδιάστατες φυσικές σταθερές. Αυτοί είναι οι αριθμοί Reynolds (**Re**), Weber (**We**) και Ohnesorge (**Oh**). Ο αριθμός Reynolds ορίζεται ως ο λόγος των αδρανειακών δυνάμεων προς τη δύναμη ιξώδους ή τη δύναμη τριβής, η οποία μπορεί να εκφραστεί ως:

$$Re = \frac{v \cdot \rho \cdot a}{\eta} \quad (1)$$

όπου **v**, **ρ**, **a** και **η** είναι η ταχύτητα σταγονιδίων, η πυκνότητα του ρευστού, η διάμετρος του ακροφυσίου και το δυναμικό ιξώδες διάτμησης του ρευστού, αντίστοιχα. Ο αριθμός Weber

ορίζεται ως ο λόγος της αδρανειακής δύναμης και της δύναμης επιφανειακής τάσης και μπορεί να εκφραστεί ως:

$$We = \frac{v^2 * \rho * \alpha}{\gamma} \quad (2)$$

Ο αριθμός Ohnesorge αντιπροσωπεύει την πληροφορία πτώσης που σχετίζεται με την αναλογία διασποράς του εσωτερικού ιξώδους προς τη δύναμη επιφανειακής τάσης, η οποία ορίστηκε από τον Wolfgang von Ohnesorge (1936) ως [21]:

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\rho * \alpha * \gamma}} = \frac{\sqrt{We}}{Re} \quad (3)$$

Γενικά, όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές του αριθμού Oh τόσο πιο μικρές είναι οι απώλειες τριβής. Έτσι, η ενέργεια είναι μεγαλύτερη από αυτή της επιφανειακής τάσης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα την δυνατότητα σχηματισμού σταγόνας. Από την άλλη πλευρά, σε υψηλότερες τιμές του αριθμού Oh, η εκτόξευση των σταγονιδίων, από τις κεφαλές εκτύπωσης, γίνεται οριακά αδύνατη. Ο Fromm για να διερευνήσει τη σχέση μεταξύ της τιμής του αριθμού Oh και των εκτυπώσιμων μελανών, όρισε μία παράμετρο Z , ως εξής:

$$Z = \frac{1}{Oh} \quad (4)$$

και πρότεινε ότι τα σταθερά σταγονίδια μπορούν να εκτοξευθούν όταν η τιμή του Z είναι μεγαλύτερη από 2. Αυτή η πρόβλεψη βελτιώθηκε περαιτέρω από τους Reis & Derby (2000) που χρησιμοποίησαν αριθμητικές προσομοιώσεις για να προτείνουν ότι η τιμή του αριθμού Z για σταθερό σχηματισμό σταγόνας είναι στην περιοχή από 1 έως 10. Αυτό το εκτυπώσιμο εύρος του αριθμού Z για διαλύτες μίγματος έχει βελτιωθεί περαιτέρω με πειραματικές μελέτες, που έδειξαν ότι τα υγρά μπορούν να εκτυπωθούν εντός των ορίων $4 \leq Z \leq 14$ [22]. Εκτός από τον αριθμό Z , δύο περαιτέρω περιοριστικές συνθήκες έχουν χρησιμοποιηθεί για να καθοριστεί η απόδοση της διαδικασίας σχηματισμού σταγόνων. Ο πρώτος οριακός συντελεστής είναι η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για την εκτόξευση σταγόνας για να ξεπεραστεί το φράγμα της επιφανειακής τάσης υγρού/αέρα στην κεφαλή εκτύπωσης. Ο Duineveld πρότεινε ότι υπάρχει μια ελάχιστη ταχύτητα V_{min} για την εκτόξευση της σταγόνας [24] ως:

$$v_{min} = \sqrt{\frac{4 * \gamma}{\rho * \alpha}} \quad (5)$$

Ο αριθμός Weber (We) με την ελάχιστη ταχύτητα για την εκτόξευση της σταγόνας, διαμορφώνεται σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση:

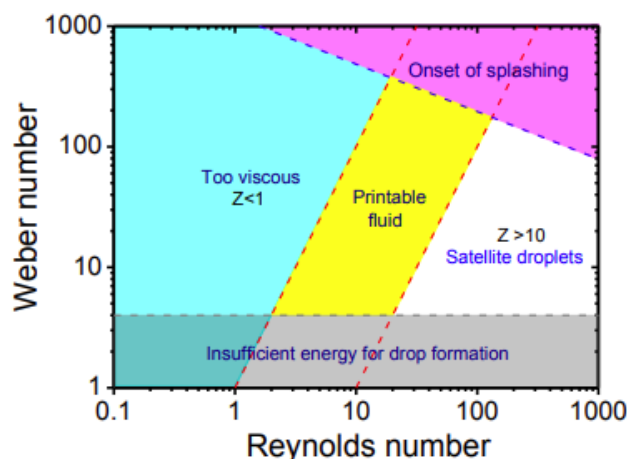
$$We = v_{min}^2 * \frac{\rho * \alpha}{\gamma} > 4 \quad (6)$$

Ο δεύτερος περιορισμός είναι η μέγιστη ταχύτητα για την πρόληψη της τυχαίας εκτίναξης ή διασποράς, όταν η σταγόνα προσκρούει στο υπόστρωμα. Αυτός ο περιορισμός ορίστηκε για πρώτη φορά από τους Stow και Hadfield (1981) ως:

$$f(R) = We^{0,5} * Re^{0,25} \quad (7)$$

όπου το $f(R)$ είναι συνάρτηση της τραχύτητας της επιφάνειας [23]. Έχει παρατηρηθεί ότι, για επίπεδες και λείες επιφάνειες το $f(R)$ ισούται περίπου με την τιμή 50. Σύμφωνα με τις εξισώσεις και την τιμή του αριθμού Z , μπορεί να προσδιοριστεί το εύρος παραμέτρων των αριθμών

Weber και Reynolds για τον σχηματισμό σταγόνων στο σύστημα εκτύπωσης DOD, για ρευστά με νευτώνική συμπεριφορά, όπως φαίνεται στο Σχήμα 7 [5][25].



Σχήμα 7: Οι αριθμοί Reynolds και Weber για να απεικονίσουν το πιθανό εύρος τιμών για τα ρευστά με νευτώνική συμπεριφορά όπου σχηματίζεται η σταγόνα inkjet [5][25]

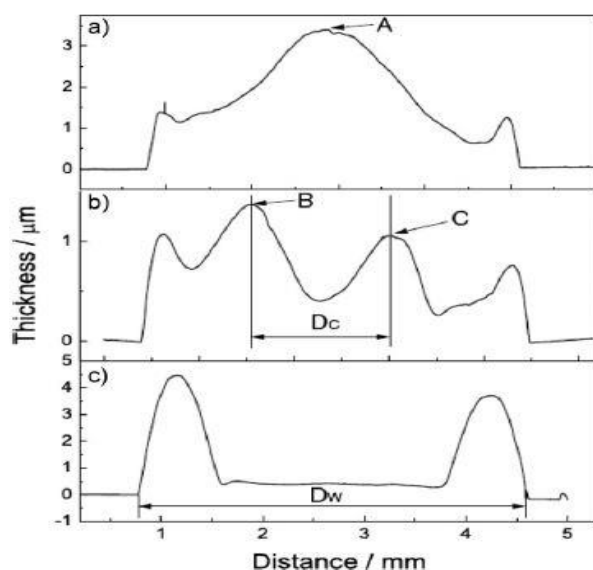
1.4. Εφαρμογές

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι βασικές εφαρμογές της τεχνολογίας inkjet.

1.4.1. Επαφές και Αγώγιμες Κατασκευές

Τα μέταλλα και τα αγώγιμα πολυμερή αποτελούν τη βάση των επαφών και των διασυνδέσεων που είναι απαραίτητες για τη λειτουργία των ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, τα οποία μπορούν να αποτελούνται από δομικά στοιχεία όπως τα Τρανζίστορ Φαινομένου Πεδίου¹ (Field Effect Transistor, **FET**) ή σε ηλεκτρονικές-οπτικές συσκευές (όπως LED και φωτοβολταϊκά) και στοιχεία μνήμης. Οι συμβατικές επαφές και οι αγώγιμες γραμμές ορίζονται παραδοσιακά χρησιμοποιώντας τεχνικές λιθογραφίας. Ωστόσο, η ιδιότητα άμεσης εγγραφής χωρίς μάσκα της εκτύπωσης inkjet μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των αγώγιμων γραμμών σημαντικής πολυπλοκότητας. Αν και αυτές οι δομές συνήθως περιλαμβάνουν εκτύπωση νανοσωματιδίων αργύρου και χρυσού, ορισμένες από τις παρουσιαζόμενες αναφορές περιλαμβάνουν τη χρήση μικτών νανοσωματιδίων μετάλλων και αγώγιμων νανοσωματιδίων πολυμερούς καθώς και οργανομεταλλικών μελανών.

¹ **Τρανζίστορ Φαινομένου Πεδίου (FET)**: είναι ένας τύπος τρανζίστορ που χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρικό πεδίο για τον έλεγχο της ροής του ρεύματος σε έναν ημιαγωγό.



Σχήμα 8: Οι διατομές σταγονιδίων με μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες ξήρανσης αποκαλύπτουν μια αλλαγή σχηματισμού από «λόφο» σε «δακτύλιο». Οι θερμοκρασίες είναι α) 30, β) 35 και γ) 60 °C, αντίστοιχα [26].

Το φαινόμενο «καφέ δακτύλιος» (coffee ring effect) είναι ένας από τους κύριους λόγους για την ανομοιόμορφη εναπόθεση υμενίου. Το ίδιο ισχύει και για διαλύματα ή εναιωρήματα που βασίζονται σε νανοσωματίδια. Οι Li και συνεργάτες (2007), μελέτησαν τις συνθήκες ξήρανσης των σταγονιδίων νανοσωματιδίων αργύρου και τις μορφολογικές ιδιότητες των υμενίων για τον προσδιορισμό μιας κρίσιμης θερμοκρασίας ξήρανσης, T_c , για το βέλτιστο σχηματισμό του υμενίου [26]. Σε αυτή την περίπτωση νανοσωματίδια αργύρου (με διάμετρο 30 nm), εναιωρήθηκαν σε αιθανόλη, τυπώθηκαν πρώτα σε γυάλινες διαφάνειες και ξηράθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες από 12 έως 60°C όπου τελικά πυροσυσσωματώθηκαν σε κενό στους 400°C. Η μορφολογία των εναποτιθέμενων υμενίων προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας προφιλόμετρο (profilometer) και βρέθηκε ότι συμφωνεί με τα θεωρητικά δεδομένα, τα οποία προέβλεψαν ότι αυξάνοντας τη θερμοκρασία ξήρανσης, ο σχηματισμός υμενίου άλλαξε από «κορυφή» σε σχηματισμό δακτυλίου (Σχήμα 8), με αποτέλεσμα το υμένιο να παρουσιάζει κακή ποιότητα. Η κρίσιμη θερμοκρασία, T_c , αποδείχθηκε ότι εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον όγκο της σταγόνας, που κυμαινόταν μεταξύ 300pL και 10mL [27].

1.4.2. Οργανικό Τρανζίστορ Λεπτής Μεμβράνης (Organic Thin Film Transistor, OTFT)

Ένα βασικό στοιχείο για την υλοποίηση των οργανικών κυκλωμάτων είναι το Οργανικό Τρανζίστορ Λεπτής Μεμβράνης (OTFT). Η χρήση των OTFT έχουν χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές για «low-end» συσκευές (είναι συσκευές με χαμηλότερη τιμή κόστους αγοράς από άλλες παρόμοιες που πωλούνται στην ίδια αγορά) όπως στις ετικέτες ταυτοποίησης μέσω ραδιοσυχνότητων (Radio Frequency Identification, RFID) [27][28] και στις «backplane²» οθόνες [27][29]. Η έρευνα επικεντρώθηκε τόσο σε πλήρως εκτυπωμένες, όσο και σε υβριδικές (hybrid)

² **Backplane οθόνες:** Διαθέτουν τεχνολογία που αποτελεί κύριο μέρος της βιομηχανίας οθονών και είναι υπεύθυνη για την ενεργοποίηση και απενεργοποίηση των μεμονωμένων pixel. Αποτελείται από τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης τα οποία λειτουργούν ως διακόπτες.

συσκευές (συνδυασμός λιθογραφίας και εκτύπωσης). Το OTFT είναι μια συσκευή που αποτελείται από τέσσερις επιστρώσεις (four-layer device), εκ των οποίων, οι δύο είναι από ηλεκτρόδιο (πηγή, απαγωγό και πύλη -gate-) και οι άλλες δύο επιστρώσεις από διηλεκτρικό και ενεργό οργανικό υλικό, αντίστοιχα. Αν και η βασική δομή ενός OTFT φαίνεται απλή, ωστόσο είναι πολύπλοκη και οι δυσκολίες που προκύπτουν οφείλονται στη προσθήκη διαλύτη και σε ζητήματα που αφορούν την εκτύπωση των επιστρώσεων. Αυτές οι δυσκολίες δυσχεραίνουν την εκτύπωση κυρίως των εύκαμπτων ηλεκτρονικών (λόγω μη επίπεδων υποστρωμάτων).

Επιπλέον, η **ταχύτητα εναλλαγής** (switching/ toggling speed) (είναι μέτρο του ρυθμού με τον οποίο μια ηλεκτρονική συσκευή είναι ικανή να αλλάξει την κατάσταση της και η καθυστέρηση που τυχόν εντοπίζεται είναι συνυφασμένη με την τεχνολογία της) ενός κυκλώματος εξαρτάται από την κινητικότητα (mobility) και την αναλογία του μήκους αγωγού, L , (channel length) προς το πλάτος του αγωγού, W , (channel width) του τρανζίστορ. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εκτύπωση inkjet προσφέρει ανάλυση $\geq 20\mu\text{m}$, αλλά μειονεκτεί λόγω περιορισμού για περαιτέρω σμίκρυνση του μήκους αγωγού. Αυτό έχει επίπτωση στον σχεδιασμό του κυκλώματος, περιορίζοντας τις ταχύτητες εναλλαγής μεταξύ 1–100 Hz. Ωστόσο πραγματοποιήθηκαν αρκετές προσπάθειες προκειμένου να ξεπεραστεί ο παραπάνω περιορισμός [27].

Λιθογραφία με νανο-αποτύπωση (nano-imprint lithography)

Οι Sirringhaus και συνεργάτες (2000), απέδειξαν επιτυχώς τη δημιουργία μήκους αγωγών τάξης μεγέθους μικρομέτρων (μm) έως τάξης μεγέθους νανομέτρων (nm) (λιγότερο από 100 nm). Συγκεκριμένα, χρησιμοποίησαν λιθογραφικά μοτίβα (από υδροφοβο πολυιμίδιο, PI) για τον περιορισμό της εξάπλωσης των ηλεκτροδίων πηγής-απαγωγού «source - drain», S/D, σε υδροφιλό υπόστρωμα ύαλου (εκτυπωμένα με inkjet), δημιουργώντας χαρακτηριστικά αγωγού περίπου $5\mu\text{m}$ (με διαχωρισμό) [27][30]. Επιπλέον, απέδειξαν την χρησιμότητα της λιθογραφίας με νανο-αποτύπωση (nano-imprint lithography) με τη δημιουργία αυλακώσεων (trenches) σε πολυμεθακρυλικό μεθυλεστέρα (PMMA) για τον περιορισμό των εκτυπωμένων σταγονιδίων (με διαχωρισμό 250nm, όπου καθορίστηκε το μήκος του αγωγού) [27][31]. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο S/D είναι το PEDOT:PSS [πολυ-3,4 αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο (Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene, PEDOT) και το σουλφονικό πολυστυρένιο (polystyrene sulfonate, PSS)]. Ο οργανικός ημιαγωγός και το διηλεκτρικό υλικό επικαλύφθηκαν (spin-coated) και τελικά το ηλεκτρόδιο (PEDOT:PSS) εκτυπώθηκε πάνω από τη διηλεκτρική επίστρωση με ακρίβεια $1\mu\text{m}$, για να ολοκληρωθεί η συσκευή. Ωστόσο, η χρήση συμβατικών εργαλείων λιθογραφίας οδηγεί σε υψηλού κόστους παραγωγή. Μια πιο οικονομική προσέγγιση βασίζεται σε αυτο-ευθυγραμμισμένα ηλεκτρόδια (self-aligning electrodes) που έχουν ως αποτέλεσμα μήκη αγωγών 100nm [27][32]. Αυτή η τεχνική απαιτεί εκτύπωση inkjet του πρώτου σετ ηλεκτροδίων PEDOT:PSS και στη συνέχεια κατεργασία με πλάσμα τετραφθοριούχου άνθρακα (carbon tetrafluoride, CF_4) για να δημιουργηθεί υδροφοβική επιφάνεια. Στη συνέχεια, το δεύτερο σετ ηλεκτροδίων PEDOT:PSS εκτυπώνεται εν μέρει επικαλύπτοντας το πρώτο σετ. Η μελάνη από τη δεύτερη εκτύπωση απωθείται από το πρώτο σετ ηλεκτροδίων, πριν στεγνώσει στη γύρω περιοχή, σχηματίζοντας μία αυτό-ευθυγραμμισμένη πύλη (Self-Aligned Gap, SAG) περίπου 100nm μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων. Προκειμένου να εκτυπωθούν όλα τα OTFT, τα διηλεκτρικά (dielectrics) πρέπει να είναι συμβατά με την διαδικασία εναπόθεσης των επιστρώσεων. Απαιτούνται διαλύτες για να αποτραπεί η διάλυση των επιστρώσεων που έχουν προηγουμένως τυπωθεί. Για να αποφευχθεί αυτό, έχει αποδειχθεί ότι τα τρανζίστορ χρησιμοποιούν διάφορες ουσίες που χαρακτηρίζονται ως «πρόδρομες ουσίες» (precursors) (π.χ. pentacene) και διηλεκτρικά (π.χ. poly-4-vinylphenol (PVP) κ.ά.). Τα τελευταία χρόνια, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs), έχουν εκτυπωθεί με ψεκασμό μελάνης (inkjet) ως ενεργό υλικό για τα OTFT. Άλλα ανόργανα είδη όπως πολυπυρίτιο (polysilicon) και νανοσωματίδια οξειδίου του

ψευδαργύρου (zinc oxide nanoparticles) εκτυπώθηκαν με επιτυχία, ως ενεργά υλικά, για επιστρώσεις τρανζίστορ [27].

Ψηφιακή Λιθογραφία (digital lithography):

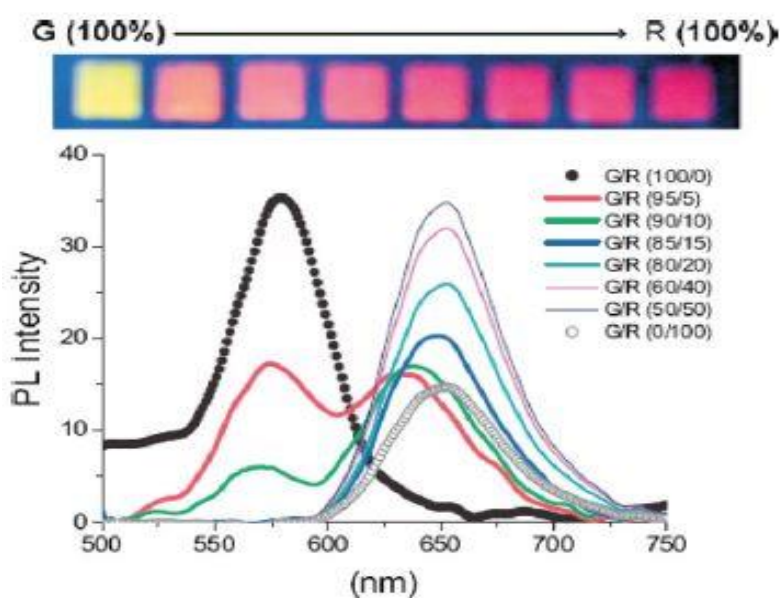
Στη ψηφιακή λιθογραφία, ο σκοπός χρήσης της εκτύπωσης inkjet είναι η δημιουργία μασκών (μια μάσκα φωτολιθογραφίας είναι μια αδιαφανής πλάκα ή μεμβράνη με διαφανείς περιοχές, που επιτρέπουν στο φως να διαπερνά με ένα προκαθορισμένο σχέδιο), ώστε η σχεδίαση της εκτύπωσης να καθορίζει το μήκος του αγωγού της συσκευής. Η ομάδα PARC χρησιμοποίησε το κερί (wax) ως φωτοανθεκτικό³ (photoresist) για να ορίσει λιθογραφικά μοτίβα ηλεκτροδίων S/D σε λεπτές μεμβράνες από μέταλλο. Το μέγεθος της σταγόνας ελέγχεται από τη θερμοκρασία τόσο του κεριού όσο και του υποστρώματος, με αποτέλεσμα τα μήκη αγωγών να κυμαίνονται από 40 έως 400 μm. Η ψηφιακή λιθογραφία με χρήση κεριού έχει χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό και των τριών ηλεκτροδίων σε μια ομοεπίπεδη κάτω πύλη (coplanar bottom gate) OTFT και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για τη δημιουργία «backplanes» σε οθόνες ηλεκτροφόρησης (electrophoretic displays) χρησιμοποιώντας το PQT-12 (Poly[bis(3-dodecyl-2-thienyl)-2,2'-dithiophene-5,5'-diyl]) ως ενεργό υλικό [33]. Το τυπωμένο κερί δεν έχει χρησιμοποιηθεί μόνο για τον καθορισμό κρίσιμων χαρακτηριστικών των συσκευών αλλά χρησιμοποιείται επίσης και για τη διαδικασία διαμόρφωσης μοτίβων [27]. Σε ένα υπόστρωμα με προκαθορισμένα ηλεκτρόδια S/D, η περιοχή του αγωγού καλύπτεται με κερί και στη συνέχεια το υπόστρωμα εκτίθεται σε S-Αδενοσυλο μεθειονίνη (S-Adenosyl methionine - SAM) καθιστώντας την ακάλυπτη περιοχή υδροφοβική. Το κερί στη συνέχεια αφαιρείται εκθέτοντας την υδρόφιλη περιοχή από κάτω του. Το υπόστρωμα βυθίζεται σε διάλυμα οργανικού πολυμερούς και απομακρύνεται σταδιακά για να επιτραπεί η επιλεκτική διαβροχή (selective dewetting) του διαλύματος από τις υδρόφοβες περιοχές στις υδρόφιλες περιοχές. Αυτό το απλό μοτίβο, του στρώματος οργανικού ημιαγωγού, προσφέρει καλή ένωση μεταξύ διαδοχικών επιστρώσεων. Η περιοχή των ηλεκτροδίων αποτρέπει τις μεγάλες διαρροές και τις παρεμβολές μεταξύ των εικονοστοιχείων TFT, και έτσι εξοικονομείται μελάνη. Το τελευταίο διάστημα υπήρξαν εξελίξεις με κορυφαία αυτή της επαφής με γεωμετρία OTFT (top contact geometry), όπου τα μεταλλικά ηλεκτρόδια S/D τυπώνονται πάνω από το ενεργό στρώμα. Η δυνατότητα ελέγχου του όγκου σταγονιδίων σε τιμές πικολίτρων (pl), περιόρισε την ποσότητα οργανικού διαλύτη που διανέμεται πάνω από το ενεργό στρώμα. Ένα άλλο πλεονέκτημα του μειωμένου όγκου σταγονιδίων ήταν η μείωση της θερμοκρασίας πυροσυσσωμάτωσης για τα μεταλλικά νανοσωματίδια που σχημάτισαν τα ηλεκτρόδια, αποτρέποντας την επακόλουθη βλάβη στο οργανικό στρώμα. Με αυτόν τον τρόπο ελήφθησαν μεταλλικές γραμμές 1μm, με τιμές ειδικής αντίστασης 25μΩ*cm [27].

Η χρήση της εκτύπωσης inkjet προτιμάται έναντι της συμβατικής λιθογραφίας στην εναπόθεση των εκτυπωμένων επιστρώσεων για συγκεκριμένο εύρος διαστάσεων και γεωμετρικών χαρακτηριστικών.

³ **Φωτοανθεκτικό** (photoresist): Είναι ένα φωτοευαίσθητο υλικό που χρησιμοποιείται σε διάφορες διαδικασίες, όπως η φωτολιθογραφία και η φωτοχαρακτική, για να σχηματίσει μια επίστρωση με σχέδια πάνω σε μια επιφάνεια.

1.4.3. Οργανικές Διατάξεις Εκπομπής Φωτός (Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)

Η βελτιστοποίηση των οργανικών διατάξεων εκπομπής φωτός (OLEDs) περιλαμβάνει τη χρήση διαφορετικού πάχους συσκευών καθώς και τον προσδιορισμό βέλτιστων μοτίβων. Αυτή η διαδικασία συχνά συνεπάγεται με πολλαπλά πειράματα και επαναλαμβανόμενες μετρήσεις των ιδιοτήτων ηλεκτροφωταύγειας διαφορετικών συσκευών, κάτι που είναι ταυτόχρονα χρονοβόρο και έχει υψηλές απαιτήσεις ποιοτικού ελέγχου. Οι Tekin και συνεργάτες (2006), χρησιμοποίησαν εκτύπωση inkjet για να εξετάσουν την επίδραση των ιδιοτήτων εκπομπής, έξι διαφορετικών συζευγμένων πολυμερών με βάση αιθέρα πολυφαινυλενίου (Polyphenylene Ether, PPE)/ πολυφαινυλενο βινυλένιο (Polyphenylene Vinylene, PPV) [PPE-PPV] με διαφορετικές πλευρικές αλυσίδες και πάχη μεμβράνης. Παρατήρησαν μια ισχυρή εξάρτηση της εκπομπής του μήκους κύματος με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αλυσίδων, οι οποίες με τη σειρά τους εξαρτώνται τόσο από τη χημεία, όσο και από το πάχος της διάταξης. Η φωτοφωταύγεια των ανόργανων ημιαγωγών (από εκτυπωμένα νανοσωματίδια) καταδείχθηκε από την ίδια ερευνητική ομάδα ως μέρος μιας συνδυαστικής μελέτης. Ένα διάλυμα αποτελούμενο από σταθεροποιημένα νανοσωματίδια, πολυβινυλική αλκοόλη (PVA) και διαφόρων συγκεντρώσεων γλυκόλης (0-20 vol %), τυπώθηκε σε γυαλί με επίστρωση οξειδίου του ινδίου με πρόσμιξη κασσίτερο (Indium Tin Oxide, ITO). Οι συγγραφείς παρατήρησαν ότι η καλύτερη μορφολογία και σχηματισμός σταγόνων εμφανίστηκε με 2% wt. γλυκόλης, καταστέλλοντας δραστικά φαινόμενα ανομοιομορφίας ξήρανσης όπως τον σχηματισμό δακτυλίου [34].



Σχήμα 9: Μελέτη συνδυασμού εκτυπωμένων κόκκινων και πράσινων νανοσωματιδίων [34].

Ομαλότερες μεμβράνες σχηματίστηκαν μόνο όταν χρησιμοποιήθηκε πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinyl alcohol, PVA) στο μίγμα αντί αυτό να εκτυπωθεί χωριστά. Προκειμένου να διερευνηθούν οι ιδιότητες φωταύγειας των νανοκρυστάλλων σε ενσωματωμένη μήτρα, εκτυπώθηκαν PVA και πολύ-χλωριούχο διαλλυλδιμεθυλαμμώνιο (Poly-diallyl dimethylammonium Chloride, PDDA) και χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία φθορισμού. Η μελέτη φωτοφωταύγειας έδειξε ισχυρή εκπομπή με ενσωμάτωση κουκκίδων στο PVA, αλλά εξασθενημένη εκπομπή στην περίπτωση του PDDA (Σχήμα 9). Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε άλλες συσκευές (π.χ. φωτοβολταϊκά συστήματα, OTFT κ.ά.). Ενώ οι νανοσωληνικές άνθρακα μονού τοιχώματος (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWCNTs) δυσκολεύονται να διασκορπιστούν ομοιόμορφα σε διαλύτες (επειδή έχουν την τάση να σχηματίζουν μη αγώγιμα μίγματα λόγω

σχηματισμού κροκιδώσεων/συσσωματωμάτων), οι Shigematsu και συνεργάτες (2008), παρουσίασαν μια διάταξη ηλεκτροστατικού εκτυπωτή inkjet (custom-built electrostatic inkjet) και απέδειξαν την ικανότητα εκτύπωσης υδατικών διαλυμάτων με αυτά [35]. Διερεύνησαν τις παραμέτρους ψεκασμού σε συνάρτηση με το ιξώδες του αιωρήματος και πραγματοποίησαν με επιτυχία τον διασκορπισμό των νανοσωλήνων σε μίγμα νερού/ ισοπροπανόλης/ γλυκόλης. Η εκτυπωμένη επίστρωση χρησιμοποιήθηκε ως κάθοδος και το ITO επικαλυμμένο με φώσφορο τοποθετήθηκε 25μm μακριά από αυτή. Η εκπομπή πεδίου μετρήθηκε στο κενό ($5 \cdot 10^{-2}$ mPa) και οδήγησε σε ρεύμα 8μΑ στα 1.100V [27]. Σε αντίθεση με τα LEDs, παρατηρείται ότι οι ηλεκτροχρωμικές συσκευές (electrochromic devices) εμφανίζουν μεγάλες αλλαγές στο χρώμα τους, το οποίο εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση. Οι Small και συνεργάτες (2007), εκτύπωσαν υδατικό διάλυμα που περιείχε νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-Wall Carbon Nanotube, MWCNT) (με δείκτη φόρτωσης 32%) πάνω σε πολυμερές πολυανιλίνης (Polyaniline, PANI) [36]. Υδατικό διάλυμα με CNTs εκτυπώθηκε σε υπόστρωμα τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (Polyethylene terephthalate, PET) και παρατηρήθηκε διαπερατότητα 68% (με αντίσταση φύλλου -sheet resistance- περίπου ίση με $5k\Omega \cdot sq^{-1}$). Με την αύξηση του αριθμού των εκτυπωμένων επιστρώσεων (από 1 σε 3), η διαπερατότητα μειώθηκε στο 30% (με φθίνουσα ειδική αντίσταση φύλλου $\approx 1,1k\Omega \cdot sq^{-1}$). Οι εκτυπωμένες επιστρώσεις παρουσίασαν ηλεκτροχρωμική συμπεριφορά (electrochromic behavior). Ένα μίγμα από CNTs/PANI εκτυπώθηκε α) σε επιφάνεια φθοριούχου πολυβινυλιδένιου (Polyvinylidene fluoride, PVDF) επικαλυμμένη με χρυσό και β) σε επιφάνεια ITO (Indium Tin Oxide) επικαλυμμένη με πλατίνα. Με μια διακύμανση του δυναμικού μεταξύ -0,2V και 0,8V, το χρώμα άλλαξε από κίτρινο σε πράσινο και τελικά σε μπλε [27].

1.4.4. Φωτοβολταϊκά Συστήματα

Τα φωτοβολταϊκά συστήματα υπόσχονται αξιοποίησης της ηλιακής ενέργειας για την κίνηση συστημάτων ενέργειας, μεταφοράς κ.ά. Αυτά τα συστήματα δεν έχουν ακόμη επιτύχει ευρεία χρήση λόγω της δυσμενούς σύγκρισης κόστους έναντι των πηγών ενέργειας που βασίζονται σε ορυκτά καύσιμα. Αυτό οφείλεται (i) στα ακριβότερα υλικά, (ii) στις υψηλούς κόστους μεθόδους επεξεργασίας και (iii) στις σχετικά χαμηλές αποδόσεις (με την πιο οικονομική λύση να αποτελούν τα επεξεργάσιμα υλικά, όπως τα οργανικά μικρά μόρια και τα πολυμερή). Από τότε που έκαναν την εμφάνισή τους οι εκτυπωμένες οργανικές οθόνες ηλιακών στοιχείων (Organic Solar Cell, OSC), η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης έχει θεωρηθεί πλέον αποδοτική και μπορεί να αξιοποιηθεί στην ανάπτυξη της βιομηχανίας. Η εταιρεία Konarka Technologies Inc. χρησιμοποίησε μείγμα P3HT (πολυμερές) και PCBM (είναι ένα παράγωγο φουλερενίου) σε ο-διχλωροβενζόλιο και μεσιτυλένιο (mesitylene) για να αποδείξουν την εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet) οργανικών ηλιακών στοιχείων σε PEDOT:PSS, με επικάλυψη ITO. Μετέπειτα, οι Aernouts και συνεργάτες (2008), παρουσίασαν, μέσω της ίδιας μεθόδου εκτύπωσης (inkjet), εκτυπωμένα οργανικά ηλιακά στοιχεία σε πολυμερές/μείγμα fullerene (μείγμα P3HT και PCBM σε αναλογία 1:1) [37]. Αν και οι σημερινές τιμές απόδοσης δεν είναι πολύ υψηλές για εμπορικές εφαρμογές, η πρόοδος που έχει σημειωθεί μέχρι τώρα είναι πολλά υποσχόμενη. Η εκτύπωση inkjet μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εναπόθεση υλικών για ανόργανα και υβριδικά οργανικά/ανόργανα ηλιακά στοιχεία. Το $CuIn_xGa_{(1-x)}Se_2$ (CIGS) είναι ένα ηλιακό στοιχείο λεπτής μεμβράνης που χρησιμοποιείται για τη μετατροπή του ηλιακού φωτός σε ηλεκτρική ενέργεια. Κατασκευάζεται με την εναπόθεση ενός λεπτού στρώματος Χαλκού, Ινδίου, Γαλλίου και Σεληνίου σε γυαλί ή πλαστικό υπόστρωμα, μαζί με ηλεκτρόδια στο μπροστινό και πίσω μέρος με σκοπό τη συλλογή ρεύματος. Επειδή το υλικό έχει υψηλό συντελεστή απορρόφησης και απορροφά έντονα το ηλιακό φως, απαιτείται ένα πολύ λεπτότερο φιλμ, από υλικό

ημιαγωγών. Ενδιαφέρον για αυτή την τεχνολογία εμφανίζεται από τις εταιρείες Nanosolar Inc., Helio Volt Inc., την ISET και μικρότερες εταιρείες των ΗΠΑ και της Ευρώπης [27].

1.4.5. Μνήμη και Μαγνητικές Εφαρμογές

Η χρήση της εκτύπωσης inkjet έχει επεκταθεί σε εφαρμογές αποθήκευσης μαγνητικών δεδομένων. Τα μαγνητικά νανοσωματίδια οξειδίου του σιδήρου [(Fe₂O₃, γ-Fe₂O₃) και Fe₃O₄], διαμέτρου 65 - 80nm, συντέθηκαν και στη συνέχεια εκτυπώθηκαν με ψεκασμό μελάνης (inkjet) [38]. Προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα νανοσωματίδια, εφαρμόστηκε επίστρωση δεξτράνης ή πολυστυρενίου. Τα επικαλυμμένα σωματίδια με δεξτράνη αναμίχθηκαν σε νερό και γλυκερόλη (50% κ.β.), ενώ τα επικαλυμμένα σωματίδια με πολυστυρένιο διασκορπίστηκαν σε διπρωλυλενο-γλυκόλη. Έπειτα από κατάλληλες μετρήσεις με συσκευές (Superconducting Quantum Interference Device, SQUID) παρατηρήθηκαν παρόμοιες μαγνητικές ιδιότητες, 15 Oe (Oe: μονάδα μέτρησης μαγνητικού πεδίου Oersted). Η μελάνη εκτοξεύτηκε χρησιμοποιώντας έναν πιεζοηλεκτρικό εκτυπωτή Xaar (XJ128-360) σε διάφορα υποστρώματα (γυαλί, πλαστικό και χαρτί). Επιτεύχθηκαν πλάτη γραμμών 40–200μm. Περαιτέρω μαγνητικές ιδιότητες, των εκτυπωμένων υμενίων, διερευνήθηκαν χρησιμοποιώντας Μικροσκοπία Μαγνητικών Δυνάμεων (Magnetic Force Microscopy, MFM) [27].

1.4.6. Αισθητήρες και ανιχνευτές

Οι αισθητήρες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία, στην ασφάλεια των μεταφορών και σε εφαρμογές που βασίζονται σε αυτή. Υπάρχουν πολλές κατηγορίες αισθητήρων, όπως φωτοανιχνευτές, αισθητήρες αερίων και αισθητήρες μηχανικής καταπόνησης. Σε αυτήν την ενότητα, θα εξετάσουμε διαφορετικούς τύπους αισθητήρων που κατασκευάζονται με χρήση εκτύπωσης inkjet. Τα νανοσωματίδια που αποτελούνται από οργανικές ενώσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οργανικά ενεργά υλικά διεσπαρμένα σε υδατικά διαλύματα. Τυπικές εφαρμογές βρίσκονται στη βιομηχανία τροφίμων και φαρμάκων, στα καλλυντικά κ.ά. Οι Crowley και συνεργάτες (2008), κατασκεύασαν έναν αισθητήρα αμμωνίας που βασίζεται στην αμπερομετρική ανίχνευση, εφαρμόζοντας την εκτύπωση inkjet, με δωδεκυλοβενζολοσουλφονικό (DBSA) και ενισχυμένα νανοσωματίδια Πολυανιλίνης (Polyaniline, PANI) σε επιφάνεια εκτυπωμένου ηλεκτροδίου από άνθρακα. Το όριο ευαισθησίας αυτού του αισθητήρα μελετήθηκε με διάφορες τιμές συγκεντρώσεων χλωριούχου αμμωνίου 0 – 80 μM (0 – 1.44 ppm) με αποτέλεσμα του ορίου ανίχνευσης στα 2.58 μM (0.44 ppm). Αυτός ο αισθητήρας αναφέρθηκε ότι είναι σταθερός (για διάρκεια 15 ημερών από την δοκιμή και απόκριση αμμωνίου 1 μM – 18 ppm) [27][40].

Κεφάλαιο 2 – Βασικά χαρακτηριστικά μελανών τεχνολογίας inkjet

Το πιο σημαντικό μέρος ενός εκτυπωτή inkjet είναι η μελάνη που χρησιμοποιείται στη διαδικασία ψεκασμού. Η ακρίβεια της εκτύπωσης επηρεάζεται άμεσα από την ποιότητα, τον τύπο και την ποσότητα της μελάνης. Οι μελάνες inkjet έχουν σχεδιαστεί για χρήση σε συγκεκριμένους εκτυπωτές ή για συγκεκριμένες κεφαλές εκτύπωσης. Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν τα βασικά χαρακτηριστικά των μελανών αυτών.

2.1. Είδη μελανών και λειτουργικός τους ρόλος

Υπάρχουν τρεις κύριες ομάδες μελανών inkjet: οι υδατικές, οι μη υδατικές και αυτές της θερμής τήξης. Ο Πίνακας 1 περιλαμβάνει τις διαδικασίες ξήρανσης των διαφόρων μελανών.

Πίνακας 1: Οι διαδικασίες ξήρανσης των μελανών [11].

Τύπος μελάνης	Τρόπος ελεγχόμενης ξήρανσης/στεγνώματος
Υδατική	Απορρόφηση και εξάτμιση
Με βάση διαλύτη	Εξάτμιση και απορρόφηση
Με βάση πετρελαϊκό διαλύτη	Απορρόφηση
Σκλήρυνση με UV	Απορρόφηση και ο διαθέσιμος χρόνος πριν από τη διαδικασία σκλήρυνσης
Μελάνες τήξης / αλλαγής φάσης	Ψύξη

Η μελάνη υπόκειται σε πολλαπλές διεργασίες κατά τα στάδια χρήσης της. Κατασκευάζεται χύμα, συγκρατείται στον εκτυπωτή/κεφαλή εκτύπωσης, υποβάλλεται σε επεξεργασία σε μορφή σταγονιδίων, απορροφάται (ή προσροφάται) από το υπόστρωμα, στερεοποιείται στο υπόστρωμα και χρησιμοποιείται ως ανθεκτικό υλικό σε περιβαλλοντικές συνθήκες και σε μηχανικές καταπονήσεις. Οι πολυάριθμες φάσεις και το γεγονός ότι η σύνθεση της μελάνης αλλάζει με την πάροδο του χρόνου προϋποθέτουν την δημιουργία μιας “ευέλικτης” μελάνης, αποτελούμενη συνήθως από ένα μίγμα συστατικών. Για έναν επιτραπέζιο εκτυπωτή, η μελάνη μπορεί να περιέχει περίπου 20 διαφορετικές χημικές ουσίες, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο τόσο μεμονωμένα όσο και συνδυαστικά στη δημιουργία της τελικής εκτύπωσης [39]. Για έναν τυπικό εκτυπωτή inkjet μικρού μεγέθους (ουκίας/γραφείου και με χρήση μελάνης υδατικής βάσης), η μελάνη αποτελείται από: 2-5% κατά βάρος χρωστική ουσία, 2-5% επιφανειοδραστικές ουσίες και πρόσθετα, 30% υγροσκοπικό (αιθυλένιο γλυκόλης ή διαιθανολαμίνη) και 65% νερό. Το ιξώδες είναι 2-5mPa*s και η επιφανειακή τάση 30 – 40 *10⁻³ N/m [41]. Στην τεχνολογία της στερεάς μελάνης, αυτή είναι στερεή σε θερμοκρασία δωματίου. Η θερμοκρασία λειτουργίας της μελάνης είναι υψηλότερη από 100°C, το ιξώδες είναι 10-30mPa*s και η επιφανειακή τάση είναι 25 – 40*10⁻³ N/m. Οι χρωστικές ουσίες σε μια μελάνη inkjet κατηγοριοποιούνται είτε με βάση τη βαφή (dye) είτε με βάση τη χρωστική (pigment). Γενικά, μια χρωστική ουσία είναι πλήρως διαλυμένη στο υγρό φορέα και αποτελεί μια λεπτή σκόνη σωματιδίων στερεών χρωστικών διασκορπισμένων στο ρευστό φορέα (Σχήμα 10). Οι χρωστικές μπορούν να προσφέρουν κορεσμένο χρώμα, είναι σε θέση να διαθλούν ή να διασκορπίζουν ελάχιστο φως. Ωστόσο, ξεθωριάζουν πιο γρήγορα, είναι πολύ ευαίσθητες στο νερό και την υγρασία και πιο ευάλωτες στα αέρια του περιβάλλοντος (π.χ. όζον). Οι χρωστικές (pigmented colorants) αποτελούνται από έναν συνδυασμό χιλίων μορίων και είναι πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες χρωστικές τους, συνήθως μικρότερες από 100nm σε μέγεθος [42].



Σχήμα 10: Χρωστικές μελάνης inkjet [43].

Το γεγονός αυτό προσδίδει στις μελάνες σταθερότητα και αντοχή στην έκθεση σε ακτινοβολία και περιβαλλοντικούς παράγοντες γενικότερα [44]. Το μειονεκτημάτων συγκεκριμένων μελάνων είναι ότι τα σωματίδια σε μια αποξηραμένη χρωστική χαρακτηρίζονται από τραχύτητα στην επιφάνεια [45], με αποτέλεσμα το φως που αντανακλάται από την εκτύπωση να τείνει να διασκορπίζεται (Σχήμα 11), δημιουργώντας έτσι λιγότερο κορεσμένα και πιο θαμπά χρώματα (pigment) [46]. Ωστόσο, οι πρόσφατες εξελίξεις στις τεχνολογίες παρασκευής χρωστικών έχουν βελτιώσει την ποιότητα του χρώματος με την άλεση των χρωστικών σε ακόμη μικρότερα μεγέθη και με τη χρήση ρητινών, για την επικάλυψη των σωματιδίων, η οποία μειώνει την επιφανειακή τους τραχύτητα (dye) [47].



Σχήμα 11: Αντανάκλαση φωτός από τυπωμένες επιφάνειες [43].

2.2. Βασικά συστατικά

Οι υδατικές μελάνες και οι μελάνες με βάση κάποιο διαλύτη αποτελούνται κυρίως από ένα ρευστό φορέα που διατηρεί η μελάνη σε υγρή κατάσταση, ενεργώντας ως «φορέας» για τη χρωστική. Ένας έτερος, συνοδευτικός φορέας - συνήθως γλυκόλη ή γλυκερίνη - χρησιμοποιείται συχνά για τον έλεγχο του χρόνου στεγνώματος του μελανιού, καθώς και του ιξώδους του κατά την κατασκευή του. Μικρές ποσότητες άλλων πρόσθετων υπάρχουν επίσης στις περισσότερες μελάνες. Αυτά τα πρόσθετα βοηθούν στον έλεγχο παραγόντων όπως: το σημείο απόκτησης (dot gain), ο σχηματισμός σταγόνων (drop formation), η διάβρωση της κεφαλής εκτύπωσης (printhead corrosion), το επίπεδο του pH, την αντοχή στο ξεθώριασμα (fade resistance) και τη λαμπρότητα χρώματος (colour brilliance) [47]. Τα κύρια συστατικά μιας

μελάνης inkjet με βάση το νερό και (ή) διαλύτη και ο σκοπός τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Πολλά συστατικά, ωστόσο, επιτελούν διπλή λειτουργία. Για παράδειγμα, ένα μεμονωμένο συστατικό μπορεί να δρα τόσο ως υγραντικό, όσο και ως μέσο τροποποίησης ιξώδους.

Πίνακας 2: Κύρια συστατικά μιας μελάνης για inkjet με βάση το νερό και (ή) διαλύτη [39].

Συστατικό μελάνης	Σκοπιμότητα	% wt.
Χρωστική	Δίνει στη μελάνη την κύρια λειτουργία της – την απορρόφηση του φωτός μιας συγκεκριμένης ζώνης μήκους κύματος	2-8
Φέρον υγρό	Διαλύει τη χρωστική	35-80
Επιφανειοδραστικό	Μειώνει την επιφανειακή τάση της μελάνης για την προώθηση της διαβροχής	0.1-2.0
Υγραντικό	Αναστέλλει την εξάτμιση (αναμιγνύεται με το φέρον υγρό)	10-30
Διεισδυτικό	Προωθεί τη διείσδυση της μελάνης στη δομή του χαρτιού με σκοπό την επιτάχυνση του στεγνώματος του περιβάλλοντος	1-5
Διαλύτης βαφής	Προάγει τη διαλυτότητα της βαφής στον κύριο υγρό φορέα	2-5
Παρεμποδιστής	Μειώνει την αλληλεπίδραση με τις ίνες του χαρτιού, κάτι που διαφορετικά οδηγεί σε παραμόρφωση του χαρτιού	20-50

2.2.1. Υδατικές μελάνες

Οι μελάνες με βάση το νερό ήταν οι πρώτες που χρησιμοποιήθηκαν στην εκτύπωση inkjet και παραμένουν διαδεδομένες ακόμη και σήμερα. Δεν περιέχουν πτητικές οργανικές ενώσεις και εμφανίζουν χαμηλή τοξικότητα. Οι μελάνες υδατικής βάσης έχουν σχετικά αργό ρυθμό ξήρανσης (σε μη επικαλυμμένα μέσα) και οι εκτυπώσεις τους έχουν χαμηλή αντοχή στο νερό. Ως εκ τούτου, εκτυπώνονται κυρίως σε επικαλυμμένα μέσα για χρήση σε εσωτερικούς χώρους. Τα γραφικά εξωτερικού χώρου μπορούν να παραχθούν εφαρμόζοντας μια προστατευτική επίστρωση. Ωστόσο, αυτό αυξάνει σημαντικά το κόστος παρασκευής του τελικού προϊόντος.

2.2.2. Μελάνες με βάση διαλύτες

Ο όρος «διαλύτης» περιγράφεται ως «μια ουσία που έχει τη δύναμη να διαλύει άλλες ουσίες». Αυτό θα μπορούσε να περιγράψει τα περισσότερα υγρά, συμπεριλαμβανομένου του νερού. Ωστόσο, στη βιομηχανία inkjet, ο διαλύτης χρησιμοποιείται γενικά για να περιγράψει οποιαδήποτε μελάνη με υγρό μεταφοράς που δεν έχει βάση το νερό. Οι μελάνες με βάση διαλύτες αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από έναν διαλύτη (συντά περιέχει εστέρες γλυκόλης), μια χρωστική ουσία και μια ρητίνη ως παράγοντας «στιλπνότητας». Όταν ο διαλύτης εξατμίζεται, τα χρωματισμένα σωματίδια ενώνονται στα μέσα όπου ψεκάζονται. Χρησιμοποιούνται συνήθως για εμπορικές εκτυπώσεις (π.χ. η κωδικοποίηση και η σήμανση σε κουτιά και μπουκάλια). Ενώ στεγνώνουν πιο γρήγορα από τις μελάνες που έχουν ως βάση το νερό ωστόσο εκπέμπουν πτητικές οργανικές ενώσεις [47].

2.2.3. Μελάνες με βάση ορυκτά έλαια

Οι μελάνες με βάση το λάδι, χρησιμοποιούν ένα υγρό μεταφοράς με πολύ αργή ξήρανση (π.χ. Isopar) που συνήθως προέρχεται από μια πηγή ορυκτελαίων. Το πλεονέκτημα αυτής της

προσέγγισης είναι ότι ο εκτυπωτής είναι πολύ εύκολος στη χρήση και τη συντήρηση, καθώς τα ακροφύσια της κεφαλής εκτύπωσης είναι απίθανο να φράξουν λόγω ξήρανσης της μελάνης. Οι μελάνες με βάση το λάδι χρησιμοποιούνται για εκτύπωση καρτών, στη συσκευασία, σε ετικέτες και σε κουτιά όπου η μελάνη απορροφάται πλήρως. Καθώς τα σταγονίδια μπορούν να σχηματιστούν με πολύ μικρές ποσότητες, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εκτύπωση υψηλής ανάλυσης. Υπάρχουν πολλοί εκτυπωτές inkjet με βάση το λάδι που χρησιμοποιούνται, αν και υπάρχουν λίγοι κατασκευαστές μηχανών που εισάγουν νέα μοντέλα [47].

2.2.4. Μελάνες τήξης / αλλαγής φάσης

Οι μελάνες θερμής τήξης έχουν μορφή γέλης (gel) σε θερμοκρασία δωματίου. Όταν η θερμοκρασία αυξηθεί, υγροποιούνται και δύνανται να εκτοξευτούν στο υπόστρωμα όπου και στερεοποιούνται αμέσως. Λόγω της αλλαγής της κατάστασης της μελάνης (στερεό - υγρό - στερεό), οι μελάνες ονομάζονται «μελάνες αλλαγής φάσης». Οι μελάνες θερμής τήξης έχουν εμφανιστεί στη βιομηχανία εκτυπώσεων inkjet από τις αρχές της δεκαετίας του 1990. Στις μελάνες αλλαγής φάσης, τα κεριά χαμηλού ιξώδους είναι το όχημα για τις χρωστικές ουσίες. Οι μελάνες έχουν ιδιότητες παρόμοιες με το πολυμερές στη στερεά φάση, ενώ διατηρούν πολύ χαμηλό ιξώδες σε ρευστή κατάσταση. Ένα από τα κύρια πλεονεκτήματά τους είναι ότι η τελική ποιότητα εκτύπωσης είναι σχετικά ανεξάρτητη από τον τύπο ή την ποιότητα του υποστρώματος. Οι μελάνες θερμής τήξης δίνουν μια ξεχωριστή τοπογραφία που μπορεί να υπόκειται σε φθορά και τριβή ή ρωγμές με εύκαμπτα υποστρώματα [48]. Αυτές, χρησιμοποιούνται κυρίως στη βιομηχανική σήμανση [49].

2.2.5. Μελάνες UV σκλήρυνσης

Οι μελάνες UV έπειτα από την εκτύπωση inkjet μπορούν να στερεοποιηθούν με τη χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας (Ultraviolet – UV). Αυτές, εισήχθησαν τη δεκαετία του 1990 και έχουν χρησιμοποιηθεί κυρίως σε εκτυπώσεις μεγάλου μεγέθους άκαμπτων υποστρωμάτων. Μερικά παραδείγματα υλικών, όπου χρησιμοποιούνται αυτές είναι, το κυματοειδές πλαστικό, το γυαλί, το μέταλλο και τα κεραμικά πλακίδια. Οι μελάνες UV έχουν το κύριο πλεονέκτημα της στιγμιαίας ξήρανσης και αφήνουν την εκτύπωση πλήρως στεγνή. Ως αποτέλεσμα, κανένας διαλύτης δε διεισδύει στο υπόστρωμα μόλις βγει από τον εκτυπωτή. Λόγω του γρήγορου στεγνώματος, υπάρχει λιγότερη εξάρτηση από το υπόστρωμα και λιγότερη ανάγκη για μετεπεξεργασία (post-processing) των εκτυπωμένων δομών. Πρόσφατα, η αδιαφανής λευκή μελάνη εισήχθη στην εκτύπωση UV. Τέτοιου τύπου μελάνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υπόστρωμα, επιτρέποντας τη σωστή έγχρωμη εκτύπωση σε μη λευκά ή διαφανή υποστρώματα. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία πρόσθετων επισημάνσεων σε εκτυπωμένες εικόνες [50]. Τα μειονεκτήματα αυτών των μελανών είναι το σχετικά υψηλό κόστος και ζητήματα που σχετίζονται με την υγεία και την ασφάλεια. Το υψηλό κόστος οφείλεται στις ειδικές πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα σκευάσματα. Οι μελάνες UV μπορεί να είναι από δύο έως τρεις φορές πιο ακριβές από τις συμβατικές μελάνες [48].

2.3. Μελάνες νανοσωματιδίων

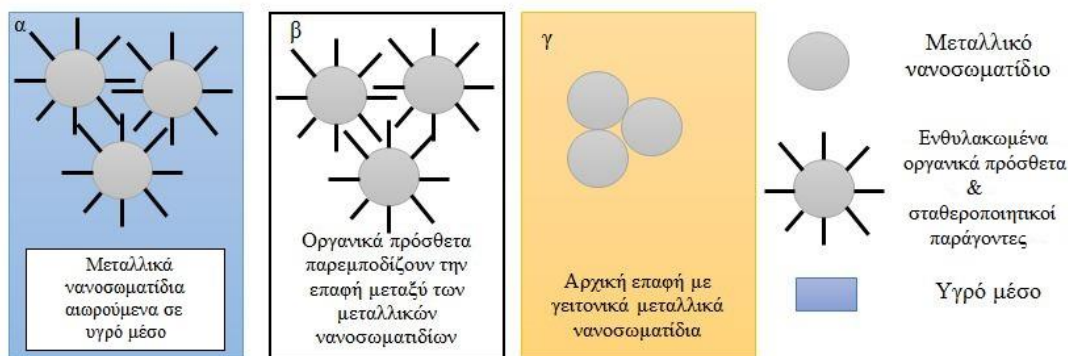
Οι μελάνες αποτελούν σημαντικό παράγοντα στην τριδιάστατη εκτύπωση των ηλεκτρονικών, στην οποία οι τελικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των εκτυπωμένων σχεδίων επηρεάζονται από τις ιδιότητες των υλικών των μελανών. Διαφορετικοί τύποι μελανών διαθέτουν αντίστοιχα εξειδικευμένες ιδιότητες και λειτουργίες με μερικά από τις διαθέσιμες μελάνες στην αγορά να είναι μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων, μεταλλικής - οργανικής αποσύνθεσης (Metal Organic Decomposition, MOD), αγωγίμες μελάνες πολυμερών, διηλεκτρικές μελάνες,

μελάνες ημιαγωγών, νανοσωλήνων άνθρακα και γραφενίου (Σχήμα 12). Οι μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι εύκολα διαθέσιμες στην αγορά και χρησιμοποιούνται συνήθως για την κατασκευή αγώγιμων οδών και σχεδίων λόγω της σχετικά υψηλότερης ηλεκτρικής αγωγιμότητάς τους σε σύγκριση με άλλα είδη. Αποτελούνται από ηλεκτρικά αγώγιμα μεταλλικά νανοσωματίδια αιωρούμενα μέσα σε υγρά, με μέγεθος που κυμαίνεται από 1nm έως 100nm. Υπάρχουν, διάφοροι τύποι μελανών μεταλλικών νανοσωματιδίων (π.χ. μελάνες νανοσωματιδίων αργύρου, χρυσού και χαλκού).



Σχήμα 12: Διαφορετικοί τύποι μελανών που χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές τριδιάστατων εκτυπωμένων ηλεκτρονικών [51].

Οι μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων έχουν τη μορφή εναιωρήματος (Σχήμα 13α), όπου μεμονωμένα μεταλλικά νανοσωματίδια είναι ενθυλακωμένα σε ένα στρώμα μονωτικών οργανικών πρόσθετων και σταθεροποιητικών παραγόντων (Σχήμα 13β). Τα οργανικά πρόσθετα και οι σταθεροποιητές βοηθούν στη μείωση της συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων μεταξύ τους. Ως εκ τούτου, απαιτούνται διεργασίες πυροσυσσωμάτωσης για την απομάκρυνση αυτών των υγρών μέσων και την ενθυλάκωση των οργανικών πρόσθετων από τα υγρά αποτιθέμενα τυπωμένα σχέδια, έτσι ώστε τα μεταλλικά νανοσωματίδια να μπορούν να σχηματίσουν σημεία επαφής με γειτονικά σωματίδια για να άγουν ηλεκτρισμό (Σχήμα 13γ). Τα εκτυπωμένα σχέδια αποτελούνται κυρίως από μεταλλικά νανοσωματίδια μετά την αποσύνθεση υγρών μέσων και οργανικών πρόσθετων. Επομένως, η υλική σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τις ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες των εκτυπωμένων σχεδίων.



Σχήμα 13: α) Μεταλλικά νανοσωματίδια αιωρούμενα σε υγρό μέσο, β) οργανικά πρόσθετα εμποδίζουν την επαφή των νανοσωματιδίων μεταξύ τους και γ) την αρχική επαφή με γειτονικά μεταλλικά νανοσωματίδια [51].

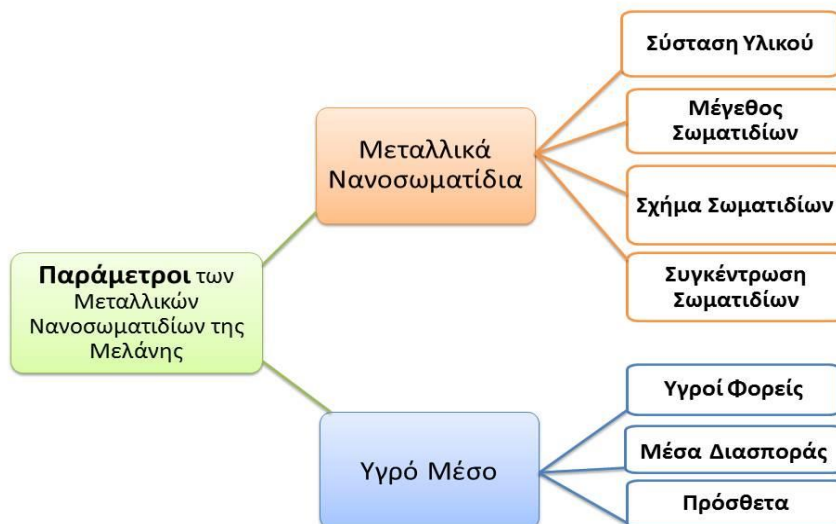
Οι ηλεκτρικές και οι μηχανικές ιδιότητες, των εκτυπωμένων σχεδίων, καθώς και οι απαιτούμενες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης (sintering temperatures) επηρεάζονται κυρίως από τις συνθέσεις υλικών των μελανών μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ωστόσο μπορούν και άλλοι παράμετροι να επηρεάσουν αυτές τις ιδιότητες. Οι παράμετροι αυτοί αφορούν είτε τα μεταλλικά νανοσωματίδια είτε το υγρό μέσο (Σχήμα 14). Τα μεταλλικά νανοσωματίδια μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τη σύνθεση υλικών, το μέγεθος και το σχήμα των σωματιδίων, τη συγκέντρωση των σωματιδίων και το υγρό μέσο. Μπορούν επίσης να ταξινομηθούν περαιτέρω ανάλογα με τους φορείς, τα διασκορπιστικά (dispersants) και τα πρόσθετα [51].

« Η βασική διαφορά μεταξύ διασκορπιστικού (dispersant) και επιφανειοδραστικού (surfactant) είναι ότι ο διασκορπιστής βελτιώνει τον διαχωρισμό των σωματιδίων σε ένα εναιώρημα ενώ το επιφανειοδραστικό είναι μια ουσία που μπορεί να μειώσει την επιφανειακή τάση μεταξύ δύο φάσεων ύλης»[52]

« Το μέσο διασποράς είναι μια μορφή επιφανειοδραστικού. Αλλά όλα τα επιφανειοδραστικά δεν είναι διασκορπιστικά. Ένα επιφανειοδραστικό εκτός από μέσο διασποράς, μπορεί να δράσει και ως απορρυπαντικό, διαβρεκτικό, γαλακτωματοποιητής, αφριστικός παράγοντας (π.χ. θειικό λαουρυλικό νάτριο, SLS και θειικό νάτριο λαουρεθικό αιθέρας, SLES). Συνήθως, και οι δύο είναι οργανικές ενώσεις »[52]

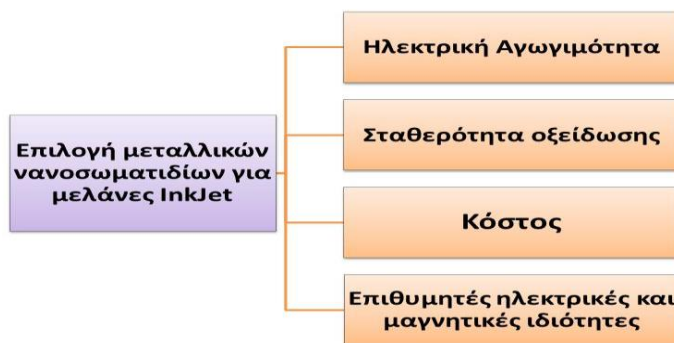
(Madhu, 2018)

Το μέγεθος των σωματιδίων μπορεί να επηρεάσει το σημείο τήξης των μεταλλικών νανοσωματιδίων, με τα νανοσωματίδια να έχουν σημαντικά χαμηλότερα σημεία τήξης από τα αντίστοιχα των καθαρών μετάλλων. Για παράδειγμα, τα σφαιρικά νανοσωματίδια χρυσού διαμέτρου 5nm έχουν θερμοκρασία τήξης μικρότερη από 300°C σε σύγκριση με τη θερμοκρασία τήξης του χύδην χρυσού στους 1.064°C [53]. Αυτό το μοναδικό φαινόμενο επιτρέπει τη σύντηξη νανοσωματιδίων σε πολύ χαμηλότερη θερμοκρασία [54]. Επιπλέον, το σχήμα των σωματιδίων μπορεί επίσης να επηρεάσει τις οπτικές, ηλεκτρικές, μαγνητικές και καταλυτικές ιδιότητες των μεταλλικών νανοσωματιδίων [55]. Η φόρτιση των μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορεί επίσης να επηρεάσει άμεσα την ηλεκτρική αγωγιμότητα των εκτυπωμένων σχεδίων [56] [57]. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες αποσύνθεσης, των οργανικών προσθέτων και οι σταθεροποιητές, μπορεί επίσης να επηρεάσουν τις απαιτούμενες θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης, καθώς πρέπει να αφαιρεθούν πριν από τη συνένωση των νανοσωματιδίων [55].



Σχήμα 14: Παράμετροι μελανών μεταλλικών νανοσωματιδίων [51].

Υπάρχουν σημαντικοί παράγοντες που πρέπει να ληφθούν υπόψη για την επιλογή των μεταλλικών νανοσωματιδίων που θα εισαχθούν στην μελάνη. Αυτοί είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η σταθερότητα οξειδωσης, το κόστος και οι επιθυμητές ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες (Σχήμα 15). Οι παραπάνω παράγοντες καθορίζονται αναλόγως των απαιτήσεων της κάθε εφαρμογής. Είναι λογικό να επιλέγονται υλικά με υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα, ως επιλογή σύνθεσης υλικού για μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων, όπως ο άργυρος, ο χρυσός και ο χαλκός που συνήθως προτιμώνται. Εκτός από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, η σύνθεση των μεταλλικών νανοσωματιδίων θα πρέπει επίσης να έχει επαρκή αντοχή στην οξειδωση. Σε υψηλές θερμοκρασίες, ορισμένα μέταλλα τείνουν να σχηματίζουν οξειδία (π.χ. χαλκού) όταν εκτίθενται στην ατμόσφαιρα. Αυτά τα οξειδία δεν είναι ιδανικά για τη σύνθεση μελανών, επειδή μειώνεται η αγωγιμότητα τους [58]. Πέρα από τις ηλεκτρικές και υλικές ιδιότητες, σημαντικό ρόλο έχει και το κόστος των υλικών των νανοσωματιδίων. Για παράδειγμα, στα τριδιάστατα εκτυπωμένα (3D) ηλεκτρονικά επιδιώκεται η μείωση του κόστους κατασκευής. Αυτό συνεπάγεται το κόστος του υλικού οφείλει να βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα. Έτσι, οι εξαιρετικά αγωγίμες μελάνες νανοσωματιδίων χρυσού εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και σταθερότητα στην οξειδωση, αλλά το κόστος τους είναι αρκετά υψηλό αν προορίζεται για μαζική παραγωγή μέσω 3D εκτύπωσης. Ως εκ τούτου, έχει διεξαχθεί έρευνα για την αναζήτηση κατάλληλων υλικών για τη διαμόρφωση μελανών μεταλλικών νανοσωματιδίων που διαθέτουν καλές ηλεκτρικές και υλικές ιδιότητες με σημαντικά χαμηλό κόστος [51].



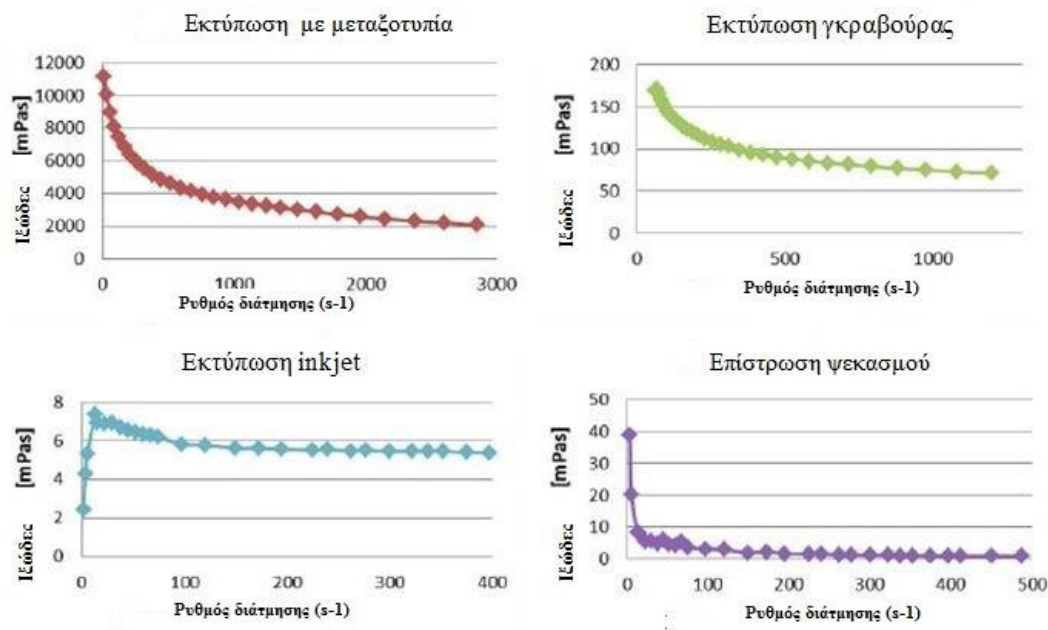
Σχήμα 15: Επιλογή μεταλλικών νανοσωματιδίων, για μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων [51].

Οι μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν περαιτέρω ανάλογα με τη σύστασή τους. Αυτές κατηγοριοποιούνται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες, α) μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων μονού στοιχείου, β) μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων από κράμα, γ) μελάνες νανοσωματιδίων μεταλλικών οξειδίων και δ) μελάνες δι-μεταλλικών νανοσωματιδίων με πυρήνα. Από τη μία πλευρά, οι μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων ενός στοιχείου είναι οι πιο συχνές χρησιμοποιούμενες και ευρέως διαθέσιμες μελάνες στην αγορά. Οι μελάνες νανοσωματιδίων αργύρου και χρυσού είναι από τις λίγες μελάνες μεταλλικών νανοσωματιδίων ενός στοιχείου που χρησιμοποιούνται στην τριδιάστατη εκτύπωση ηλεκτρονικών. Αντίθετα, οι άλλοι τρεις τύποι μελάνης χρησιμοποιούνται σπάνια καθώς δεν είναι ευρέως διαθέσιμες στην αγορά [51]. Τα νανοσωματίδια του γραφενίου και οι νανοσωλήνες άνθρακα, έγιναν πολύ δημοφιλή λόγω των εξαιρετικών και μοναδικών ηλεκτρικών, οπτικών και μηχανικών ιδιοτήτων τους [59]. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται συχνότερα για τα έντυπα ηλεκτρονικά [60].

2.4. Ρεολογικά χαρακτηριστικά

Σε αυτό το υποκεφάλαιο, αναλύεται η σημασία των ρεολογικών ιδιοτήτων και η επίδρασή τους στις τεχνικές εκτύπωσης (π.χ. τριδιάστατη εκτύπωση, 3D). Ένας καθοριστικός παράγοντας του ρευστού είναι η μη νευτωνική του συμπεριφορά και χαρακτηρίζεται ως διαμητική λέπτυνση (shear thinning) (είναι ο πιο συνηθισμένος τύπος συμπεριφοράς μη νευτωνικών ρευστών). Καλείται επίσης ως «ψευδοπλαστικότητα» και χαρακτηρίζεται από το φαινομενικό ιξώδες του ρευστού, το οποίο ελαττώνεται με την αύξηση του ρυθμού διάτμησης. Το ρευστό του οποίου η διαμητική λέπτυνση εξαρτάται από το χρόνο, καλείται θιξοτροπικό (thixotropic) και χαρακτηρίζεται από τη ρευστοποίηση του υλικού, υπό την επίδραση διαμητικής τάσης, και την ακαμψία, όταν αυτό βρίσκεται σε ήρεμη κατάσταση. Είναι μια αναστρέψιμη ιδιότητα του υλικού [62]. Τα θιξοτροπικά υλικά παρουσιάζουν ρεολογικές ιδιότητες που εξαρτώνται από το ρυθμό διάτμησης. Το χαρακτηριστικό αυτής της ιδιότητας στην εκτύπωση inkjet, είναι ότι το υγρό, υπό κανονικές συνθήκες, έχει υψηλό ιξώδες αλλά όταν διέρχεται από το ακροφύσιο της κεφαλής εκτύπωσης το ιξώδες του γίνεται χαμηλό. Εξαιτίας αυτού αποφεύγεται το φράξιμο (clogging) των ακροφυσίων. Μόλις αποκολληθεί ή εκτοξευθεί η σταγόνα από το ακροφύσιο, το ιξώδες αυξάνεται ξανά, καταστέλλοντας τον σχηματισμό από σταγόνες «δορυφόρους» (satellites drops) [63]. Οι τεχνικές εκτύπωσης ηλεκτρονικών είναι μια χαμηλού κόστους πρακτική που χρησιμοποιείται για την δημιουργία υμενίων με επίστρωση, διαφόρων παχών. Όλες οι τεχνικές εκτύπωσης απαιτούν μελάνες διαφορετικής σύνθεσης υλικών και ιξώδους, ανάλογως την κατασκευή. Το ιξώδες της μελάνης είναι μία από τις ρεολογικές ιδιότητες, που είναι

καθοριστικής σημασίας για την επίτευξη υψηλής ποιότητας εκτυπώσιμων υμενίων. Επηρεάζει τη χρηστικότητα των μελανών, την καλή μεταφορά της μελάνης και τη λειτουργικότητα των τελικών υμενίων. Η επίτευξη του επιθυμητού υμενίου, έπειτα από ψεκασμό μελάνης, προϋποθέτει το ιξώδες της να είναι κατάλληλο για την συγκεκριμένη τεχνική εκτύπωσης ενώ πρέπει να πληρούνται διαφορετικές απαιτήσεις όσον αφορά τις ρεολογικές ιδιότητες τους. Οι Ihalainen και συνεργάτες (2015), ανέφεραν ότι το ιξώδες της μελάνης που ψεκάζεται με εκτύπωση (inkjet), είναι απαραίτητο να κυμαίνεται από 1 έως 20mPa*s, για να αποφευχθούν προβλήματα (π.χ. φράξιμο των ακροφυσίων, σχηματισμός σταγόνες «δορυφόρους») [64]. Στο Σχήμα 16 δίνεται η μεταβολή του ιξώδους σε διαφορετικά είδη εκτύπωσης και επικάλυψης.



Σχήμα 16: Καμπύλες ιξώδους των μελανών μεταξοτυπίας (screen printing), χάραξης/γκραβούρας (gravure printing), εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing) και επίστρωσης με ψεκασμό (spray coating) [61].

2.5. Αλληλεπίδραση και ιδιότητες υλικών υποστρώματος

Τα είδη υποστρωμάτων που χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση ψεκασμού αγωγίμης μελάνης είναι το χαρτί, τα πολυμερή, το FR4 (είναι ένα σύνθετο υλικό που αποτελείται από ύφασμα «fiberglass» με συνδετικό εποξειδική ρητίνη και είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες), το γυαλί, το πυρίτιο (Si) και τα υφάσματα [2][13].

2.5.1. Υπόστρωμα από χαρτί

Η τεχνολογία inkjet είναι μια ευέλικτη τεχνολογία η οποία έχει στην φαρέτρα της μεγάλη ποικιλία μελανών και μπορεί να εκτυπώσει σχεδόν οποιαδήποτε επιφάνεια. Ωστόσο, το χαρτί έχει αποδειχθεί ότι είναι το πιο συχνό μέσο που χρησιμοποιείται ως υπόστρωμα για την εκτύπωση μελανών, κυρίως στη βιομηχανία γραφικών. Η ποιότητα της εκτύπωσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διασπορά των σταγονιδίων, η οποία ελέγχεται τόσο από τις ιδιότητες της μελάνης (επιφανειακή τάση και ιξώδες) όσο και από τις ιδιότητες απορρόφησης των μέσων (επιφανειακή τάση, τραχύτητα και πορώδες). Οι περισσότερες μελάνες inkjet είναι ανιονικές, όπως και η επιφάνεια ενός μη επικαλυμμένου χαρτιού. Επομένως, δεν υπάρχει σχεδόν καμία έλξη μεταξύ της μελάνης και του χαρτιού, και αυτό μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την διαδικασία (π.χ. συσσωμάτωση των σταγονιδίων, ψύξη, αργή ξήρανση/ στέγνωμα). Η χρωστική μελάνης πρέπει να σταθεροποιηθεί γρήγορα στην επιφάνεια του χαρτιού και να διαχωριστεί από το

φορέα της μελάνης (ink carrier) [65]. Εάν η μελάνη απορροφηθεί πολύ γρήγορα από το χαρτί, μπορεί να μην έχει καλή οπτική πυκνότητα (είναι μια λογαριθμική αναλογία έντασης του φωτός που πέφτει πάνω στο υλικό, προς το φως που μεταδίδεται μέσω αυτού) και να οδηγήσει σε διάτρηση (strike through) στην εκτύπωση. Από την άλλη πλευρά, εάν η μελάνη δεν απορροφηθεί αρκετά γρήγορα, μπορεί να εξαπλωθεί πλευρικά, με αποτέλεσμα την διαρροή της από την επιθυμητή περιοχή εκτύπωσης. Οι απαιτήσεις αυτές είναι αντιφατικές και απαιτείται ιδιαίτερη προσοχή για να υπάρξει ισορροπία μεταξύ τους, ώστε να αποφευχθούν οι επιπτώσεις. Αυτό επιτυγχάνεται κυρίως με δύο τρόπους, (α) το χειρισμό των χαρακτηριστικών του πορώδους και (β) της απορροφητικότητας του φύλλου (είτε με το μέγεθος είτε με την επίστρωση) [66]. Ένα ιδανικό χαρτί για εκτύπωση inkjet πρέπει να έχει τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Επαρκής συγκράτηση της μελάνης στην επιφάνεια για να παρέχει υψηλή οπτική πυκνότητα εκτύπωσης,
- γρήγορη απορρόφηση υγρού φορέα μελάνης για γρήγορο στέγνωμα,
- χαμηλή διαρροή αλλά καθορισμένη διάχυση της μελάνης,
- χαμηλή διαφυγή,
- αντοχή στο νερό και στο φως.

Σε αντίθεση με τις περισσότερες μεθόδους εκτύπωσης, η ομαλότητα (smoothness) του υποστρώματος δεν έχει μεγάλη σημασία για την εκτύπωση inkjet. Η ποιότητα του αποτελέσματος της εκτύπωσης inkjet οφείλεται κυρίως στην πυκνότητα του χαρτιού (ικανότητα προσρόφησης - απορρόφησης) παρά στην ομαλότητά του [67]. Υπάρχουν τέσσερις κύριες κατηγορίες χαρτιού που χρησιμοποιούνται στην εκτύπωση inkjet: 1) το χαρτί τύπου bond (bond paper) (είναι υψηλής πυκνότητας χαρτί και χρησιμοποιείται σε εκτυπωτές λέιζερ και φωτοαντιγραφικά γραφείου), 2) το χαρτί inkjet (είναι καλύτερης ποιότητας από το χαρτί τύπου bond και έχει καλύτερης ποιότητας επιφάνεια, λόγω μηχανικής επεξεργασίας στιλπνότητας (surface sizings), προσδίδει λευκότητα και καλύτερης ποιότητας εκτύπωση, 3) το χαρτί καλών τεχνών (fine art paper) είναι κατασκευασμένο από 100% βαμβακερό ύφασμα (άλφα-κυτταρίνη) και δεν περιέχει ρητίνη ή λιγνίνη (χρησιμοποιείται για ακουαρέλες, σχέδια και παραδοσιακές τεχνικές χάραξης/γκραβούρα) και 4) το χαρτί με επικάλυψη (coated paper), διαθέτει ειδική επίστρωση υποδοχής των μελανών. Αυτές οι επικαλύψεις δημιουργούν μεγαλύτερο εύρος χρωμάτων, μεγαλύτερη φωτεινότητα και ευκρίνεια εκτύπωσης. Οι επικαλύψεις μπορεί να περιλαμβάνουν υλικά όπως πυρίτιο, μορφές αλούμινας, διοξείδιο του τιτανίου, ανθρακικό ασβέστιο και διάφορα πολυμερή [68]. Ενδεικτικά, τα περισσότερα χαρτιά inkjet που πωλούνται σήμερα είναι τύπου bond (πολλαπλών χρήσεων) και το τυπικό κόστος αγοράς τους κυμαίνεται από 0,008€ έως 0,02€ ανά φύλλο. Στην άλλη άκρη της κλίμακας βρίσκονται τα χαρτιά με επικάλυψη, τα οποία κοστίζουν 0,25€ έως 1,20€, όπως φαίνεται στο παρακάτω Σχήμα 17 [43].



Σχήμα 17: Πίνακας κόστους- ποιότητας για χαρτί εκτύπωσης inkjet [43].

2.5.1.1. Διαστασιολόγηση επιφάνειας

Τα χαρτιά με χαμηλό δείκτη (όπως το χαρτί των εφημερίδων) απορροφούν πολύ γρήγορα τη μελάνη. Αυτό οδηγεί σε διόγκωση των ινών, η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε χαμηλή ποιότητα εκτύπωσης καθώς και σε παραμόρφωση του χαρτιού. Από την άλλη πλευρά, ένα χαρτί με πολύ υψηλό δείκτη δεν απορροφά εύκολα το φέρον υγρό της μελάνης μέσα στο φύλλο με αποτέλεσμα να παραμένει στην επιφάνεια του φύλλου. Αυτό δημιουργεί προβλήματα ξήρανσης και ανεξέλεγκτης διασποράς της χρωστικής [69]. Ένα χαρτί υψηλού δείκτη και επεξεργασμένο με τιμή Hercules Size Test (HST) μεγαλύτερη από 200 δευτερόλεπτα, θα έχει καλύτερη απόδοση στην εκτύπωση inkjet [43][70].

2.5.1.2. Επικαλύψεις που εφαρμόζονται με inkjet

Το 1985, όταν η τεχνολογία επικάλυψης inkjet βρισκόταν ακόμη στο πρώιμο στάδιο της ανάπτυξης της, οι Lyne & Aspler δήλωσαν ότι: «το χαρτί που κατασκευάζεται για εκτύπωση inkjet θα πρέπει να έχει μια υδρόφιλη επιφάνεια υψηλού πορώδους χωρίς μακροσκοπική δομή εάν πρόκειται να δεχτεί σταγονίδια μελάνης γρήγορα και με μικρή εξάπλωση, διαρροή ή διείσδυση μελάνης. Όταν η εναπόθεση της μελάνης (με βάση το νερό) πραγματοποιείται σε χαρτί (που έχει ως επίστρωση διοξείδιο του πυριτίου -silica-) το αποτέλεσμα είναι καλής ποιότητας. Οι συντομεύσεις, όπως η εφαρμογή λεπτών υδρόφιλων επικαλύψεων και/ή η χρήση επιφανειοδραστικών ουσιών, έχουν ως αποτέλεσμα χαμηλότερης ποιότητας εκτύπωσης» [71]. Οι δεκτικές επικαλύψεις inkjet που χρησιμοποιούνται σήμερα εξακολουθούν να βασίζονται σε αυτούς τους θεμελιώδεις ισχυρισμούς. Οι συμβατικές επιστρώσεις με χρωστικές όπως καολίνη, ανθρακικό ασβέστιο και το διοξείδιο του τιτανίου δεν χρησιμοποιούνται συνήθως για χαρτιά inkjet, λόγω δημιουργίας προβλημάτων κατά την διαδικασία. Επίσης, απαιτούν πρόσθετα για να αποκτήσουν ιδιότητες στιλπνότητας (gloss) και ομαλότητας (smoothness) και αυτό δυσκολεύει περαιτέρω την απορρόφηση/προσρόφηση της μελάνης [43].

Χρωστικές

Το διοξείδιο του πυριτίου ή silica (SiO_2) σχηματίζεται από τα πιο κοινά στοιχεία του φλοιού της γης: το πυρίτιο και το οξυγόνο. Το πυρίτιο είναι ένα κοινό ορυκτό, που υπάρχει σε σειρά κρυσταλλικών και μη κρυσταλλικών μορφών. Τα συνθετικά πυρίτια χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία χαρτιού από τη δεκαετία του 1960 λόγω των θετικών επιδράσεών τους στη φωτεινότητα, την αδιαφάνεια και την ποιότητα εκτύπωσης [72]. Στα μεταγενέστερα χρόνια, οι

ειδικοί τύποι διοξειδίου πυριτίου που φαίνονται στον Πίνακα 3 υιοθετήθηκαν από τους κατασκευαστές χαρτιών inkjet. Οι τύποι της ειδικής χρωστικής διοξειδίου του πυριτίου διαφέρουν κυρίως ως προς τον όγκο των πόρων, την κατανομή των πόρων και τη διάμετρο πόρων [43].

Πίνακας 3: Διάφοροι τύποι Διοξειδίου του Πυριτίου (SiO₂) [73][74].

Τύπος Silica	Περιγραφή
Κολλοειδής (Colloidal)	Λεπτά διαιρεμένα (7-100nm), μη πορώδη σωματίδια του άμορφου πυριτίου
Πυρετογόνος (Fumed)	Λεπτά διαιρεμένα (5-40nm), μη πορώδη σωματίδια του άμορφου πυριτίου
Τηγμένη (Fused)	Συνεπής χημεία, υψηλή αντοχή στη ξαφνική αλλαγή θερμοκρασίας (θερμικό σοκ) και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα
Γέλη (gel)	Μια πορώδης, άμορφη μορφή πυριτίου. Καθαρό και αποτελούμενο από σχεδόν 100% διοξείδιο του πυριτίου
Κονιορτοποιημένη Υψηλής Καθαρότητας (High-purity ground)	Παράγεται από πυριτική άμμο ή μαλακά εύθρυπτα πετρώματα και συχνά αναφέρεται ως άμορφο πυρίτιο
Καθίζησης (Precipitated)	Μια πορώδης, άμορφη μορφή πυριτίου που αποτελείται από >98% διοξείδιο του πυριτίου. Σχηματίζει διακριτά συσσωματώματα με βάση τα πρωτογενή σωματίδια. Κυμαίνονται σε μέγεθος από 50-100μm

Γενικά, το SiO₂ έχει υψηλό εσωτερικό πορώδες (παρέχοντας μεγάλο όγκο για την πρόσληψη ρευστών) και μεγάλη επιφάνεια (από 50 έως 1000m²/g, διαθέσιμη για πρόσφυση μελάνης) [75]. Οι χρωστικές πυριτίου, από μόνες τους, δεν ρέουν πολύ καλά σε επίπεδα στερεών πάνω από 15% έως 20%. Επίσης, το πυρίτιο έχει μεγάλη συγγένεια με το νερό λόγω του μεγάλου όγκου των πόρων του, έτσι σχηματίζει μια πάστα όταν προστίθεται νερό. Τότε μόνο γίνεται αρκετά ρευστό για να χρησιμοποιηθεί σε σκευάσματα επίστρωσης [76]. Ως αποτέλεσμα του απορροφημένου νερού, το SiO₂ απαιτεί μεγάλη ποσότητα ενέργειας στη διαδικασία ξήρανσης. Ένα άλλο μειονέκτημα των χρωστικών SiO₂ είναι η υψηλή τιμή τους. Οι ειδικές χρωστικές διοξειδίου του πυριτίου πωλούνται από 100€ έως σχεδόν 6.000€ ανά τόνο [73]. Ως εναλλακτική λύση για το SiO₂, αναπτύχθηκαν άλλες ειδικές τροποποιημένες-εξειδικευμένες χρωστικές όπως ο άργιλος [77], το ανθρακικό ασβέστιο [78], το καταβυθισμένο ανθρακικό ασβέστιο [79] και ο ζεόλιθος (μικροπορώδες αργυλοπυριτικό ορυκτό) που σχεδιάστηκαν για να αντικαταστήσουν άλλες υψηλού κόστους χρωστικές και πρόσθετα. Ορισμένα κριτήρια επιλογής άλλων χρωστικών παρουσιάζονται παρακάτω:

- χρωστική ουσία που κοστίζει λιγότερο από το πυρίτιο,
- χαμηλότερη ζήτηση συνδετικού υλικού (binder),
- δυνατότητα χρήσης συνδετικού χαμηλού κόστους με πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol, PVOH),
- μικρότερη εξάρτηση από κατιονικά πρόσθετα,
- βελτιωμένα στερεά και ρεολογία επίστρωσης,
- δυνατότητα επίστρωσης σε υψηλή ταχύτητα [43].

Συνδετικά πρόσθετα

Οι χρωστικές του SiO₂ έχουν πολύ χαμηλή αντοχή λόγω του υψηλού εσωτερικού πορώδους τους (high internal porosity), επομένως απαιτούν σημαντική ποσότητα συνδετικού. Τα τυπικά συνδετικά, όπως το λάτεξ (latex) ή το άμυλο (starch), είναι είτε πολύ αδύναμα ως προς την αντοχή τους στη δέσμευση, γεγονός που δημιουργεί προβλήματα σκόνης (dusting problems), είτε παρεμποδίζουν την απορρόφηση της μελάνης κατά την εκτύπωση, με αποτέλεσμα την κακή ποιότητα εκτύπωσης [80]. Έχει βρεθεί ότι, στα χρώματα επικάλυψης που περιέχουν

χρωστική SiO₂, η πολυβινυλική αλκοόλη (Polyvinyl Alcohol, PVOH) αποτελεί το πιο αποτελεσματικό συνδετικό πρόσθετο [72]. Θεωρείται ότι, η PVOH σχηματίζει ένα ισχυρό υμένιο και βελτιώνει την διαδικασία της εκτύπωσης ενώ χαρακτηρίζεται από τη μοριακή της μάζα (molecular mass) και τον βαθμό υδρόλυσης του [degree of hydrolysis: ο βαθμός στον οποίο ο πολυ-οξικός βινυλεστέρας (polyvinyl acetate, PVA) μετατρέπεται σε πολύ-βινυλική αλκοόλη (polyvinyl alcohol, PVA)] [81]. Η μοριακή του μάζα (molecular mass) καθορίζει τη ρεολογία και την πρόσφυση της χρωστικής, ενώ ο βαθμός υδρόλυσης επηρεάζει κυρίως την εκτυπωτική συμπεριφορά (printability) και την οπτική πυκνότητα (optical density) [43].

Πρόσθετα

Τα κοινά πρόσθετα περιλαμβάνουν οπτικά λαμπρυντικά (Optical Brightening Agents, OBA) και σταθεροποιητικά βαφής (dye fixatives). Τα OBA βοηθούν στην ενίσχυση της λαμπρότητας/ φωτεινότητας της επίστρωσης και τα σταθεροποιητικά βαφής, όπως το χλωριούχο πολυδιδιαλδιμεθυλαμμώνιο (Poly diallyl dimethylammonium Chloride ή poly-DADMAC), η αιθυλενιμίνη ή η πολυβινυλαμίνη, βοηθούν την ενσωμάτωση των ανιονικών βαφών στη μελάνη, η οποία προορίζεται για την επίστρωση της επιφάνειας [82]. Τα κατιόντα προσελκύουν τα μόρια ανιονικής βαφής στη μεγάλη επιφάνεια της χρωστικής ουσίας (διοξειδίο του πυριτίου) [43][83][84].

2.5.2. Υπόστρωμα από πολυμερικό υλικό

Η εφαρμογή της εκτύπωσης inkjet πάνω σε τριδιάστατα πλαστικά προϊόντα αυξάνεται συνεχώς [85]. Όλα τα στάδια κατά τα οποία η μελάνη αλληλοεπιδρά με το υπόστρωμα επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα εκτύπωσης. Ο ρυθμός εξάτμισης του διαλυτή, η ξήρανση (drying) και τα σωματίδια μελάνης στο υπόστρωμα αποτελούν σημαντικοί παράγοντες. Γενικά, το υπόστρωμα θα πρέπει να είναι αδρανές στους διαλύτες της μελάνης. Αντίθετα, υπάρχουν περιπτώσεις όπου ο διαλυτής επιλέγεται με την λογική να χαράζει το υπόστρωμα επιλεκτικά βοηθώντας έτσι στην πρόσφυση [13]. Οι προκλήσεις για την επίτευξη υψηλών προδιαγραφών λειτουργικών μέσων είναι ο βέλτιστος σχεδιασμός α) χημικής σύστασης μελάνης, β) κεφαλής εκτύπωσης, γ) διαβροχής μεταξύ της μελάνης και της επιφάνειας του πολυμερικού υποστρώματος και δ) η σκλήρυνση του υμενίου. Σε αυτό το υποκεφάλαιο αναφέρονται οι κύριοι παράγοντες που αφορούν την συμβατότητα μελάνης inkjet και επιφάνειας πολυμερικού υποστρώματος. Συχνά παρουσιάζονται φυσικοχημικές διαφορές μεταξύ των πολυμερικών υποστρωμάτων με αποτέλεσμα η εκτύπωση να διαφοροποιείται και να γίνεται δύσκολη. Στο σχήμα 18 παρουσιάζεται ένα κάθισμα τύπου -σκαμπό- με τρία στηρίγματα -πόδια- και φαίνεται ο συσχετισμός των τριών βασικών παραμέτρων με την ποιότητα της εκτύπωσης [85].



Σχήμα 18: Οι τρεις βασικοί παράμετροι για υψηλή ποιότητα εκτύπωσης [85].

Υπάρχουν τρεις βασικοί παράμετροι της διαδικασίας: 1) το πολυμερές υπόστρωμα, 2) ο εκτυπωτής inkjet και 3) η συμβατότητα μελάνης και προεπεξεργασίας. Όλα τα στοιχεία πρέπει να είναι σταθερά για να επιτευχθεί εξαιρετική ποιότητα εκτύπωσης. Η αλλαγή οποιασδήποτε παραμέτρου (από τα σκέλη της διαδικασίας) παρουσιάζει ανισορροπία στο σύστημα και απαιτείται τροποποίηση των άλλων για να επιτευχθεί το επιθυμητό αποτέλεσμα.

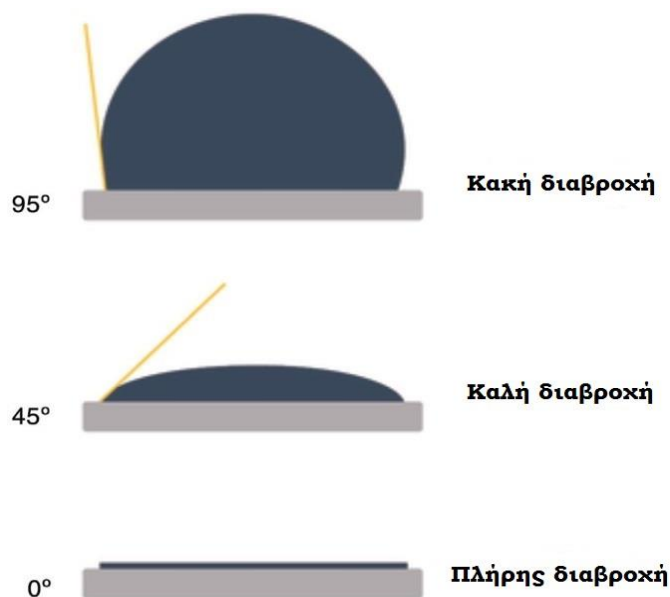
Η μέθοδος της αρχής λειτουργίας του εκτυπωτή, που χρησιμοποιείται για τον σχηματισμό και εκτόξευση της κάθε σταγόνας, δημιουργεί την ταχύτητα εκτόξευσης η οποία μπορεί να επηρεάσει το αποτέλεσμα της επιφανειακής τάσης του μελανιού στο υπόστρωμα. Οι δράσεις των ρευστών που διανέμονται μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τον τρόπο με τον οποίο τα συστατικά του ρευστού αλληλοεπιδρούν είτε με την επιφάνεια του υποστρώματος είτε με άλλα επιστρωμένα υμένια μελάνης [85].

2.5.3. Φαινόμενα Διαβροχής

Οι ιδιότητες του υλικού καθώς και ο βαθμός καθαρότητας μπορεί να διαφέρουν. Τα συστατικά της μελάνης που εναποτίθενται πρέπει να παρουσιάζουν ικανότητα πρόσφυσης με την επιφάνεια και να προσκολλάται σε αυτή, με χημικές αντιδράσεις. Αυτές οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια παρεμποδίζονται από την χαμηλή επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος και διάφορους ρυπογόνους ή μολυσματικούς παράγοντες (π.χ. λεπτά υμένια οργανικών υπολειμμάτων, βρωμιά, σκόνη, λίπη, λάδια, δακτυλικά αποτυπώματα κ.ά.) που οδηγούν σε κακή ή ακατάλληλη διαβροχή. Τα παραπάνω έχουν ως αποτέλεσμα την απόθεση των σταγονιδίων της μελάνης από την επιφάνεια του υποστρώματος. Εκτός από το ίδιο το υλικό του υποστρώματος, η συσκευασία, η μεταφορά και η αποθήκευση είναι γνωστοί παράγοντες που επηρεάζουν τις συνθήκες επιφάνειας ενός υποστρώματος. Για συνεπή αποτελέσματα με επαναληψιμότητα, συνιστάται ο έλεγχος των επιφανειακών συνθηκών των υποστρωμάτων να πραγματοποιείται πριν από την διαδικασία εκτύπωσης [86]. Τέλος, ο ρυθμός εξάτμισης του διαλυτή πρέπει να είναι αρκετά αργός ώστε να επιτρέπει την διαβροχή και τη διασπορά της σταγόνας πριν το επακόλουθο στάδιο ξήρανσης, αλλά παράλληλα όχι τόσο αργός ώστε να συμβαίνει εκτεταμένη διασπορά (spreading) και κακή διαβροχή [2].

2.5.4. Περιγραφή των ιδιοτήτων επιφάνειας

Οι επιφάνειες κατηγοριοποιούνται σύμφωνα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες που παρουσιάζουν. Αυτές είναι η τραχύτητα, η αλληλεπίδρασή τους είτε με το φως ή ηλεκτρόνια διαφορετικής ενέργειας είτε με ρευστά και αντιδράσεις με άλλες χημικές ουσίες. Οι επιφανειακές ιδιότητες χαρακτηρίζονται από την επιφανειακή ενέργεια (συσχετίζεται με την ικανότητα διαβροχής της επιφάνειας). Υψηλή επιφανειακή ενέργεια σημαίνει υδρόφιλη συμπεριφορά (τα πολικά υγρά όπως το νερό εξαπλώνονται εύκολα και εισχωρούν σε στενά κενά και ρωγμές του υποστρώματος). Αντίθετα, η χαμηλή επιφανειακή ενέργεια αντιπροσωπεύει υδρόφοβη συμπεριφορά (τα πολικά υγρά απωθούνται από την επιφάνεια του υποστρώματος – κακή διαβροχή) (Σχήμα 19). Η πολικότητα σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια καθορίζεται από την παρουσία πολικών χημικών δεσμών. Για παράδειγμα, οι δεσμοί μεταξύ άνθρακα -C- και οξυγόνου -O- είναι πολικοί, ενώ οι δεσμοί μεταξύ άνθρακα -C- και υδρογόνου -H- δεν είναι. Επομένως, η επίστρωση, η συγκόλληση, η εκτύπωση και άλλες διαδικασίες επηρεάζονται από τις υπάρχουσες επιφανειακές ιδιότητες ενός συγκεκριμένου υποστρώματος [86].



Σχήμα 19: Συμπεριφορά διαβροχής και δείκτης επιφανειακής κατάστασης (επιφανειακή ενέργεια) [86].

Η ποιότητα εξαρτάται τόσο από το ποσοστό καθαρότητας της επιφάνειας του υποστρώματος όσο και από την καθαρότητα σύνθεσης του υλικού. Η επιφάνεια πρέπει να είναι καθαρή για να επιτευχθεί α) ο βέλτιστος βαθμός προεπεξεργασίας και β) η πρόσφυση της μελάνης σε αυτή. Η επιφανειακή μόλυνση ή ρύπανση όπως προαναφέρθηκε εμποδίζουν την επεξεργασία [85].

2.5.5. Μέθοδοι δοκιμής για επιφανειακή δραστηριότητα

Για τους παραπάνω λόγους μπορούν να υλοποιηθούν ορισμένες μέθοδοι δοκιμών, πριν την έναρξη της διαδικασίας εκτύπωσης και αφορούν τον έλεγχο της μελάνης και τον έλεγχο των συνθηκών της επιφάνειας του υποστρώματος.

2.5.5.1. Δοκιμή μελανών

Μία τέτοια μέθοδος μέτρησης είναι η δοκιμή με εφαρμογή μελάνης απευθείας στην επιφάνεια. Για να μετρηθεί η ενέργεια μιας επιφάνειας, ώστε να επιτραπεί η διαβροχή ή η επικάλυψη από ένα ρευστό, είναι σύνηθες να συγκρίνεται η επιφανειακή τάση του υποστρώματος με αυτή του ρευστού. Για καλή διαβροχή, ένα ρευστό (π.χ. μελάνη), που θα εναποτεθεί σε οποιαδήποτε επιφάνεια, θα πρέπει να έχει μικρότερη επιφανειακή τάση από την επιφάνεια του υποστρώματος [85] [86]. Παράγοντες όπως η διαφορετική σύσταση και η γήρανση των μελανών μπορεί να διαφοροποιήσουν την απόδοση και το αποτέλεσμα. Οι κατασκευαστές συνήθως συνιστούν την αντικατάσταση των μελανών μετά από 3 μήνες [86].

2.5.5.2. Δοκιμή γωνίας διαβροχής

Μια άλλη μέθοδος είναι η μέτρηση γωνίας διαβροχής (contact angle). Για αυτή τη μέθοδο απαιτείται ένα μηχανήμα μέτρησης γωνίας διαβροχής μαζί με το αντίστοιχο λογισμικό. Για την μέτρησή της, απαιτείται ομοιόμορφη επιφάνεια στο αντικείμενο ή στο δείγμα. Η συμπεριφορά διαβροχής μιας σταγόνας, που εφαρμόζεται στην αντίστοιχη επιφάνεια, χρησιμοποιείται ως δείκτης για την καθαρότητα ή τη δραστηριότητά της. Η ποιότητα της επιφάνειας του δείγματος καθορίζεται από το σχήμα και τη διατομή (cross section) της σταγόνας καθώς ρέει. Υπάρχουν εξελιγμένες αναλυτικές μέθοδοι οι οποίες παρέχουν πληροφορίες για τη χημική σύνθεση της επιφάνειας. Αυτές είναι η Φωτοηλεκτρονική Φασματοσκοπία ακτίνων X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) και η Ηλεκτρονική Φασματοσκοπία (Electron Spectroscopy for Chemical

Analysis, ESCA) [86]. Παρατηρείται μία τάση από τους κατασκευαστές να εστιάζουν μόνο σε μετρήσεις της γωνίας διαβροχής, ως μοναδικό προγνωστικό παράγοντα, για τον προσδιορισμό προσρόφησης μελάνης από το υπόστρωμα. Εξίσου σημαντική είναι η χημική λειτουργικότητα της επιφάνειας. Εδώ, για να γίνει εφικτή η προσρόφηση μελάνης από το υπόστρωμα, οι υδρόφοβες επιφάνειες των υποστρωμάτων πρέπει να ενεργοποιούνται σε υδρόφιλες επιφάνειες [85]. Συγκριτικά με την επιφανειακή τάση της μελάνης, όσο μεγαλύτερη είναι η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος τόσο μικρότερη είναι η γωνία διαβροχής (contact angle), και αυτό έχει ως αποτέλεσμα καλύτερη διαβροχή. Μικρότερες γωνίες επαφής επιτυγχάνονται σε επιφάνειες που έχουν υποστεί επεξεργασία. Σαν γενικός κανόνας ισχύει ότι αποδεκτή πρόσφυση επιτυγχάνεται όταν η επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος (dynes/cm) είναι κατά περίπου 8-10 dynes/cm μεγαλύτερη από την επιφανειακή τάση του ρευστού. Καλές εκτυπώσεις απαιτούν τιμές επιφανειακής ενέργειας 38-45 dynes/cm ανάλογα με τον τύπο του υποστρώματος και της μελάνης. Οι ιδιότητες διαβροχής της μελάνης, επί του υποστρώματος, επηρεάζουν i) το ελάχιστο δυνατό πλάτος (width) γραμμών, ii) την ανάλυση μεταξύ γραμμών καθώς και iii) την ομοιογένεια των γραμμών [2].

Διάφορες χημικές μέθοδοι ξηρής προεπεξεργασίας (dry chemical pretreatment methods) όπως η τεχνολογία πλάσματος ή κορώνας, χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των επιφανειών ενώ σε πολλές περιπτώσεις οι ιδιότητες της επιφάνειας μπορούν να “σχεδιαστούν” (engineered) ώστε να ικανοποιείται η ικανότητα διαβροχής με υδρόφιλη ή υδρόφοβη συμπεριφορά. Αυτές οι μέθοδοι είναι φιλικές προς το περιβάλλον, δεν προκαλούν μορφολογική αλλοίωση της επιφάνειας και επιτρέπουν την πλήρη απομάκρυνση οργανικών υπολειμμάτων από τα περισσότερα κοινά υλικά που χρησιμοποιούνται ως υποστρώματα [86].

2.6. Μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης

Οι συνθήκες της επιφάνειας των υλικών παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εφαρμογή επικαλύψεων σε ένα υπόστρωμα. Οι ενέργειες για την βελτιστοποίηση της πρόσφυσης (μελάνης-υποστρώματος) και συγκεκριμένα η προεπεξεργασία της επιφάνειας, πριν από την εκτύπωση, θεωρούνται αναγκαίες. Οι συνήθεις μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης είναι μηχανικές και χημικές.

2.6.1. Μηχανικές μέθοδοι

Αυτές είναι η λείανση (grinding) και τρίψιμο με γυαλόχαρτο (scrubbing with sand-paper), «scotch brite» και άλλα παρόμοια, ή καθαρισμό (wiping) και ξέπλυμα με απορρυπαντικές ουσίες (rinsing with detergents), διαλύτες (solvents) και άλλες χημικές ουσίες. Οποιαδήποτε διαδικασία επικάλυψης (coating), συγκόλλησης (bonding) ή εκτύπωσης (printing) εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες επιφάνειας των υποστρωμάτων [86].

2.6.2. Χημικές μέθοδοι

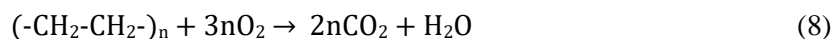
Οι χημικές (ξηρές) μέθοδοι για την προεπεξεργασία των επιφανειών (καθαρισμό και ενεργοποίηση) είναι οι παρακάτω:

- **Πλάσμα Κενού ή Χαμηλής Πίεσης:** Χημική ενέργεια χωρίς θερμικό φορτίο (Vacuum or Low - Pressure Plasma: Chemical Energy without Heat Load)
- **Corona και Ατμοσφαιρικό Πλάσμα** (Atmospheric Plasma)
- **Επεξεργασία με Φλόγα** (Flame Treatment)
- **Όζον με Υπεριώδη Ακτινοβολία** (UV ozone) [86]
- **Ατμός Χλωροφορμίου με Υπεριώδη Ακτινοβολία** (UV & Chloroform Vapor) [87]

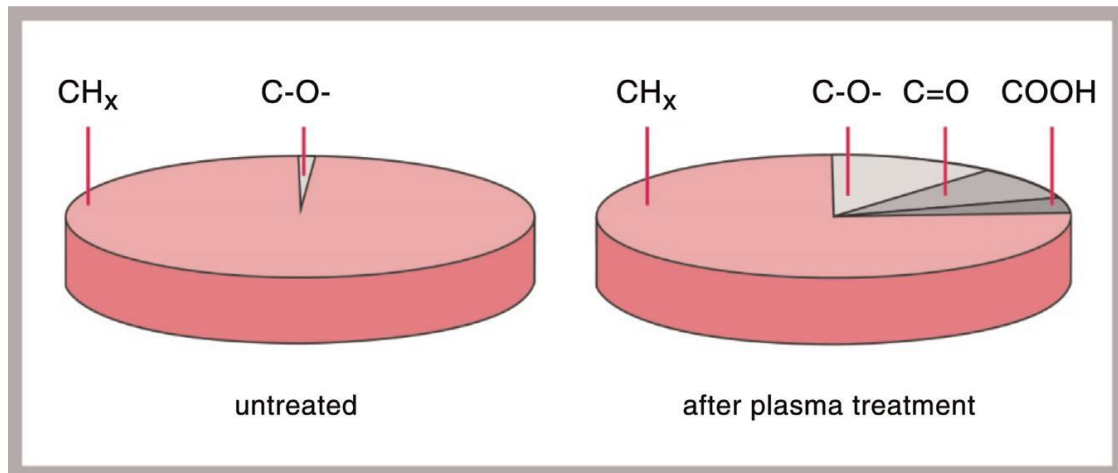
Για την τελευταία μέθοδο, έχει αναφερθεί η δυνατότητα προεπεξεργασίας, με επιδίωξη της υδροφιλικότητας σε πυριτικό γυαλί, ανατάση (anatase) -που είναι μια μετασταθερή ορυκτή μορφή διοξειδίου του τιτανίου (TiO₂)- και πολυ-μεθακρυλικό μεθυλεστέρα (poly-methyl methacrylate, PMMA) έπειτα από επεξεργασία UVA (έχει μεγαλύτερο μήκος κύματος) και ατμό χλωροφορμίου. Αποδείχθηκε ότι η αλλαγή στην υδροφιλικότητα του PMMA συνδέεται με την επιφανειακή οξείδωσή του. Η δυνατότητα ελέγχου της υδροφιλικότητας μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε διάφορες τεχνολογίες, όπως στην υγρή επίστρωση (liquid coating), εκτύπωση (printing), σβέση με ψεκασμό (spray quenching), νανολιθογραφία, φαρμακολογία και άλλες [87]. Κάθε μέθοδος από τις παραπάνω έχει τα πλεονεκτήματά της και τους περιορισμούς της. Επομένως, πρέπει να επιλέγεται η κατάλληλη μέθοδος προεπεξεργασίας για την ανάλογη εφαρμογή [86].

2.6.2.1. Αέρια Φάση (Gas-Phase)

Οι προεπεξεργασίες των επιφανειών με διεργασίες οξείδωσης όπως η **Αέρια Φάση** (Gas-Phase) «glow-discharge», χρησιμοποιούνται για χημική ενεργοποίηση των επιφανειών. Οι επιφανειακές προεπεξεργασίες επιλύουν τα περισσότερα προβλήματα πρόσφυσης μελάνης αυξάνοντας την επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος και δημιουργώντας οξειδωτική χημική λειτουργικότητα (oxidative chemical functionality). Οι μέθοδοι αέριας φάσης, που αφορούν την διαδικασία οξείδωσης των επιφανειών, περιλαμβάνουν την ηλεκτρική εκκένωση corona (electrical corona discharge), επεξεργασία με φλόγα (flame treatment), πλάσμα ψυχρού αερίου (cold gas plasma) και υπεριώδη ακτινοβολία (Ultraviolet Irradiation, UV). Κάθε μέθοδος έχει συγκεκριμένη εφαρμογή και έχει μοναδικά πλεονεκτήματα με πιθανούς περιορισμούς. Στο πλάσμα λαμβάνει χώρα η χημική και φυσική αντίδραση, που οφείλεται σε ελεύθερα ηλεκτρόνια, ιόντα, μετασταθερές (metastables), χημικές ρίζες (radicals) και υπεριώδη ακτινοβολία (UV) και παράγεται ποσότητα ενέργειας, που είναι ικανή να τροποποιήσει μία επιφάνεια. Η τροποποίηση αυτή προκαλεί το «σπάσιμο» των μοριακών δεσμών της επιφάνειας των πολυμερικών υποστρωμάτων. Έτσι δημιουργούνται ελεύθερες δραστικές ρίζες στην επιφάνεια του πολυμερούς. Αυτές είτε μπορούν απλά να σχηματιστούν ή να συνδεθούν σταυρωτά (crosslink) ή ακόμα να αντιδράσουν με παρουσία οξυγόνου, με υψηλή ταχύτητα, και να σχηματιστούν διάφορες χημικές δραστικές ομάδες, στην επιφάνεια του υποστρώματος [88]. Η βασική απαίτηση για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, για παράδειγμα, είναι ο σχηματισμός πτητικών (αέριων) προϊόντων, τα οποία μπορούν να αφαιρεθούν από την αντλία κενού – ή σε περίπτωση διαφυγής πλάσματος της ατμόσφαιρας από την επιφάνεια στον αέρα. Τα κύρια προϊόντα αντίδρασης μιας οργανικής ένωσης με οξυγόνο είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) και οι υδρατμοί (H₂O), όπως παρουσιάζεται [86]:



Για επιφανειακή ενεργοποίηση ή τροποποίηση, τα είδη ενεργού οξυγόνου προκαλούν οξείδωση σε οργανικά υλικά (π.χ. πολυμερικά υλικά-πλαστικά) σχηματίζοντας στην επιφάνεια πολικές δραστικές ομάδες. Οι πολικές δραστικές ομάδες που μπορούν να σχηματιστούν και να ενισχύσουν την ικανότητα δημιουργίας δεσμών (bondability) είναι ομάδες καρβονυλίου (C=O), καρβοξυλίου (HOOC), υδροϋπεροξειδίου (HOO-) και υδροξυλίου (HO-) (Σχήμα 20). Ακόμη και μικρές ποσότητες δραστικών ομάδων που ενσωματώνονται σε πολυμερή μπορεί να είναι εξαιρετικά ωφέλιμες για τη βελτίωση της χημικής λειτουργικότητας της επιφάνειας και της ικανότητας διαβροχής (wettability) [86][88].



Σχήμα 20: Σύνθεση μοριακής επιφάνειας σε πολυπροπυλένιο πριν και μετά από επεξεργασία πλάσματος [86].

2.6.2.2. Διάρκεια ζωής

Οι πλέον ενεργοποιημένες επιφάνειες προσροφούν εύκολα τους ρύπους που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, στα υλικά συσκευασίας και στις συσκευές χειρισμού λειτουργίας. Έτσι μολύνονται και ρυπαίνονται εύκολα καθιστώντας αυτές λιγότερο καθαρές και ενεργές, όπως ήταν ακριβώς μετά την επεξεργασία με πλάσμα. Επιπλέον, για τα πολυμερή υλικά ακόμη και το ίδιο το υλικό μπορεί να αποτελέσει πηγή εκ νέου μόλυνσης. Αυτό συμβαίνει λόγω της γρήγορης μετανάστευσης των συστατικών (ρύπων κ.ά.) στην επιφάνεια του επεξεργασμένου με πλάσμα υποστρώματος. Ακόμα, η ενεργοποίηση των επιφανειών στα πολυμερή υλικά, μειώνεται επίσης με τη κίνηση της αλυσίδας. Η έκθεση των επεξεργασμένων επιφανειών σε υψηλές θερμοκρασίες αυξάνει την κινητικότητα της αλυσίδας (παρατηρείται όσο μεγαλύτερη είναι η κινητικότητα της αλυσίδας τόσο μικρότερη αντοχή έχουν και φθείρονται γρήγορα). Τα ενεργοποιημένα τμήματα του πολυμερούς μπορούν να μετατοπιστούν, χάνοντας την επιρροή τους στις ιδιότητες της επιφάνειας [86]. Η διάρκεια ζωής των επιφανειών και γενικότερα των υποστρωμάτων εξαρτάται από τον τύπο της ρητίνης, τη σύνθεση και το περιβάλλον του χώρου αποθήκευσης [85]. Ενώ ορισμένοι παράγοντες από τους παραπάνω μπορούν να αποφευχθούν εν μέρει (π.χ. εξωτερική μόλυνση/ρύπανση, με κατάλληλες συνθήκες αποθήκευσης και μεθόδους συσκευασίας-χειρισμού ή η μοριακή μετανάστευση-μετακίνηση, διατηρώντας τα υποστρώματα σε δροσερό μέρος), ωστόσο είναι αδύνατο ο ταυτόχρονος περιορισμός τους. Επιπλέον, η διάρκεια ζωής των επεξεργασμένων επιφανειών περιορίζεται με την παρουσία υλικών όπως αντιοξειδωτικά (antioxidants), πλαστικοποιητές (plasticizers), μέσα ολίσθησης και αντιστατικούς παράγοντες (slip and antistatic agents), χρώματα και χρωστικές ουσίες (colorants and pigments), σταθεροποιητές (stabilizers) κ.ά. Ως εκ τούτου, συνιστάται η συγκόλληση (bond), η επίστρωση (coat), η βαφή (paint), η εκτύπωση (print) ή η διαμόρφωση (decorate) του προϊόντος, να πραγματοποιείται το συντομότερο δυνατό μετά την προεπεξεργασία (ενεργοποίησης επιφάνειας) [85]. Προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι επιφανειακές αντιδράσεις με υγρασία (moisture) ή οξυγόνο, και να αποτραπεί η επαναπροσρόφηση άλλων ρύπων που υπάρχουν στο εργοστασιακό περιβάλλον, χρησιμοποιούνται ειδικά ευαίσθητα υλικά ή αδρανές αέριο ή χρήση «glovebox» (σφραγισμένο κουτί - διαχείριση του εσωτερικού χώρου με ειδικά προστατευτικά γάντια) [86].

Η πρόσφυση της μελάνης στο υπόστρωμα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του υποστρώματος, την προεπεξεργασία της επιφάνειά του καθώς και από τις συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης (sintering) ή σκλήρυνσης (curing) [2].

2.6.3. Θερμικές μέθοδοι

Συχνά, μετά την εκτύπωση των αγώγιμων μελανών απαιτείται ένα στάδιο θερμικής κατεργασίας το οποίο αν είναι ήπιο έως 100°C καλείται **σκλήρυνση** (curing), ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες καλείται **πυροσυσσωμάτωση** (sintering). Το τι επιλέγεται τελικά να εφαρμοστεί διαφέρει από μελάνη σε μελάνη και εξαρτάται όχι μόνο από την σύσταση του φορέα αλλά και από τη φύση των αγώγιμων συστατικών του. Το στάδιο αυτό θεωρείται δεδομένο για τα αγώγιμα μελάνια μεταλλικών σωματιδίων. Για άλλες κατηγορίες υλικών, όπως το γραφένιο, αν και η αγωγιμότητα τους βελτιώνεται με θερμικές κατεργασίες μπορεί να επιλεγεί άλλη μέθοδος βελτίωσης των ηλεκτρικών ιδιοτήτων όπως η άσκηση υψηλής μηχανικής πίεσης [89]. Οι μέγιστες τιμές θερμικής επεξεργασίας επιτάσσονται σύμφωνα με την αντοχή του υποστρώματος. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη η θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g) καθώς και χαρακτηριστικά τήξης του υποστρώματος. Ιδανικό πολυμερικό υπόστρωμα για εκτυπωμένες ηλεκτρονικές συσκευές είναι το πολυιμίδιο (polyimide, PI) καθώς είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες (άνω των 300°C) και διατηρεί τις διαστάσεις του. Είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό στην επίδραση χημικών ουσιών, ελαφρύ, εύκαμπτο και με εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες. Παρόμοιες ιδιότητες παρουσιάζουν ορισμένοι πολυεστέρες [π.χ. ο πολύ-τερεφθαλικός αιθυλενεστέρας (Poly-Ethylene Terephthalate, PET) έως 150°C, το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (Poly-Ethylene Naphthalate ή Poly-Ethylene 2,6-Naphthalate, PEN) και το διαξονικά προσανατολισμένο πολυπροπυλένιο (Biaxially Oriented Polypropylene Films, BOPP)] [2]. Κατά το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης (sintering), που ακολουθεί μετά την απομάκρυνση του διαλύτη, τα διακριτά αγώγιμα σωματίδια (νανοσωματίδια ή μη) συνδέονται σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης, επιτρέποντας έτσι την αγωγή του ηλεκτρικού ρεύματος. Ο μηχανισμός που λαμβάνει χώρα (densification mechanism) περιλαμβάνει αλλαγές του μεγέθους, του σχήματος των σωματιδίων αλλά και των πόρων που δημιουργούνται μεταξύ των μεταλλικών νανοσωματιδίων κατά την διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης (150°C για χρονικό διάστημα 5 λεπτά – 3 ώρες) [90]. Αρχικά το περίβλημα που επικαλύπτει τα νανοσωματίδια "σπάει" και αυτά πλησιάζουν μεταξύ τους και συνδέονται το ένα με το άλλο σχηματίζοντας υμένιο. Ο χρόνος και η θερμοκρασία που απαιτείται εξαρτάται από το πόσο εύκολα το περίβλημα επικάλυψης "σπάει" καθώς και από το μέγεθος των σωματιδίων. Όσο μικρότερο το μέγεθος των σωματιδίων τόσο χαμηλότερη θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης απαιτείται. Το στάδιο της πυροσυσσωμάτωσης μπορεί να επιτευχθεί με θέρμανση, λέιζερ (laser), άσκηση πίεσης, ακτινοβολία με φως (photo irradiation), παλμικό φως (pulse light - για μεταλλικά νανοσωματίδια), μικροκύματα και πλάσμα. Οι παράμετροι που επιδρούν στο στάδιο αυτό είναι η θερμοκρασία και ο χρόνος επεξεργασίας, το μέγεθος και το σχήμα σωματιδίων, το ποσοστό ενέργειας ακτινοβολίας που εφαρμόζεται και σε ορισμένες περιπτώσεις το πάχος του εκτυπωμένου υμενίου. Η πυροσυσσωμάτωση ευνοείται όταν το μέγεθος σωματιδίων είναι μικρό, λόγω του αυξημένου λόγου επιφάνειας προς τον όγκο, και της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας. Ο βαθμός πυροσυσσωμάτωσης αυξάνεται κυρίως με την θερμοκρασία και λιγότερο με τον χρόνο. Επίσης, σε υδατικά συστήματα η πυροσυσσωμάτωση λαμβάνει χώρα με μικρότερες θερμοκρασίες συγκριτικά με συστήματα οργανικών διαλυτών [2][13].

Η εκτύπωση inkjet είναι αρκετά περίπλοκη διαδικασία συγκριτικά με την αναλογική, καθώς προϋποθέτει η εκτόξευση των σταγονιδίων να υλοποιείται με ακρίβεια τόσο στο μέγεθός τους όσο και στην ακριβή τοποθεσία εναπόθεσης. Τα συστήματα εκτύπωσης inkjet υψηλών προδιαγραφών πρέπει να έχουν την δυνατότητα να ενσωματώνονται σε αυτά υπομονάδες συστημάτων όπως κεφαλές ταυτόχρονης εκτύπωσης (printheads), εισαγωγής των ρευστών (fluids), χειρισμού μέσω προγράμματος για τον έλεγχο των επιμέρους διαδικασιών (electronic controllers), προεπεξεργασία επιφάνειας του υποστρώματος (pretreatment) και σκλήρυνση (curing) ή

πυροσυσσωμάτωση (sintering). Όλα τα παραπάνω στοιχεία πρέπει να συνεργάζονται ώστε να παράγεται το επιδιωκόμενο αποτέλεσμα [85].

2.7. Εφαρμογές των αγώγιμων μελανών σε έντυπα

Η χρήση των αγώγιμων μελανών στα έντυπα παράγουν λειτουργικά μέσα και συνδέουν με επιτυχία τον φυσικό με τον ψηφιακό κόσμο. Έπειτα από την ραδιοσυχνική αναγνώριση (Radio Frequency) στην τυποποιημένη συχνότητα HF 13.56 MHz, και την επικοινωνία κοντινού πεδίου (Near Field Communication, NFC), πρόσφερε την δυνατότητα αλληλεπίδρασης μεταξύ του καταναλωτή και της αγοράς. Με αυτό τον τρόπο προσδίδονται στα έντυπα νέες ιδιότητες που δικαιολογούν τον όρο "έξυπνα έντυπα", όπως συχνά αποκαλούνται. Τα αγώγιμα μελάνια χρησιμοποιούνται για την εκτύπωση κεραίας ή μνήμης πάνω στο υπόστρωμα. Ανάλογα με τις απαιτήσεις και τις προδιαγραφές του εντύπου, είναι εφικτή η ενσωμάτωση «chip», το οποίο δίνει επιπλέον δυνατότητες στην ποιοτική και ποσοτική πληροφορία. Από την στιγμή που η τυπωμένη κεραία εκπέμπει (πομπός), στην συνέχεια, επικοινωνεί με μια συμβατή ηλεκτρονική συσκευή (δεκτής), η οποία μπορεί να αλληλοεπιδρά-επικοινωνεί με ένα κινητό τηλέφωνο (smartphone) ή άλλη συμβατή ηλεκτρονική συσκευή (αναγνώστης). Ο καταναλωτής αφού πλησιάσει σε κοντινή απόσταση (2-6 εκατοστά) στο τυπωμένο λογότυπο NFC του εντύπου, χρησιμοποιεί την συμβατή ηλεκτρονική συσκευή και επικοινωνεί. Όλα τα είδη εντύπων μπορούν να γίνουν φορείς αυτής της τεχνολογίας (π.χ. αφίσες, βιβλία, συσκευασίες τροφίμων-ποτών-φαρμάκων καθώς και σε ετικέτες προϊόντων ένδυσης-υπόδησης). Η διαδικασία επικοινωνίας του λειτουργικού εντύπου με μια συσκευή πραγματοποιείται μέσω κοινού λογισμικού που περιέχεται στο κινητό τηλέφωνο και με ενεργοποίηση της εφαρμογής (on NFC). Οι νέες επικοινωνιακές τεχνολογίες συμβάλουν στον έλεγχο της αυθεντικότητας ενός προϊόντος, δίνουν δυνατότητες για έλεγχο σε όλα τα στάδια μετακίνησης του μέχρι να φτάσει στον τελικό του προορισμό και συνεισφέρουν στην ασφάλεια και τον έλεγχο των προϊόντων. Ταυτόχρονα, δίνεται και η δυνατότητα άμεσης παραγγελίας προϊόντος ή συμμετοχής του καταναλωτή σε κάποιον διαγωνισμό ή παιχνίδι. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα ανάγνωσης κάποιας προτεινόμενης μαγειρικής συνταγής η οποία δεν αναγράφεται πάνω στην συσκευασία της τροφής (λόγω περιορισμού των διαστάσεων της συσκευασίας). Σημαντικές είναι οι πληροφορίες που μπορεί να δοθούν και σε ευαίσθητες κοινωνικές ομάδες και αφορούν την συνιστώμενη ώρα λήψης και σωστής δόσης ενός φαρμακευτικού προϊόντος. Ακόμη, μπορεί να δίνουν στοιχεία για την παραγωγή, καλλιέργεια, συγκομιδή ενός ποιοτικού οίνου. Τέλος, πολύ ενδιαφέροντα έντυπα αποτελούν οι αφίσες που έχουν σχεδιαστεί για την αγορά εισιτηρίων (αθλητικών διοργανώσεων ή θεατρικών παραστάσεων) ή για την προώθηση καταναλωτικών προϊόντων ή έχουν εκπαιδευτικό χαρακτήρα και επιτρέπουν στον καταναλωτή να συμμετέχει ή και να εκπαιδευτεί [2].

Κεφάλαιο 3 – Ανάπτυξη αγώγιμων και διηλεκτρικών επιστρώσεων μέσω τεχνολογίας inkjet

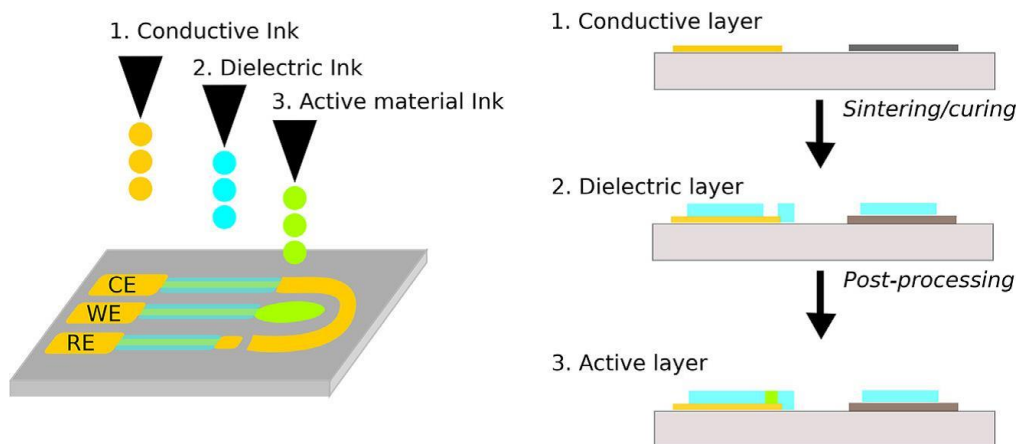
Κατά τη διαδικασία εκτύπωσης (printing), ένα στρώμα μελάνης μεταφέρεται από μια σφραγίδα (stamp) σε μία επιφάνεια υποστρώματος. Υπάρχει δηλαδή, φυσική επαφή μεταξύ σφραγίδας και υποστρώματος. Η εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing) (Σχήμα 22) αποτελεί εξαίρεση καθώς δεν υπάρχει άμεση επαφή μεταξύ σφραγίδας και επιφάνειας υποστρώματος. Η εκτύπωση αυτή είναι η μόνη τεχνική που μπορεί να ταξινομηθεί και στις δύο κατηγορίες (εκτύπωσης «printing» και επίστρωσης «coating»). Ένα άλλο χαρακτηριστικό των τεχνικών εκτύπωσης είναι το δισδιάστατο μοτίβο (two dimensional pattern).

3.1. Τεχνικές ανάπτυξης αγώγιμων και διηλεκτρικών επιστρώσεων μέσω τεχνολογίας inkjet

Οι κυριότερες τεχνικές εκτύπωσης (printing) είναι α) με γκραβούρα (gravure), β) με φλεξογραφία (flexographic), γ) με λιθογραφία (lithography), δ) με μεταξοτυπία (screen) και ε) με ψεκασμό μελάνης (inkjet). Αντίστοιχα, οι τεχνικές επίστρωσης (coating) που συναντώνται συχνότερα στη βιβλιογραφία είναι η α) επίστρωση περιστροφής (spin coating), β) μηνίσκου (meniscus), γ) σχισμής (slot die) και δ) ψεκασμού (spray) [91].

Στο Σχήμα 21 φαίνεται η κατασκευή ηλεκτροχημικών αισθητήρων (electrochemical sensors) με τη διαδικασία εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet). Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που χρησιμοποιούν άλλες τεχνικές πρόσθετης κατασκευής, όπως η μικροκατασκευή (microfabrication ή Micro-electromechanical Systems, MEMS) ή η εκτύπωση με μεταξοτυπία (screen printing) (όπου τα στρώματα αγώγιμων και διηλεκτρικών υλικών διαμορφώνονται και στοιβάζονται σε ένα υπόστρωμα). Σε αντίθεση με τις άλλες τεχνικές, η εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet) είναι μια εξ ολοκλήρου ψηφιακή τεχνική, που σημαίνει ότι τα σχέδια εκτύπωσης (μοτίβα) μπορούν να τροποποιηθούν με μικρό κόστος. Αυτό καθιστά ελκυστική την εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet) για περιβαλλοντικούς λόγους και για σκοπούς έρευνας και καινοτομίας [92]. Ένα επιπλέον πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι δίνεται η δυνατότητα επιλογής της περιοχής εκτύπωσης και με μικρή ποσότητα μελάνης μπορεί να σχηματιστεί υμένιο μικρότερο από 1 μm (σε πάχος) σε αντίθεση με την εκτύπωση με μεταξοτυπία (screen printing), όπου το πάχος των υμενίων κυμαίνεται σε χιλιοστά (mm) ενώ παράλληλα απαιτεί μεγάλες ποσότητες μελανιού εκτύπωσης [93].

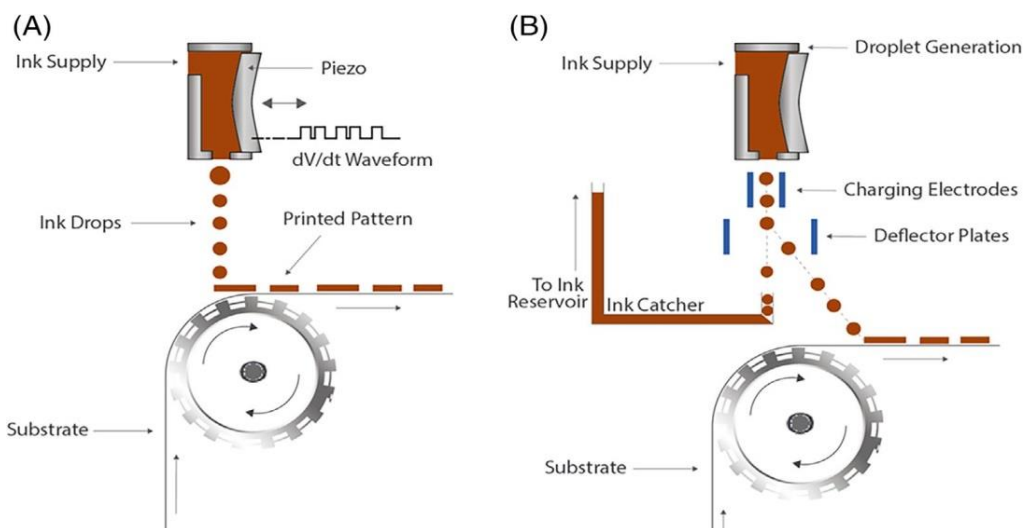
Inkjet-printing of an electrochemical sensor



Σχήμα 21: Σχηματική αναπαράσταση της κατασκευής ηλεκτροχημικών αισθητήρων με εκτύπωση inkjet.

Απαιτούνται τουλάχιστον δύο μελάνες για την δημιουργία μετατροπέων (*transducers*) και συχνά απαιτείται επιπλέον μελάνη για τη βελτίωση της απόδοσης του αισθητήρα [WE: ηλεκτρόδιο εργασίας, CE: βοηθητικό ηλεκτρόδιο, RE: ηλεκτρόδιο αναφοράς] [94].

Τα πιο συνηθισμένα **αγώγιμα υλικά** που χρησιμοποιούνται (π.χ. σε ηλεκτροχημικούς αισθητήρες) με εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (*inkjet*) βασίζονται σε ασήμι, χρυσό, νανοϋλικά άνθρακα (συμπεριλαμβανομένου του γραφενίου) και αγώγιμα πολυμερή όπως το PEDOT:PSS [πολυ-3,4 αιθυλενοδιοξυθειοφαίνιο (Poly-3,4-Ethylenedioxythiophene, PEDOT) και το σουλφονικό πολυστυρένιο (polystyrene sulfonate, PSS)], πολυανιλίνη (PANI). Τα **διηλεκτρικά υλικά** χρησιμοποιούνται για την προστασία των αγώγιμων μερών και καθορίζουν τις ενεργές περιοχές ηλεκτροδίων, που είναι συνήθως πολυμερή (π.χ. πολυ(αμικό οξύ), ή SU-8 (ένα κοινώς αρνητικό φωτοανθεκτικό -photoresist- που χρησιμοποιείται σε μικροκατασκευές MEMS). Η εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (*inkjet*) χρησιμοποιείται πιο συχνά σε **εύκαμπτα υποστρώματα** (*flexible substrates*) όπως το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (Poly-Ethylene Naphthalate, **PEN**) [διαφανές υπόστρωμα με βελτιωμένες ιδιότητες, π.χ. υψηλότερη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης ($T_g = 123\text{ }^\circ\text{C}$) σε σύγκριση με το PET ($T_g = 80\text{ }^\circ\text{C}$)], το τερεφθαλικό πολυαιθυλένιο (Poly-Ethylene Terephthalate, **PET**), το Kapton® (υμένιο από πολυιμίδιο, **PI**) και το **χαρτί**. Μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε **άκαμπτα υποστρώματα** (*rigid substrates*) (π.χ. γυαλί ή πυρίτιο) ακόμα και σε τριδιάστατες δομές [94].



Σχήμα 22: Απεικόνιση της διαδικασίας εκτύπωσης A) ψεκασμού μελάνης συνεχούς ροής (CIJ inkjet) και B) επιλεκτικού ψεκασμού μελάνης (Drop On Demand inkjet) [91].

3.2. Αγώγιμες επιστρώσεις νανοσωματιδίων με βάση τον άνθρακα

3.2.1. Μελάνες με βάση τον Άνθρακα - Ένα κολλοειδές εναιώρημα

Ο άνθρακας στην φυσική του κατάσταση είναι στερεός και αποτελείται από ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ ατόμων άνθρακα. Η εκτύπωση των διαφόρων μορφών άνθρακα είναι δυνατή έπειτα από επεξεργασία (συνδυασμό θερμοκρασίας και πίεσης). Ως εκ τούτου, για να χρησιμοποιηθούν σε πρόσθετες κατασκευές, τα σωματίδια πρέπει να διασκορπιστούν σε ένα υγρό ώστε αυτό να κατευθύνει την εκτύπωση. Το σύστημα, υγρού και σωματιδίων (στη συγκεκριμένη περίπτωση, άνθρακα), ονομάζεται **κολλοειδές σύστημα** (μέγεθος των σωματιδίων: 1-1.000nm) [63].

Κολλοειδή Συστήματα (Colloidal Systems)

Ένα κολλοειδές είναι ένα ετερογενές διάλυμα, με μια διεσπαρμένη φάση ομοιόμορφα κατανεμημένη σε όλη την έκταση του υγρού, τη φάση διασποράς. Όταν η διάμετρος της φάσης διασποράς είναι μικρότερη από 1 nm, το σύστημα παρουσιάζει τις ιδιότητες ενός πραγματικού διαλύματος. Αντίθετα, όταν είναι μεγαλύτερη από 1.000 nm, ο διαχωρισμός είναι αρκετά μεγάλος, και δεν θεωρείται εναιώρημα. Εναιωρήματα που περιέχουν μεγαλύτερης διαμέτρου στερεών σωματιδίων (ή έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε στερεά) μπορούν να εμφανίσουν καθίζηση [95].

Ιξώδες Einstein και εξίσωση Krieger–Dougherty

Ο Einstein από τον υπολογισμό της διασποράς ενέργειας των εναιωρημάτων, αποκάλυψε ότι ένα αραιό εναιώρημα με άκαμπτα σφαιρικά σωματίδια, συμπεριφέρεται ως Νευτωνικό ρευστό με (η_r) σχετικό ιξώδες (relative viscosity), σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s} = 1 + 2.5\Phi \quad (9)$$

όπου η και η_s το ιξώδες του εναιωρήματος (suspension viscosity) και του διαλύτη (viscosity of the suspension medium), αντίστοιχα. Το Φ είναι το κλάσμα όγκου της φάσης διασποράς. Αυτό προϋποθέτει ότι όλα τα σωματίδια χωρίζονται με τέτοια απόσταση ώστε να μην υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ τους:

$$\Phi = n4\pi \frac{a^3}{3} \quad (10)$$

όπου n , είναι ο αριθμός πυκνότητας και a η ακτίνα, των σωματιδίων [96]. Για υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων, οι Krieger και Dougherty, πρότειναν μια ημι-εμπειρική εξίσωση:

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\Phi}{\Phi_{max}}\right)^{-2.5\Phi_{max}} \quad (11)$$

όπου Φ_{max} είναι το μέγιστο κλάσμα πλήρωσης (maximum packing fraction) ή το κλάσμα όγκου (volume fraction) στο οποίο αποκλίνει το μηδενικό ιξώδες (zero shear viscosity) [97]. Από υδροδυναμικής άποψης, όταν σε ένα εναιώρημα, αυξηθεί η συγκέντρωση των σωματιδίων παρατηρείται αύξηση στο ιξώδες του. Αυτό μπορεί να οδηγήσει σε απόκλιση από τη Νευτωνική συμπεριφορά (αλλαγή στην ελαστικότητα και στην ρεολογική συμπεριφορά). Ο περιορισμός της κίνησης των σωματιδίων αυξάνει την σύγκρουση μεταξύ τους, με αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση δυνάμεων τριβής. Τα θεωρητικά μοντέλα που εξηγούν τα κολλοειδή συστήματα, υποθέτουν συστήματα σκληρών σφαιρών [96]. Τα πραγματικά κολλοειδή δεν παρουσιάζουν σχήμα σκληρής σφαίρας ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδίων επηρεάζεται περαιτέρω η συσσωμάτωση (aggregation) και η κροκίδωση (flocculation). Τέλος, μεταβάλλονται σημαντικά οι ιδιότητες ροής του συστήματος και οδηγείται σε Μη-Νευτωνική ρεολογική συμπεριφορά. Η ρεολογική συμπεριφορά ενός εναιωρήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση της έλξης των κολλοειδών. Ανάλογα των αλληλεπιδράσεων των σωματιδίων (έλκονται ή απωθούνται), σχηματίζονται διαφορετικές δομές, οι οποίες καθορίζουν τη ρεολογική συμπεριφορά του υλικού [63][98].

Πίνακας 4: Πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των μεθόδων διασποράς υλικών με βάση τον άνθρακα [99].

Μέθοδος Διασποράς	Μηχανισμός	Πλεονέκτημα	Μειονέκτημα
Φυσική μέθοδος	Εφαρμογή φυσικής δύναμης με σκοπό το διαχωρισμό συσσωματωμένου γραφενίου	Απλοποιημένη λειτουργία	Μικρό ποσοστό διασποράς και πιθανή καταστροφή των νανοσωματιδίων
Μέθοδος Ομοιοπολικού Δεσμού	Εισαγωγή δραστικών ομάδων έπειτα από χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είτε στην επιφάνεια είτε στην άκρη του γραφενίου	Το γραφένιο καθίστανται πιο εφαρμόσιμο και πιο αποτελεσματικό	Προκαλείται καταστροφή της αρχικής δομής του γραφενίου
Μέθοδος Μη Ομοιοπολικού Δεσμού	Τροποποίηση της δομής του γραφενίου με δραστικά μόρια μέσω μη ομοιοπολικής αλληλεπίδρασης	Αυξημένη λειτουργικότητα των μορφών άνθρακα. Ευκολία στην χρήση.	Ενσωματώνονται άλλα συστατικά και ακαθαρσίες στις μορφές του άνθρακα

3.2.1.1. Γραφένιο

Το **γραφένιο** είναι ένα διαφανές δισδιάστατο φύλλο ατόμων άνθρακα διατεταγμένων σε εξάγωνο. Διαθέτει εξαιρετικές ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες και για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται μεταξύ άλλων και σε εφαρμογές τριδιάστατης εκτύπωσης. Οι Jakus και συνεργάτες (2015) επέδειξαν τριδιάστατα εκτυπωμένα (3D) βιοσυμβατά κριώματα (biocompatible scaffolds), από μελάνες γραφενίου, τα οποία παρουσιάζουν *in vivo* (μελέτη εντός ζωντανού οργανισμού) συμβατότητα για τουλάχιστον 30 ημέρες. Αυτό επιτρέπει τις βιοϊατρικές χρήσεις των εκτυπωμένων μελανών γραφενίου, οι οποίες μπορούν να εφαρμοστούν σε *in vitro* (μελέτη εκτός ζωντανού οργανισμού π.χ. στο εργαστήριο) και *in vivo* εφαρμογές αναγεννητικής μηχανικής ιστών (regenerative engineering). Ο συνδυασμός αγωγιμότητας (conductivity) και εκτυπωτικής συμπεριφοράς (printability) καθώς και η πιθανή βιοσυμβατότητά του, επιτρέπει την χρήση του σε καινοτόμες εφαρμογές. Καθοριστικό ρόλο στην πιθανή τοξικότητα που εμφανίζεται είναι η λειτουργικότητα της επιφάνειας (η μείωση της τοξικότητας είναι στις περισσότερες περιπτώσεις απαραίτητη για τη λειτουργική χρήση), το μέγεθος και το σχήμα [63][100].

3.2.1.2. Οξείδιο του Γραφενίου (Graphene Oxide)

Το **οξείδιο του γραφενίου (GO)** δημιουργείται μέσω της οξείδωσης του γραφίτη, η οποία ευνοεί τον διαχωρισμό των στρωμάτων του γραφίτη και τα καθιστά υδρόφιλα. Η επεξεργασία με υπερήχους (sonication) διαχωρίζει περαιτέρω τον γραφίτη, δημιουργώντας μονά και μερικά στρώματα GO. Η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο είναι σημαντική για τη λειτουργική χρήση του (όσο χαμηλή η περιεκτικότητα τόσο πιο αγωγίμο είναι). Σχετικά με την εκτύπωση, το GO σχηματίζει μη ομοιοπολικά δίκτυα (non-covalent networks) με βέλτιστες ρεολογικές ιδιότητες. Η συμπεριφορά της διατμητικής λέπτυνσης (shear thinning) των κολλοειδών εναιωρημάτων, μαζί με τον σχετικά υψηλό συντελεστή αποθήκευσης (high storage modulus, G') ενισχύει την εκτυπωτική συμπεριφορά και αποδίδει αυτο-φερόμενες δομές (self-supporting structures). Το **χαμηλής σε περιεκτικότητα οξυγόνο, οξείδιο του γραφενίου (reduced Graphene Oxide, rGO)** είναι η μορφή του GO, επεξεργασμένο με χημικές, θερμικές και άλλες μεθόδους προκειμένου να μειωθεί η περιεκτικότητά του σε οξυγόνο. Λόγω της υψηλής ανισοτροπικής φύσης των φύλλων γραφενίου, οι ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου εξαρτώνται από τον τρόπο συναρμολόγησης. Ο έλεγχος συναρμολόγησης των νιφάδων (flakes) είναι απαραίτητος, για την αποφυγή συσσωματώσεων (agglomerations), κυρτώσεων (bends) και πτυχώσεων (crimples), τα

οποία επηρεάζουν τις ιδιότητες του τελικού προϊόντος. Η κατευθυνόμενη διασπορά των νιφάδων μετά την εκτύπωση, καθορίζει την αποτελεσματικότητα των ιδιοτήτων του. Οι Kim και συνεργάτες (2010) μελέτησαν την επιφανειακή δραστηριότητα του GO σε εναιώρημα και έδειξαν ότι το γραφένιο ευθυγραμμίζεται με τις φυσαλίδες αερίου [63][101]. Το γραφένιο όταν υπόκεινται σε θερμικές και χημικές επιδράσεις διατηρεί τη μηχανική του ευελιξία, την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και τη σταθερότητα του [102]. Λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων του γραφενίου, έχει καθιερωθεί η χρήση του σε σύνθετα υλικά μέσω εκτύπωσης [103]. Οι Secor και συνεργάτες (2013), ανέπτυξαν σκόνη γραφενίου/αιθυλικής κυτταρίνης (ethyl cellulose, EC) για εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet), επιδεικνύοντας σταθερή εκτυπωτική συμπεριφορά. [104]. Το «κλειδί» για υψηλότερη αγωγιμότητα είναι η υψηλότερη συγκέντρωση σε rGO. Η αγωγιμότητα που εντοπίζεται με συγκέντρωση 100% rGO, απέχει πάρα πολύ από την αγωγιμότητα με συγκέντρωση χαμηλότερη από αυτή. Πλησιέστερο, σύμφωνα με τις ενδείξεις του Πίνακα 5, είναι το υμένιο αποτελούμενο από μελάνη που έχει ως βάση χαμηλής περιεκτικότητας σε οξυγόνο οξείδιο του γραφενίου (rGO) και επιφανειοδραστικής ουσίας δωδεκυλοθεικού νατρίου (Sodium dodecyl sulfate, SDS), με συντομογραφία rGO/SDS (με παρόμοιες υψηλές συγκεντρώσεις rGO σε wt. %). Οι Uddin και συνεργάτες (2013), μελέτησαν την επίδραση μερικών επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactants) στην αγωγιμότητα, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 5 [63][105].

Πίνακας 5: Ιδιότητες αγωγιμότητας, υπό την επίδραση διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών, από δοκιμασμένες μελάνες που έχουν ως βάση το rGO [106].

Υμένιο (Film)	rGO (βάρος %)	Αγωγιμότητα ($S \cdot m^{-1}$)
rGO	100	7548
rGO/PBA	36	13.31
rGO/DOC	47	0.06
rGO/TDOC	36	2.18
rGO/PSS	41	10.51
rGO/SDBS	29	0.87
rGO/SDS	87	4679
rGO/CHAPS	36	0.92
rGO/DBDM	11	0.01
rGO/P-123	38	5.53
rGO/Brij 700	10	1.08
rGO/Tween 80	13	0.41

3.2.1.3. Νανοσωλήνες άνθρακα

Οι **νανοσωλήνες άνθρακα** (carbon nanotubes, CNTs) είναι παρόμοιοι με το γραφένιο. Εμφανίζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των εξαιρετικών, ηλεκτρικών, οπτοηλεκτρονικών και δυνατότητας χρήσης τους σε βιοαισθητήρες [107]. Τα πρόσθετα CNTs συνδυάζονται είτε με πολυμερή και σχηματίζουν ισχυρά, ηλεκτρικά αγωγή σύνθετα υλικά είτε σε εναιωρήματα νερού με σκοπό την εφαρμογή τους σε νανο-ηλεκτρονικά και αισθητήρες [108]. Η χρήση των CNTs στην εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet) έχει αποδειχθεί ότι δημιουργεί αγωγή

μοτίβα (conductive patterns), χρησιμοποιώντας καρβοξυλιωμένους νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-Wall Carbon Nanotubes, **MWCNTs**) [63][109].

3.2.1.4. Carbon Black (CB)

Ο **αιθάλης (CB)** είναι λεπτόκοκκος παρακρυσταλλικός άνθρακας (paracrystalline carbon) ο οποίος παράγεται από την ατελή καύση βαρέων πετρελαϊκών προϊόντων ή φυτικών ελαίων. Έχει χρησιμοποιηθεί ως μέρος ενώσεων λόγω της πρόσθετης μηχανικής αντοχής, της αγωγιμότητας, του μαύρου χρώματος και της απορρόφησης του υπεριώδους φωτός [63][110][111].

3.2.1.5. Ίνες από άνθρακα - Ανθρακονήματα

Το **ανθρακονήμα** είναι ένα καλά καθιερωμένο υλικό με ανοδική πορεία λόγω των μηχανικών ιδιοτήτων υψηλής αντοχής και χαμηλού βάρους του. Ωστόσο, η χρήση του σε πρόσθετες κατασκευές δεν έχει καθιερωθεί πλήρως. Γενικότερα, η αντοχή των ανθρακονημάτων προέρχεται από το μήκος των ινών τους. Η διαδικασία πρόσθετης κατασκευής απαιτεί ένα πολύ μικρό μήκος ινών για να καταφέρει να διαπεράσει το ακροφύσιο του εκτυπωτή. Οι Tekinalp και συνεργάτες (2014), πέτυχαν υψηλά προσανατολισμένα ανθρακονήματα - πολυμερή (0,2 – 0,4 mm) με πρόσθετη κατασκευή τριδιάστατης εκτύπωσης και συγκεκριμένα με την Τεχνική Εναπόθεσης Τήγματος Υλικού (Fused Filament Fabrication, FFF). Μέσω αυτής ελέγχεται ο προσανατολισμός και η καλή διασπορά. Λόγω της σχέσης της αντοχής των ινών άνθρακα με το μήκος και τον προσανατολισμό τους, έχουν διερευνηθεί μέθοδοι εκτύπωσης με συνεχείς ίνες άνθρακα (π.χ. με πολυγαλακτικό οξύ - PLA) [63][112].

3.3. Μέθοδοι ξήρανσης και σκλήρυνσης

Η ξήρανση των εκτυπωμένων επιστρώσεων σε επιφάνειες υποστρωμάτων αποτελεί μια σημαντική διεργασία. Η γρήγορη ή η αργή ξήρανση δημιουργεί προβλήματα στην εφαρμογή. Εάν η μελάνη δεν μπορεί να διεισδύσει αρκετά γρήγορα στο χαρτί (υπόστρωμα), μπορεί να εμφανιστούν προβλήματα τόσο κατά την διάρκεια της διαδικασίας εκτύπωσης (π.χ. παγίδευση-trapping-) όσο και μετά την εναπόθεση της μελάνης όπως φράξιμο (blocking), κηλίδες (smearing) και συμψηφισμός «set-off» (ανεπιθύμητη μεταφορά μελανιού από το ένα τυπωμένο φύλλο στο άλλο). Εάν όμως η μελάνη διεισδύσει πολύ γρήγορα στο χαρτί, μπορεί να εμφανιστούν άλλα προβλήματα, όπως η διείσδυση (strike through), νέα παγίδευση (trapping) και συλλογή (picking).

Η ξήρανση των μελανών εκτύπωσης εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες:

- Μέθοδος εκτύπωσης (π.χ. offset, χάραξης/γκραβούρα, φλεξογραφία κ.α.)
- Τύπος μελανών (υγρή, πάστα, με βάση το νερό ή οργανικούς διαλύτες, μελάνες σκλήρυνσης με ακτινοβολία κ.λπ.)
- Ρεολογικά χαρακτηριστικά της μελάνης (ιξώδες, ροή, σχίσιμο του υμενίου «tack»)
- Ταχύτητα εκτυπωτικών μηχανημάτων
- Υποστρώματα εκτύπωσης (χαρτί, αλουμινοχαρτο, πλαστικό κ.α.) και οι ιδιότητές τους
- Τα χαρακτηριστικά του συστήματος ξήρανσης (θερμός αέρας, συστήματα σκλήρυνσης, υπέρυθρων IR κ.α.)

Η ξήρανση του υμενίου μελάνης πραγματοποιείται με **φυσικές διεργασίες** (διείσδυση-penetration-, εξάτμιση-*evaporation*-) και **χημικές αντιδράσεις** (οξειδωση ή πολυμερισμός) ή συνδυασμό και των δύο (ανάλογα με τη σύνθεση της μελάνης και τις ιδιότητες του υποστρώματος εκτύπωσης).

Οι κύριες **μέθοδοι ξήρανσης** είναι οι εξής:

- Ξήρανση με απορρόφηση

- Ξήρανση με εξάτμιση
- Ξήρανση με οξειδωση και πολυμερισμό
- Ακτινοβολία (Υπεριώδες-Υπέρυθρο-Μικροκύματα)

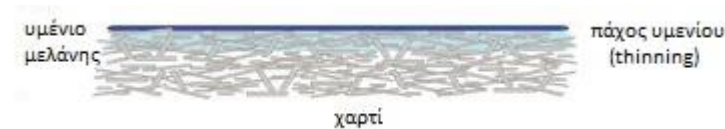
Γενικά, οι μελάνες χάραξης (γκραβούρας), φλεξογραφίας και μελάνες offset (sheet-fed) γίνονται με εξάτμιση, οι μελάνες offset γίνονται με οξειδωση-πολυμερισμό ενώ οι μελάνες «cold-set» ξηραίνονται με απορρόφηση [113].

3.3.1. Ξήρανση με Απορρόφηση

Οι μελάνες εκτύπωσης αποτελούνται κυρίως από χρώμα (βαφή ή χρωστικές ουσίες), συνδετικά (φυσικές ρητίνες, τεχνητές ρητίνες ή πλαστικά), διαλύτες ή μίγμα διαλυτών και πρόσθετα. Η ξήρανση με απορρόφηση, έπειτα από την εναπόθεση μελάνης, συμβαίνει όταν τα υγρά συστατικά της μελάνης (κυρίως το μέρος του διαλύτη) απορροφώνται από τους πόρους του υποστρώματος εκτύπωσης. Η απορρόφηση είναι μια αλληλεπίδραση μεταξύ μελάνης και υποστρώματος εκτύπωσης (Σχήματα 23, 24). Γενικά, αυτός ο τύπος μεθόδου εξαρτάται από το ιξώδες του φορέα της μελάνης εκτύπωσης, το συνδετικό υλικό και την ικανότητα απορρόφησης του υποστρώματος. Η ξήρανση λαμβάνει χώρα κυρίως σε απορροφητικές επιφάνειες (π.χ. χαρτί κ.α.), με αρκετές ιδιότητες αυτών των υποστρωμάτων να επηρεάζουν την απορρόφηση της μελάνης. Η ικανότητα απορρόφησης μελάνης είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την αξιολόγηση της εκτύπωσης χαρτιού. Η ικανότητα απορρόφησης των υγρών από το υπόστρωμα (χαρτί) βασίζεται στη μικρο-τριχοειδή απορρόφηση (micro capillarity) [113].



Σχήμα 23: Νέο-εκτυπωμένο υμένιο μελάνης στην άνω επιφάνεια του χαρτιού [113].



Σχήμα 24: Υμένιο μελάνης που απορροφήθηκε στην άνω επιφάνεια του χαρτιού [113].

Σε αυτήν την τεχνική ξήρανσης, η επιφάνεια του υποστρώματος εκτύπωσης απορροφά τον διαλύτη από το νέο-εκτυπωμένο, υγρό, υμένιο μελάνης και το χωρίζει από τη ρητίνη και τη χρωστική. Το υπόστρωμα (στη συγκεκριμένη περίπτωση το χαρτί) έχει το χαρακτηριστικό να λειτουργεί ως φίλτρο. Δεδομένου ότι ο διαλύτης δεν είναι πλήρως συμβατός με το μίγμα της ρητίνης και της χρωστικής (ως προς τη χημική του δομή), διαχωρίζεται και διεισδύει στους λεπτούς τριχοειδείς σωλήνες των ινών του χαρτιού, οριζόντια και κάθετα, με πολύ χαμηλή ταχύτητα. Έτσι, η απελευθερωμένη ρητίνη και η χρωστική ουσία σχηματίζουν ένα σκληρό και συμπαγές υμένιο στην επιφάνεια. Μερικές φορές μπορεί να σχηματιστεί ένα πλήρως στερεό υμένιο μελάνης σε 6 έως 7 ημέρες. Η ικανότητα απορρόφησης της επιφάνειας υποστρώματος (χαρτιού), παίζει σημαντικό ρόλο στη ξήρανση της μελάνης [114]. Η δομή των πόρων του υποστρώματος είναι καθοριστική για τη διαδικασία απορρόφησης της μελάνης. Εάν η διάμετρος των πόρων είναι αρκετά μικρή, εισέρχεται μόνο λάδι (oil) στο χαρτί, ενώ η χρωστική ουσία και τα υπόλοιπα συστατικά παραμένουν στην επιφάνεια. Εάν η διάμετρος των πόρων είναι πολύ μεγάλη, η χρωστική ουσία και τα υπόλοιπα συστατικά διεισδύουν στο χαρτί, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της αντοχής του χρώματος της εκτυπωμένης μελάνης. Στις μη επικαλυμμένες επιφάνειες, η ξήρανση μέσω απορρόφησης γίνεται ταχύτερα, ενώ στις

επικαλυμμένες επιφάνειες η απορρόφηση της μελάνης είναι αρκετά αργή. Ειδικά στην εκτύπωση offset με «cold-set» μελάνες, το (νέο-εκτυπωμένο) υγρό υμένιο στεγνώνει έπειτα από απορρόφηση (διεισδύοντας στις ίνες του χαρτιού) [113]. Επίσης, η ξήρανση με απορρόφηση πραγματοποιείται και με μελάνες που έχουν ως βάση το νερό ή διαλύτη. Σημαντικός παράγοντας που καθορίζει την αποτελεσματικότητα στην απορρόφηση της μελάνης από το υπόστρωμα, είναι το ιξώδες της μελάνης σε σχέση με τη δομή των πόρων του [115].

3.3.2. Ξήρανση με Εξάτμιση

Οι ταχέως εξατμιζόμενοι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στη σύνθεση των μελανών, διαχωρίζονται από τη μελάνη μετά την εκτύπωση και εξατμίζονται. Το υπόλοιπο συνδετικό συνδυάζεται με τη χρωστική ουσία και δημιουργεί ένα σκληρό υμένιο χρώματος στην επιφάνεια του υποστρώματος. Η εξάτμιση της υγρής φάσης αναγκάζει τα υπόλοιπα συστατικά της μελάνης να έρθουν σε μεγαλύτερη επαφή μεταξύ τους και να δημιουργήσουν ένα συνεχές υμένιο. Η επιθυμητή πυκνότητα της υγρής (νέο-εκτυπωμένης) μελάνης εξαρτάται από το χρόνο εξάτμισης του διαλύτη. Καθώς η υγρή φάση εξατμίζεται, το ιξώδες της εκτυπωμένης μελάνης αυξάνεται και το σχηματιζόμενο υμένιο αρχίζει να αλλάζει από υγρό σε στερεό [113]. Στη συνέχεια, το στεγνό υμένιο μελάνης προσκολλάται καλά στο υπόστρωμα της εκτύπωσης. Οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται σε μελάνες για εκτύπωση χάραξης/ γκραβούρας (gravure printing), φλεξογραφίας (flexography printing) και μεταξοτυπίας (screen printing) εξατμίζονται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (δωματίου). Αντίθετα, στις μελάνες εκτύπωσης «heat-set» (με βάση το λάδι), για την απομάκρυνση του διαλύτη απαιτείται υψηλή θερμοκρασία και θερμική ενέργεια. Στη διαδικασία ξήρανσης με θερμότητα, σε ξηραντήρα φούρνο, το χαρτί εκτίθεται σε θερμοκρασία περίπου 120 - 150°C έτσι ώστε ο διαλύτης (ορυκτέλαιο, με περιοχή βρασμού 85 - 120°C που περιέχει αλειφατικούς υδρογονάνθρακες) να μπορεί να εξατμιστεί από το εκτυπωμένο υμένιο. Ο ζεστός ξηρός αέρας χρησιμοποιείται για να διέρχεται και από τις δύο πλευρές του νέο-εκτυπωμένου υμενίου, με αποτέλεσμα η τοπική αύξηση της θερμοκρασίας, στον ξηραντήρα, να προκαλεί εξάτμιση του διαλύτη. Παρά τα προαναφερθέντα γεγονότα, η μέθοδος ξήρανσης με εξάτμιση εξακολουθεί να έχει ορισμένα προβλήματα:

- Για τις μελάνες, με βάση το νερό, απαιτείται περισσότερος χρόνος (είναι 4,5 φορές πιο αργός) για τη ξήρασή τους, σε σχέση με μελάνες που έχουν ως βάση τους διαλύτες.
- Η αλκοόλη χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της διαβροχής (wetting) και της ξήρανσης (drying) των μελανών με βάση το νερό. Η χρήση της ωστόσο όμως (εάν υπάρχει αμμωνία και αμινομάδα) προκαλεί περιβαλλοντικούς ρύπους.
- Οι περισσότεροι από τους διαλύτες μελάνης που εξατμίζονται, κατά τη διαδικασία εκτύπωσης, απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα. Είναι γνωστό ότι οι διαλύτες που εξατμίζονται βλάπτουν σοβαρά τη στιβάδα του όζοντος [116].
- Κατά την εξάτμιση των μελανών (με βάση τους οργανικούς διαλύτες), απαιτούνται υψηλοί κόστους επενδύσεις προκειμένου να περιοριστεί η ρύπανση του αέρα από τα καυσαέρια του ξηραντήρα.
- Η κατανάλωση ενέργειας είναι υψηλή.
- Τα μηχανήματα «ξήρανσης», για μελάνες με βάση το νερό και το λάδι, απαιτούν αρκετό χώρο.
- Στην εκτύπωση φλεξογραφίας, η υπερβολική θερμότητα μπορεί να προκαλέσει αλλαγή των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων των πλαστικών υποστρωμάτων.
- Στην εκτύπωση offset (heat-set), η πιθανότητα υπερθέρμανσης της γραμμής του χαρτιού μπορεί να προκαλέσει αλλαγές στο μέγεθος των ινών του χαρτιού, με απώλεια της υγρασίας στις μη εκτυπωμένες περιοχές του υποστρώματος του χαρτιού. Ως εκ τούτου, οι διαδικασίες φινιρίσματος εκτύπωσης (printing finishing processes) γίνονται όλο και πιο δύσκολες.
- Με την υψηλή θερμοότητα, το χρώμα του υποστρώματος εκτύπωσης και τα χρώματα

εκτύπωσης ενδέχεται να αλλάξουν [113].

3.3.3. Ξήρανση Οξειδωσης και Πολυμερισμού

Αυτή η διαδικασία ξήρανσης βασίζεται στη χημική αντίδραση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας, με το λάδι ξήρανσης που εμπεριέχεται στο φορέα της μελάνης. Εκτός από το μέρος (υγρή φάση) που απορροφάται ή εξατμίζεται μετά την εκτύπωση της μελάνης, το περιεχόμενο που δεν μπορεί να εισέλθει στα τριχοειδή αγγεία και παραμένει στην επιφάνεια του χαρτιού (ακόρεστα φυτικά έλαια όπως λινέλαιο, σογιέλαιο, έλαιο tung, ρητίνες και χρωστικές ουσίες) πολυμερίζεται μόλις εκτεθεί στο οξυγόνο της ατμόσφαιρας. Έτσι δημιουργούνται υδροϋπεροξειδία και σχηματίζεται ένα άκαμπτο υμένιο μελάνης με πάχος 2 - 3 μm στην επιφάνεια του υποστρώματος. Με άλλα λόγια, ο συνδυασμός των μορίων της δεσμευτικής ομάδας μέσα στη μελάνη, με το οξυγόνο του αέρα επιτρέπει το σχηματισμό νέων και μεγαλύτερων μορίων (μοριακή αλλαγή). Επίσης, δεδομένου ότι τα περισσότερα μόρια έχουν περισσότερους από έναν διπλό δεσμό, σχηματίζονται κάποιες διασταυρώσεις δημιουργώντας ένα πλέγμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή κατάστασης της μελάνης από λεπτή και μαλακή σε στερεή κατάσταση (π.χ. η ξήρανση των μελανών offset (sheet-fed) πραγματοποιείται με αυτόν τον τρόπο.). Μετά τη διαδικασία φυσικής ξήρανσης, ο χρόνος χημικής ξήρανσης διαφοροποιείται ανάλογα με την πρόσληψη οξυγόνου από το περιβάλλον όπου επιταχύνεται από μια πηγή θερμότητας. Μέσω εκκινητών (initiators) ή καταλυτών (catalysts) (όπως κοβάλτιο, μόλυβδος, άλας μαγγανίου), το οξυγόνο στον αέρα αντιδρά πιο εύκολα με το συνδετικό συστατικό της μελάνης και ο πολυμερισμός επιταχύνεται [113].

3.3.4. Ξήρανση με Ακτινοβολία

Σε περιπτώσεις όπου η φυσική και χημική ξήρανση δεν επαρκεί, μπορούν να χρησιμοποιηθούν συστήματα ξήρανσης με ακτινοβολία. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ακτινοβολίας που χρησιμοποιούνται για την ξήρανση των μελανών. Αυτά περιλαμβάνουν την υπεριώδη ακτινοβολία (ultraviolet radiation, UV), την υπέρυθη (infrared, IR), τα μικροκύματα (microwave, MW) και τη ραδιοσυχνότητα (radio frequency, RF). Κάθε μέθοδος ξήρανσης επιλέγεται σύμφωνα με την χημική σύσταση και την φύση της εκτυπώσιμης μελάνης. Οι μέθοδοι τύπου ξήρανσης με ακτινοβολία προτιμώνται από τις επιχειρήσεις καθώς μπορούν να εφαρμοστούν σε ποικίλα υποστρώματα, να αυξήσουν την ταχύτητα εκτύπωσης, επιταχύνουν τις διαδικασίες συνολικά, αποτρέπουν προβλήματα ξήρανσης της μελάνης και μειώνουν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις [113].

3.3.5. Σκλήρυνση με χρήση Υπεριώδους Ακτινοβολίας (Ultraviolet, UV)

Η σκλήρυνση με υπεριώδη ακτινοβολία είναι μια διαδικασία φωτο-πολυμερισμού (photopolymerization) που χρησιμοποιεί πηγή ακτινοβολίας UV (υπεριώδης) για να μετατρέψει ένα υγρό σε στερεό. Με την απορρόφηση της ακτινοβολίας UV, οι φωτο-εκκινητές (photo-initiators) που περιέχονται σε βερνίκι, μελάνη, συγκολλητικά (adhesives) ή ρητίνη σε υγρή κατάσταση, παράγουν ουσίες που ονομάζονται ελεύθερες ρίζες, οι οποίες αντιδρούν με τις χημικές ενώσεις της μελάνης, μετατρέποντάς την από υγρή σε στερεή. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται «πολυμερισμός». Η σκλήρυνση με UV ακτινοβολία χρησιμοποιείται ευρέως σε εκτύπωση offset (sheet-fed), εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet), μεταξοτυπία (screen printing) και στη φλεξογραφία (flexography) όπου η ξήρανση με οξείδωση δεν επαρκεί (π.χ. σε εφαρμογές συσκευασίας). Για τη σκλήρυνση με UV ακτινοβολία, πρέπει να χρησιμοποιούνται μελάνες που μπορούν να υποβληθούν σε αυτή τη διαδικασία, των οποίων τα μόρια συνδετικού και διαλύτη να αντιδρούν με ακτινοβολία UV και να σχηματίζουν ένα σταθερό υμένιο, σε

σύντομο χρονικό διάστημα. Αυτές οι μελάνες περιέχουν φωτο-εκκινητές που απορροφούν την UV ακτινοβολία και έτσι δημιουργούν εξαιρετικά δραστικές χημικές ενώσεις (γνωστές ως ελεύθερες ρίζες). Οι μελάνες UV υπόκεινται σε σκλήρυνση ως αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης πολυμερισμού, η οποία ξεκινά έπειτα από έκθεση της επίστρωσης μελάνης στην ακτινοβολία UV. Ως εκ τούτου, μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε εκτυπωτές με συστήματα πολυμερισμού UV. Τα συστήματα UV αποτελούνται από πηγή δέσμης (λάμπα) και κάτοπτρα (reflectors), όπως στα συστήματα υπέρυθρων (IR). Το σύστημα UV ακτινοβολίας μπορεί να προστεθεί στην έξοδο των εκτυπωτών ή μπορούν να τοποθετηθούν μεταξύ των μονάδων εκτύπωσης για ενδιάμεση σκλήρυνση [113].

3.3.6. Ξήρανση με Υπέρυθρες (Infrared, IR)

Η ξήρανση με χρήση υπέρυθρων (IR) είναι ένα είδος θέρμανσης με ακτινοβολία. Σε αυτό το σύστημα ξήρανσης, δεν απαιτούνται διεργασίες όπως ρεύματα θερμού αέρα με υψηλή ταχύτητα για θέρμανση. Η ακτινοβολία IR μπορεί να μεταδώσει μεγάλες ποσότητες ενέργειας σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η ενέργεια που εκπέμπεται από την ακτινοβολία IR χρησιμοποιείται απευθείας για τη θέρμανση του (νέο-εκτυπωμένου) υγρού υμενίου μελάνης. Σε αυτό το σύστημα, η θερμική ενέργεια παράγεται όταν το υμένιο μελάνης απορροφά επαρκή ποσότητα ενέργειας φωτός IR. Σε υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνονται όλοι οι μηχανισμοί οξειδωσης, διείσδυσης, ξήρανσης και πολυμερισμού [113].

3.3.7. Ξήρανση με Μικροκύματα (Microwave, MW)

Η ξήρανση με μικροκύματα (MW) είναι μια τεχνική που βασίζεται σε ηλεκτρομαγνητικά κύματα, που παράγουν θερμότητα απευθείας στο εσωτερικό του υμενίου, της εκτυπωμένης μελάνης. Η ακτινοβολία MW είναι μέρος του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που κυμαίνεται από 300MHz έως 300GHz. Αυτό το σύστημα ξηραίνει γρήγορα και αποτελεσματικά τις μελάνες με βάση το νερό σε υποστρώματα όπως το χαρτί [113].

3.3.8. Ξήρανση με Ραδιοσυχνότητες (Radio Frequency, RF)

Η αρχή της μεθόδου ξήρανσης RF είναι παρόμοια με την ξήρανση με μικροκύματα (MW). Σε αυτό το σύστημα δημιουργείται ένα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων. Το υλικό που πρόκειται να υποβληθεί σε ξήρανση (για παράδειγμα κόλλα «glue», μελάνες, χαρτί ή χαρτοκιβώτιο κ.α.) μεταφέρεται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Έπειτα το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση (polarization) των μορίων της μελάνης και τα αναγκάζει να επαναπροσανατολίζονται συνεχώς προς αντίθετους πόλους, όπως οι μαγνήτες της ράβδου που συμπεριφέρονται παρόμοια σε εναλλασσόμενο μαγνητικό πεδίο. Η τριβή που προκύπτει από τη μοριακή κίνηση αναγκάζει το υλικό να θερμαίνεται γρήγορα σε ολόκληρη την έκταση του εκτυπωμένου υμενίου [113].

3.3.9. Σκλήρυνση με χρήση Διόδου Εκπομπής Φωτός (Light-Emitting Diode, LED) -Υπεριώδους Ακτινοβολίας (Ultraviolet, UV)

Η τεχνική LED-UV αποτελεί καινοτομία του μέλλοντος, προσφέροντας πολλά πλεονεκτήματα στην σκλήρυνση και την ξήρανση βιομηχανικών διεργασιών. Για το λόγο αυτό, η χρήση του αυξάνεται μέρα με τη μέρα. Με την ανάπτυξη της τεχνολογίας LED, παρατηρείται εξέλιξη και βελτίωση σε συστήματα ξήρανσης UV. Το σύστημα σκλήρυνσης LED-UV χρησιμοποιεί διόδους που μετατρέπουν το ηλεκτρικό ρεύμα σε φως. Όταν το ηλεκτρικό ρεύμα ρέει μέσω ενός LED, εκπέμπει IR ή UV ακτινοβολία. Το υπεριώδες φως προκαλεί χημικές αντιδράσεις στα

μόρια του υγρού, σχηματίζοντας πολυμερικές αλυσίδες μετατρέποντάς το από υγρή μορφή σε στερεή. Αυτή η διαδικασία είναι μια νέα τεχνολογία που σχεδιάστηκε για να επιλύσει αρκετά ζητήματα που εμφανίζονται στη διαδικασία σκλήρυνσης με χρήση UV και στην ξήρανση των μελανών «heat-set». Το σύστημα σκλήρυνσης LED-UV, προτιμάται σε λιθογραφία offset «sheet-fed» και ψηφιακές μηχανές εκτύπωσης. Επιτρέπει την εκτύπωση σε υποστρώματα με χαμηλότερο πάχος και υλικά ευαίσθητα στην θερμότητα (heat-sensitive) επειδή εκπέμπει λιγότερη θερμότητα συγκριτικά με τα συμβατικά συστήματα UV. Επίσης, μειώνει την κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας και συμβάλει στη μείωση των Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (Volatile Organic Compound, VOC) [117]. Τα συστήματα LED-UV είναι πιο φιλικά προς το περιβάλλον λόγω της άοσμης παραγωγής, λιγότερης θέρμανσης και μικρότερης κατανάλωσης ενέργειας. Λόγω των παραπάνω πλεονεκτημάτων, τα συστήματα αυτά αποτελούν εναλλακτική λύση, έναντι των συμβατικών συστημάτων σκλήρυνσης UV, για τη σκλήρυνση μελανών, λακών (Λάκα: Είναι σύγχρονη τεχνική επίστρωσης ή φινιρίσματος, σκληρής και λαμπερής, που εφαρμόζεται σε υλικά όπως ξύλο ή μέταλλο) και συγκολλητικών ουσιών [113].

3.4. Εφαρμογές εκτυπώσιμων μελανών άνθρακα

Οι Chen και συνεργάτες (2010), εκτύπωσαν με ψεκασμό μελάνης (inkjet) νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (SWCNTs) και με μορφή λεπτού υμενίου δημιουργήθηκε εύκαμπτο ηλεκτρόδιο πάνω σε ύφασμα. Ο έλεγχος της γεωμετρίας και του μοτίβου σε αυτή την περίπτωση, υπόσχεται εφαρμογές για μελλοντικές καινοτομίες με μορφή φορητής αποθήκευσης ενέργειας [63][118]. Οι Taylor και συνεργάτες (2007), εκτύπωσαν με ψεκασμό μελάνης (inkjet) σύνθετα υλικά με αιθάλη (carbon black, CB), όπου χρησιμοποιήθηκαν ως επίστρωση καταλυτών σε κυψέλες καυσίμων (fuel cells) λόγω της υψηλής αγωγιμότητας και αντοχής στη διάβρωση[63][119].

3.4.1. Ηλεκτρονικά είδη

Οι Ha και συνεργάτες (2010), εκτύπωσαν ψηφιακά κυκλώματα με εφαρμογή CNT (σε τάσεις κάτω των 3V) σε πλαστικά υποστρώματα [120]. Τα νανο-καλώδια (nanowires) εκτυπώθηκαν ως νανο-καμάρες (nano-arches) χρησιμοποιώντας εναίωρημα νερού με rGO [121]. Τα νανο-καλώδια λειτούργησαν σε ένα πρωτότυπο αισθητήρα αερίου (gas sensor) ως τριδιάστατος μετατροπέας (3D transducer) [63].

3.4.1.1. Τρανζίστορ

Τα τρανζίστορ εκτυπωμένου γραφενίου λεπτής μεμβράνης, έχει αποδειχθεί ότι έχουν κινητικότητα ηλεκτρονίων περίπου $\sim 95 \text{ cm}^2\text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [1]. Η εκτύπωση inkjet με γραφένιο χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή τρανζίστορ επιδράσεως πεδίου (FET) (βλ. Κεφάλαιο 1.4.1). Οι νανοσωλήνες άνθρακα εμφανίζουν επίσης παρόμοιες ιδιότητες, με αυτές των ημιαγωγών με συμπληρωματικό μεταλλικό οξείδιο (Complementary Metal - Oxide - Semiconductor, CMOS), με την εφαρμογή τους σε τρανζίστορ λεπτής μεμβράνης (TFT) (βλ. Κεφάλαιο 1.4.2.) [122]. Τα μελάνια με βάση τον άνθρακα ως πρόσθετη κατασκευή, παρατηρούνται σε εφαρμογές εύκαμπτων και διαφανών ηλεκτρονικών ειδών. Η ευελιξία των τρανζίστορ άνθρακα που αναπτύχθηκαν μέσω προσθετικής κατασκευής γίνεται αισθητή μέσω εκτυπώσιμων τρανζίστορ σε χαρτί (με CB και rGO) [63][123].

3.4.1.2. Αισθητήρες

Οι αισθητήρες έχουν σχεδιαστεί από σύνθετα υλικά πολυμερούς και αιθάλης (CB) [124]. Εδώ

το γραφένιο χρησιμοποιείται για να προσθέσει αγωγιμότητα και ελαστικότητα ώστε να διατηρηθούν οι ιδιότητες της χρήσης των ελαστομερών (π.χ. σε ελαστικούς αισθητήρες υψηλής αντοχής). Οι μελάνες (με βάση GO και FGO) έχουν αποδειχθεί ότι είναι άμεσα εφαρμόσιμες σε τυπικούς εκτυπωτές inkjet με σκοπό τον σχεδιασμένο αισθητήρων διατηρώντας παράλληλα υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [125]. Οι βιοαισθητήρες γλυκόζης είναι ένα τέτοιο παράδειγμα μελάνης inkjet (με βάση άνθρακα) που αποδεικνύει τις ηλεκτρικές ιδιότητες των GO [63][126].

3.4.1.3. Ηλεκτρόδια

Οι πρώτες μελάνες ηλεκτροδίων (με βάση GO) χρησιμοποιήθηκαν σε μπαταρίες ιόντων λιθίου με σκοπό την βελτιστοποίηση του ιξώδους και των ιξοδοελαστικών ιδιοτήτων [127]. Το τριδιάστατο εκτυπωμένο ηλεκτρόδιο επέδειξε σταθερή κυκλική απόδοση με μια άνοδο (LTO), με ειδικές χωρητικότητες περίπου 160 mAhg^{-1} (LFP) και περίπου 170 mAhg^{-1} (LTO). Τα ηλεκτρόδια που κατασκευάζονται από τριδιάστατο εκτυπωμένο γραφένιο/ πολυγαλακτικό οξύ (PLA) υποβάλλονται πρώτα σε ηλεκτροχημική επεξεργασία για υψηλότερη αγωγιμότητα [63][128].

3.4.1.4. Υπερπυκνωτής (Supercapacitor)

Οι Yao και συνεργάτες (2018), εκτύπωσαν τριδιάστατο ηλεκτρόδιο υπερπυκνωτή και «έσπασε ρεκόρ» χωρητικότητας με ικρίωμα που είχε ως βάση το γραφένιο και ψευδοχωρητικά ηλεκτρόδια από οξειδίο του μαγγανίου (pseudocapacitive electrodes of Manganese Oxide, MnO_2). Αυτό επιβεβαιώνει την χρησιμότητα πρακτικών ψευδοχωρητικών ηλεκτροδίων [129] ενώ βελτιώθηκε με το τύλιγμα «wrapping» του υπερπυκνωτή με CNTs [130]. Το γραφένιο του οξειδίου (GO) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στη σχεδίαση εύκαμπτων μικρο-υπερπυκνωτών «All-Solid-State». Οι Pei και συνεργάτες (2017), το απέδειξαν αυτό χρησιμοποιώντας ένα υβριδικό μελάνη με βάση τον άνθρακα (με GO), προσφέροντας μελλοντικά πολλές δυνατότητες αποθήκευσης ενέργειας μικρού βάρους. Μια καινοτομία, στην προσθετική κατασκευή, επιτρέπει την πλήρη συσκευασία των ηλεκτρικών εξαρτημάτων κατά τη διάρκεια της διαδικασίας εκτύπωσης. Οι υπερπυκνωτές αυτής της κατασκευής σχεδιάστηκαν για νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος (single - walled carbon nanotubes, SWCNTs) [63][131][132].

3.4.1.5. Βιολογικά Ικρίωματα

Ερευνητές χρησιμοποίησαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (Multi-walled carbon nanotubes, MWCNT) με πολυμερές διακρυλική πολυ-αιθυλενο-γλυκόλη (polyethylene-glycol-diacrylate, PEGDA) (συνθετική υδρογέλη) για την εκτύπωση ενός ηλεκτροαγωγίμου ικρίωματος για αναγέννηση νεύρων μέσω θεραπευτικής ηλεκτρικής διέγερσης (nerve regeneration through therapeutic electrical stimulation) [133]. Οι Ho και συνεργάτες (2017), χρησιμοποιώντας τριδιάστατο βιοεκτυπωτή (bioprinter 3D) και μελάνη (με βάση νανοσωλήνες άνθρακα, CNT) και πολυκαπρολακτόνη (Polycaprolactone, PCL) (είναι ένα βιοσυμβατό, βιοδιασπώμενο και βιοαπορροφήσιμο πολυμερές), κατασκεύασαν ένα σύνθετο ικρίωμα με βιολογική συμβατότητα στη μηχανική καρδιακών ιστών [134]. Η ανάπτυξη των οστικών κυττάρων έχει παρουσιαστεί χρησιμοποιώντας ικρίωματα από Πολυκαπρολακτόνη (PCL) και Υδροξυαπατίτη (HAp) (είναι ένα ορυκτό φωσφορικού ασβεστίου) γεμάτα με CNTs, για την τόνωση της κυτταρικής ανάπτυξης. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την αναγέννηση των κυττάρων, αναφέροντας την πιθανή χρήση μελανών σε βιολογικά ικρίωματα (μελάνες με βάση το γραφένιο). Οι μορφές άνθρακα που χρησιμοποιούνται σε καθένα από αυτά τα σύνθετα δρουν για να προσθέσουν αγωγιμότητα και απορρόφηση πρωτεΐνης στα πολυμερή, προωθώντας σε ταχύτερη ανάπτυξη των κυττάρων. Ο ρόλος της αγωγιμότητας είναι σημαντικός, καθώς έτσι επιτυγχάνεται η ηλεκτρική διέγερση των κυττάρων [63].

Κεφάλαιο 4 –Εφαρμογές Ψεκασμού Μελάνης (Inkjet) σε Διατάξεις Χημικής Ανίχνευσης για Βιοϊατρικές Εφαρμογές

Σε αυτό το κεφάλαιο, συνοψίζονται οι τελευταίες εξελίξεις στην ανάπτυξη διαφόρων διατάξεων αισθητήρων που κατασκευάζονται με την μέθοδο εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet). Παρουσιάζονται σύγχρονοι τύποι βιοαισθητήρων και επισημαίνονται τα χαρακτηριστικά και οι χρήσεις τους, ο σχεδιασμός και η δομή των κατασκευαστικών διατάξεων καθώς και τα πλεονεκτήματά αυτών. Τέλος, παρουσιάζονται οι τεχνικές προκλήσεις και προοπτικές εξέλιξης για περαιτέρω έρευνα με κύριο θέμα τους εύκαμπτους βιοαισθητήρες με την διαδικασία εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet). Προσπαιτούμενο της ερευνητικής εξέλιξης που έχει ως βάση τη μηχανική και τη θεμελιώδη επιστήμη, αποτελεί η επίτευξη της αποτελεσματικότητας και της αξιοπιστίας των εκτυπωμένων αισθητήρων. Οι Zhang και συνεργάτες (2013), εισηγήθηκαν την δημιουργία μελανών (με βάση γραφένιο) με σκοπό να χρησιμοποιηθούν σε διάφορες ιατρικές εφαρμογές όπως την χορήγηση φαρμάκων, γονιδιακή θεραπεία, τη θεραπεία καρκίνου, τη μηχανική ιστών, τον βιοαισθητήρα⁴ (biosensing) και τη βιοαπεικόνιση⁵ (bioimaging) [63][135][136][137].

4.1. Ανάπτυξη Διατάξεων Χημικής Ανίχνευσης μέσω Inkjet

Οι δύο κύριες κατηγορίες επιλεκτικής εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (Inkjet DOD), η θερμική και η πιεζοηλεκτρική, έχουν χρησιμοποιηθεί γενικότερα σε μελέτες εφαρμογών με σκοπό την κατασκευή βιοαισθητήρων. Οι τρέχουσες προηγμένες μέθοδοι εκτύπωσης και εναπόθεσης για την κατασκευή βιοαισθητήρα μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες:

- την απευθείας εναπόθεση και διαμόρφωση του υλικού στο επιθυμητό υπόστρωμα και
- την εναπόθεση με μεταφορά προπαρασκευασμένου υλικού στην επιφάνεια του υποστρώματος.

Η πρώτη μέθοδος επιτυγχάνεται μέσω τεχνολογιών επαφής (όλες οι τεχνικές που βασίζονται σε μάσκες) [138][139] και εκτύπωσης χωρίς επαφή (εκτύπωση χωρίς μάσκα) [139][140][141]. Αντίθετα, η δεύτερη επιτυγχάνεται με εκτύπωση μεταφοράς, έπειτα από διαμόρφωση των μοτίβων (μέσω συμβατικής λιθογραφίας ή τροποποίησης με πλάσμα) [142][143][144]. Έχουν διεξαχθεί πολλές έρευνες για την επιδίωξη μεθόδων κατασκευής που να απαιτούνται ελάχιστα βήματα κατασκευής, είναι ευέλικτες στη χρήση εκτυπώσιμων μελανών, είναι συμβατές με τα υποστρώματα [145]. Ο λόγος που απαιτούνται ποικίλες τεχνικές εκτύπωσης και εναπόθεσης, είναι επειδή κάθε τεχνική έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Κάθε τεχνική δεν ικανοποιεί όλες τις παραμέτρους εκτύπωσης (π.χ. μαζική παραγωγή, μέγεθος νανοσωματιδίων, μοτίβο, χαμηλό κόστος και εύκολη χρήση). Για παράδειγμα, η εκτύπωση (inkjet) υπόσχεται μαζική παραγωγή με μεγάλη απλότητα και ευελιξία όσον αφορά την επιλογή μελάνης και υποστρώματος. Ωστόσο, περιορίζεται στα μεγέθη των ακροφυσίων που απαιτούνται για την δημιουργία σχεδίων μεγέθους νανομέτρων. Από την άλλη πλευρά, οι τεχνικές “nanografting” είναι ικανές να δημιουργήσουν σχέδια μεγέθους νανομέτρων, αλλά δεν είναι

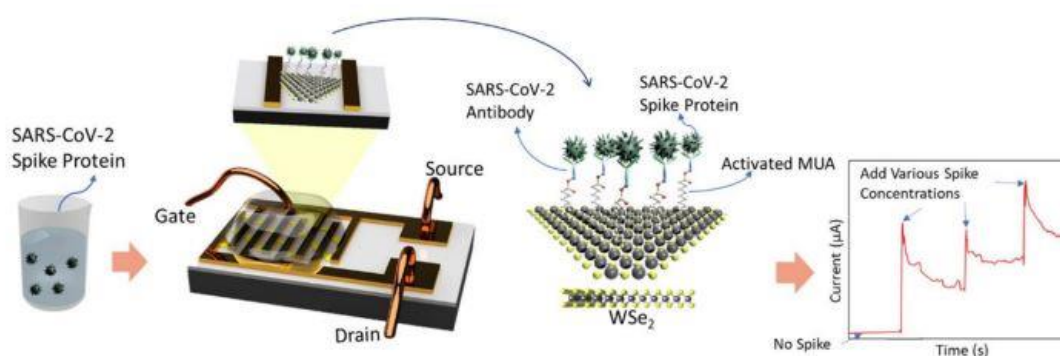
⁴ **Βιοαισθητήρας** (biosensor): Είναι ένα μικρό όργανο για γρήγορη και εύκολη μέτρηση μορίων σωματικών υγρών, π.χ. αίμα ή σίελο, για διαγνωστικούς σκοπούς ή σκοπούς παρακολούθησης.

⁵ **Βιοαπεικόνιση** (bioimaging): Αναφέρεται σε μεθόδους και όργανα που χρησιμοποιούνται για την απόκτηση, επεξεργασία και οπτικοποίηση δομικών ή λειτουργικών εικόνων ζωντανών αντικειμένων.

κατάλληλες για μαζική παραγωγή. Οι ηλεκτροστατικοί και οι ηλεκτροϋδροδυναμικοί εκτυπωτές inkjet μπορούν να δημιουργήσουν σχέδια μεγέθους νανομέτρων, αλλά περιορίζονται μόνο σε μελάνες που παρουσιάζουν αγωγιμότητα. Οι συνήθεις μέθοδοι για την κατασκευή βιοαισθητήρα είναι η μεταξοτυπία (screen printing) και η εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing). Άλλες μέθοδοι είναι η τριδιάστατη εκτύπωση (3D), η χάραξη/γκραβούρα, η αντίστροφη εκτύπωση offset (reverse offset printing) και η φλεξογραφία. Ο κύριος σκοπός ανάπτυξης αυτών των μεθόδων είναι η απλότητα, ευελιξία, μικρογραφία, υψηλή απόδοση, υψηλή ακρίβεια, υψηλή ανάλυση, εφαρμογή εξ αποστάσεως, εύκολη μεταφορά, αποθήκευση δεδομένων υψηλής πυκνότητας και οι μεθοδολογίες χαμηλού κόστους κατασκευών για μαζική παραγωγή. Προς το παρόν, δεν υπάρχει καμία τεχνολογία εκτύπωσης αρκετά ευέλικτη ώστε να κατασκευάζει βιοαισθητήρες με όλα τα προαναφερθέντα χαρακτηριστικά, με κάθε τεχνολογία να έχει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που έχουν αναφερθεί ευρέως. Στη συνέχεια θα δοθούν οι κύριοι τύποι βιοαισθητήρων που κατασκευάζονται με την τεχνολογία inkjet [146].

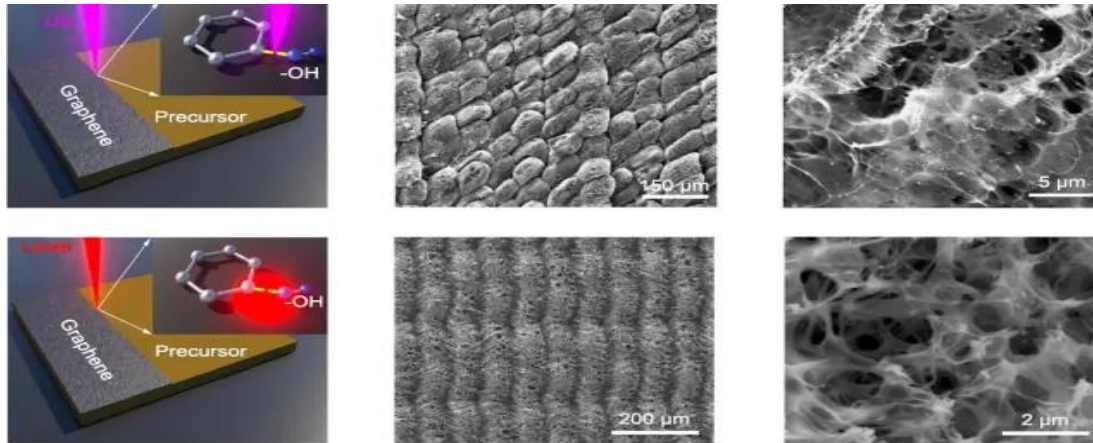
4.1.1. Βιοαισθητήρες Ιών

Οι βιοαισθητήρες αποτελούνται από δύο βασικά στοιχεία: 1) το μοριακό αισθητήρα ανίχνευσης (molecular recognition element, MPE) και 2) το στοιχείο μεταγωγής (transducing element). Ο μηχανισμός της μεταγωγής μπορεί να πραγματοποιηθεί με οπτική, ηλεκτρική ή με σταθμική (gravimetry) μέθοδο, ενώ τα στοιχεία των μοριακών αισθητήρων ανίχνευσης μπορεί να είναι αντισώματα, DNA, ένζυμα, πρωτεΐνες κ.ά. Η κλασική εξέταση της Αλυσιδωτής Αντίδρασης Πολυμεράσης (Polymerase Chain Reaction, PCR) που έχει ως σκοπό τη διάγνωση του ιού COVID-19, εκτός από επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία για την συλλογή των δειγμάτων, απαιτεί και εξειδικευμένο τεχνικό προσωπικό [147]. Αυτό αποτελεί μία πρόκληση για καινοτόμες εφαρμογές. Διάφοροι επιστήμονες ανέπτυξαν συσκευές, οι οποίες πραγματοποιούν διάγνωση εκτός εργαστηρίου, «Point-of-care» (PoC) και χαρακτηρίζονται από την ταχύτητα και τη σωστή διάγνωση του ιού. Πρόσφατα, το diselenide tungsten, WSe_2 (ανόργανη ένωση, εξαγωνική κρυσταλλική δομή, εξαιρετικά αγωγίμο δυσδιάστατο υλικό-2D) χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη ευαίσθητου Τρανζίστορ Φαινομένου Πεδίου (Field-Effect Transistor, FET) ως ανιχνευτής του ιού (Σχήμα 25) [148].



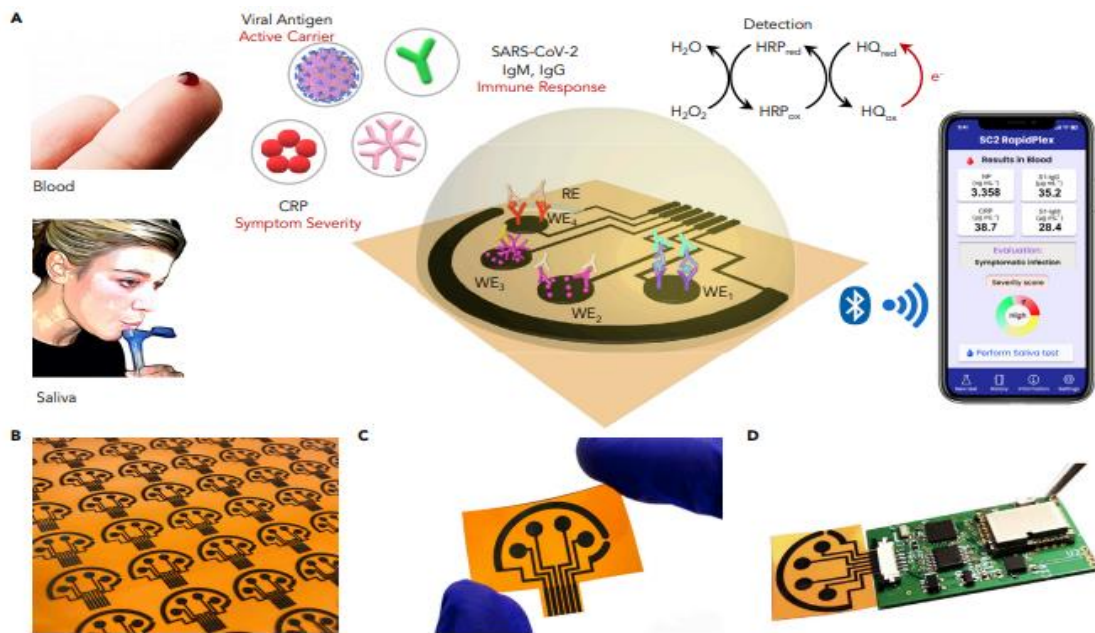
Σχήμα 25: Γραφική απεικόνιση της κατασκευής και της λειτουργίας του αισθητήρα FET COVID-19 που βασίζεται σε μονοστρωματικό επίπεδο WSe_2 [146].

Νωρίτερα, το γραφένιο έπειτα από κατεργασία χάραξης με λέιζερ (laser-engraved), Σχήμα 26, χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή μιας ιδιαίτερης πλατφόρμας ανίχνευσης του ιού (COVID-19), με την ονομασία «SARS-CoV-2 RapidPlex». Τα κύρια πλεονεκτήματα της εν λόγω πλατφόρμας είναι το χαμηλό κόστος, η ταχεία και εξ αποστάσεως ανίχνευση του ιού, ενώ δίνεται η δυνατότητα μαζικής παραγωγής (Σχήμα 27) [146] [149].



Σχήμα 26: Τα υπεριώδη UV, τα ορατά (visible) και τα υπέρυθρα (infrared) λέιζερ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διάσπαση του οξειδίου του γραφενίου (GO) και τη δημιουργία φύλλων (sheets) γραφενίου χρησιμοποιώντας την τεχνική της χάραξης με λέιζερ (laser-engraving). Οι παραπάνω εικόνες γραφενίου είναι με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM), σε διάφορες κλίμακες [150].

Τα νανοϋλικά χάρη στα καινοτόμα χαρακτηριστικά και ιδιότητές τους, έχουν χρησιμοποιηθεί για την ανάπτυξη βιοαισθητήρων και ανταποκρίνονται πλήρως στις απαιτήσεις: ταχύτητα, συσκευές «point-of-care» (άμεσης ανταπόκρισης εκτός εργαστηρίου) και ανίχνευση του ιού COVID-19 και άλλων. Οι βιοαισθητήρες που αναπτύχθηκαν μέσω της έντυπης τεχνολογίας έχουν αποδειχθεί ως γρήγοροι, χαμηλού κόστους και αξιόπιστα διαγνωστικά εργαλεία για την κάλυψη τέτοιων αναγκών. Οι εκτυπωμένοι ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες εκτός από την ανίχνευση του ιού SARS-CoV-2 και γρίπης, χρησιμοποιήθηκαν και σε συσκευές «point-of-care» (PoC) για βακτηριακές λοιμώξεις, καρκίνο και καρδιακές παθήσεις. Μια πρόσφατη καινοτομία βιοαισθητήρα αναπτύχθηκε βασιζόμενη σε ένα Τρανζίστορ Πεδίου Δράσης με νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon Nanotube – Field Effect Transistor, CNT-FET) με σκοπό την ακριβή ανίχνευση αντιγόνων του ιού SARS-CoV-2 (Σχήμα 28). Πλεονεκτήματα του εν λόγω βιοαισθητήρα είναι το χαμηλό κόστος κατασκευής, η αξιοπιστία και η ταχύτητα ανταπόκρισής του (2-3 λεπτά) σε σύγκριση με άλλες υψηλού κόστους τεχνικές [π.χ. Αλυσιδωτή αντίδραση πολυμεράσης αντίστροφης μεταγραφής (Reverse Transcription PCR, “RT-PCR”)] όπου απαιτείται ακριβός εξοπλισμός και η αναμονή των αποτελεσμάτων διαρκεί 1-2 ημέρες [146].

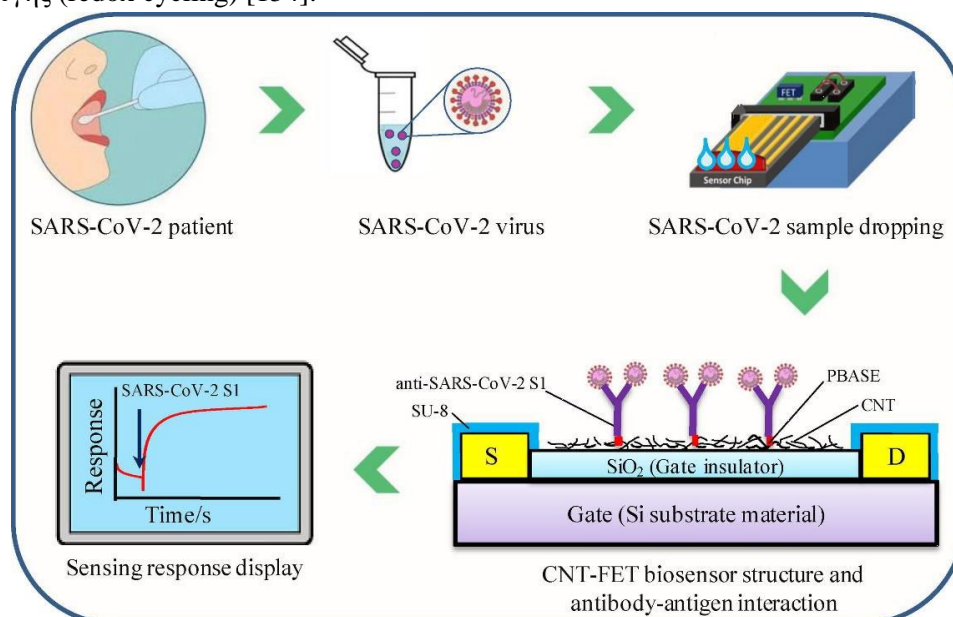


Σχήμα 27: Μια ασύρματη πλατφόρμα «SARS-CoV-2 RapidPlex» που έχει ως βάση το γραφένιο. Εντοπίζεται στον Τομέα της Τηλεϊατρικής⁶ «Telemedicine» και χρησιμοποιείται για ταχεία και πολλαπλή ηλεκτροχημική ανίχνευση του ιού σε αίμα (blood) και σάλιο (saliva). **(Α)** Σχηματική απεικόνιση της τηλεϊατρικής πλατφόρμας πολλαπλών αισθητήρων (multisensor) SARS-CoV-2 RapidPlex για ανίχνευση πρωτεϊνών του ιού, αντισωμάτων (IgG και IgM) και φλεγμονώδεις βιοδείκτες (C-reactive protein, CRP). **(Β)** Συστοιχίες αισθητήρων γραφενίου, χαραγμένες με λέιζερ (laser-engraving), μαζικής παραγωγής. **(Γ)** Εικόνα εύκαμπτης συστοιχίας μιας χρήσης, από γραφένιο. **(Δ)** Εικόνα ενός συστήματος «SARS-CoV-2 RapidPlex». Διάταξη αισθητήρων από γραφένιο συνδεδεμένη με μια πλακέτα εκτυπωμένου κυκλώματος για επεξεργασία σήματος (signal processing) και ασύρματη επικοινωνία (wireless communication) [WE: ηλεκτρόδιο εργασίας, CE: βοηθητικό ηλεκτρόδιο, RE: ηλεκτρόδιο αναφοράς] [149].

Ο Ανθρώπινος Νοροϊός είναι μια κοινή ασθένεια προερχομένης των τροφίμων και προκαλεί μη-βακτηριακή γαστρεντερίτιδα με 219.000 θανάτους τον χρόνο παγκοσμίως, γνωστή ως Human Norovirus – HuNoV. Οι Xiang και συνεργάτες (2016), για την αντιμετώπιση του ανέπτυξαν έναν χαμηλού κόστους, εύλικτο και φορητό βιοαισθητήρα FET, εκτυπωμένο με ψεκασμό μελάνης (με βάση το γραφένιο), με στόχο τον εντοπισμό παθογόνων μικροοργανισμών από το ως παρασκευασμένο διάλυμα [151]. Προσφάτως, οι Adly και συνεργάτες (2017), απέδειξαν μέσω ενός εκτυπωμένου, με ψεκασμό μελάνης (inkjet), ηλεκτροχημικού βιοαισθητήρα την ανίχνευση του ιού της ανθρώπινης ανοσοανεπάρκειας (Human Immunodeficiency Virus, HIV), που σχετίζεται με το μονόκλωνο DNA (ssDNA), ακινητοποιώντας τα πεπτιδικά νουκλεϊκά

⁶ **Τηλεϊατρική (Telemedicine):** Η εξ αποστάσεως υποστήριξη ή παροχή υπηρεσιών υγείας από ειδικευμένο ιατρονοσηλευτικό προσωπικό, συνδράμει σημαντικά στην έγκαιρη αντιμετώπιση καταστάσεων που θα μπορούσαν να αποβούν επικίνδυνες για την υγεία. Πρόκειται για μετακίνηση τεχνογνωσίας αντί για μετακίνηση ασθενών. Χρησιμοποιούνται φορητές συσκευές ηλεκτρονικής καταγραφής, που αποστέλλουν τα δεδομένα στον θεράποντα ιατρό. Η μεγάλη της συμβολή έγκειται στο γεγονός ότι παρέχει τη δυνατότητα απομακρυσμένης υποστήριξης για τη διαχείριση ασθενών με π.χ. καρδιοπάθεια, πνευμονοπάθεια, υπέρταση, διαβήτη καθώς και ασθενών με ψυχιατρικές ασθένειες [152] [153].

οξέα (PNAs) με εκτυπωμένα (inkjet) μικροηλεκτρόδια άνθρακα (carbon microelectrodes) [156]. Η συσκευή αναδείχθηκε ως απόδειξη της ιδέας «proof-of-concept» για την ανάπτυξη μιας συσκευής “microgap” που είχε ως στόχο την ενίσχυση των σημάτων βιοανίχνευσης (biorecognition). Για την ενίσχυση των σημάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος κύκλου οξειδοαναγωγής (redox cycling) [154].



Σχήμα 28: Απεικονίζεται η κατασκευή του βιοαισθητήρα CNT-FET. Ανίχνευση της πρωτεΐνης-ακίδας ιού SARS-CoV-2 [155].

Πιο συγκεκριμένα, η εφαρμογή της βασίζεται στην «αρχή της επαναληψιμότητας των αντιδράσεων οξείδωσης και αναγωγής (των οξειδοαναγωγικών ενεργών μορίων) μεταξύ δύο ηλεκτροδίων που βρίσκονται σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους και είναι αντίθετα φορτισμένα (independently biased electrodes). Έτσι, ο κύκλος οξειδοαναγωγής βασίζεται στον χρόνο που χρειάζεται ένα μόριο για να κινηθεί από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Εάν τα μόρια μετακινούνται γρήγορα μεταξύ του οξειδωτικού και του αναγωγικού ηλεκτροδίου, μπορούν να ληφθούν ισχυρές εντάσεις ρεύματος. Αυτό σημαίνει ότι όσο μικρότερη είναι η απόσταση (μικρόμετρα ή νανόμετρα) μεταξύ των ηλεκτροδίων, τόσο πιο αποδοτικός είναι η αντίδραση του κύκλου οξειδοαναγωγής [156]. Μέσω της τεχνολογίας εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet) επιτεύχθηκε η εκτύπωση ηλεκτροδίων με μεταξύ τους απόσταση σχεδόν 500 nm, αφού προηγήθηκε κατάλληλη επεξεργασία του υποστρώματος [157]. Αξιοσημείωτη είναι η επίτευξη των Adly και συνεργατών (2017), οι οποίοι χωρίς καμία επεξεργασία υποστρώματος εκτύπωσαν, με ψεκασμό μελάνης, δύο ηλεκτρόδια άνθρακα και κατάφεραν να μειώσουν την μεταξύ τους απόσταση σε 1μm [146][156]. Με βάση τα υλικά ανίχνευσης, έχουν αναπτυχθεί δύο κύριες κατηγορίες Βιοαισθητήρων [158][159]:

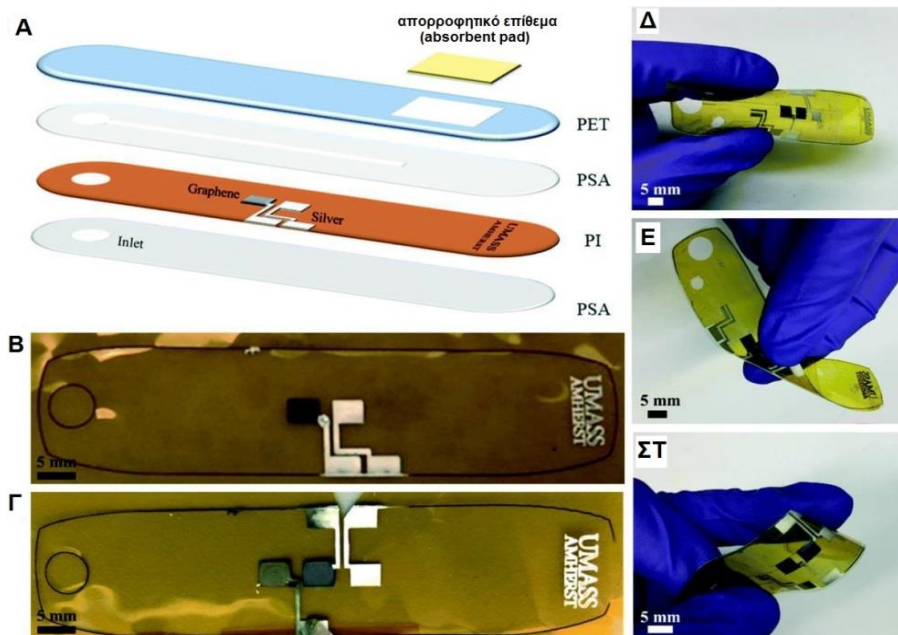
- A. Ενζυμικοί
- B. Μη Ενζυμικοί

4.1.2. Ενζυμικοί Βιοαισθητήρες

Οι Clark και Lyon (1962), παρουσίασαν βιοαισθητήρες από ένζυμο μέσω εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet), οι οποίοι χρησιμοποιήθηκαν για την ανίχνευση γλυκόζης, ουρίας, λακτόζης και ξανθίνης [160]. Μία από τις κύριες ανησυχίες που παρουσιάστηκαν στις μελάνες ενζύμων για την κατασκευή των βιοαισθητήρων ήταν η σταθερότητά τους (stability) και η

χαμηλή διάρκεια ζωής τους λόγω γρήγορης απώλειας της καταλυτικής τους δραστηριότητας. Οι Bai και συνεργάτες (2021), παρουσίασαν έναν βιοαισθητήρα ενζύμου με σκοπό την ανίχνευση ουσιών από συσκευές «point-of-care» (PoC) [161]. Χρησιμοποίησαν νανοσωλήνες άνθρακα πολλαπλών τοιχωμάτων (MWCNT) ως φορείς των ενζύμων και για την ακινητοποίηση του ενζύμου, υιοθετήθηκε μια τεχνική εκτύπωσης με έγχυση μελάνης «layer-by-layer» (σύνδεση των συστατικών μελάνης ενδιάμεσα των εκτυπωμένων επιστρώσεων). Έπειτα από δοκιμές με τεχνητή σιέλο (είναι ένα υποκατάστατο του σάλιου που υγραίνει και λιπαίνει το στόμα δημιουργώντας ένα προστατευτικό φιλμ) επιτεύχθηκε 94% ανάκτηση. Πλεονεκτήματα του συγκεκριμένου βιοαισθητήρα αποτελούν η ευκολία σύνδεσης σε εφαρμογές τηλεφωνικής συσκευής «smartphone», η ευκολία χρήσης του από απλούς χρήστες και ο χρόνος ανταπόκρισης (κάτω από 10 δευτερόλεπτα) [146]. Ορισμένες φορητές συσκευές αισθητήρων, που στοχεύουν στην ανίχνευση του ιδρώτα, παρουσιάζουν ξεχωριστές δυνατότητες σε εφαρμογές ιατρικής φύσεως [162][163]. Η δυνατότητα συνεχούς παρακολούθησης γλυκόζης ή κορτιζόλης, με πολλαπλές μετρήσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας αποτελεί ένα πλεονέκτημα αυτής της διάταξης. Από τη μία, αυτές οι συσκευές είναι μη επεμβατικές και άνετες στη χρήση, και από την άλλη, μπορούν εύκολα να συνδεθούν με εφαρμογές τηλεφωνικών συσκευών «smartphones» για εύκολη παρακολούθηση ακόμη και από απλούς χρήστες. Ο ιδρώτας αποτελείται κατά 99% από νερό [164] και από βιοδείκτες (biomarkers) κορτιζόλης και γλυκόζης [165][166]. Ωστόσο λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων αυτών των βιοδεικτών, απαιτούνται πολύ ευαίσθητοι αισθητήρες για υψηλότερη ακρίβεια (απαιτείται βελτίωση, σύνθετες και ακριβές τεχνικές κατασκευής π.χ. φωτολιθογραφία) [167]. Πρόσφατα, οι Naik και συνεργάτες (2022), ανέδειξαν την ανίχνευση κορτιζόλης και παρακολούθηση της γλυκόζης μέσω κατασκευής μιας συσκευής τεχνολογίας μικρο-ρευστών (microfluidic device) «έξυπνου επιδέσμου» (smart bandage) μίας χρήσης. Η συσκευή αποτελούνταν από ηλεκτροχημικό αισθητήρα (αποτελούμενο από εκτυπωμένες μελάνες γραφενίου και ασημιού) και από έναν μικρο-αγωγό (microchannel) που είχε ως βάση συγκολλητική ουσία PSA⁷. Η συσκευή ενσωματώθηκε με ένα συνθετικό δέρμα (synthetic skin) με σκοπό την “κατανόηση” του ρυθμού εφίδρωσης [168]. Το Σχήμα 29 δείχνει τη διαδικασία κατασκευής της συσκευής τεχνολογίας μικρορευστών. Από την κατασκευή αυτής της συσκευής προβάλλεται η ικανότητα των μεθόδων εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) που αποσκοπούν σε φθηνές, προσαρμόσιμες και ευέλικτες φορητές συσκευές [146].

⁷ PSA (Pressure Sensitive Adhesive): Είναι ένας τύπος μη αντιδραστικής κόλλας που σχηματίζει δεσμό όταν εφαρμόζεται πίεση και συγκολλείται με μια επιφάνεια. Δεν απαιτείται διαλύτης, νερό ή θερμότητα για την ενεργοποίησή της.

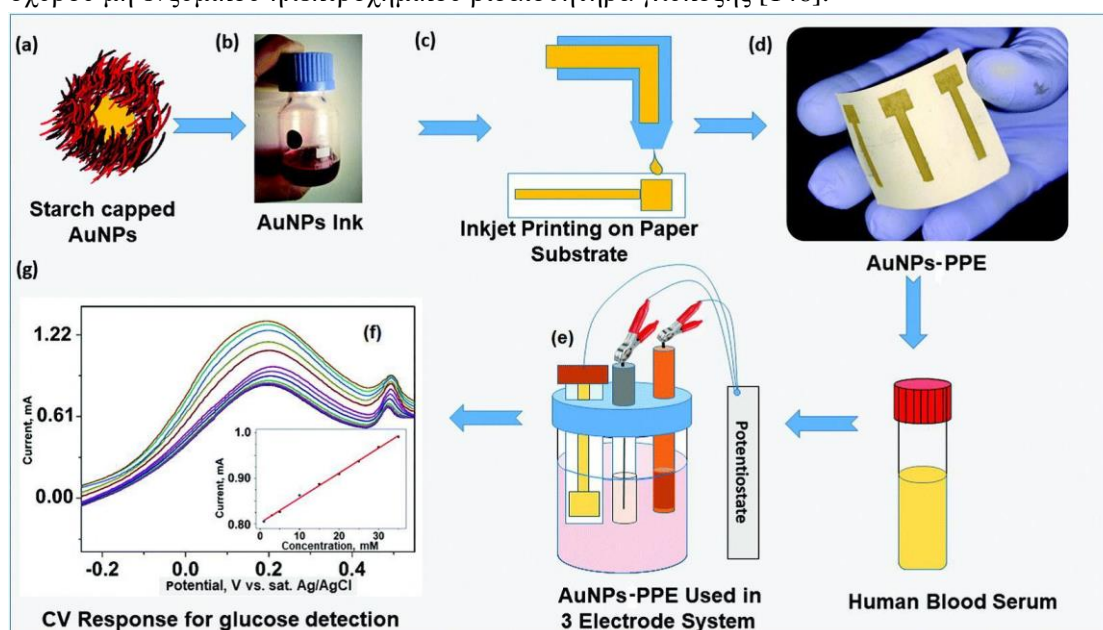


Σχήμα 29: Κατασκευή βιοαισθητήρα ανίχνευσης κορτιζόλης και παρακολούθησης γλυκόζης. **Α)** Απεικόνιση κατασκευής και συναρμολόγησης της διάταξης. Σύνδεση ηλεκτροδίου και συσκευής τεχνολογίας μικρορευστών, (κοπή με λέιζερ). Χρησιμοποιήθηκε κοπή μικρο-αγωγού [με συγκολλητική ουσία PSA, πλάτους 1 mm] μεταξύ υποστρωμάτων πολυιμιδίου (PI) και υδρόφιλου τερεφθαλικού πολυαιθυλενίου (PET) (με βάση το SiO₂ για υδρόφιλη επίστρωση). Το απορροφητικό επίθεμα (absorbent pad) χρησιμοποιήθηκε για την συνεχή εξάτμιση του ιδρώτα. **Β)** Εκτυπωμένος με ψεκασμό μελάνης (inkjet) αισθητήρας γλυκόζης με ηλεκτρόδια αργύρου (δεξιά) και γραφενίου (αριστερά) (οι μελάνες εκτυπώθηκαν για σταθερότητα σε υψηλή θερμοκρασία). **Γ)** Εκτυπωμένος με ψεκασμό μελάνης (inkjet) χρονοαμπερομετρικός αισθητήρας κορτιζόλης (chronoamperometric cortisol sensor) με ηλεκτρόδια ασημιού (δεξιά), γραφενίου (μέση) και γραφενίου / νανοσωματίδια χρυσού (Au Nanoparticles) (αριστερά). **(Δ-ΣΤ)** Επίδειξη μηχανικής παραμόρφωσης κάμψης και συστολής του συναρμολογημένου αισθητήρα κορτιζόλης [168].

4.1.3. Μη Ενζυμικοί Βιοαισθητήρες

Αν και οι ενζυμικοί βιοαισθητήρες είναι εξαιρετικά αξιόπιστοι και προσφέρουν εξαιρετική επιλεκτικότητα λόγω της καταλυτικής τους συμπεριφοράς, έχουν ορισμένα μειονεκτήματα όπως το υψηλό κόστος κατασκευής και την κακή σταθερότητα των ενζύμων (πιο σημαντικό) [169][170]. Για τους παραπάνω λόγους, δημιουργήθηκε η ανάγκη ανάπτυξης διατάξεων μη ενζυμικών βιοαισθητήρων. Αναπτύχθηκαν μη-ενζυμικοί ηλεκτροχημικοί βιοαισθητήρες γλυκόζης που εμφάνισαν υψηλότερη επιλεκτικότητα, βελτιωμένη ευαισθησία και καλύτερη αναπαραγωγικότητα (reproducibility). Τα νανοσύνθετα υλικά με μεγάλη επιφάνεια αξιοποιήθηκαν για την ευαίσθητη ανίχνευση της γλυκόζης μέσω της μη ενζυμικής ηλεκτροχημικής μεθόδου [171]. Επιπλέον, τα τροποποιημένα νανοϋλικά των ηλεκτροδίων γυάλινου άνθρακα (Glassy Carbon Electrode, GCE) χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς για την ενζυμική και μη ενζυμική ηλεκτροχημική ανίχνευση της γλυκόζης [171][172][173]. Η τεχνολογία εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) και πιο συγκεκριμένα η εκτύπωση Επιλεκτικού Ψεκασμού Μελάνης (Drop On Demand inkjet) αποτελεί μια κατάλληλη εναλλακτική λύση για την κατασκευή ηλεκτροδίων πάνω σε επιφάνεια χαρτιού, με τη χρήση φιλικών προς το περιβάλλον, μελανών (με νανοϋλικά) σε ηλεκτροχημικές εφαρμογές ανίχνευσης γλυκόζης. Πρόσφατα, αναφέρθηκε ένας μη ενζυμικός ηλεκτροχημικός, βιοαισθητήρας γλυκόζης, με μελάνη νανοσωματιδίων χρυσού «starch-capped» (Au nanoparticles), εκτυπωμένος σε υποστρώματα χαρτιού για την παραγωγή ηλεκτροδίων με βάση το χαρτί [174]. Το «χωρίς ένζυμα» ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) που είχε ως βάση το χαρτί, χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση της γλυκόζης στον ορό του ανθρώπινου αίματος. Στο Σχήμα 30 παρουσιάζεται μια σχηματική απεικόνιση των νανοσωματιδίων χρυσού

(Au nanoparticles), πλήρης εκτύπωσης σε υποστρώματα χαρτιού, με σκοπό την παραγωγή εκτυπωμένων ηλεκτροδίων σε χαρτί (Printed Paper Electrodes, PPE). Στη συνέχεια παρουσιάζεται η λειτουργία του PPE και συγκεκριμένα μία κυκλική θερμοδομετρική αναπαράσταση της ανίχνευσης της γλυκόζης. Η προετοιμασία του ενεργού PPE πραγματοποιήθηκε με εκτύπωση ψεκασμού μελάνης νανοσωματιδίων χρυσού (inkjet), σε διαφορετικά υποστρώματα (π.χ. απλό χαρτί εκτύπωσης, χαρτί bond, φωτογραφικό χαρτί κ.α.). Τα ηλεκτρόδια πυροσυσσωματώθηκαν σε φούρνο θερμού αέρα στους 100 °C για 30 λεπτά ώστε να ληφθεί μια ελάχιστη αντίσταση ~ 0,06 Ωcm. Τα παρασκευασμένα PPE έπειτα από δοκιμές κάμψης, υπό διαφορετικές γωνίες (30°, 90° και 120°), παρουσίασαν μεγάλη μηχανική σταθερότητα και ευελιξία. Η εκλεκτικότητα του PPE ειδικά για τον προσδιορισμό της γλυκόζης από ορό του αίματος επιβεβαιώθηκε στο δείγμα δοκιμής, έπειτα και από προσθήκη παρεμβαλλόμενων ενώσεων (π.χ. ουρικό οξύ, ασκορβικό οξύ και ντοπαμίνη) [171][175]. Συνολικά, υιοθετήθηκε μια εκλεκτική, απλή, φιλική προς το περιβάλλον, χαμηλού κόστους και γρήγορη μεθοδολογία για την κατασκευή ενός ισχυρού μη ενζυμικού ηλεκτροχημικού βιοαισθητήρα γλυκόζης [146].



Σχήμα 30: Σχηματική αναπαράσταση εκτυπωμένων νανοσωματιδίων χρυσού (AuNP) για την παραγωγή ηλεκτροδίων σε χαρτί PPE. Η λειτουργία του PPE και μια κυκλική θερμοδομετρική αναπαράσταση ανίχνευσης της γλυκόζης [174].

4.2. Μελάνες Εξειδικευμένων Εφαρμογών για Βιοχημική Ανίχνευση

Η εκτύπωση με ψεκασμό μελάνης (inkjet printing, IJP) λόγω της ευελιξίας της ως μέθοδος, παρέχει δυνατότητες σε εφαρμογές στον τομέα των βιοαισθητήρων. Ωστόσο, η IJP των βιομορίων παρουσιάζει ορισμένες αστάθειες με πιο κύρια αυτή της μοριακής σταθερότητας (stability). Τα δύο κύρια ζητήματα για την IJP των βιομορίων είναι η ακαθόριστη προσρόφηση βιομορίων (non-specific adsorption) και η διατήρηση της σταθερότητας κατά την εκτύπωση, όπου τα μόρια υφίστανται θερμική ή (και) μηχανική καταπόνηση [176][177]. Έχουν αναφερθεί τεχνικές για την βελτιστοποίηση της σταθερότητας και της δραστηριότητας όπως η χρήση πρόσθετων, η επιφανειακή ακινητοποίηση (surface immobilization), η ενζυμική ακαμψία (enzyme rigidification) και η προσκόλληση ενζύμου (fine-tuned enzyme attachment) [146][178][179][180][181]. Διάφορα πρόσθετα έχουν χρησιμοποιηθεί για να διατηρηθεί η σταθερότητα των βιομορίων με διάφορα αποτελέσματα [178]. Ορισμένα ένζυμα που ακινητοποιούνται σε μια επιφάνεια μπορεί να εμφανίσουν χαμηλότερη καταλυτική δράση. Είναι γνωστό ότι η επιφανειακή ακινητοποίηση (surface immobilization) οδηγεί συχνά σε καλύτερη

σταθερότητα, καθώς περιορίζεται η συσσώρευσή τους. Η ενζυμική ακαμψία (enzyme rigidification) μπορεί να διατηρήσει τις ιδιότητες του ενζύμου ακόμα και κάτω υπό δραστικές συνθήκες. Οι μέθοδοι προσκόλλησης του ενζύμου μπορούν να λειτουργήσουν ως βελτιωτικά στη δραστηριότητα και στη σταθερότητα [146][177].

Επίσης, τα νανοϋλικά (με βάση τον άνθρακα) όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) και το γραφένιο, έχουν χαρακτηριστεί ως κατάλληλα για την κατασκευή βιοαισθητήρων. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα στερεοποίησης, με υψηλή αγωγιμότητα, συμβάλλοντας στην επιφανειακή ακινητοποίηση των βιομορίων. Ακόμα, η υψηλή περιεκτικότητα σε νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) οδηγεί σε αύξηση του συνολικού αριθμού των ακινητοποιημένων βιομορίων και ελαχιστοποιεί τον απαιτούμενο χρόνο ανίχνευσης του βιοαισθητήρα. Προκειμένου να ακινητοποιηθούν τα ένζυμα, οι νανοσωλήνες άνθρακα (CNTs) χρειάζεται να υποστούν οξείδωση έτσι ώστε να δημιουργηθούν καρβοξυλικές ομάδες, ως σημεία αγκύρωσης (anchoring points) για τα ένζυμα [π.χ. μια συνήθης μέθοδος ακινητοποίησης πρωτεϊνών είναι η αντίδραση μεταξύ καρβοξυλικών ομάδων (των CNTs) με τις ελεύθερες αμινομάδες (των ενζύμων)]. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η οξείδωση των νανοσωλήνων άνθρακα (CNTs) έχει αρνητικές επιπτώσεις στις αγωγικές και μηχανικές ιδιότητές τους.

Ενδιαφέρουσες εναλλακτικές μέθοδοι ακινητοποίησης είναι εκείνες στις οποίες δεν επηρεάζονται οι παραπάνω ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα (π.χ. χρήση μικροσφαιριδίων πολυστυρενίου, ως φορέας σωματιδίων -particulated carriers- με σκοπό την απευθείας σύνδεση ενζύμων και CNTs, παρατηρείται ότι δεν επηρεάζονται σημαντικά οι ιδιότητες των CNTs) [177][182]. Ωστόσο, οι μελάνες που περιέχουν μικροσφαιρίδια δεν είναι κατάλληλες για IJP, καθώς σωματίδια μεγέθους πάνω από 200nm φράττουν τα ακροφύσια (nozzle clogging) των εκτυπωτών. Η χρήση των νανοσωματιδίων πυριτίου, ως νανο-φορέας (nanocarrier) μπορεί να αποτρέψει το παραπάνω πρόβλημα καθώς είναι δυνατό να παρασκευαστούν με τη μέθοδο Stöber⁸ (χαμηλής διασποράς και ελεγχόμενου μεγέθους, 9 έως 800nm) [183]. Αξιοσημείωτο είναι ότι η επιφάνεια των νανοσωματιδίων του πυριτίου έχει την δυνατότητα να παρέχει αμινομάδες ή καρβοξυλικές ομάδες, πάνω στις οποίες μπορούν να συνδεθούν ομοιοπολικά τα ένζυμα [184]. Η ενσωμάτωση των νανοσωματιδίων πυριτίου σε μία αγωγική μελάνη (που περιέχει νανοσωλήνες άνθρακα μονού τοιχώματος, SWCNTs), επιτρέπουν την διαδικασία εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης για την κατασκευή ενζυμικών ηλεκτροδίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για την ακινητοποίηση μιας σημαντικής ποσότητας βιομορίων χωρίς σημαντική απώλεια της βιολογικής τους δραστηριότητας [177]. Ως απόδειξη μιας ιδέας «proof of concept», αναπτύχθηκε μια μέθοδος που επέτρεψε στα εκτυπωμένα ενζυμικά ηλεκτρόδια να διατηρούν την ευαισθησία τους (sensitivity) για τρεις μήνες, έπειτα από την παρασκευή της μελάνης. Σε συνέχεια της διαδικασίας κατασκευής ενζυμικών ηλεκτροδίων (με την ενσωμάτωση νανοσωματιδίων πυριτίου σε μελάνη με SWCNTs) παρουσιάστηκε ένα ενζυμικό ηλεκτρόδιο που κατασκευάστηκε με υπεροξειδάση χρένου (horseradish peroxidase, HRP). Αναλυτικά, μία υπεροξειδάση χρένου (HRP) ακινητοποιήθηκε ομοιοπολικά πάνω σε νανοσωματίδια πυριτίου (silica nanoparticles, SNPs) και στη συνέχεια αναμίχθηκαν σε μία υδατική μελάνη που περιείχε νανοσωλήνες άνθρακα μονού

⁸ **Μέθοδος Stöber:** Η διαδικασία Stöber είναι μια χημική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την παρασκευή σωματιδίων, διοξειδίου του πυριτίου (SiO₂), ελεγχόμενου και ομοιόμορφου μεγέθους για εφαρμογές στην επιστήμη των υλικών.

τοιχώματος (SWCNT). Με αυτή τη μελάνη εκτυπώθηκαν με ψεκασμό, τα ενζυμικά ηλεκτρόδια. Η ακινητοποίηση των βιομορίων στα νανοσωματίδια πυριτίου (SNPs) αύξησε την σταθερότητα [146].

4.3. Τεχνικές προκλήσεις

Η τεχνολογία εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης (inkjet) μέχρι πρόσφατα υστερούσε συγκριτικά με άλλες μεθόδους και η χρήση της ήταν περιορισμένη λόγω α) αδυναμίας ικανότητας εκτύπωσης σε επίπεδο μικρομέτρων, β) της ευκολίας της στο φράξιμο των ακροφυσίων (nozzle clogging) και γ) του φαινομένου «καφέ δακτύλιος» (coffee ring effect). Η ευκρίνεια της εκτύπωσης (inkjet) καθορίζεται από τον όγκο της σταγόνας, την αλληλεπίδραση της εναποτιθέμενης σταγόνας με την επιφάνεια του υποστρώματος, και την ικανότητα διαβροχής (wettability) της μελάνης σε αυτό (εξάπλωση ή συνοχικότητα) [185]. Η διαδικασία σχηματισμού των σταγόνων περιορίζει τις μικρότερες σε μέγεθος. Αυτό καθιστά απαραίτητο την τροποποίηση της επιφάνειας του υποστρώματος, πριν από την εκτύπωση [186]. Όταν η σταγόνα έπειτα από την εκτόξευσή της, εναποτεθεί στην επιφάνεια του υποστρώματος, μπορεί να αναπηδήσει (rebound), να εξοστρακιστεί προς οποιαδήποτε κατεύθυνση (splash) ή να εξαπλωθεί (spread), ανάλογα με το αν η επιφάνεια του υποστρώματος είναι υδρόφιλη ή υδρόφοβη. Όλα τα παραπάνω επηρεάζουν την ποιότητα της εκτύπωσης. Η αναπήδηση (rebound) της σταγόνας μπορεί να αποφευχθεί με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων εύκαμπτου πολυμερούς στο διαλύτη [187]. Μία άλλη επιλογή είναι η μείωση της διαμέτρου του ακροφύσιου. Ωστόσο, τα μικρότερα ακροφύσια φράζουν ευκολότερα και η επεξεργασία τους έχει υψηλό κόστος.

Οι Park και συνεργάτες (2007), χρησιμοποίησαν τη μέθοδο ηλεκτροϋδροδυναμικής εκτόξευσης (electrohydrodynamic jetting) για να επιτευχθεί ένα χαρακτηριστικό μεγέθους έως 5 μm [188]. Τελευταία, οι Zheng και συνεργάτες (2021), χρησιμοποιώντας ηλεκτροϋδροδυναμική εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (electrohydrodynamic inkjet printing), δημιούργησαν μικροαγγειακούς ιστούς⁹ χρησιμοποιώντας ως βάση υδρογέλη, με ελάχιστο μέγεθος 30 μm (για τις κύριες και δευτερεύουσες δομές). Άλλοι, εκτύπωσαν γραμμή ποιότητας πλάτους 1–2 μm με την διαδικασία επιλεκτικής πυροσυσσωμάτωσης με λέιζερ (selective laser sintering) [146][177].

Το φαινόμενο «καφέ δακτύλιος» (coffee ring effect) αποτελεί ένα ακόμη θεμελιώδες ζήτημα το οποίο προκαλεί ανομοιομορφία στο τελικό υμένιο. Πιο συγκεκριμένα, μετά το σχηματισμό και την εκτόξευση της σταγόνας στο υπόστρωμα, η ανισορροπία μεταξύ εξάτμισης του διαλύτη και της μείωσης του όγκου του διαλύματος προάγει την ακτινική ροή (radial flow) του υπολειπόμενου υλικού, από το κέντρο προς τις άκρες [189]. Μελέτες τόσο πειραματικά όσο και μέσω μοντέλου προσομοίωσης, έδειξαν ότι η συμπεριφορά των σταγονιδίων που εναποθέτονται, μπορεί να ελεγχθεί από τη θερμοκρασία του υποστρώματος, περιορίζοντας έτσι το φαινόμενο «καφέ δακτύλιος». Παρατηρήθηκε ότι η αύξηση μεταφοράς θερμότητας, πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, προκαλεί αύξηση του τριχοειδούς φαινομένου (capillary effect) και κατά συνέπεια αύξηση του μεγέθους του φαινομένου «καφέ δακτύλιος». Πέρα όμως από την κρίσιμη

⁹ **Μικροαγγειακοί Ιστοί** (Microvascular Tissues): Βρίσκονται σε ολόκληρο το ανθρώπινο σώμα και αποτελούνται από μικρά αιμοφόρα αγγεία και εξωκυτταρική μήτρα. Αυτά τα δομικά στοιχεία ενισχύουν τις δυνατότητες επούλωσης αυξάνοντας τη ροή του αίματος, παρέχοντας τη βάση για την επισκευή των ιστών.

θερμοκρασία, μια συνεχής αύξηση της θερμοκρασίας τείνει να ελαχιστοποιήσει το φαινόμενο αυτό. Αυτό το φαινόμενο συμφωνεί με το φαινόμενο Leidenfrost [190]. Αναφέρεται επίσης ότι πέρα από την κρίσιμη θερμοκρασία, το σχήμα του καφέ δακτυλίου μπορεί να επανεμφανιστεί. Αν και το εν λόγω φαινόμενο θεωρείται γενικά ανεπιθύμητο, ταυτόχρονα αξιοποιείται σε πολλές χρήσιμες εφαρμογές [191]. Ένας άλλος σημαντικός περιορισμός της τεχνολογίας εκτύπωσης (inkjet) είναι οι περιορισμοί που οφείλονται στο ιξώδες της μελάνης. Οι μελάνες με υψηλό ιξώδες και υψηλής περιεκτικότητας στερεών, τείνουν να προκαλούν προβλήματα όπως φράξιμο των ακροφυσίων και αδυναμία ικανότητας εκτύπωσης (printability). Οι κύριοι ανταγωνιστές, όπως η μεταξοτυπία (screen printing) και η φλεξογραφία (flexography printing), έχουν την ικανότητα να εκτυπώνουν μελάνες με υψηλότερο ιξώδες και υψηλότερης περιεκτικότητας στερεών, σε σύγκριση με την εκτύπωση ψεκασμού μελάνης (inkjet printing) [192]. Ένας σημαντικός περιορισμός για τους θερμικούς εκτυπωτές inkjet είναι η θερμική ευαισθησία που εμφανίζουν οι μελάνες με βιολογικά υλικά. Οι πιεζοηλεκτρικοί εκτυπωτές inkjet προτιμώνται έναντι των θερμικών εκτυπωτών inkjet. Παρ' όλα αυτά, λόγω των πλεονεκτημάτων των θερμικών εκτυπωτών inkjet, όπως η εκτύπωση μικρογραφίας (π.χ. σε ηλεκτρονικά είδη), έχουν αναπτυχθεί ειδικοί τύποι μελανών, για την αντιμετώπιση των περιορισμών, που αφορούν κατασκευές βιοαισθητήρων (biosensors) [5][146][177].

4.4. Συμπεράσματα

Η τεχνολογία εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (inkjet printing) αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη τεχνολογία σε διάφορους τομείς της καθημερινής αλλά και της βιομηχανικής ζωής. Οι εφαρμογές της αυξάνονται συνεχώς με την πρόοδο της τεχνολογίας. Μπορούν να υποκαταστήσουν κλασσικές βιομηχανικές πρακτικές, κυρίως στον τομέα παραγωγής ηλεκτρονικών κυκλωμάτων, βελτιώνοντας σημαντικά τόσο την ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων, όσο και το χρόνο παραγωγής τους. Η συνεχής έρευνα στον τομέα της εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης οδηγεί στην ανακάλυψη νέων μελανών που έχουν ως σκοπό το χαμηλό κόστος κατασκευής, την ελαχιστοποίηση των ρύπων και την εύκολη χρήση τους.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – Ανάπτυξη μελανών με βάση παράγωγα του άνθρακα

Σε αυτό το μέρος παρουσιάζεται η εκτυπωτική συμπεριφορά αγωγίμων μελανών σε επιφάνειες θερμοπλαστικών υποστρωμάτων. Για την εκτύπωση και προσθετική κατασκευή χρησιμοποιήθηκε εκτυπωτής inkjet που είναι διαθέσιμος στην αγορά.

5.1. Ανάπτυξη υδατικών διασπορών νανοσωματιδίων

Ο εκτυπωτής που χρησιμοποιήθηκε διαθέτει τεχνολογία εκτύπωσης επιλεκτικού ψεκασμού (Drop On Demand, DOD). Διαθέτει επίσης την επιλογή, μέσω του λογισμικού του, της εκτύπωσης ψεκασμού με συνεχή ροή (Continuous Fluid Dispensing). Είναι μεγάλης παραγωγικής ικανότητας και χρησιμοποιεί κεφαλές εκτύπωσης (cartridges) από πλαστικό υλικό χαμηλού κόστους. Με αυτή την τεχνολογία είναι ικανό να εκτυπωθούν ρευστά (π.χ. νερό, βιολογικά υγρά, διάφορα έλαια κ.ά.) και μελάνες με νανοσωματίδια. Το εύρος του ιξώδους των ρευστών που μπορούν να εκτυπωθούν είναι από 0 έως $60 \text{ mPa}\cdot\text{s}^{-1}$ αρκεί το μέγεθος των σωματιδίων να είναι μικρότερο από 20 μm . Ακόμα ο όγκος της σταγόνας μπορεί να ρυθμιστεί ώστε να έχει συγκεκριμένη τιμή (εντός εύρους τιμών 50-100 pl), μεταβάλλοντας τις παραμέτρους βαθμονόμησης, το μέγεθος στομίου του ακροφυσίου καθώς και τις ιδιότητες του ρευστού εκτύπωσης. Στη προκειμένη διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν αγωγίμες μελάνες νανοσωματιδίων με στόχο τις αγωγίμες επιστρώσεις με ψεκασμό μελάνης inkjet. Ορισμένες από τις κύριες δυνατότητές του είναι α) ο έλεγχος και η δημιουργία σταγονιδίων με διάμετρο από 10 έως 100 μm (ή μm) με τιμή συχνότητας χαμηλή έως 20 kHz και β) ο σχηματισμός εκατομμυρίων σταγονιδίων από ένα κλάσμα χιλιοστού του λίτρου (ml) δείγματος ρευστού [193].

5.1.1. Βασική αρχή λειτουργίας του εκτυπωτή

Η λειτουργία του εκτυπωτή ψεκασμού μελάνης (inkjet) με το λογισμικό του βασίζεται σε αρχές που χρησιμοποιούνται ευρέως σε εκτυπώσεις inkjet. Η κεφαλή εκτύπωσης (ή δοχείο εκτύπωσης, cartridge) που χρησιμοποιείται στον συγκεκριμένο εκτυπωτή γεμίζεται, στην προκειμένη περίπτωση, με μελάνη νανοσωματιδίων (με βάση το νερό) και τοποθετείται στην υποδοχή του εκτυπωτή. Το ακροφύσιο (nozzle) της κεφαλής εκτύπωσης, συγκρατείται από δύο μεταλλικούς σιαγόνες (jaws) εκατέρωθεν, καλύπτοντας έτσι πλήρως την επιφάνειά του. Η στεφάνη της κεφαλής εκτύπωσης (όπου τοποθετείται το έμβολο πίεσης του σταγονόμετρου -ripette- για φόρτωση της μελάνης) έχει αυτοκόλλητη ετικέτα με μικρές τρύπες στην επιφάνειά του. Έτσι, όταν η κεφαλή εκτύπωσης τοποθετείται στην υποδοχή, ένα έμβολο πίεσης καλύπτει την στεφάνη για να συγκρατεί το ρευστό σε αυτή, με αρνητική πίεση. Η εκτόξευση των σταγονιδίων μελάνης πραγματοποιείται έπειτα από ακουστικό παλμό (acoustic impulse) που δημιουργείται και ελέγχεται μέσω του λογισμικού. Ο ακουστικός παλμός από τις σιαγόνες κεφαλής (head-jaws) προωθείται μέσω των τοιχωμάτων του ακροφυσίου, στη μελάνη. Έπειτα, ο ακουστικός παλμός λόγω των δονήσεων μετατρέπεται σε κινητική ενέργεια της μελάνης. Αυτό έχει ως συνέπεια τον σχηματισμό (drop formation) και την εκτόξευση των σταγονιδίων.

5.1.2. Περιγραφή και χαρακτηριστικά του εκτυπωτή

Στην περιγραφή της παραμετροποίησης, ως σταγόνα (ή σταγονίδια) λογίζεται η ανιχνεύσιμη σταγόνα που σχηματίζεται κατά την βαθμονόμηση (drop formation). Ενώ ως σημείο εκτύπωσης λογίζεται η ποσότητα σταγόνων στο συγκεκριμένο σημείο. Η σταγόνα παρατηρείται σε μέγεθος πικολίτρων (pl) ενώ το σημείο εκτύπωσης σε νανολίτρων (nl).

5.1.2.1. Περιγραφή

Η κεφαλή εκτύπωσης (cartridge) που χρησιμοποιήθηκε είναι χωρητικότητας 100 μl και παρουσιάζει δυνατότητα παραγωγής σχεδόν 2.000.000 σταγόνες των 50 pl. Για την φόρτωση της μελάνης στη κεφαλή εκτύπωσης χρησιμοποιήθηκε σταγονόμετρο (Σχήμα 31). Η επιφάνεια εργασίας του εκτυπωτή διαθέτει σταθμό βαθμονόμησης (calibration) με στροβοσκόπιο και κάμερα για παρακολούθηση του σχηματισμού της σταγόνας (drop formation - watching). Ο διανομέας εκτύπωσης είναι μονής κεφαλής και χειροκίνητης φόρτωσης.



Σχήμα 31:
Σταγονόμετρο (pipette).

5.1.2.2. Τεχνικά χαρακτηριστικά του εκτυπωτή

Ο συγκεκριμένος εκτυπωτής έχει την ικανότητα να κινείται στους 3 άξονες X-Y-Z και οι διαστάσεις της περιοχής εργασίας του είναι 128 x 86 x 15 χιλιοστά (mm). Στον Πίνακα 6 αναγράφονται οι δυνατότητες και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του εκτυπωτή.

Πίνακας 6: Δυνατότητες και τεχνικά χαρακτηριστικά του εκτυπωτή.

Όγκος σταγόνας (micro-drop volume):	50 pl – 100 pl
Ακρίβεια (accuracy):	+/- 2% μέγιστο
Διάμετρος σταγόνας (micro-drop diameter):	50 μm έως 100+ μm
Συχνότητα (frequency):	υπό κανονικές συνθήκες 1.000 σταγόνες (micro-drops) το δευτερόλεπτο

5.1.3. Παραμετροποίηση

Στον Πίνακα 7 περιγράφονται συνοπτικά οι καρτέλες και οι λειτουργίες του λογισμικού που χρησιμοποιήθηκε.

Πίνακας 7: Συνοπτική περιγραφή των καρτελών του λογισμικού.

Καρτέλες	Περιγραφή
A	Χρήση και επεξεργασία των αποθηκευμένων μοτίβων. Δημιουργία νέων μοτίβων.
B	Καθορισμός της ποσότητας του ρευστού που θα εκτυπωθεί στο σημείο εκτύπωσης.
Γ	Ο διανομέας εκτύπωσης οδηγείται προς εκτύπωση. Δυνατότητα εκτύπωσης και κατά την διαδρομή επιστροφής.
Δ	Σχηματισμός και βαθμονόμηση σταγόνας. Παραμετροποίηση.
E	Οριοθέτηση της περιοχής εκτύπωσης. Αποθήκευση των συντεταγμένων εκκίνησης.
ΣΤ	Εισαγωγή/ Αποθήκευση / Επεξεργασία παραμέτρων ρευστών εκτύπωσης.
Z	Αρχικοποίηση συστήματος (initialize). Επεξεργασία παραμέτρων που σχετίζονται με το σύστημα. Επιλογή εκτύπωσης συνεχούς ροής.

Πριν από κάθε ενέργεια επιλέγεται από την καρτέλα «Z» η επιλογή αρχικοποίηση-εκκίνηση (initialize). Αυτή η διαδικασία γίνεται σε ένα πρόγραμμα υπολογιστή ώστε να είναι έτοιμο να αρχίσει να λειτουργεί (αρχικοποίηση). Έπειτα, δίνεται η επιλογή της εκτύπωσης ψεκασμού με συνεχή ροή (Continuous Fluid Dispensing) αναφερόμενη ως CIJ (Continuous Inkjet Printing), η οποία χρησιμοποιήθηκε σε μερικές εκτυπώσεις. Ορισμένες φορές κατά την παρακολούθηση σχηματισμού της σταγόνας (drop formation - watching), παρατηρήθηκε ένα φαινόμενο κάτω «κύρτωσης» της μελάνης στο στόμιο (orifice) του ακροφυσίου (από όπου εκτοξεύεται η σταγόνα). Αυτό το φαινόμενο συνήθως δημιουργούσε είτε αδυναμία εκτύπωσης είτε ανεπιθύμητα σταγονίδια «δορυφόρους» (satellites drops) (Σχήμα 35 αριστερά). Για να αντιμετωπιστεί, χρησιμοποιήθηκαν περαιτέρω ρυθμίσεις μέσω του αισθητήρα πίεσης (εύρος 1.200-2.000 cm H₂O) για την ομοεπίπεδη συγκράτηση της μελάνης στο στόμιο.

Κατά την εκκίνηση του λογισμικού, και μετά την παραπάνω ενέργεια, η πρώτη καρτέλα που εμφανίζεται είναι η «A». Σε αυτή καταχωρήθηκαν το πλήθος (γραμμές και στήλες) των σημείων εκτύπωσης καθώς και οι επιθυμητές αποστάσεις (spacing) μεταξύ αυτών, κατά μήκος (1→2) και κατά πλάτος (A→B) του υποστρώματος, και αποθηκεύτηκε ως νέο μοτίβο. Σύμφωνα με τις γεωμετρικές διαστάσεις του υποστρώματος (Πίνακας 11) υπολογίστηκαν τα πλήθη των γραμμών και στηλών με βάση τις αποστάσεις των σημείων. Για παράδειγμα, με μήκος υποστρώματος 32 mm και πλάτος 12 mm και για απόσταση 0.400 mm των σημείων εκτύπωσης, υπολογίζονται τα πλήθη:

$$32\text{mm}/0.400\text{mm} = 80 \text{ στήλες}$$

$$12\text{mm}/0.400\text{mm} = 30 \text{ γραμμές}$$

Οι συνηθισμένες αποστάσεις, πλήθη γραμμών και στηλών (μοτίβο) που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Παράμετροι σχεδιασμού μοτίβων (patterns).

Σχεδιασμός Μοτίβου (Pattern Design)			
Πλήθος γραμμών (Rows A,B,C...)	Απόσταση A→B (mm)	Πλήθος στηλών (Columns 1,2,3..)	Απόσταση 1→2 (mm)
25	0.500	65	0.500
30	0.400	80	0.400
40	0.300	105	0.300
60	0.200	160	0.200
120	0.100	320	0.100

Στη συνέχεια επιλέγεται η καρτέλα «B» όπου επιλέγεται η ποσότητα, σε μέγεθος νανολίτρων (nl), του κάθε σημείου εκτύπωσης (drop volume) (με το κάθε σημείο να αποτελείται από παραπάνω από μία σταγόνες ή σταγονίδια). Στον Πίνακα 9 φαίνονται οι τιμές των ποσοτήτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 9: Ποσότητα σταγόνων στο σημείο εκτύπωσης.

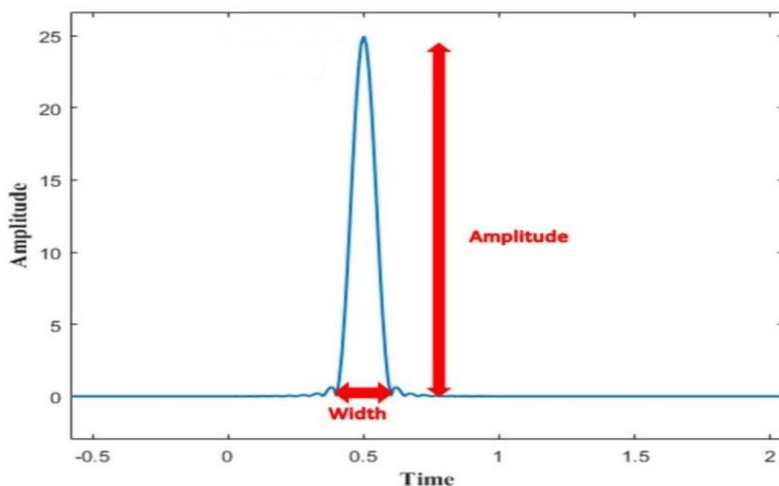
Πλήθος σταγόνων στο σημείο εκτύπωσης (drop volume, nl)			
0.5	2.5	5.0	7.0
1.0	3.0	5.5	7.5
1.5	3.5	6.0	9.0
2.0	4.0	6.5	10.0

Η επόμενη ενέργεια πραγματοποιήθηκε μέσω της καρτέλας «E». Μέσω αυτής πραγματοποιήθηκε ο έλεγχος και η οριοθέτηση των σημείων εκτύπωσης στο υπόστρωμα με τη βοήθεια ενσωματωμένης κάμερας του διανομέα και ορίστηκαν οι συντεταγμένες των τριών αξόνων X-Y-Z καθώς και το σημείο έναρξης της εκτύπωσης. Τέλος, ο διανομέας εκτύπωσης οδηγήθηκε σε κατάλληλη τοποθεσία ώστε να γίνει η φόρτωση της γεμάτης κεφαλής εκτύπωσης στην υποδοχή του.

Στη συνέχεια μέσω της καρτέλας «Δ» πραγματοποιήθηκε ο σχηματισμός και η βαθμονόμηση της σταγόνας. Οι κύριοι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν κατά σειρά, για τον σχηματισμό και παρακολούθηση της σταγόνας είναι το Εύρος (amplitude), το Πλάτος (width) και η Συχνότητα (frequency). Η παραμετροποίηση πραγματοποιείται στον σταθμό του στροβοσκοπίου με χρήση κάμερας όπου παρακολουθείται ο σχηματισμός και η βαθμονόμηση της σταγόνας. Η παρακολούθηση των φάσεων και ταχύτητας της σταγόνας ελέγχεται χρονικά μέσω της επιλογής Delay-A.

Σχηματισμός και παρακολούθηση σταγόνας

Αρχικά εισήχθησαν οι τιμές των Amplitude (μηδέν), Frequency (500 Hz), Width (50) και έπειτα η τιμή της επιλογής Delay-A ορίστηκε περίπου στα 100 μs (microseconds). Στη συνέχεια ενεργοποιείται η λειτουργία παροχής (Dispense Off → On). Για τον σχηματισμό της σταγόνας η κύρια παράμετρος που χρησιμοποιήθηκε (αυξομείωση) ήταν η παράμετρος Amplitude (είναι το εύρος -ύψος κορυφής- της καμπύλης κύματος) και ως δευτερεύουσα το Width (είναι το πλάτος του) (Σχήμα 32).



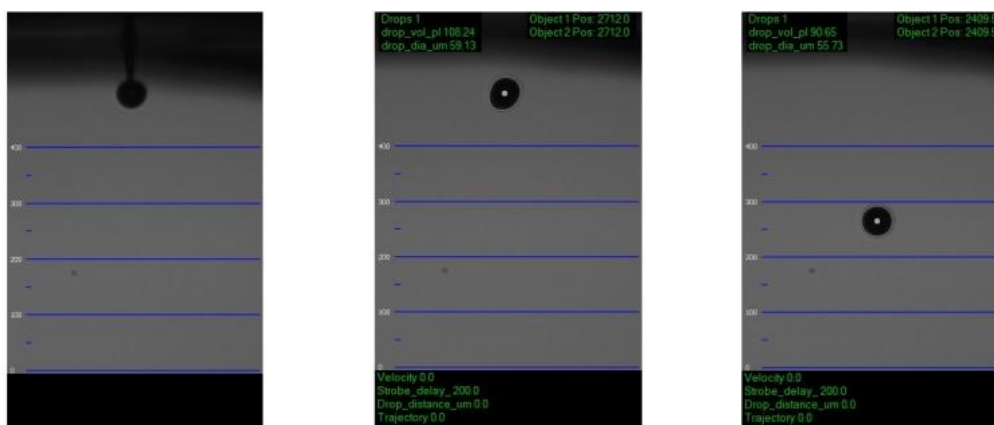
Σχήμα 32: Αναπαράσταση του εύρους (amplitude) και του πλάτους (width) ακουστικού κύματος.

Στον Πίνακα 10 παρουσιάζεται το εύρος τιμών των παραμέτρων, που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό της σταγόνας.

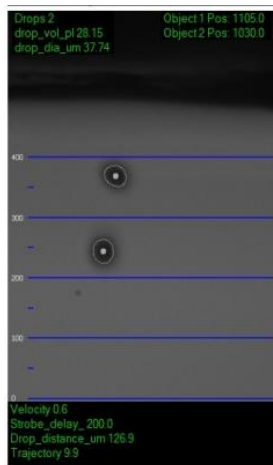
Πίνακας 10: Εύρος τιμών των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν για τον σχηματισμό σταγόνας.

Σχηματισμός Σταγόνας (Calibration-Drop Formation)			
Εύρος (Amplitude)	Συχνότητα (Frequency, Hz)	Πλάτος (Width)	Ρυθμιζόμενη χρονική καυστέρηση (Delay-A, μ s)
18 έως 85	500	45 έως 70	0-500

Στη συνέχεια, μεταβάλλεται ανοδικά και με αργό ρυθμό η τιμή του εύρους (amplitude), ξεκινώντας από το μηδέν, διατηρώντας τις άλλες τιμές των παραμέτρων σταθερές και μέχρι να σχηματιστεί η επιθυμητή σταγόνα (Σχήμα 33, 34). Σε ορισμένες περιπτώσεις που παρατηρήθηκαν ανεπιθύμητα σταγονίδια «δορυφόροι» (satellites drops) (Σχήμα 35 αριστερά) ή η εκτόξευση της σταγόνας είχε πολύ χαμηλή ταχύτητα, τότε και μόνο αυξομειώθηκε η τιμή του πλάτους (width) (Σχήμα 35 δεξιά).

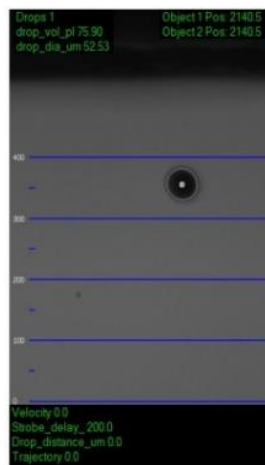


Σχήμα 33: Αναπαράσταση σχηματισμού σταγόνας κατά την βαθμονόμηση. Με την προοδευτική αύξηση της τιμής του εύρους (amplitude) σχηματίζεται η σταγόνα, ενώ με την αυξομείωση της τιμής του Delay-A παρατηρείται η πορεία της.



Όγκος	32 pl
Διάμετρος	39.4 μm
Εύρος (amplitude)	22.0
Πλάτος (width)	50
Συχνότητα (frequency)	500 Hz

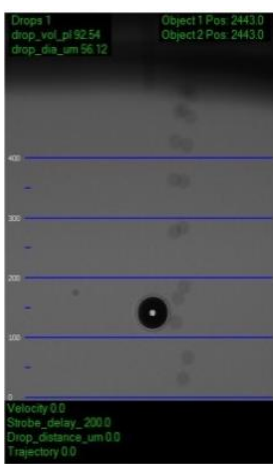
Delay-A: 123 μs



Όγκος	75.9 pl
Διάμετρος	52.5 μm
Εύρος (amplitude)	25.0
Πλάτος (width)	50
Συχνότητα (frequency)	500 Hz

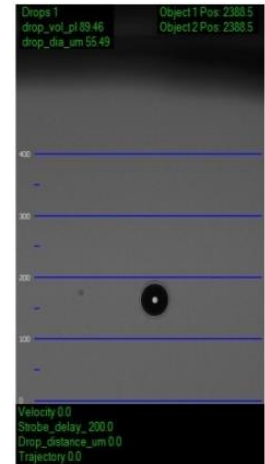
Delay-A: 313 μs

Σχήμα 34: Σχηματισμός δύο σταγόνων (αριστερά - ανεπιθύμητο φαινόμενο) με πολύ μικρή διάμετρο, και (δεξιά) τελικός σχηματισμός σταγόνας με την επιθυμητή διάμετρο (~50 μm), έπειτα από μικρή αύξηση της τιμής εύρους (amplitude), διατηρώντας σταθερό το πλάτος (width) και την συχνότητα (frequency).



Όγκος	92.5 pl
Διάμετρος	56.1 μm
Εύρος (amplitude)	31.5
Πλάτος (width)	49.8
Συχνότητα (frequency)	500 Hz

Delay-A: 500 μs



Όγκος	90 pl
Διάμετρος	55.6 μm
Εύρος (amplitude)	31.5
Πλάτος (width)	48.7
Συχνότητα (frequency)	500 Hz

Delay-A: 500 μs

Σχήμα 35: Αριστερά παρατηρείται το φαινόμενο σταγόνες «δορυφόροι», το οποίο βελτιώθηκε, δεξιά, με μείωση του πλάτους (width), διατηρώντας σταθερό το εύρος (amplitude) και την συχνότητα (frequency).

Η ταχύτητα πτώσης της σταγόνας παρατηρήθηκε με την αυξομείωση της τιμής Delay-A από 0-500 μs. Στην περίπτωση που η ταχύτητά της ήταν εξαιρετικά αργή ή ακόμα ο σχηματισμός σταγόνας δεν πραγματοποιήθηκε, τότε γινόταν παρατεταμένη χρήση του κουμπιού Εκκαθάριση (purge) έως ότου απορριφθεί μια ποσότητα μελάνης από την κεφαλή εκτύπωσης. Η διαδικασία εκκαθάρισης (purge) δίνει σήμα στον αισθητήρα του εμβόλου πίεσης και εξωθεί, με θετική πίεση αέρα, ποσότητα μελάνης από το στόμιο του ακροφυσίου. Αυτή η ενέργεια γίνεται έτσι ώστε να καθαριστεί ο «λαιμός» και το στόμιο του ακροφυσίου (από πιθανή σκόνη, φυσαλίδες αέρα κ.ά.), που παρεμποδίζουν τον σχηματισμό της σταγόνας. Το συνηθισμένο εύρος τιμών διαμέτρου σταγόνας (diameter) παρατηρήθηκε στα 50 – 100 μm και ποσότητας σταγόνας (volume) στα 50 – 110 pl. Τέλος, αφού σχηματιστεί με τις σωστές προϋποθέσεις (ικανοποιητική ταχύτητα, κάθετη κατεύθυνση, διάμετρο σταγόνας ~50 μm) τότε διακόπτεται η βαθμονόμηση, απενεργοποιώντας την λειτουργία παροχής (Dispense On → Dispense Off).

Το τελικό στάδιο είναι η εκτύπωση ή διανομή των σταγονιδίων στα σημεία της επιφάνειας του υποστρώματος και η εκκίνηση αυτής της διαδικασίας πραγματοποιείται από την καρτέλα «Γ».

Η σειρά εκτύπωσης κατά μήκος 5 γραμμών (A, B,C..) και 10 στηλών (1,2,3..) είναι:

- **A γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 1^{ης} στήλης, 2^{ης}, 10^{ης} στήλης.
- **B γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 1^{ης} στήλης, 2^{ης}, 10^{ης} στήλης.
- **E γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 1^{ης} στήλης, 2^{ης}, 10^{ης} στήλης.

Στην ίδια καρτέλα δίνεται η δυνατότητα εκτύπωσης κατά μήκος του διανομέα και **κατά την επιστροφή** (Dispense on return movement, **DORM**), για παράδειγμα:

- **A γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 1^{ης} στήλης, 2^{ης}, 10^{ης} στήλης.
- **B γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 10^{ης} στήλης, 9^{ης}, 1^{ης} στήλης.
- **E γραμμή** → Εκτύπωση: σημείο 1^{ης} στήλης, 2^{ης}, 10^{ης} στήλης.

Προβλήματα που παρεμπόδισαν την εκτύπωση μελάνης

Ορισμένες φορές παρατηρήθηκαν φαινόμενα τα οποία απέτρεπαν την εκτύπωση. Ορισμένα από αυτά ήταν φυσαλίδες αέρα εντός του θαλάμου της κεφαλής εκτύπωσης (π.χ. λόγω μη ορθής φόρτωσης μελάνης, φυσαλίδες στο δοχείο αποθήκευσης μελάνης κ.ά.), απόφραξη του στομίου του ακροφυσίου (π.χ. λόγω κακής σταθερότητας και οξειδωσης της μελάνης, συσσωματωμάτων της μελάνης, ξήρανση μελάνης στην επιφάνεια του στομίου κ.ά.)

5.1.4. Επιλογή και Σύνθεση των Υλικών

Η επιλογή και η σύνθεση των υλικών περιλαμβάνει το υπόστρωμα και τις αγωγίμες μελάνες.

5.1.4.1. Υπόστρωμα θερμοπλαστικού υλικού

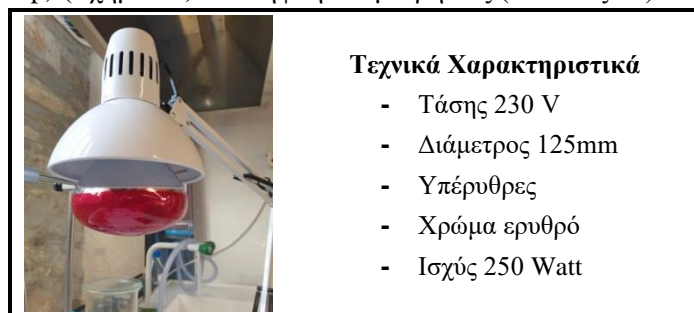
Η σύνθεση του υποστρώματος που επιλέχθηκε είναι από πολυγαλακτικό οξύ (polylactic acid, PLA). Είναι θερμοπλαστικό υλικό κατασκευασμένο με τριδιάστατη εκτύπωση με την **Τεχνική της Εναπόθεσης Τήγματος Υλικού** (Fused Filament Fabrication, **FFF**). Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα τεχνικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.

Πίνακας 11: Τεχνικά χαρακτηριστικά του υποστρώματος.

Τεχνικά χαρακτηριστικά υποστρώματος			
Γεωμετρικές διαστάσεις			Θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (° C)
Μήκος (mm)	Πλάτος (mm)	Πάχος (mm)	
32	12	~3	60 - 65

5.1.4.2. Δοκιμή θερμικής αντοχής του υποστρώματος


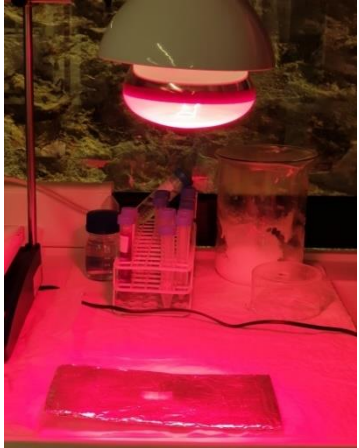


Πραγματοποιήθηκε έλεγχος θερμικής αντοχής του υποστρώματος σε τρία δείγματα, χωρίς μελάνη ή άλλη προεπεξεργασία. Τοποθετήθηκαν κάτω από λάμπα υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared Heat Lamp) (Σχήμα 36) και λήφθηκαν μετρήσεις (Πίνακας 12).



Σχήμα 36: Τεχνικά χαρακτηριστικά λάμπας υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared Heat Lamp).

Το μόνο μεταβλητό μέγεθος για την μέτρηση τη θερμοκρασίας της επιφάνειας του υποστρώματος, ήταν η απόσταση λάμπας - επιφάνειας υλικού. Η θερμοκρασία μετρήθηκε με επαφή της μεταλλικής ράβδου θερμομέτρησης (μηχάνημα Witeg MSH-20D) στην επιφάνεια του υποστρώματος. Ως χρόνος μελέτης της εν λόγω δοκιμής τέθηκε η διάρκεια των 5 λεπτών (min). Παρακάτω παρουσιάζονται οι τιμές της απόστασης (λάμπας - επιφάνειας υλικού), της θερμοκρασίας επιφάνειας (μετά από 5 λεπτά) και το αποτέλεσμα των δειγμάτων. Στον Πίνακα 12 (σειρά 3^η) παρατηρήθηκε κύρτωση του υποστρώματος. Αυτό το φαινόμενο παρατηρήθηκε έπειτα από 5 λεπτά (min) και σε απόσταση 23 εκατοστών (cm) από την επιφάνεια του υποστρώματος, με την τελευταία να φτάνει στους 64°C.

Πίνακας 12: Δοκιμή θερμικής αντοχής του υποστρώματος PLA και αποτελέσματα.

A/A	Απόσταση (cm)	Θερμοκρασία επιφάνειας μετά από 5 λεπτά	Αποτέλεσμα	Διαδικασία
1.	27	44 °C		
2.	25	56 °C		
3.	23	64 °C		

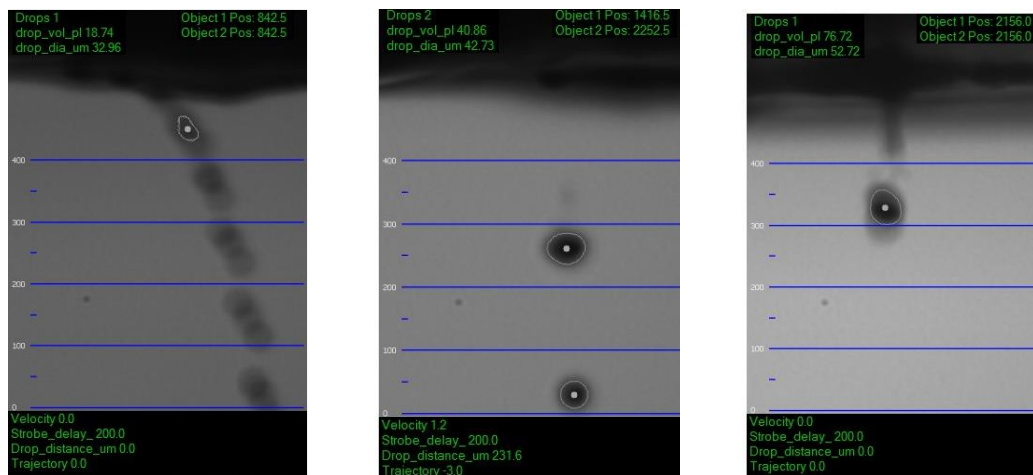
Η δοκιμή θερμικής αντοχής του υποστρώματος με την συγκεκριμένη λάμπα, πραγματοποιήθηκε καθώς αυτή χρησιμοποιήθηκε σε διαδικασίες ξήρανσης εκτυπωμένης μελάνης.

5.1.4.3. Αγώγιμες Μελάνες

Οι αγώγιμες μελάνες που χρησιμοποιήθηκαν ονομάζονται **version_1** και **version_2**. Η βασική τους σύνθεση περιλάμβανε MWNT, LPE, rGO σε διάλυμα νερού (με SDS) και ακρυλικό συνδετικό πρόσθετο. Η σύστασή τους διαφέρει ως προς την προσθήκη rGO – APTES¹⁰ όπου η μελάνη version_1 περιείχε ένα μικρό ποσοστό ενώ η version_2 όχι.

Χαρακτηρισμός μελάνης

Γενικότερα παρατηρήθηκε ότι η μελάνη version_2 είχε καλύτερη εκτυπωτική συμπεριφορά από την μελάνη version_1. Συγκεκριμένα, η σταθερότητα της μελάνης version_1 δεν χαρακτηρίστηκε ως καλή, όπως παρατηρήθηκε στην διαδικασία σχηματισμού σταγόνας (Σχήμα 37).



Σχήμα 37: Δυσκολίες σχηματισμού σταγόνας με την μελάνη version_1

5.1.4.4. Προετοιμασία μελανών

Οι μελάνες, λόγω δυσκολιών εκτύπωσης όπως φράξιμο των ακροφυσίων ή αδυναμία φόρτωσης στην κεφαλή εκτύπωσης (cartridge), υποβλήθηκαν σε προετοιμασία πριν την εκτύπωσή τους. Σε αυτή περιλαμβάνονται δύο κατεργασίες ομογενοποίησης (Σχήμα 38):

1. Λουτρό Υπερήχων (Ultra-sonication Bath)
2. Υπερηχητικό τύπου-Καθετήρας (Ultra-sonication Probe)

Η χρονική διάρκεια της κατεργασίας σχετίζεται με την ύπαρξη συσσωματωμάτων/ κροκιδώσεων στη μελάνη (τα οποία εξαρτώνται από την σύνθεση των μελανών). Το ποσοστό συσσωματωμάτων πολλές φορές οφειλόταν στην διαφορά θερμοκρασίας περιβάλλοντος του χώρου, καθώς και από τον χρόνο αναμονής της μελάνης από την τελευταία προετοιμασία. Συνήθως, η κατεργασία διαρκούσε περίπου 1 ώρα με εφαρμογή της μέγιστης τιμής ισχύος (max intensity).

¹⁰ (3-Αμινοπροπυλ) Τριαθοξυσιλάνιο [(3-Aminopropyl) triethoxysilane, **APTES**]: είναι ένα αμινοσιλάνιο που χρησιμοποιείται συχνά στη διαδικασία της σιλανικοποίησης, της λειτουργικότητας των επιφανειών με μόρια αλκοξυσιλανίου. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για ομοιοπολική προσκόλληση οργανικών μεμβρανών σε μεταλλικά οξειδία όπως διοξείδιο του πυριτίου (silica).



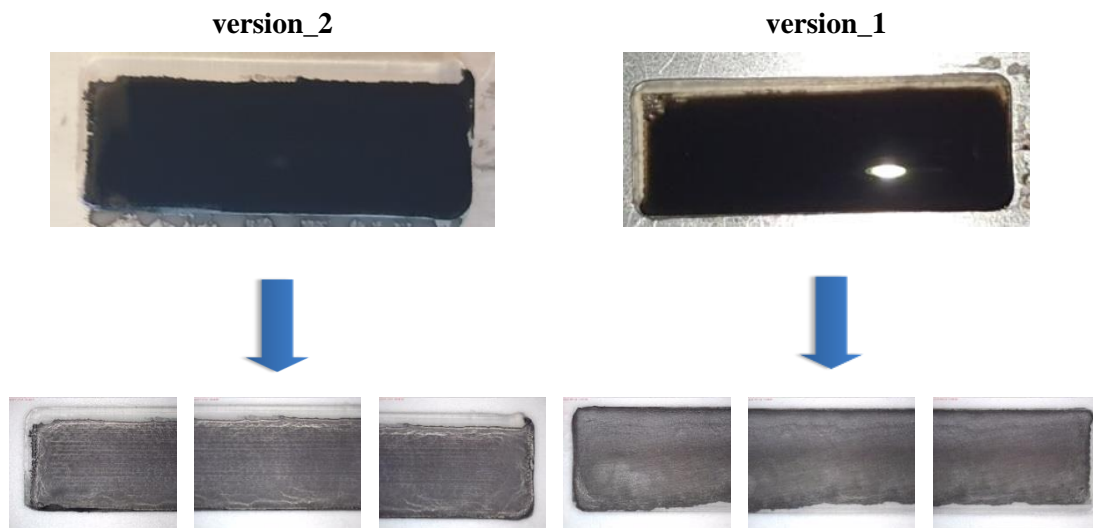
Σχήμα 38: (αριστερά) Προετοιμασία μελανών με την κατεργασία Λουτρού Υπερήχων (Ultra-sonication Bath) και (δεξιά) Υπερηχητικού τύπου-Καθετήρα (Ultra-sonication Probe)

5.1.5. Αποτελέσματα εκτυπώσεων inkjet

Για την μελέτη εκτυπωτικής συμπεριφοράς των μελανών (version_1 και version_2) στο υπόστρωμα, μεταβλήθηκαν δύο παράμετροι: α) η ποσότητα μελάνης στο σημείο εκτύπωσης (drop volume) και β) το μοτίβο (pattern). Παράλληλα, σχολιάστηκαν τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων σύμφωνα με την προεπεξεργασία που υπέστη η επιφάνεια του υποστρώματος.

Οι απεικονίσεις λήφθηκαν με ψηφιακό μικροσκόπιο (digital microscope) και παρουσιάζονται στο Κεφ. 5.3. αναλυτικά.

5.1.5.1. Εκτύπωση μελανών version_1 και version_2 με την μέθοδο CIJ



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polished), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

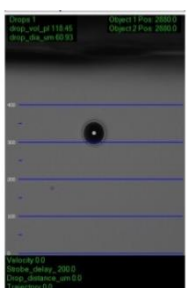
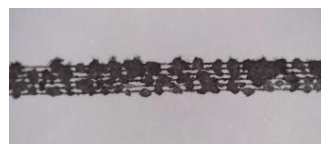
5.1.5.2. Δοκιμή CIJ (Continuous fluid dispensing) και DOD (No Continuous fluid dispensing) με μελάνη version_2 σε χαρτί.

Πραγματοποιήθηκε δοκιμή των δύο μεθόδων σε εκτυπωτικό χαρτί και διαπιστώθηκε ποιοτικότερη εκτύπωση των σταγόνων με την μέθοδο DOD, συγκριτικά με την CIJ. Για τον λόγο αυτό ακολούθησαν εκτυπώσεις μόνο με την μέθοδο DOD.



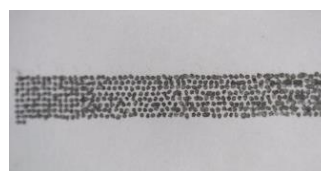
Μέθοδος CIJ

Drop Volume 108.9 pl,
Diameter 59.3 μm
Amplitude: 45.1
Width: 51.7
Frequency: 500 Hz



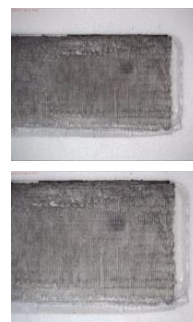
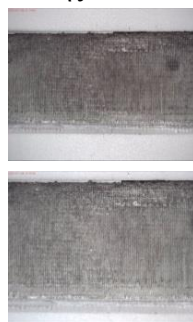
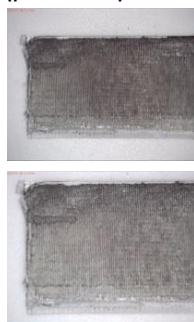
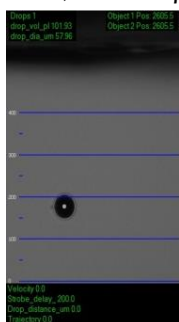
Μέθοδος DOD

Drop Volume 118.4 pl,
Diameter 60.9 μm
Amplitude: 49.0
Width: 42.4
Frequency: 500 Hz



5.1.5.3. Εκτύπωση μελάνης version_2 με την μέθοδο DOD

Είναι εμφανής ότι η ποσότητα μελάνης με τη μέθοδο DOD είναι πολύ λιγότερη, συγκριτικά με την μέθοδο CIJ, όπου παρατηρείται περίσσεια μελάνης.



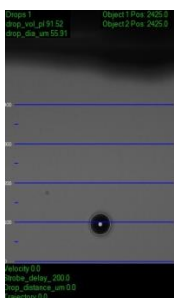
Μοτίβο: **0.4 x 0.4**
Ποσότητα Σημείου: **5 nl**

Προεπεξεργασία επιφάνειας:
micro-milling & laser polished

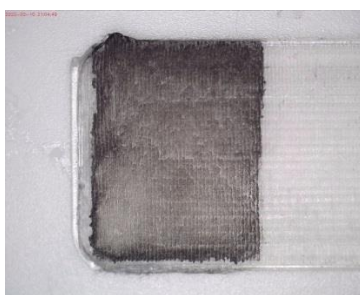
Οι εκτυπώσεις και οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν με την μέθοδο DOD παρουσιάζονται στο **II Παράρτημα**.

5.1.6. Επαναληψιμότητα των εκτυπώσεων DOD με μελάνη version_2.

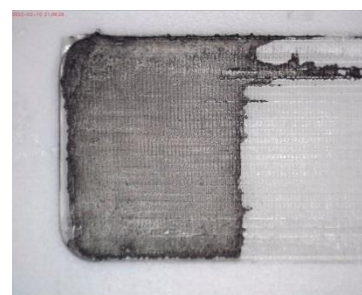
Πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επαναληψιμότητας των παρακάτω εκτυπώσεων inkjet. Οι εκτυπώσεις πραγματοποιήθηκαν στο 1/3 της συνολικής επιφάνειας των υποστρωμάτων.



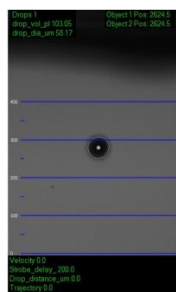
Μοτίβο: **0.2 x 0.2**
Ποσότητα Σημείου: **3.0 nl**



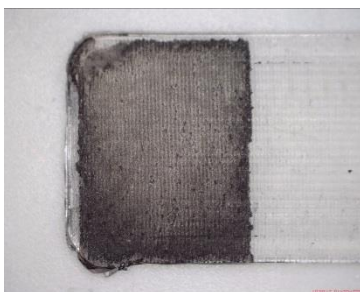
Προεπεξεργασία επιφάνειας:
micro milling & laser polished



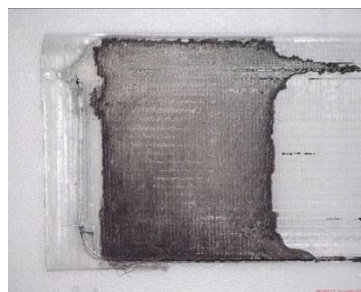
Επανάληψη



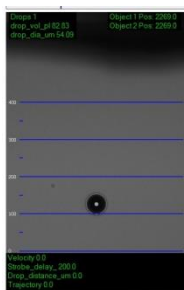
Μοτίβο: **0.2 x 0.2**
Ποσότητα Σημείου: **4.0 nl**



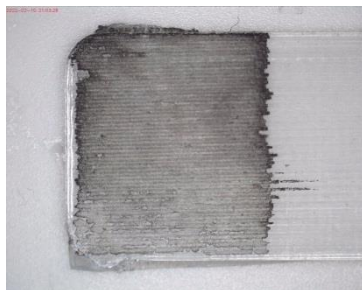
Προεπεξεργασία επιφάνειας:
micro milling & laser polished



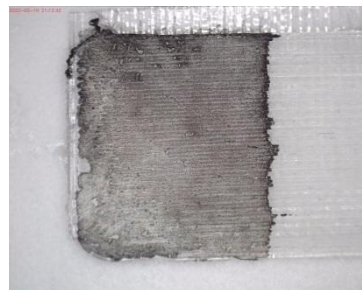
Επανάληψη



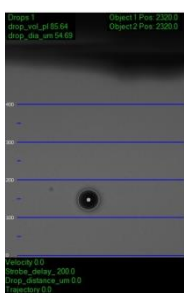
Μοτίβο: **0.4 x 0.4**
Ποσότητα Σημείου: **5.0 nl**



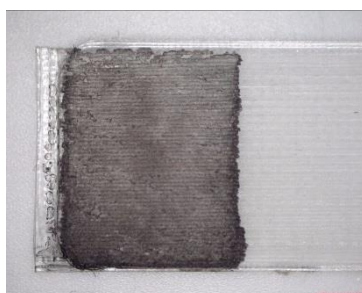
Προεπεξεργασία επιφάνειας:
micro milling & laser polished



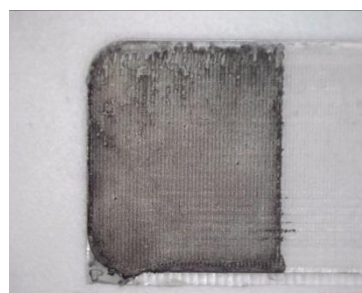
Επανάληψη



Μοτίβο: **0.4 x 0.4**
Ποσότητα Σημείου: **7.5 nl**



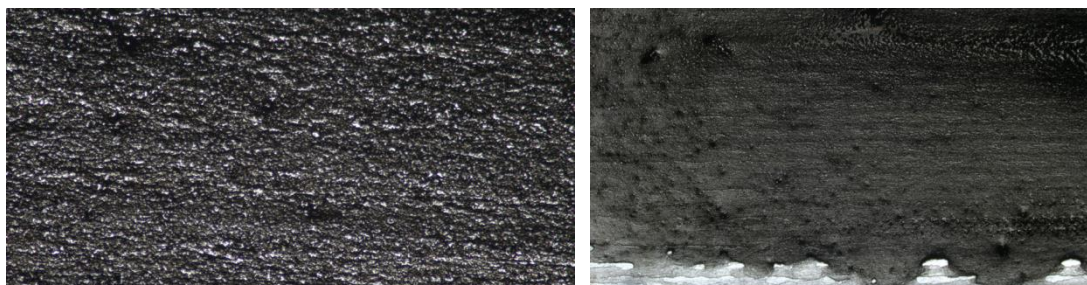
Προεπεξεργασία επιφάνειας:
micro milling & laser polished



Επανάληψη

5.2. Ποιοτική αξιολόγηση εκτυπωτικής συμπεριφοράς

Διερευνήθηκε η μορφολογία των επιφανειών και αξιολογήθηκε ποιοτικά ως προς την ομοιογένεια και τα φαινόμενα ακμών (edge effects). Η ποιοτική αξιολόγηση πραγματοποιήθηκε με οπτικό προφιλόμετρο (Optical Profilometer) και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (scanning electron microscope, SEM). Τέλος, παρουσιάζεται μέτρηση αγωγιμότητας της μελάνης με ψηφιακό πολύμετρο.



Ομοιόμορφο εκτυπωμένο υμένιο inkjet

Φαινόμενο ορίων/ακμών (Edge effects)

5.2.1. Οπτικό Προφιλόμετρο (Optical Profilometer)

Η Προφίλομετρία (profilometry) είναι μια μέθοδος συλλογής τοπογραφικών δεδομένων από μια επιφάνεια. Αυτά τα δεδομένα είναι δυνατό να προέρχονται από σάρωση ενός σημείου της επιφάνειας, μιας γραμμής ή ολόκληρης της επιφάνειας (τριδιάστατη σάρωση). Ο σκοπός της μεθόδου είναι να συλλέξει δεδομένα που αφορούν την μορφολογία της επιφάνειας, τα ύψη των κορυφών (step heights) και την τραχύτητα της επιφάνειας (roughness). Το οπτικό προφιλόμετρο χρησιμοποιεί ως τεχνική το φως σε αντίθεση με το προφιλόμετρο με γραφίδα (Stylus Profilometer) που χρησιμοποιεί ως τεχνική ένα φυσικό ανιχνευτή τύπου καθετήρα (physical probe). Στην τεχνική του οπτικού προφιλόμετρου εκείνο που έχει καθοριστικό ρόλο στην υλοποίηση τριδιάστατης ανίχνευσης είναι η κατεύθυνση του φωτός [194].

Δύο είναι οι κύριοι δείκτες του οπτικού προφιλόμετρου, ο αριθμός μέσου ύψους κορυφών (arithmetical mean height, S_a) και η ασυμμετρία (skewness, S_{sk}). Αναλυτικά:

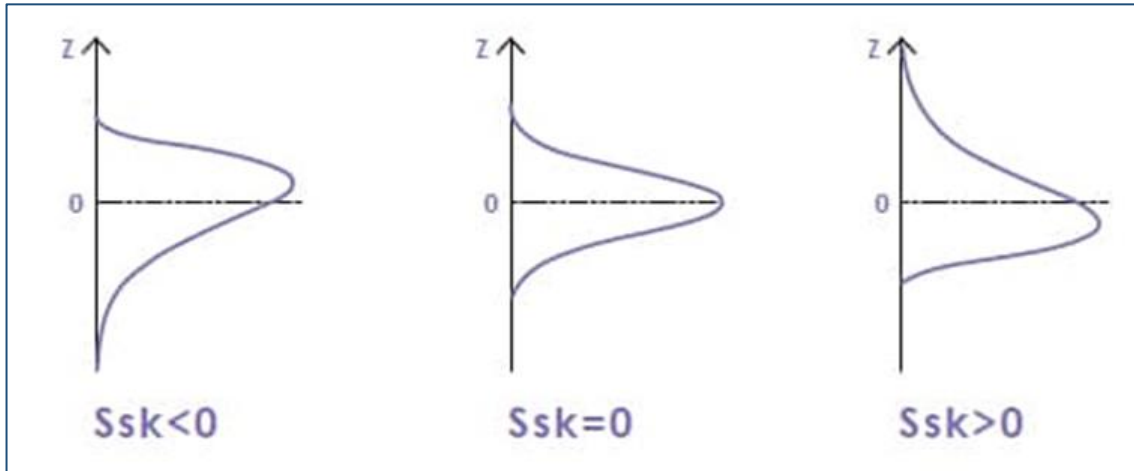
A) S_a , είναι η προέκταση του R_a (αριθμητικό μέσο ύψος μιας ευθείας) σε μια επιφάνεια. Εκφράζει, ως απόλυτη τιμή, τη διαφορά ύψους κάθε σημείου σε σύγκριση με τον αριθμητικό μέσο όρο της επιφάνειας. Αυτή η παράμετρος χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της τραχύτητας της επιφάνειας (roughness).

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_A |Z(x, y)| dx dy$$

B) Οι τιμές S_{sk} αντιπροσωπεύουν τον βαθμό μεροληψίας (εγκυρότητα) της τραχύτητας, Σχήμα 39, όπου:

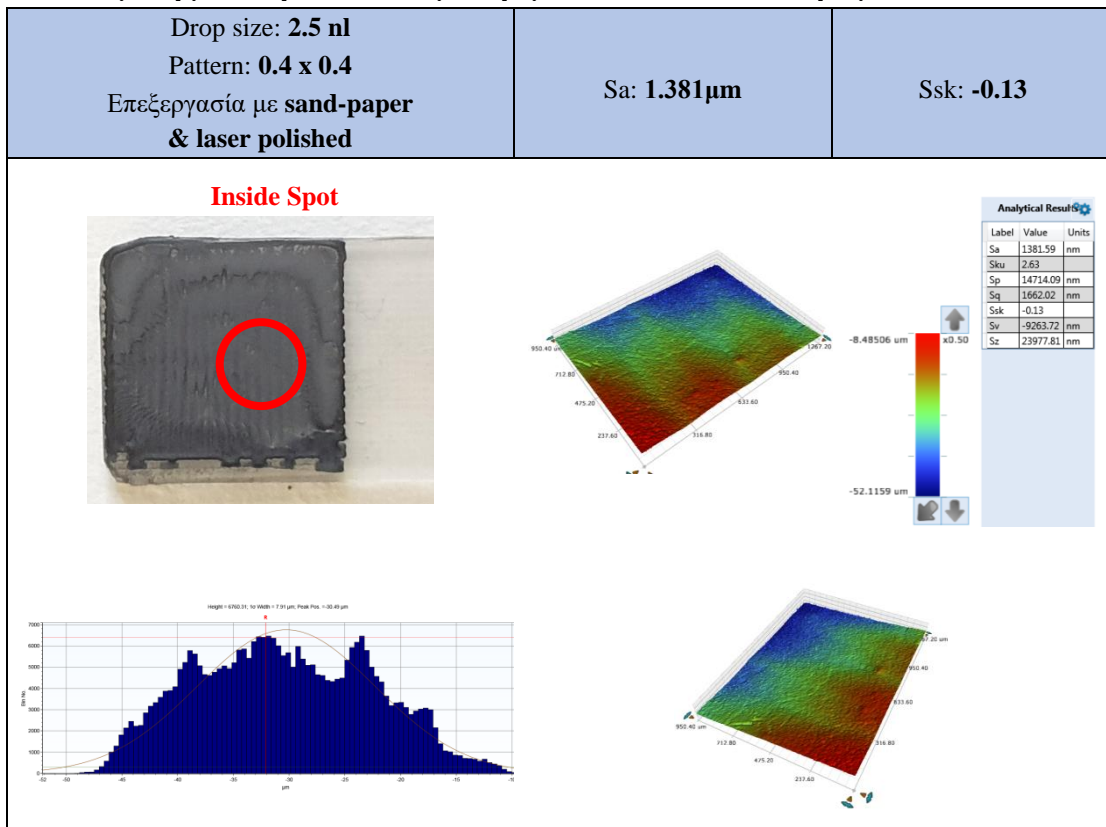
- $S_{sk} < 0$: Η κατανομή ύψους είναι ασύμμετρη και πάνω από το μέσο επίπεδο.
- $S_{sk} = 0$: Η κατανομή ύψους (κορυφή και ύφεση) είναι συμμετρική γύρω από το μέσο επίπεδο.
- $S_{sk} > 0$: Η κατανομή ύψους είναι ασύμμετρη και κάτω από το μέσο επίπεδο.

$$Ssk = \frac{1}{Sq^3} \left[\frac{1}{A} \iint_A Z^3(x,y) dx dy \right]$$



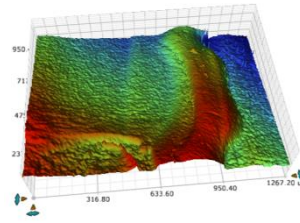
Σχήμα 39: Καμπύλες που αντιπροσωπεύουν την κατανομή ύψους και τον βαθμό μεροληψίας της τραχύτητας.

Εκτυπωμένη μελάνη version_2 με την μέθοδο CIJ σε υπόστρωμα PLA

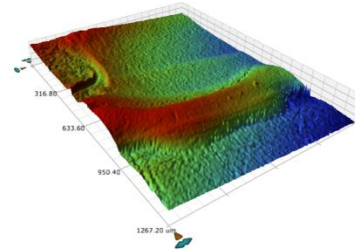
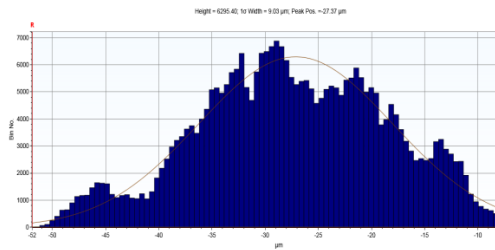


Εδώ προβάλλεται έντονα το φαινόμενο «καφέ δακτύλιος»
(coffee ring effect)

Step Average:
4.123 μm



Analytical Results		
Label	Value	Units
Step Avg	4.123	μm
Step Std Dev	3.963	μm
Step Type	Horizontal Single	

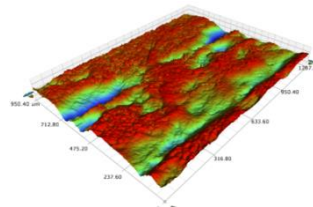
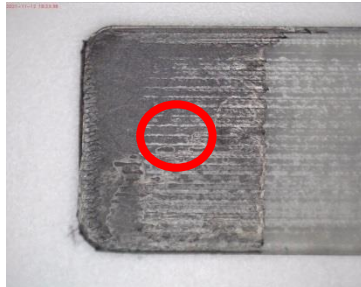


Drop size: **5.0 nl**
Pattern: **0.4 x 0.4**
Επεξεργασία με sand-paper

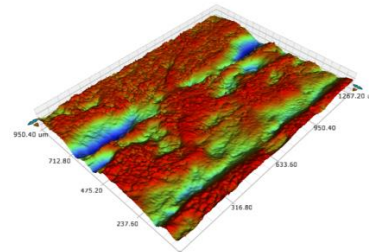
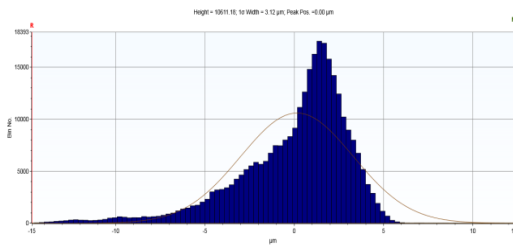
Sa: **2.373 μm**

Ssk: **-1.33**

Inside Spot

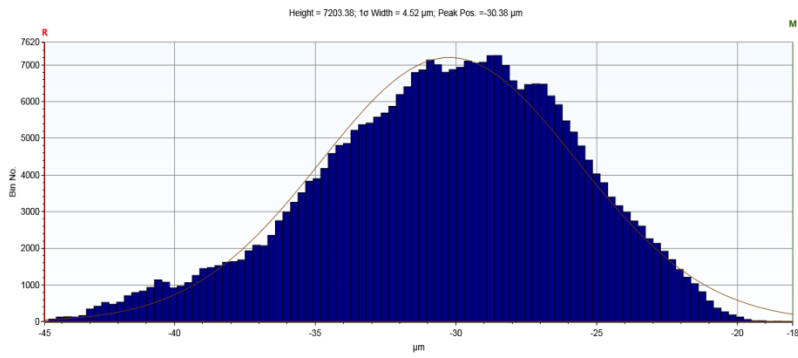
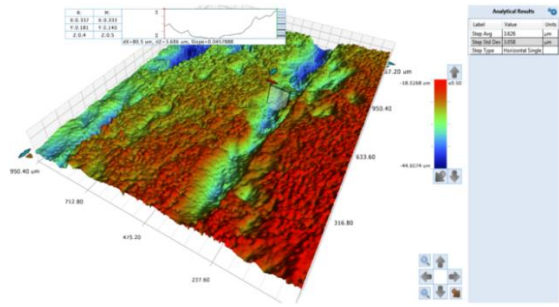


Analytical Results		
Label	Value	Units
Sa	2.373	μm
Sku	5.26	μm
Sp	12.307	μm
Sq	3.118	μm
Ssk	-1.33	
Sv	-14.688	μm
Sz	26.995	μm



Step Average: **3.625 μm**

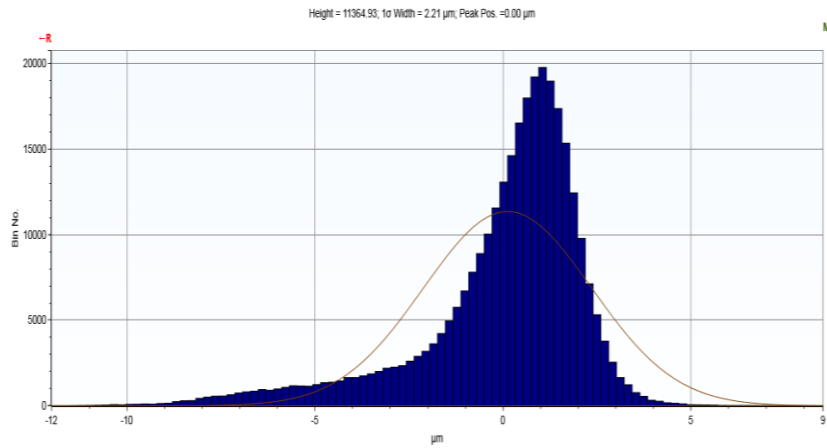
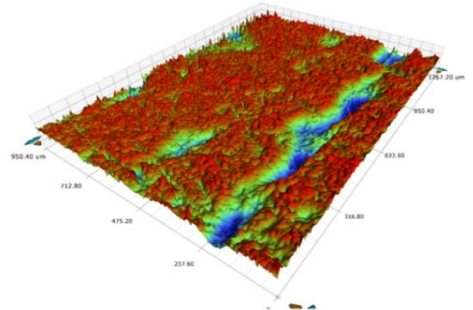
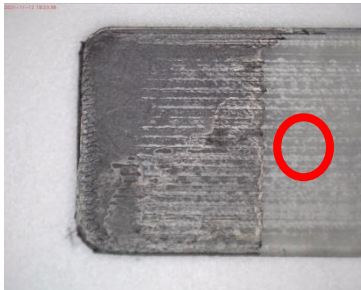
Step Spot



Sa: 1.600 µm

Ssk: -1.54

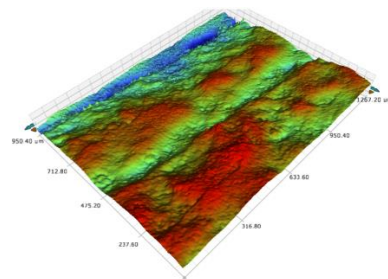
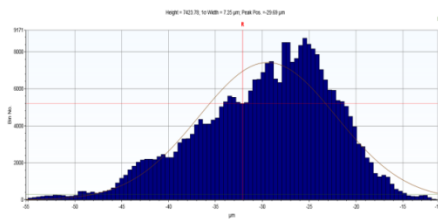
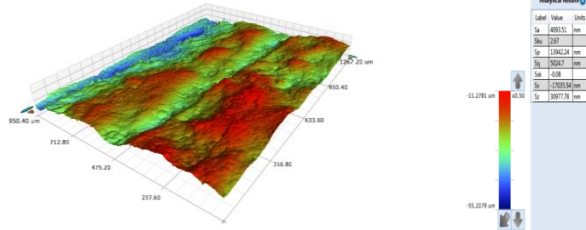
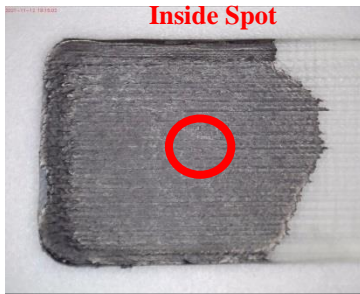
Outside Spot



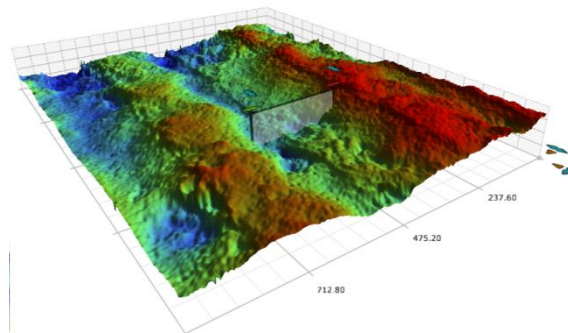
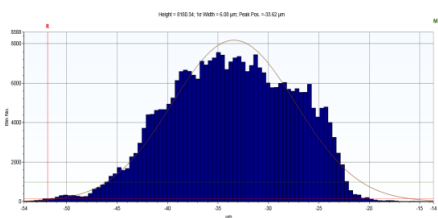
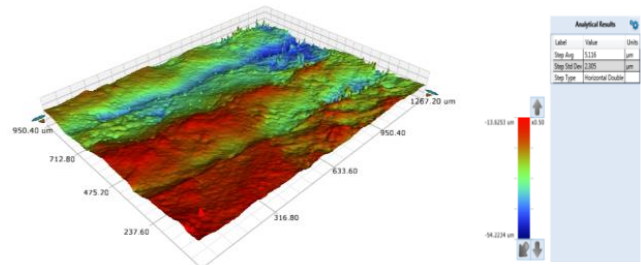
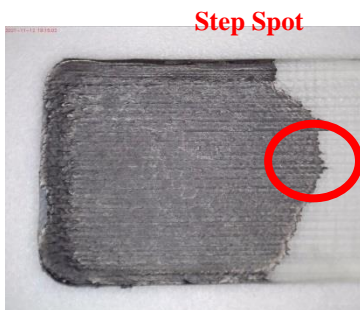
Drop size: 5.0 nl
 Pattern: 0.4 x 0.4
 Καμία Επεξεργασία

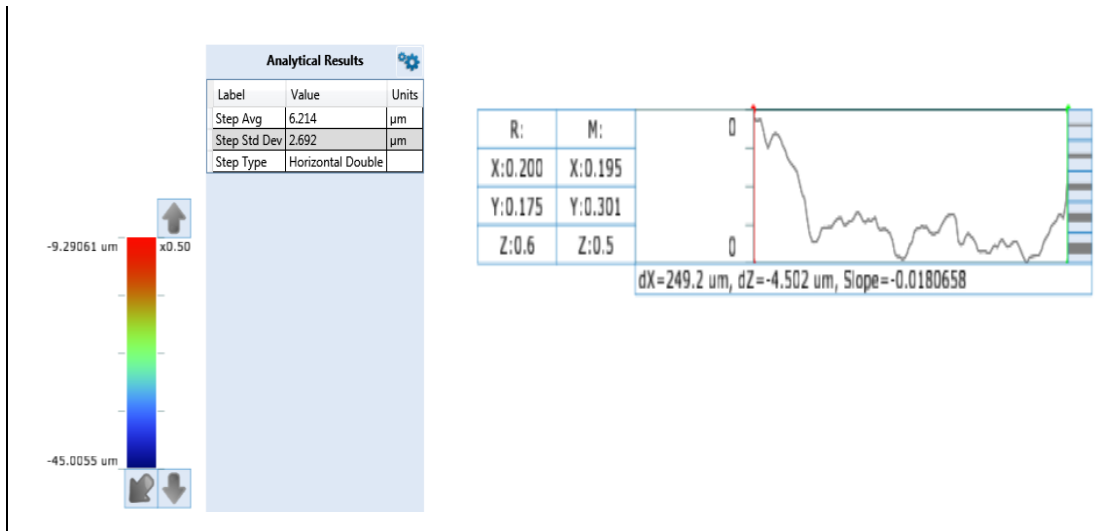
Sa: 4.093 μm

Ssk: -0.08



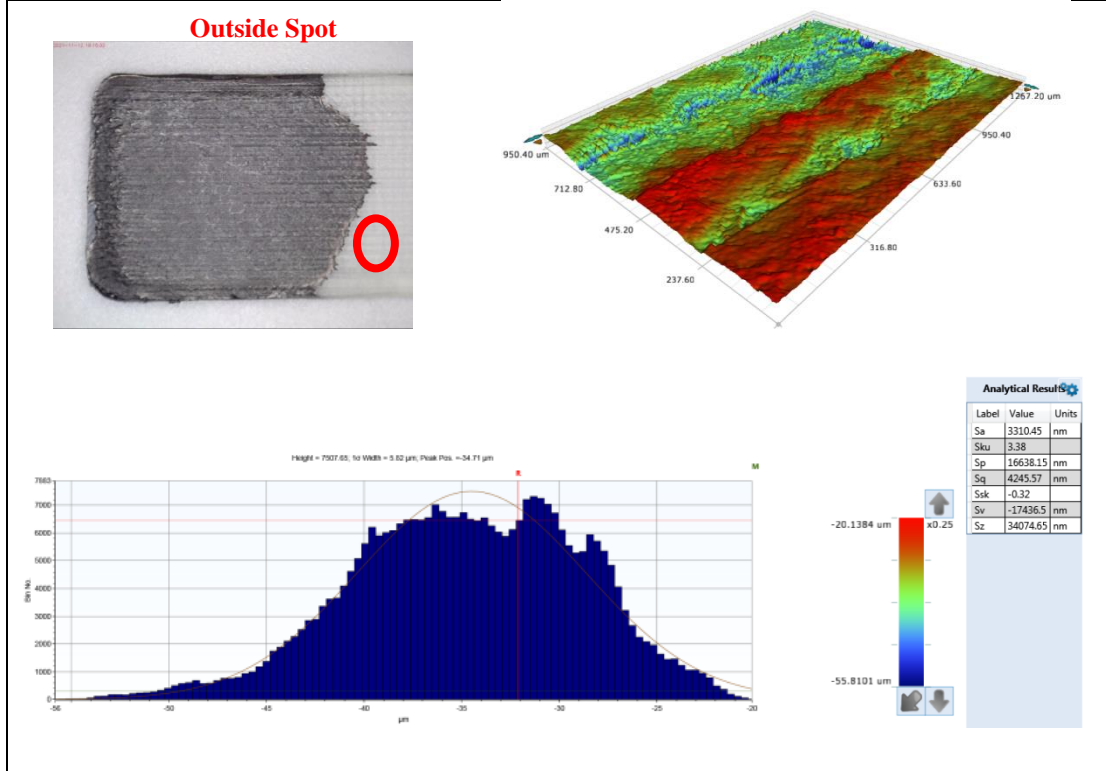
Step Average: 5.116 μm





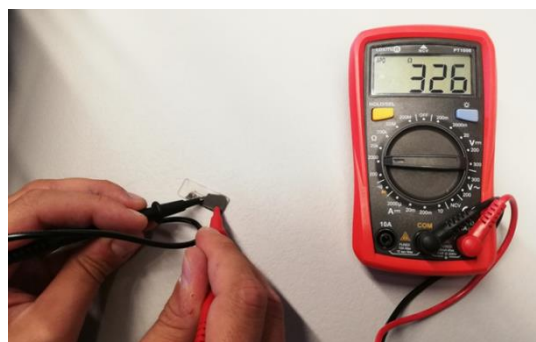
Sa: 3.310 μm

Ssk: -0.32



5.2.2. Μέτρηση Αγωγιμότητας

Πραγματοποιήθηκε μέτρηση της αγωγιμότητας της μελάνης version_2. Η μέτρηση έγινε με ψηφιακό πολύμετρο σε μελάνη εκτυπωμένη πάνω στην επιφάνεια του υποστρώματος PLA. Η μέτρηση που εμφανίστηκε στην οθόνη ήταν **2000 x 326 Ω**, όπως φαίνεται στο Σχήμα 40.



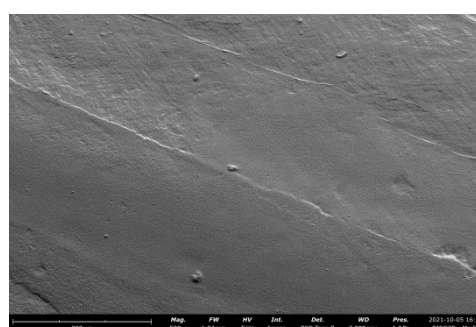
Σχήμα 40: Μέτρηση αγωγιμότητας μελάνης.

5.2.3. Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope, SEM)

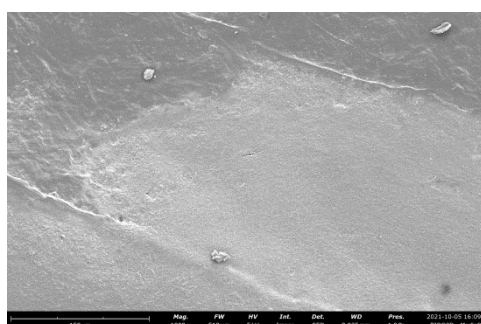
Οι λήψεις εικόνων εκτυπωμένης μελάνης σε υπόστρωμα PLA, πραγματοποιήθηκαν σε **500 μm**, **300 μm**, **150 μm** και **50 μm** και παρουσιάζονται παρακάτω:



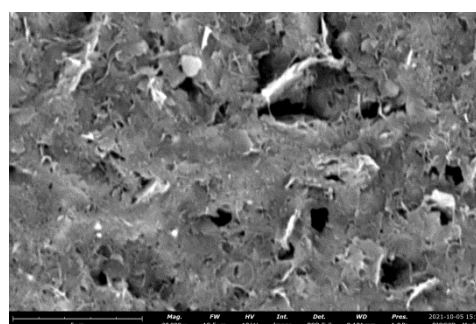
500 μm



300 μm



150 μm

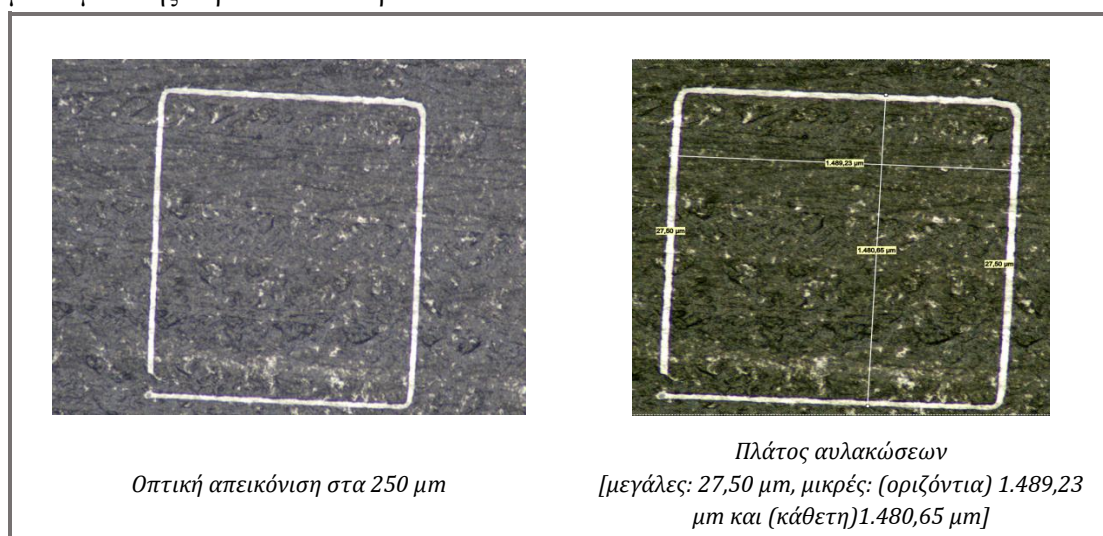


50 μm

5.2.4. Δοκιμή σχεδίασης αυλακώσεων για απομόνωση μερών του υμενίου

Η τεχνική σχεδίασης που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία αυλακώσεων είναι η Αφαίρεση με Laser (Laser ablation or Laser blasting or photoablation) (Σχήμα 41). Είναι μία διαδικασία κατά την οποία αφαιρείται υλικό από μια στερεή επιφάνεια, η οποία δέχεται ακτινοβολία με δέσμη λέιζερ. Σε χαμηλή ροή, το υλικό θερμαίνεται (λόγω απορρόφησης ενέργειας) και

εξατμίζεται ή υφίσταται εξάχνωση (sublimate). Η δημιουργία αυλακώσεων σε εκτυπωμένο υμένιο μελάνης παριστάνεται παρακάτω:



Σχήμα 41: Εφαρμογή της τεχνικής laser ablation για δημιουργία αυλακώσεων.

5.3. Συγκριτική αξιολόγηση

Παρακάτω γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων CIJ και DOD και επιλέγεται η καταλληλότερη μέθοδος που έχει ως στόχο την λιγότερη σπατάλη μελάνης και εκτυπωτική συμπεριφορά σε επιφάνειες υποστρωμάτων PLA. Παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων και με τις δύο μεθόδους, σε επιφάνειες υποστρωμάτων που υπέστησαν διάφορες προεπεξεργασίες. Με χρήση του μέτρου διασποράς, συντελεστή μεταβλητότητας CV, έγινε σύγκριση των δύο μελανών version_1 και version_2 και επιλέχθηκε αυτή με την καλύτερη εκτυπωτική συμπεριφορά και σταθερότητα. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων που παρουσιάζουν όμοια συνολική ποσότητα εκτυπωμένης μελάνης (overall volume) και γίνεται σύγκριση αυτών με βάση το μοτίβο (pattern) και την ποσότητα σημείου εκτύπωσης (drop volume) που χρησιμοποιήθηκαν.


5.3.1. Εκτυπώσεις CIJ και DOD σε επεξεργασμένες επιφάνειες υποστρωμάτων


Παρακάτω παρουσιάζονται οι εκτυπώσεις με τις μεθόδους CIJ και DOD και τα βήματα που χρησιμοποιήθηκαν για την βέλτιστη ποιοτική εκτύπωση μελάνης version_1 και version_2 πάνω σε υποστρώματα PLA. Ορισμένες επιφάνειες των υποστρωμάτων PLA υποβλήθηκαν σε διάφορες κατεργασίες επιφανειακής τροποποίησης.


Σταθερό μοτίβο (pattern) με διαφορετικές ποσότητες σημείου εκτύπωσης (drop volumes)

Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται εκτυπώσεις με ψεκασμό μελάνης version_1 και version_2, με την μέθοδο CIJ. Ερευνάται η απόσταση των σημείων εκτύπωσης σε συνάρτηση με την ποσότητα μελάνης στα σημεία εκτύπωσης και αξιολογείται η επιφανειακή τροποποίηση των δειγμάτων.

Μελάνη version_1 (v1)


Ονομασία: No_f.c.v1_1						
Spacing (mm)	Rows	Columns	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
0.4 x 0.4	30	80	40.0	500	50	10.0
						
<p>Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε <u>κατά μήκος</u> της κάτω επιφάνειας του δείγματος (bottom side), χωρίς προεπεξεργασία, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). (Ονομασία δείγματος No_f.c.: No full coating)</p>						

Ονομασία: No_f.c.v1_2						
Spacing (mm)	Rows	Columns	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
0.4 x 0.4	30	80	40.0	500	50	5.0
						
<p>Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε <u>κατά μήκος</u> της κάτω επιφάνειας του δείγματος (bottom side), χωρίς προεπεξεργασία, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). (Ονομασία δείγματος No_f.c.: No full coated)</p>						

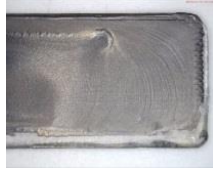


Ονομασία: No_f.c.v1_3						
Spacing (mm)	Rows	Columns	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
0.4 x 0.4	30	80	62.2	500	50	2.5
						
<p>Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε <u>κατά μήκος</u> της κάτω επιφάνειας του δείγματος (bottom side), χωρίς προεπεξεργασία, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). (Ονομασία δείγματος No_f.c.: No full coated)</p>						


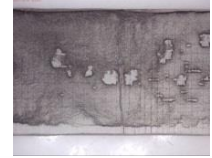

Παρατηρήθηκε ότι η εκτύπωση μελάνης version_1 με παραμέτρους μοτίβου 0.400 mm x 0.400 mm στα 2.5nl (ποσότητα μελάνης στα σημεία εκτύπωσης) είναι οπτικά αποδεκτή χωρίς περίσσεια μελάνης, συγκριτικά με τις παραπάνω. Ωστόσο οι διαρροές που παρατηρούνται στις εικόνες οφείλονται στην υδρόφοβη επιφάνεια της κάτω επιφάνειας (bottom side) του υποστρώματος (δεν υπέστη καμία επιφανειακή τροποποίηση). Για την μετατροπή της επιφάνειας από υδρόφοβη σε υδρόφιλη πραγματοποιήθηκε επιφανειακή τροποποίηση με λείανση με γυαλόχαρτο (sand-paper grinding) και επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ (laser polishing) της άνω επιφάνειας (top side) του υποστρώματος και εκτυπώθηκε με ίδιες διαστάσεις και ποσότητα μελάνης σημείων εκτύπωσης (drop volume), όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

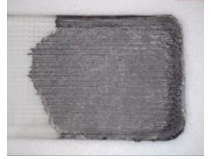


[Ονομασία δείγματος **No_f.c.**: No full coated, Ονομασία δείγματος **1/3c**: 1/3 surface coated]



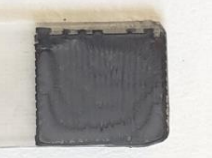



Ονομασία: v1_1							
Spacing (mm)		Rows	Columns	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
A ⇨ B	1 ⇨ 2						
0.4	0.4	30	80	41.5	500	50	2.5
							
<p>Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε <u>κατά μήκος</u> της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polished), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).</p>							

















Μελάνη version_2 (v2)







Απόσταση A ⇒ B: 0.2mm		Απόσταση 1 ⇒ 2: 0.2mm		
Όνομασία		v2_6	v2_7	v2_8
2.5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding & laser polishing		

Απόσταση A ⇒ B: 0.4mm		Απόσταση 1 ⇒ 2: 0.4mm		
Όνομασία		No_f.c.v2_9		
7.5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		Καμία επεξεργασία (Bottom side)		

Όνομασία		1/3c_v2_12	v2_1	v2_5
5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		Καμία επεξεργασία	sand-paper grinding	sand-paper grinding & laser polishing

Όνομασία		v2_2	v2_4	1/3c_v2_13
2.5nl				
		sand-paper grinding	sand-paper grinding & laser polishing	sand-paper grinding & laser polishing
		v2_6	v2_7	v2_8
Επεξεργασία επιφάνειας				
		sand-paper grinding & laser polishing		

Απόσταση A ⇔ B: 0.5mm		Απόσταση 1 ⇔ 2: 0.5mm		
Ονομασία		No_f.c.v2_15		
7.5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding		
Ονομασία		v2_3		
5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding		
Ονομασία		No_f.c.v2_14		
2.5nl				
		sand-paper grinding		
		No_f.c.v2_16		
				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding		
Απόσταση A ⇔ B: 0.6mm		Απόσταση 1 ⇔ 2: 0.6mm		
Ονομασία		No_f.c.v2_3		
10nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		καμία επεξεργασία (Bottom side)		
Ονομασία		No_f.c.v2_12		
7.5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding		

Όνομασία		No_f.c.v2_1		
5nl				
Επεξεργασία επιφάνειας		καμία επεξεργασία (Bottom side)		
Όνομασία		No_f.c.v2_2		
2.5nl				
		No_f.c.v2_17		
				
Επεξεργασία επιφάνειας		sand-paper grinding		

Ως προτιμότερες αποστάσεις και ποσότητες μελάνης σημείων εκτύπωσης αποδείχθηκαν τα παρακάτω:

1. 0.4mm x 0.4mm_5nl
2. 0.4mm x 0.4mm_2.5nl
3. 0.2mm x 0.2mm_2.5nl

(Spacing: mm και drop volume: nl)

Αυτά τα μοτίβα επιλέχθηκαν με συνδυασμό δύο παραγόντων: α) την βέλτιστη δυνατή απόσταση με στόχο την ένωση των σταγόνων (στα σημεία εκτύπωσης) και β) την αξιοποίηση ελάχιστης δυνατής ποσότητας μελάνης.

Γενικά στις προεπεξεργασμένες επιφάνειες με sand paper grinding, παρατηρείται η μελάνη να μένει σταθερή μόνο στα σημεία όπου λειάνθηκαν (υδρόφοβο → υδρόφιλο). Αντίθετα στις επιφάνειες που υπέστησαν προεπεξεργασία με sand-paper grinding και laser polishing δημιουργήθηκε υμένιο με τα σημεία εκτύπωσης να παραμένουν σταθερά.

Όλες οι εκτυπώσεις και οι παράμετροι παρουσιάζονται στο **I Παράρτημα**.

5.3.2. Σύγκριση μελανών version_1 και version_2 και συντελεστής μεταβλητότητας CV

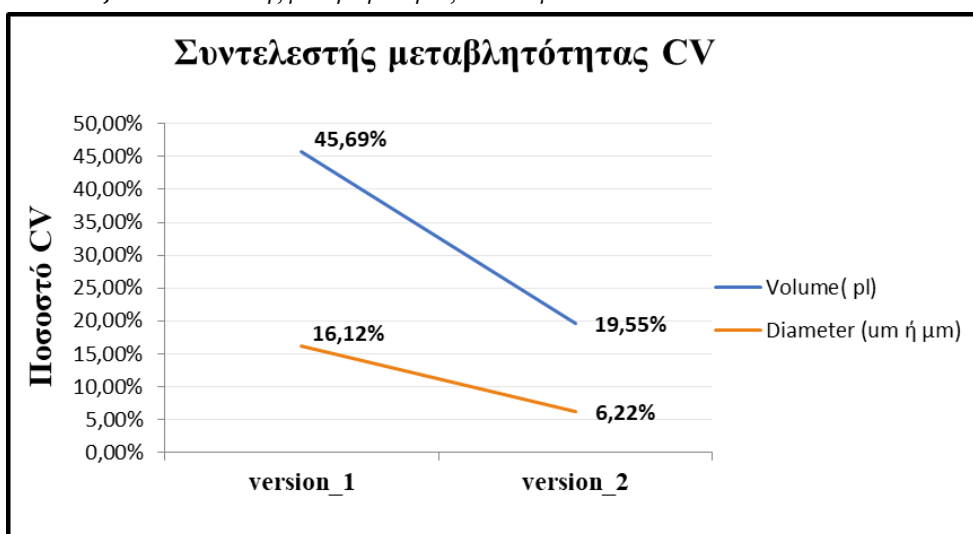
Όπως προαναφέρθηκε οι ιδιότητες της μελάνης version_1 παρουσίασαν ιδιαίτερες δυσκολίες στην ικανότητα εκτύπωσης και διαβροχής του υποστρώματος. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο ιξώδες της ή στην σύνθεσή της και χαρακτηρίστηκε για την κακή συνοχή και σταθερότητά της (βλ.. Κεφ. 5.1.4.3. Σχήμα 37). Οι ανωμαλίες και οι δυσκολίες στην διαδικασία εκτύπωσης είναι δυνατό να οφείλεται και στο μέγεθος των νανοσωματιδίων. Ακόμα είναι πολύ πιθανό η διάμετρος του ακροφυσίου που χρησιμοποιήθηκε να μην επέτρεψε την διανομή των κολλοειδή σωματιδίων της μελάνης.

Όγκος και διάμετρος κατά την βαθμονόμηση

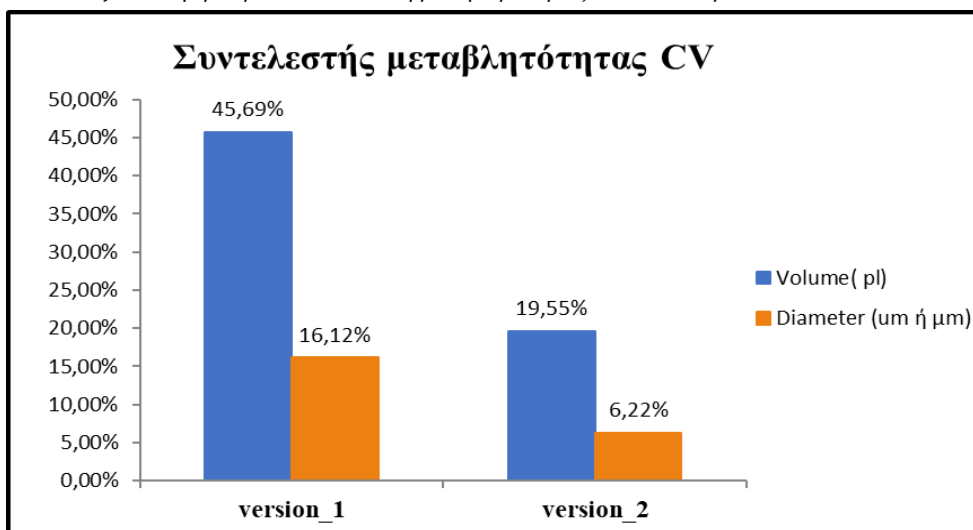
Ο όγκος και η διάμετρος της σχηματιζόμενης σταγόνας επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως α) το ιξώδες της μελάνης, β) το μέγεθος του στομίου του ακροφυσίου (κεφαλής εκτύπωσης) και γ) τις παραμέτρους δημιουργίας του ακουστικού παλμού.

Υπολογίστηκε ο συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, CV) και συγκρίθηκαν οι δύο μελάνες ως προς την ομοιογένεια. Ο συντελεστής μεταβλητότητας βασίστηκε σε πειραματικές τιμές του **όγκου** και της **διαμέτρου** που καταγράφηκαν από το στροβοσκόπιο κατά την βαθμονόμηση (calibration). Ο **συντελεστής μεταβλητότητας** είναι ένα από τα μέτρα διασποράς και όταν η τιμή του δείγματος είναι < 10%, τότε το δείγμα χαρακτηρίζεται ομοιογενές, ενώ όταν είναι >10% τότε χαρακτηρίζεται ανομοιογενές. Ωστόσο, ανάμεσα σε δύο διαφορετικά δείγματα, ανεξάρτητα από το αν είναι ή όχι ομοιογενές, πιο ομοιογενές είναι εκείνο με τον μικρότερο συντελεστή μεταβλητότητας. Στους Πίνακες 14 και 15 παρουσιάζονται τα ποσοστά του συντελεστή μεταβλητότητας CV για την κάθε μελάνη.

Πίνακας 13: Συντελεστής μεταβλητότητας CV των μελανών.



Πίνακας 14: Σύγκριση του συντελεστή μεταβλητότητας CV των δύο μελανών.



Διάμετρος

Το δείγμα version_2 χαρακτηρίζεται ως ομοιογενές καθώς ο συντελεστής μεταβλητότητας του είναι **6,22%** (< 10%). Αντίθετα, το δείγμα version_1 χαρακτηρίζεται ως ανομοιογενές καθώς ο συντελεστής μεταβλητότητας του είναι **16,12%** (> 10%).

Όγκος

Το δείγμα version_2 παρουσιάζει μικρότερο συντελεστή μεταβλητότητας (**19,55%**) από το version_1 (**45,69%**) με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζεται ως πιο ομοιογενές.

Με βάση τα παραπάνω, οι ιδιότητες της μελάνης version_2 αποδείχθηκαν συγκριτικά καλύτερες ως προς την α) ομοιογένεια των τιμών όγκου και διαμέτρου, β) σταθερότητα, γ) αναπαραγωγιμότητα, δ) την επαναληψιμότητα και ε) την ικανότητα εκτύπωσης.

5.3.3. Σύγκριση μοτίβων με όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης

Σε αυτό το μέρος πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις με την μέθοδο DOD. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα με διαφορετικές τιμές παραμέτρων απόστασης (spacing) και ποσότητας μελάνης σημείου εκτύπωσης (drop volume) όπου με υπολογισμούς καταλήγουν σε **όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης** version_2 (overall volume). Αυτή η σύγκριση των αποτελεσμάτων έγινε α) με την σχεδίαση μοτίβου και β) ρύθμιση της ποσότητας μελάνης. Ως διαστάσεις συνολικής εκτύπωσης πάνω στο υπόστρωμα PLA επιλέχθηκε η 10 mm x 10 mm. Οι εκτυπώσεις πραγματοποιήθηκαν με δύο διαφορετικούς τρόπους εκτύπωσης: α) με και β) χωρίς διανομή κατά την επιστροφή (Dispense On Return Movement, **DORM**) (Κεφ.5.1.3. Σχήμα 45). Τέλος, μία άλλη παράμετρος σχεδιασμού εκτύπωσης που επιλέχθηκε για την σύγκριση των δειγμάτων, είναι η κατά πλάτος (κάθετη) εκτύπωση, για παράδειγμα:

➤ Χωρίς την επιλογή **DORM**:

1^η στήλη → Εκτύπωση: A γραμμή → B γραμμή → Γ γραμμή

2^η στήλη → Εκτύπωση: A γραμμή → B γραμμή → Γ γραμμή

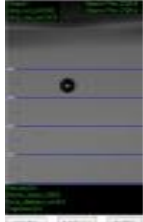
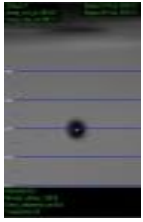
➤ Με την επιλογή **DORM**:

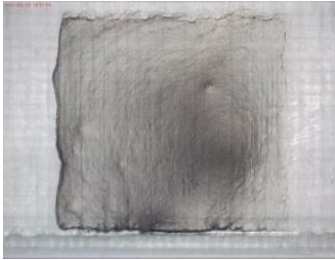



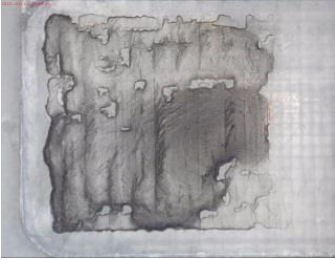
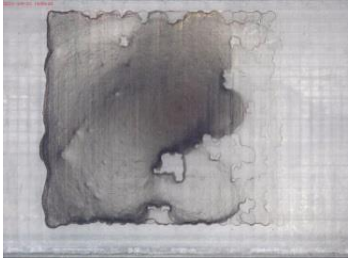


1^η στήλη → Εκτύπωση: A γραμμή → B γραμμή → Γ γραμμή

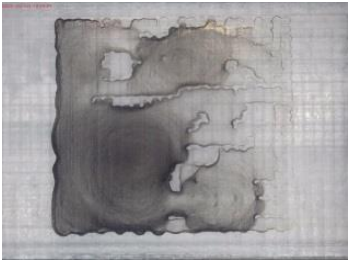
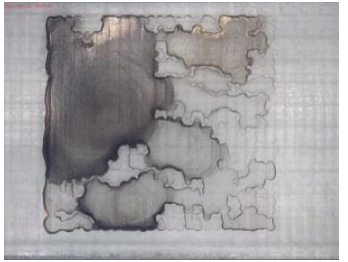


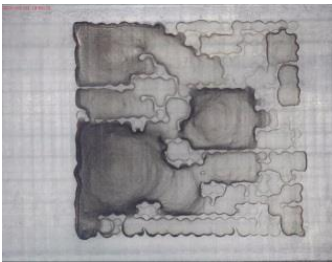
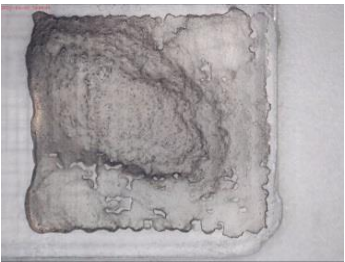


2^η στήλη → Εκτύπωση: Γ γραμμή → B γραμμή → A γραμμή

Η επιφάνεια του υποστρώματος που χρησιμοποιήθηκε, προεπεξεργάστηκε με τις τεχνικές *micro-milling* και *laser polishing (x2 passes)*. Ο χρόνος εκτύπωσης (printing) αναφέρεται στον χρόνο που απαιτήθηκε για την ολοκλήρωση της διαδικασίας εκτύπωσης. Ο χρόνος ξήρανσης (drying) αναφέρεται στον χρόνο εξάτμισης του διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος του εργαστηρίου. Αρχικά, πραγματοποιήθηκαν εκτυπώσεις κατά πλάτος (κάθετα) με τις εξής παραμέτρους:

Volume per cm ² (μl/cm ²) 50.00		NO (DORM)	YES (DORM)
Spacing (mm)	0.1		
Drop Volume (nl)	0.5		
Rows	100		
Columns	100		
Time		Printing: 38 min Drying: 20 sec	Printing: 30 min Drying: 20 sec

Calibration Parameters		Amplitude: 41.2 Width: 50 Frequency: 500		Amplitude: 55.0 Width: 50 Frequency: 500

Volume per cm² (μl/cm²) 37.50		NO (DORM)		YES (DORM)	
Spacing (mm)	0.2				
Drop Volume (nl)	1.5				
Rows	50				
Columns	50				
Time		Printing: 11:49 Drying: 05:20		Printing: 11:20 Drying: 6 min	
Calibration Parameters			Amplitude: 49.1 Width: 62.1 Frequency: 500		Amplitude: 47.3 Width: 68.4 Frequency: 500
Volume per cm² (μl/cm²) 38.89		NO (DORM)		YES (DORM)	
Spacing (mm)	0.3				
Drop Volume (nl)	3.5				
Rows	33.3				
Columns	33.3				
Time		Printing: 06:51 Drying: 06:35		Printing: 06:02 Drying: 06:50	
Calibration Parameters			Amplitude: 48.7 Width: 68.4 Frequency: 500		Amplitude: 48.7 Width: 68.4 Frequency: 500

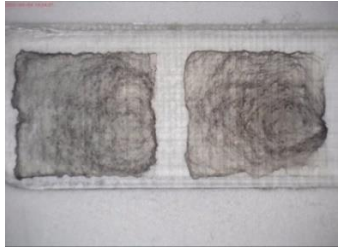
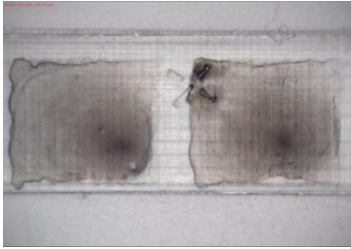
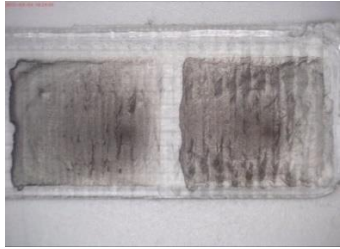
Volume per cm² (μl/cm²) 34.38		NO (DORM)		YES (DORM)	
Spacing (mm)	0.4				
Drop Volume (nl)	5.5				
Rows	25				
Columns	25				
Time					
Calibration Parameters			Amplitude: 48.7 Width: 68.4 Frequency: 500		Amplitude: 48.7 Width: 68.4 Frequency: 500
Volume per cm² (μl/cm²) 36.00		NO (DORM)		YES (DORM)	
Spacing (mm)	0.5				
Drop Volume (nl)	9				
Rows	20				
Columns	20				
Time					
Calibration Parameters			Amplitude: 44.9 Width: 50 Frequency: 500		Amplitude: 44.2 Width: 53.4 Frequency: 500

Έπειτα, αφού επιλέχθηκε σύμφωνα με τα παραπάνω, το μοτίβο με απόσταση σημείων 0.2 mm και ποσότητα μελάνης 1.5 nl για το κάθε σημείο (ως υποσχόμενο), έγινε σύγκριση με το μοτίβο απόστασης σημείων 0.4 mm και ποσότητας μελάνης 6.0 nl. Αυτά τα δύο εμφανίζουν **όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης** (overall volume ανά cm²) όπως αναφέρεται και στον Πίνακα 15.

Πίνακας 15: Συγκριτική αξιολόγηση μοτίβων (patterns), με απόσταση (spacing) και ποσότητα σημείου εκτύπωσης (drop volume), που παρουσιάζουν όμοια συνολική ποσότητα εκτυπωμένης μελάνης (overall volume).

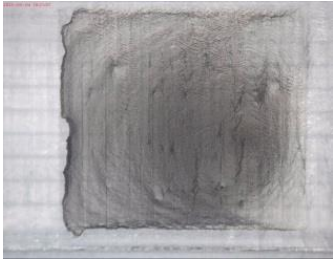



Μοτίβο (Pattern)	Συνολική ποσότητα εκτυπωμένης μελάνης (Overall Volume/cm ²)
Απόσταση σημείων (spacing, mm) & Ποσότητα μελάνης σημείου (drop volume, nl)	
0.200 mm x 0.200 mm__1.5 nl	37.50 µl/cm ²
0.400 mm x 0.400 mm__6.0 nl	37.50 µl/cm ²


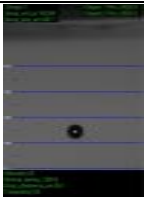

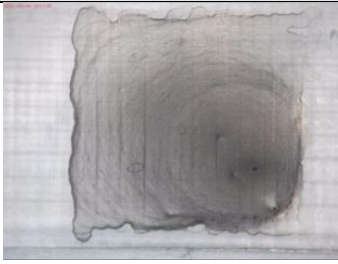
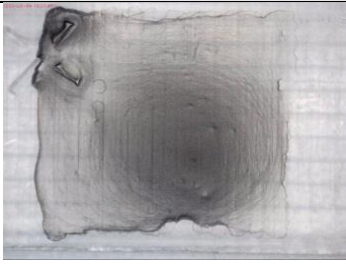


Στο Σχήμα 42 παρουσιάζονται συνοπτικά οι εκτυπώσεις των παραπάνω παραμέτρων που πραγματοποιήθηκαν κατά πλάτος (κάθετα), με και χωρίς την επιλογή διανομής κατά την επιστροφή (DORM).

		
NO(DORM) YES(DORM)	NO(DORM) YES(DORM)	NO(DORM) YES(DORM)
0.4x0.4_6nl	0.4x0.4_6nl (Repeat)	0.2x0.2_1.5nl

Σχήμα 42: Σύγκριση μοτίβων με όμοια συνολική ποσότητα εκτυπώσιμης μελάνης (overall volume ανά cm²). Με και χωρίς την επιλογή διανομής κατά την επιστροφή (Dispense On Return Movement, DORM).

Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στις εκτυπώσεις του Σχήματος 42, καθώς και τα αποτελέσματά τους παρουσιάζονται αναλυτικά:

Volume per cm ² (µl/cm ²) 37.50		NO (DORM)	YES (DORM)
Spacing (mm)	0.2		
Drop Volume (nl)	1.5		
Rows	50		
Columns	50		
Time			
Calibration Parameters		 Amplitude: 55.0 Width: 50 Frequency: 500	 Amplitude: 55.0 Width: 50 Frequency: 500

Volume per cm ² (μl/cm ²) 37.50		NO (DORM)		YES (DORM)	
		Spacing (mm)	0.4		
Drop Volume (nl)	6.0				
Rows	25				
Columns	25				
Time		Printing: 04:54 Drying: 06:50		Printing: 04:08 Drying: 06:40	
Calibration Parameters			Amplitude: 48.2 Width: 56.7 Frequency: 500		Amplitude: 48.2 Width: 56.7 Frequency: 500
ΕΠΑΝΑΛΗΨΗ					
					
Time		Printing: 04:26 Drying: 09:00		Printing: 04:08 Drying: 05:30	
Calibration Parameters			Amplitude: 50.5 Width: 60.2 Frequency: 500		Amplitude: 50.5 Width: 60.2 Frequency: 500

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – Μελέτη Αλληλεπίδρασης Υποστρώματος και Μελάνης

Η συμβατότητα του υποστρώματος με τη μελάνη είναι απαραίτητη, όπως είναι η σταθερότητα της χημικής τους σύστασης, η καλή πρόσφυση της μελάνης στο υπόστρωμα και η ικανότητα διαβροχής (wettability). Για τους λόγους αυτούς πραγματοποιήθηκαν διάφορες επιφανειακές τροποποιήσεις πριν την εκτύπωση. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για την επιφανειακή τροποποίηση ή προεπεξεργασία του υποστρώματος PLA. Στη συνέχεια, αναφέρεται η μελέτη της γωνίας διαβροχής (contact angle) που πραγματοποιήθηκε σε διάφορες προεπεξεργασμένες και μη, επιφάνειες PLA. Τέλος γίνεται παρουσίαση των διαδικασιών ξήρανσης ή σκλήρυνσης του υμενίου που χρησιμοποιήθηκαν στο εν λόγω πειραματικό μέρος.

6.1. Μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης

Η επιφανειακή τροποποίηση ή προεπεξεργασία του υποστρώματος μεταβάλλει την ικανότητα διαβροχής του υποστρώματος από την μελάνη. Οι επιφάνειες του υποστρώματος PLA που



Σχήμα 43: Άνω επιφάνεια υποστρώματος PLA

χρησιμοποιήθηκαν για την εκτύπωση των μελανών είναι δύο: α) η άνω πλευρά (top side) και β) η κάτω πλευρά (bottom side). Η κάτω πλευρά του υποστρώματος κατά την διαδικασία κατασκευής του (τριδιάστατη εκτύπωση με Τεχνική της Εναπόθεσης Τήγματος Υλικού (Fused Filament Fabrication, FFF) ήταν σε επαφή με την επιφάνεια εργασίας.

Χρησιμοποιήθηκαν μέθοδοι επιφανειακής τροποποίησης ή προεπεξεργασίας, με στόχο την μετατροπή της υδρόφοβης συμπεριφοράς των επιφανειών σε υδρόφιλη. Αυτό ενισχύει την καλή διαβροχή (good wetting) της μελάνης στο υπόστρωμα. Η καλή διαβροχή οδηγεί σε ομαλότερη πρόσφυση. Οι επιφάνειες και οι μέθοδοι προεπεξεργασίας του υποστρώματος PLA (πριν την εκτύπωση) που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. **Καμία επεξεργασία** (No treatment)
2. **Λείανση με γυαλόχαρτο** (με τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες) (Sand-paper grinding)
3. **Επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ** (ένα ή δύο περάσματα) (Laser polishing)
4. **Μικρο-φρεζάρισμα ή εκγλύφανση** (micro-Milling)
5. **Συνδυασμός των 2 και 3** [Sand-paper grinding & Laser polishing]
6. **Συνδυασμός των 4 και 3** [micro-Milling & Laser polishing (two passes)]

6.2. Μελέτη γωνίας διαβροχής

Η επιφανειακή τροποποίηση ή προεπεξεργασία του υποστρώματος εκτός από την μεταβολή της ικανότητας διαβροχής του υποστρώματος από την μελάνη, μεταβάλλει και την γωνία επαφής (contact angle) (υδρόφοβο – υδρόφιλο της επιφάνειας). Οι μελάνες που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως βάση το νερό, επομένως παρουσιάζουν παρόμοια διαβροχή με αυτή του νερού. Οι μετρήσεις της γωνίας διαβροχής πραγματοποιήθηκαν σε τρία διαφορετικά υποστρώματα PLA. Το πρώτο από αυτά (ονομασία **Ref**) ως σημείο αναφοράς **δεν υπέστη επεξεργασία**, το δεύτερο (ονομασία **Pol**) έχει υποστεί **επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ** (laser polished) και το τρίτο (ονομασία **Grin**) αρχικά υποβλήθηκε σε **λείανση με γυαλόχαρτο** (sand-paper grinding) και έπειτα **επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ** (laser polishing).

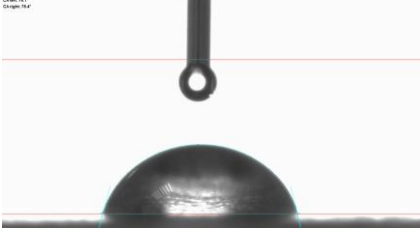

Προετοιμασία δειγμάτων

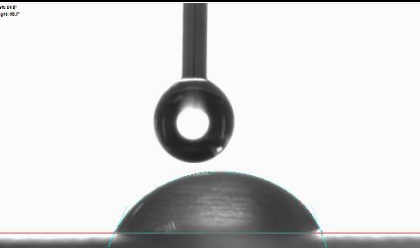
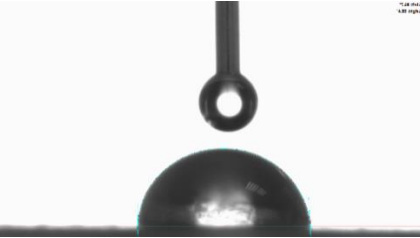
Τα δείγματα (υποστρώματα PLA) πριν τις μετρήσεις τοποθετήθηκαν σε αεροστεγές δοχείο (για περίπου 8-10 ώρες) με απορροφητικά μέσα υγρασίας, ώστε να απομακρυνθεί οποιαδήποτε πιθανή υγρασία.

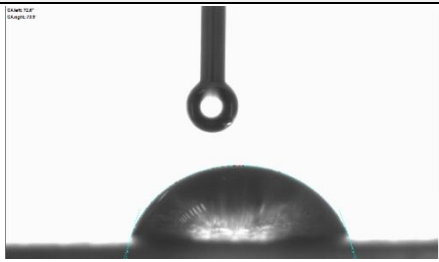
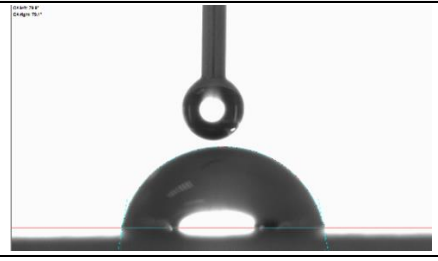
Χαρακτηριστικά της μεθόδου

Η σταγόνα νερού που αφήθηκε στο κάθε υπόστρωμα είχε όγκο 11 μl (ή $110 \cdot 10^5 \text{ pl}$). Παρακάτω απεικονίζεται η στιγμή της επαφής σταγόνας και επιφάνειας καθώς και οι μετρήσεις της γωνίας διαβροχής με αυτό (Πίνακας 16).

Πίνακας 16: Μετρήσεις γωνίας διαβροχής σε τρία δείγματα, διαφορετικής επιφανειακής τροποποίησης.

Μέση τιμή (average) (°)	Ref_1	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	74.1	
Δεξιά γωνία	75.4	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέση προς αριστερή μεριά	
Μέση τιμή (average) (°)	Ref_2	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	77.9	
Δεξιά γωνία	78.6	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέσο	

Μέση τιμή (average) (°)	Pol_1	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	64.8	
Δεξιά γωνία	68.7	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέση προς αριστερή μεριά	
Μέση τιμή (average) (°)	Pol_2	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	86.7	
Δεξιά γωνία	88.4	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέσο	

Μέση τιμή (average) (°)	Grin_1	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	72.6	
Δεξιά γωνία	70.9	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέση προς αριστερή μεριά	
Μέση τιμή (average) (°)	Grin_2	Απεικόνιση
Αριστερή γωνία	79.9	
Δεξιά γωνία	79.1	
Τοποθεσία εναπόθεσης σταγόνας	Μέσο	

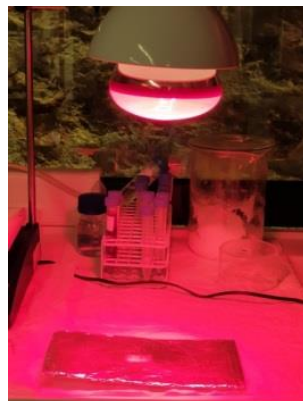
Συμπεραίνεται ότι η γωνία διαβροχής παρουσιάζει μία διακύμανση τόσο στην αριστερή γωνία όσο και στην δεξιά, που μπορεί να οφείλεται στην ανώμαλη επιφάνεια. Μικρότερη διακύμανση αριστερής και δεξιάς γωνίας εντοπίζεται στο δείγμα **Grin** που υπέστη **λείανση με γυαλόχαρτο** και έπειτα **επανάτηξη με στύλβωση λέιζερ**. Σε κάθε δείγμα, οι γωνίες παρουσιάζουν μια διακύμανση, η οποία εξαρτάται από την τοποθεσία εναπόθεσης της σταγόνας. Συγκεκριμένα, η διακύμανση (variation) για τα δείγματα **Ref** είναι 4.5°, **Grin** είναι 9° και **Pol** είναι 23.6°.

6.3. Μελέτη απομάκρυνσης του διαλύτη


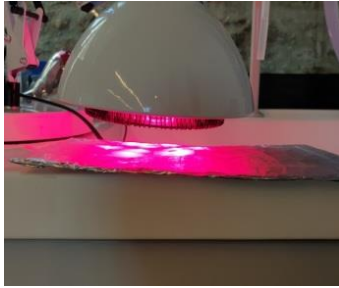
Η απομάκρυνση του διαλύτη είναι πλήρως συνυφασμένη με την μέθοδο και τον χρόνο που απαιτείται για την ολοκλήρωσή της. Οι μέθοδοι απομάκρυνσης του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

1. **Απομάκρυνση διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος** (χωρίς λάμπα)
2. **Λάμπα υπέρυθρης ακτινοβολίας** (Infrared heat lamp) (Σχήμα 44)
3. **Λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος** (Red light therapy lamp)

Τα τεχνικά χαρακτηριστικά της λάμπας εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος παρουσιάζονται στο Σχήμα 45 ενώ της λάμπας υπέρυθρης ακτινοβολίας αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5.1.4.2. (Σχήμα 36).

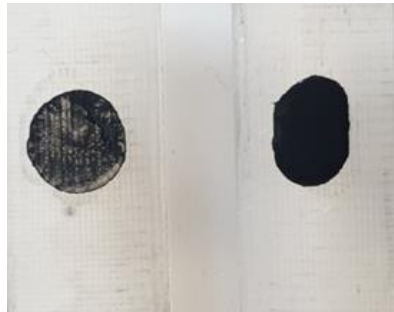


Σχήμα 44: Διαδικασία σκλήρυνσης με λάμπα υπέρυθρης ακτινοβολίας (Infrared heat lamp).

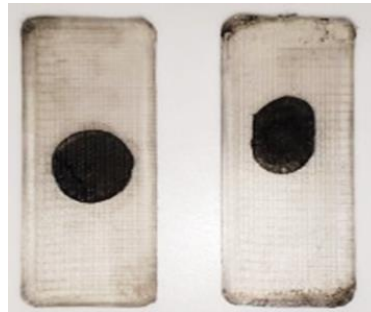
		<p>Τεχνικά χαρακτηριστικά</p> <ul style="list-style-type: none"> - Τάσης AC100-240 V - Διάμετρος 125mm - Συνδυασμός κόκκινων LED 660nm και Υπέρυθρων 850nm - Χρώμα κόκκινο - Ισχύς 54 Watt
<p>Σχήμα 45: Διαδικασία σκλήρυνσης με λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος (Red light therapy lamp)</p>		

6.3.1. Απομάκρυνση διαλύτη με και χωρίς λάμπα θεραπείας (red light therapy lamp)

Πραγματοποιήθηκε μελέτη σύγκρισης, απομάκρυνσης του διαλύτη με λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος και χωρίς λάμπα. Πιο συγκεκριμένα, εναποτέθηκε από μία πανομοιότυπη σταγόνα (μελάνης version_2) στην άνω επιφάνεια δύο διαφορετικών υποστρωμάτων PLA (με όμοια προεπεξεργασία) και υποβλήθηκαν σε διαδικασία ξήρανσης και σκλήρυνσης. Η σύγκριση έγινε μεταξύ των μεθόδων α) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (χωρίς λάμπα) και β) με λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος (Red light therapy lamp). Ως ξήρανση νοείται η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο απομάκρυνσης διαλύτη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (χωρίς λάμπα). Ως σκλήρυνση νοείται η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο λάμπα εκπομπής φωτός ερυθρού χρώματος, με την απόσταση λάμπας-επιφάνειας να βρίσκεται στην ελάχιστη δυνατή (σχεδόν σε επαφή).



Σχήμα 46: Αριστερά, η σταγόνα που υπέστη σκλήρυνση (curing) και δεξιά, η σταγόνα που υποβάλλεται σε ξήρανση (drying) και δεν έχει εξατμιστεί πλήρως ο διαλύτης.



Σχήμα 47: Πλήρης απομάκρυνση του διαλύτη.

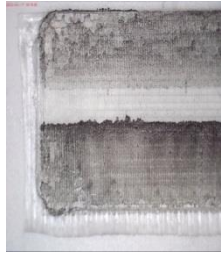
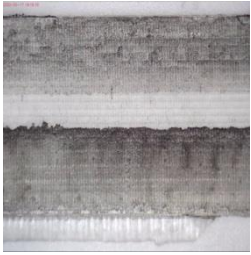
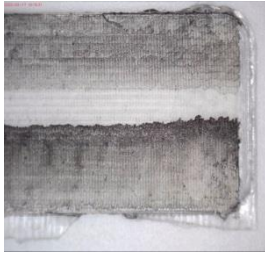
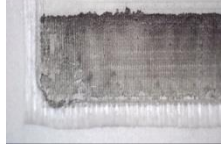
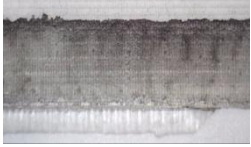
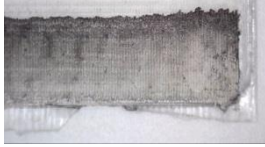

Ο χρόνος σκλήρυνσης της μιας σταγόνας ήταν 15 λεπτά ενώ ο χρόνος ξήρανσης για την άλλη σταγόνα 45 λεπτά. Ακόμα, τα όρια (edges) των δύο σταγόνων διαφέρουν καθώς παρατηρήθηκε ότι η μία σταγόνα απλώθηκε (spreading) ενώ η άλλη έμεινε σταθερή στο σημείο εναπόθεσης.

6.3.2. Χρόνος απομάκρυνσης διαλύτη – Ποσότητα μελάνης στο σημείο εκτύπωσης

Παρατηρείται ότι η διάρκεια του χρόνου σκλήρυνσης ή ξήρανσης ενός υμενίου εξαρτάται από την ποσότητα μελάνης στο σημείο εκτύπωσης (drop volume). Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε επιφάνεια υποστρώματος συνεπεξεργασμένη με **επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ** (laser polished) και **μικρο-φρεζάρισμα ή εκγλύφανση** (micro-milling). Για την ακρίβεια των μετρήσεων επιλέχθηκαν:

1. Εκτύπωση inkjet **DOD** και για τις δύο μετρήσεις.
2. Εκτύπωση στην ίδια επιφάνεια του υποστρώματος με **σταθερή παράμετρο** την απόσταση των σημείων σε **0.2 mm** και α) **1.0 nl** , β) **1.5 nl** ποσότητας σημείου εκτύπωσης.
3. Χρησιμοποιήθηκαν ακριβώς οι **ίδιες παράμετροι βαθμονόμησης** (amplitude, width, frequency) και σχηματισμού σταγόνας (drop formation), όπως φαίνεται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17: Εκτύπωση μελάνης version_2 με σταθερή απόσταση σημείων 0.2mm, ποσότητες σημείου εκτύπωσης 1.0nl και 1.5nl και χρόνος απομάκρυνσης του διαλύτη (time drying) σε συνθήκες περιβάλλοντος.

Απόσταση σημείων: 0.2mm				
Drop Volume	Δείγμα			Time Drying
1.0 nl (UP)				~ 30 sec
1.5 nl (DOWN)				1min 30sec
Παράμετροι Βαθμονόμησης (Calibration Parameters)			Amplitude: 32.1 Width: 50.3 Frequency: 500	

Παρατηρήθηκε ότι η διαφορά των δύο εκτυπώσεων (0.5 nl, drop volume) οδήγησε σε εκθετική αύξηση του χρόνου απομάκρυνσης του διαλύτη από 30 δευτερόλεπτα → 1 λεπτό και 30 δευτερόλεπτα.

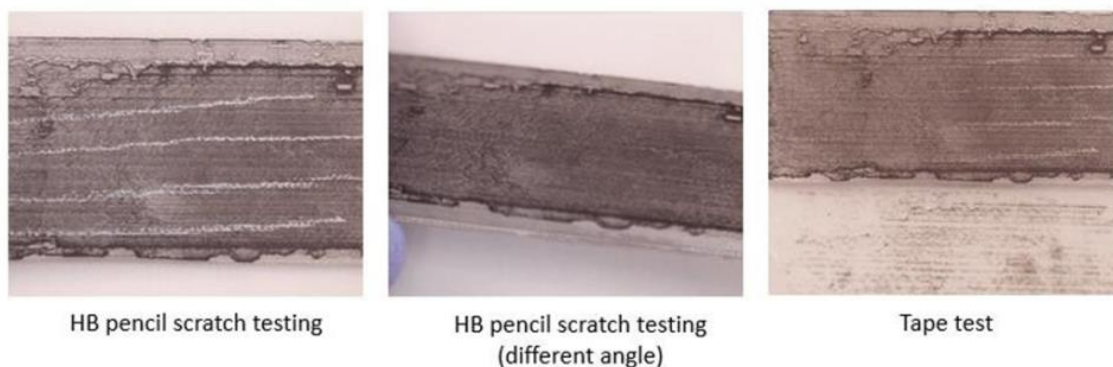
6.4. Μελέτη πρόσφυσης

Η δύναμη πρόσφυσης μεταξύ μελάνης και υποστρώματος περιλαμβάνει κυρίως τη δύναμη χημικών δεσμών (μεταξύ ατόμων), τη δύναμη μεταξύ μορίων (δύναμη δεσμού υδρογόνου και δύναμη Van der Waals), την ηλεκτροστατική έλξη και τη μηχανική δύναμη της διεπιφάνειας. Η κύρια πηγή αυτών των δυνάμεων είναι η αλληλεπίδραση του συνδετικού υλικού (ρητίνης) της μελάνης και του υποστρώματος. Γενικότερα, το συνδετικό υλικό (ρητίνη) που περιέχεται σε μία μελάνη λειτουργεί ως μέσο διασποράς και διαβροχής ενώ ταυτόχρονα συνδράμει στην σταθερότητα της πρόσφυσης μεταξύ αυτής και του υποστρώματος. Η πρόσφυση αποτελεί ένα από τους βασικούς δείκτες της μελάνης. Συγκεκριμένα, το ακρυλικό συνδετικό υλικό που περιέχεται στις μελάνες version_1 και version_2 (1% κατά όγκο) λειτουργεί ως μέσο πρόσφυσης.

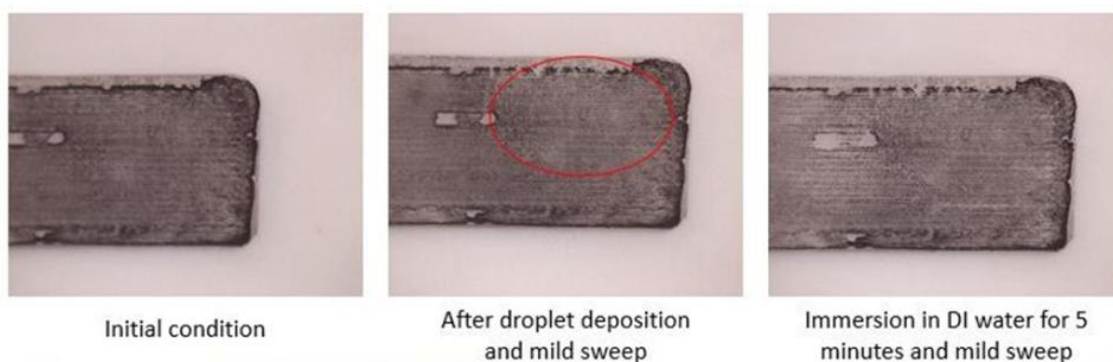
Δοκιμή πρόσφυσης και σταθερότητας υμενίου

Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές αποκόλλησης με ταινία (tape), δοκιμές χάραξης (scratch με μολύβι, θύρας usb) και σταθερότητας του εκτυπωμένου υμενίου, έπειτα από διαβροχή με απιονισμένο νερό (Deionized water, DI). Η μελάνη version_2 εκτυπώθηκε στην άνω επιφάνεια προεπεξεργασμένου υποστρώματος PLA. Τα αποτελέσματα των δοκιμών απεικονίζονται παρακάτω.

Adhesion (tape) and scratch tests (pencil and USB port tests)



Stability in DI water



Σχήμα 48: Δοκιμές πρόσφυσης και σταθερότητας υμενίου

6.4.1. Δοκιμή χάραξης (scratch test)

Παρατηρήθηκε ότι μετά από την δοκιμή scratch δεν αποκολλήθηκε μελάνη (Σχήμα HB pencil scratch testing) ενώ από διαφορετική λήψη οι χαρακίες δεν παρατηρούνται καθόλου (Σχήμα HB pencil scratch testing, different angle).

6.4.2. Δοκιμή με ταινία

Έπειτα από την δοκιμή με ταινία, δεν παρατηρήθηκε ιδιαίτερα σημαντική απώλεια μελάνης και το εκτυπωμένο υμένιο παρέμεινε άθικτο. Στο Σχήμα tape test και μετά την αποκόλληση της ταινίας από το υμένιο μελάνης, παρατηρείται ελάχιστο υλικό αυτής πάνω στην ταινία.

6.4.3. Διαβροχή με απιονισμένο νερό

Έπειτα από την εναπόθεση σταγόνων νερού πάνω στο εκτυπωμένο υμένιο μελάνης και μετά από περίπου 2 λεπτά, παρατηρήθηκε μια μικρή διάλυση αυτού στην άνω δεξιά περιοχή. Αξίζει να σημειωθεί ότι έπειτα από βύθιση ολόκληρου του δείγματος σε νερό και παραμονής του σε αυτό για περίπου 5 λεπτά, παρατηρήθηκε ολική διάλυση του υμενίου (Σχήμα 48).

Κεφάλαιο 7 – Συμπεράσματα

Οι μελάνες νανοσωματιδίων άνθρακα (με βάση το νερό) και η εφαρμογή τους μέσω τεχνολογίας inkjet σε πολυμερικά υποστρώματα είναι μια εύκολη διαδικασία που χρησιμοποιείται σε πολλές καινοτόμες εφαρμογές. Αυτές χρησιμοποιούνται επειδή διαθέτουν αγωγιμότητα και ικανότητα αξιοποίησης σε χημική ανίχνευση ουσιών (βιοϊατρικές εφαρμογές κ.ά.). Χαρακτηρίζεται από το χαμηλό κόστος και τις χαμηλές εκπομπές ρύπων προς το περιβάλλον, συγκριτικά με άλλες μελάνες που έχουν ως βάση διαλύτες, ορυκτά έλαια κλπ.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε εκτενώς η βελτιστοποίηση των παραμέτρων εκτύπωσης, η δημιουργία ομοιόμορφου εκτυπωμένου υμενίου και παρατηρήθηκε η διαβροχή μεταξύ μελάνης και υποστρώματος. Παρατηρήθηκε ότι, η σύσταση της μελάνης που περιείχε rGO - APTES δεν είχε καλή σταθερότητα και παρουσιάστηκαν αρκετές δυσκολίες κατά την βαθμονόμηση σχηματισμού της σταγόνας. Με βάση τον συντελεστή μεταβλητότητας CV, το δείγμα της συγκεκριμένης μελάνης αποδείχθηκε ανομοιογενές.

Η διαβροχή βελτιώθηκε σημαντικά με τις μεθόδους επιφανειακής τροποποίησης σχηματίζοντας μικρότερη γωνία διαβροχής μεταξύ μελάνης - υποστρώματος (υδρόφοβο → υδρόφιλη συμπεριφορά). Παράλληλα, μέσω επιφανειακής τροποποίησης παρατηρήθηκε βελτίωση της τραχύτητας των επιφανειών PLA που είχε ως αποτέλεσμα την ομοιομορφία του τελικού προϊόντος.

Η διαδικασία σκλήρυνσης των εκτυπωμένων υμενίων, με χρήση λάμπας (IR, red light therapy), λειτούργησε ανασταλτικά στην εκτεταμένη διασπορά (spreading) ενώ παρατηρήθηκε μικρή βελτίωση του φαινομένου «καφέ δακτύλιος» (coffee ring).

Αξιοσημείωτη είναι η αναφορά στον τρόπο εκτύπωσης των σταγόνων (nl). Με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή του διανομέα (DORM), διαπιστώθηκε ομαλότερη σύνδεση των σταγόνων (nl) στα σημεία εκτύπωσης.

Συνοψίζοντας, είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η εκτύπωση μεγάλου όγκου σταγόνων οδηγεί πολλές φορές σε κακή διαβροχή και διασπείρεται εύκολα σε αντίθεση με την εκτύπωση μικρού όγκου σταγόνων. Με την τελευταία επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα τόσο στη διαβροχή όσο και στην πρόσφυση της μελάνης με το υπόστρωμα.

Βιβλιογραφία

- [1] Torrisi F., Hasan T., Wu W.P., Sun Z.P., Lombardo A., Kulmala T.S., Hsieh G.W., Jung S.J., Bonaccorso F., Paul P.J., Chu D.P., Ferrari A.C., (2012). Inkjet Printed Graphene Electronics. *ACS Nano*, 6(4), 2992–3006.
- [2] Μπελέση Β., Β. Γεωργακίλας, Δ. Πετρίδης, Θ. Στεριώτης, Σ. Νομικός. (2016). Καινοτόμα αγώγιμα μελάνια με εφαρμογής στα λειτουργικά έντυπα. Παρ.3, σελ.2.
- [3] Derby B. (2011). Inkjet printing ceramics: From drops to solid. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(14), 2543–2550.
- [4] Tekin E., de Gans B.J., Schubert U.S. (2004). Ink-jet printing of polymers - from single dots to thin film libraries. *Journal of Materials Chemistry*, 14(17), 2627–2632.
- [5] Derby B. (2010). Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annual Review of Materials Research*, 40, 395–414.
- [6] Nollet J. A., Watson W., (1749). Accompanying an Examination of Certain Phaenomena in Electricity. *Philosophical Transactions*, 46, 368–397.
- [7] Savart F. (1833). Mémoire sur la constitution des veines liquides lancees par des orifices circulaires en mince paroi. *Annales de Chimie et de Physique*, 53, 337.
- [8] Plateau M.T., (1856). On the recent theories of the constitution of jets of liquid issuing from circular orifices. *Philosophical Magazine Series 4*, 12 (76), 286–297.
- [9] Thomson W. (1897). Recording instruments. US Patents, 588251 A.
- [10] Rayleigh F.R.S. (1878). On the instability of jets. *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10(4), 4–13.
- [11] Le H.P., (1998). Progress and Trends in Ink-Jet Printing Technology. *Journal of Imaging Science and Technology*, 42(1), 49–62.
- [12] Cummins G., Desmulliez M.P.Y. (2012). Inkjet printing of conductive materials: a review. *Circuit World*, 38(4), 193–213.
- [13] Magdassi S., (2009). The chemistry of ink-jet inks, Chapter 13, World Scientific Publishing.
- [14] Hansell C.W. (1950). Jet sprayer actuated by supersonic waves. US Patents, 2512743 A.
- [15] Brunahl J., Grishin A.M. (2002). Piezoelectric shear mode drop-on-demand inkjet actuator. *Sensors and Actuators, A*, 101, 371-382.
- [16] Li J., Rossignol F., Macdonald J., (2015). Inkjet printing for biosensor fabrication: combining chemistry and technology for advanced manufacturing. *Lab on a Chip*, 15(12), 2538-2558.
- [17] Nayak L., Mohanty S., Nayak S. K., Ramadoss A. (2019). A review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(29), 8771-8795.
- [18] Smith P.J., Shin D.Y., Stringer J.E., Derby B., Reis N., (2006). Direct ink-jet printing and low temperature conversion of conductive silver patterns. *Journal of Materials Science*, 41(13), 4153–4158.
- [19] Magdassi S., (2010). Ink requirements and formulations guidelines, in *The chemistry of inkjet inks.* , World Scientific Publishing: Singapore.
- [20] Henry J Hannan (2007). *Technician's Formulations Handbook for Industrial and Household Cleaning Products*. Kyril LLC, Waukesha, Wisconsin, Physical Properties, page 7.
- [21] McKinley G. H., Renardy M., (2011). Wolfgang von Ohnesorge. *Physics of Fluids*, 23(12), 127101.
- [22] Reis N., Derby B., (2000). Ink jet deposition of ceramic suspensions: Modelling and experiments of droplet formation. *Materials Development for Direct Write Technologies*, 624, 65–70.
- [23] Stow C.D. & Hadfield M.G. (1981). An Experimental Investigation of Fluid-Flow Resulting from the Impact of a Water Drop with an Unyielding Dry Surface. *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 373(1755), 419–441.
- [24] Duineveld P.C., de Kok M.A., Buechel M., Sempel A.H., Mutsaers K.A.H., van de Weijer P., Camps I.G.J., van den Biggelaar T.J.M., Rubingh J.E.J.M., Haskal E.I. (2002). Ink-jet printing of polymer light-emitting

- devices. *Organic Light-Emitting Materials and Devices V*, 4464, 59–67.
- [25] Derby B. (2015). Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing. *Engineering*, 1(1), 113–123.
- [26] Li Y., Fu C., Xu J., (2007). Topography of thin film formed by drying silver nanoparticle dispersion droplets. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46 (10), 6807.
- [27] Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., Jabbour G.E., (2010). Inkjet printing—process and its applications. *Advanced Materials*, 22(6), 673–685.
- [28] Dodabalapur A. (2006) *Mater. Today*, 9, 24.
- [29] Jang J., (2006). *Mater. Today*, 9, 46.
- [30] Sirringhaus H., Kawase T., Friend R.H., Shimoda T., Inbasekaran M., Wu W., Woo E.P., (2000). High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. *Science*, 290(5499), 2123–2126.
- [31] Wang J. Z., Gu J., Zenhausern F., Sirringhaus H. (2006). Low-cost fabrication of submicron all polymer field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 88(13), 133502.
- [32] Sele C.W., Werne T., Friend R.H., Sirringhaus H. (2005). Lithography-Free, Self-Aligned Inkjet Printing with Sub-Hundred-Nanometer Resolution. *Adv. Mater.*, 17, 997
- [33] Daniel J., Arias A. C., Wong W., Lujan R., Ready S., Krusor B., Street R. (2007). Jet-printed active-matrix backplanes and electrophoretic displays. *Japanese Journal of Applied Physics*, 36(3), 1363.
- [34] Tekin E., Wijlaars H., Holder E., Egbe D.A., Schubert U.S., (2006). Film thickness dependency of the emission colors of PPE–PPVs in inkjet printed libraries. *Journal of Materials Chemistry*, 16(44), 4294–4298.
- [35] Shigematsu S., Ishida Y., Nakashima N., Asano T., (2008). Electrostatic inkjet printing of carbon nanotube for cold cathode application. *Japanese Journal of Applied Physics*, 46(6), 5109.
- [36] Small W.R., Masdarolomoor F., Wallace G., (2007). Inkjet deposition and characterization of transparent conducting electroactive polyaniline composite films with a high carbon nanotube loading fraction. *Journal of Materials Chemistry*, 17(41), 4359–4361.
- [37] Aernouts T., Aleksandrov T., Giroto C., Genoe J., Poortmans, J. (2008). Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. *Applied Physics Letters*, 92(3), 22.
- [38] Voit W., Zapka W., Belova L., Rao K.V., (2003). Application of inkjet technology for the deposition of magnetic nanoparticles to form micron-scale structures. *IEE Proceedings-Science, Measurement and Technology*, 150 (5), 252–256.
- [39] Pond S.F. (2000). *Inkjet Technology and Product Development Strategies*. Carlsbad: Torrey Pines Research.
- [40] Crowley K., O'Malley E., Morrin A., Smyth M. R., Killard A. J. (2008). An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode. *Analyst*, 133(3), 391–399.
- [41] Lee H.K., Joyce M.K., Fleming P.D., Cameron J.H. (2002). Production of a Single Coated Glossy Inkjet Paper Using Conventional Coating and Calendering Methods. *Proceedings from TAPPI Coating and Graphic Arts Conference and Trade Fair*.
- [42] Ohya H., Kida, S., Abe T., (2004). A Study of New Pigment Precursor for Inkjet Applications. <http://konicaminolta.com>
- [43] Svanholm E. (2007). *Printability and ink-coating interactions in inkjet printing (Doctoral dissertation, Fakulteten för teknik-och naturvetenskap)*.
- [44] Chovancova V., Fleming P. D., Howell P., Rasmusson A. (2005). Color and Lightfastness Performance of Different Epson Ink Sets. *Journal of Imaging Science and Technology*, 49(6), 652–659.
- [45] Desie G., Allaman S., Lievens O., Anthonissen K., Soucemarianadin A. (2002). Influence of Substrate Properties in Drop on Demand Printing. *Proceedings from NIP18: International Conference on Digital Printing Technologies*, San Diego, CA, USA, 360–365.
- [46] Fischer M. C. (2005). *Creating Long-lasting Inkjet Prints*. www.nedcc.org
- [47] Martin T., (2005). Navigating the Digital Ink Jungle. *SGIA Journal*, 3, 5–11.
- [48] LeClaire J., (2006). *UV-Curable Technology*. Signindustry.com, 4.

- [49] Titterington D. R. (1996). A Preview Of Phase Change Inkjet Technology. Proceedings from New Printing Technologies Symposium, Atlanta, GA, USA., 153–154.
- [50] Marx D., (2004). UV-Inkjet Printing for Commercial Graphics: Markets and Applications: Radtech.
- [51] Tan H.W., J. An, T. Tran, C. K. Chua (2019). Metallic Nanoparticle Inks for 3D Printing of Electronics, Adv. Electron. Mater, Singapore Centre for 3D Printing School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Singapore, 1800831.
- [52] Madhu, (2018). <https://lafayettefirefighters.com/el/difference-between-dispersant-and-surfactant>
- [53] Perelaer J., Abbel R., Wünscher S., Jani R., Lammeren T. van, Schubert U.S., (2012). Roll-to-Roll Compatible Sintering of Inkjet Printed Features by Photonic and Microwave Exposure: From non-Conductive Ink to 40% Bulk Silver Conductivity in Less Than 15 seconds. *Advanced Materials*. 24, 2620–2625.
- [54] Allen G. L., Bayles R. A., Gile W.W., W. A. Jesser. (1986). No Title. *Thin Solid Films*, 144, 297.
- [55] Reder J. (2012). *Inkjet Technology for Digital Fabrication*, John Wiley & Sons, Ltd.
- [56] Wang F., P. Mao, H. He., (2016). Dispensing of high concentration Ag nano-particles ink for ultra-low resistivity paper-based writing electronics (6), 21398.
- [57] Kamyshny A., S. Magdassi, (2014). *Small*, 10, 3515.
- [58] Roduner E. (2006). *Chem. Soc. Rev.* 35, 583.
- [59] Li J., Ye F., Vaziri S., Muhammed M., Lemme M.C., Östling, M., (2013). Efficient inkjet printing of graphene. *Adv. Mater.*, 25, 3985–3992.
- [60] Wroblewski G., Kielbasinski K., Stapinski T., Jaglarz J., Marszalek K., Swatowska B., Dybowska-Sarapuk L., Jakubowska M., (2015). Graphene platelets as morphology tailoring additive in carbon nanotube transparent and flexible electrodes. *J. Nanomater.*
- [61] Dybowska-Sarapuk Ł., Szalapak J., Wróblewski G., Wyzkiewicz I., Słoma, M., Jakubowska M. (2016) Rheology of inks for various techniques of printed electronics. In *Advanced Mechatronics Solutions*; Springer: New York, NY, USA, Volume 393.
- [62] Wallevik O.H., Feys D., Wallevik J.E., Khayat K.H., (2015). Avoiding inaccurate interpretations of rheological measurements for cement-based materials. *Cem. Concr. Res.*, 78, 100–109.
- [63] Charlie O' Mahony, Ehtsham Ul Haq, Christophe Silien and Syed A. M. Tofail. (2019). Rheological Issues in Carbon-Based Inks for Additive Manufacturing, *Review Journal, Micromachines*, 10, 99, pg.4.
- [64] Ihalainen P., Määttänen A., Sandler N., (2015). Printing technologies for biomolecule and cell-based applications. *International Journal of Pharmaceutics*, 494 (2), 585–592.
- [65] McManus P.A., Jaeger W., Le H. P., Titterington D.R., (1983). Paper Requirements for Color Imaging with Ink-Jets. *Tappi Journal*, 66(7), 81–85.
- [66] Bares S. J. (1991). *Handbook Of Imaging Materials. Papers and Films for Ink Jet Printing.*, 546–562.
- [67] Babinsky V. (1998). Ink Jet Paper Development. Proceedings from Intertech Conferences: Specialty & Technical Papers 98, San Fransisco, CA, USA, 12.
- [68] Johnson H., (2004). *Mastering Digital Printing. Course Technology PTR.*
- [69] Tsai Y.G., Inoue M., Colasurdo T., (1999). The Effect of Sizing Materials on the Ink Absorption in Paper. Proceedings from TAPPI 99 Preparing for the Next Millenium, Atlanta, GA, USA, Pp., 111–122.
- [70] Rahman L. (2003). Factors Affecting the Performance of Inkjet Papers. Proceedings from Spring Technical Conference & Trade Fair, Chicago, IL, USA, 19.
- [71] Lyne M. B., Aspler J. S., (1985). Paper for Ink Jet Printing. *TAPPI Journal*, 68(5), 106–110.
- [72] Hentzschel P. (2000). Polyvinyl Alcohol. *Papermaking Science and Technology: Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, 277–287.
- [73] Dumont M. (2000). *Silica Canadian Minerals Yearbook.*
- [74] Harris T. (2003). Treading Carefully - Specialty Silicas Market Cools Down. *IM*, 52–55.
- [75] Morea-Swift G., Jones H., (2000). The Use of Synthetic Silicas in Coated Media for Ink-Jet Printing.

- Proceedings from Coating Conference, Washington, DC, USA, 317–328.
- [76] Londo M., (2000). On-Machine Coating of Inkjet Paper Possible with Modified Kaolin. *Pulp & Paper Journal*,74(5), 37–43.
- [77] Cody H. M. (1999). Consolidation, Competition Changing Printing Paper and Pigment Markets. *Pulp & Paper Journal*,73(9), 46–50.
- [78] Gane P.A.C. (2001). Mineral Pigments for Paper: Structure, Function and Development Potential (Part I). *Wochenblatt Für Papier fabrikation*, 129 (3), 110–116.
- [79] Pelto M. (2006). PCC: The Coating Pigment of the Future. *Wochenblatt Für Papierfabrikation*,134(9), 510–511.
- [80] Hladnik & Muck (2002). Characterization of Pigments in Coating Formulations for High-End Ink-Jet Papers. *Dyes and Pigments*, 54(3), 253–263.
- [81] Schuman T. (2002). Poly(vinyl alcohol)-Coated Papers - Effects of Surface Characteristics of the Substrate. Chalmers University.
- [82] Muck T., (2003). The Investigation of Interaction at Ink-Jet Print. *Papir*, 31(1–2), 44–52.
- [83] Hladnik A., Muck T. and Kosmelj K., (2003). "Influence of Coating Colour Ingredients on Paper and Printing Properties of Inkjet Paper", Proceedings from 30th International IARIGAI Research Conference:Advances in Printing Science and Technology, Dubrovnic Cavtat,Croatia, pp. 91-97.
- [84] Khoultaev K. & Graczyk T. (2001). "Influence of Polymer-Polymer Interactions on Properties of Ink Jet Coatings", *Journal of Imaging Science and Technology*, 48(1), 16-23
- [85] Sabreen Scott, Dene Taylor, (2013). Innovating Inkjet Technologies for Plastic Products. *Plastics Decorating*. Article.
- [86] Werner Zapka (2018). Handbook of Industrial Inkjet Printing. Surface Pretreatment for Wettability Adjustment., Issue 29, 509-528.
- [87] Bredikhin Vlad. I., Bituryn Nik. M. (2017). Contact angle measurements with constant drop volume. Control of wettability of some materials by physico-chemical treatment. *International Journal of Engineering Research & Science (IJOER)*. Vol-3, Issue-11, ISSN: [2395-6992], [82-87]
- [88] Sabreen Scott (2017). Surface Pretreatments and Custom Inks Advance Inkjet Printing of Plastics and Films. *Plastics Decorating*. Article.
- [89] K. Arapov, G. Bex, R. Hendriks et.al. (2016). *Adv. Eng. Mater.* doi: 10.1002/adem.201500646
- [90] J. R. Greer and R. A. Street (2007). *Acta Materialia*, 55, 18, 6345–6349.
- [91] Sampaio P.G.V., Gonzalez M.O.A., de Oliveira Ferreira P., da Cunha Jacome Vidal P., Pereira J.P.P., Ferreira H.R., Oprime P.C., (2020). Overview of printing and coating techniques in the production of organic photovoltaic cells. *International Journal of Energy Research*, 44(13), 9912–9931.
- [92] Moya A., Sowade E., del Campo F.J., Mytra K.Y., Ramon E., Villa R., Baumann R.R., Gabriel G., (2016). All inkjet printed dissolved oxygen sensors on flexible plastic substrates. *Organ Electron*, 39, 168-176.
- [93] Banks CE , Foster CW , Kadara RO, (2016). *Screen-Printing Electrochemical Architectures* . Cham Springer International Publishing.
- [94] Moya Ana, Gemma Gabriel, Rosa Villa and F. Javier del Campo. (2017). *Current Opinion in Electrochemistry*, Inkjet-printed electrochemical sensors, [3], 29–39
- [95] Everett D.H. (1988). *Basic Principles of Colloid Science*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK.
- [96] Barrie C.L. (2004). *Rheology of Carbon Black Dispersions*; Cardiff University: Cardiff, UK.
- [97] Willenbacher N., Georgieva K., (2013). *Rheology of Disperse Systems*, Wiley: New York, pg. 15–20.
- [98] Mueller B.S., Mader A.H.M., (2009). The rheology of suspensions of solid particles. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 2010, 1201–1228.
- [99] Liang, A., Jiang X., Hong X., Jiang Y., Shao, Z., Zhu D., (2013). Recent Developments Concerning the Dispersion Methods and Mechanisms of Graphene. *Coatings*, 8, 33.
- [100] Jakus A.E., Secor E.B., Rutz A.L., Jordan S.W., Hersam M.C., Shah R.N. (2015). Three-dimensional

- printing of high-content graphene scaffolds for electronic and biomedical applications. *ACS Nano*, 9, 4636–4648.
- [101] Kim F., Cote L.J., Huang J., (2010). Graphene oxide: Surface activity and two-dimensional assembly. *Adv. Mater.* 22, 1954–1958.
- [102] Jakus A.E., Shah R.N., (2016). Creating electronic and biomedical structures and devices. *Mater. Matters*, 11,43–48.
- [103] Wei X., Li D., Jiang W., Gu Z., Wang X., Zhang Z., Sun Z., (2015). 3D Printable Graphene Composite. *Sci. Rep.*, 5, 1–7.
- [104] Secor E.B., Prabhumirashi P.L., Puntambekar K., Geier M.L., Hersam M.C., (2013). Inkjet printing of highconductivity, flexible graphene patterns. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4, 1347–1351.
- [105] Uddin M.E., Kuila T., Nayak G.C., Kim N.H., Ku B.C., Lee J.H., (2013). Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene. *Journal of Alloys and Compounds*, 562,134–142.
- [106] Fernández-Merino M.J., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Guardia L., Solís-Fernández P., Salinas-Torres D., Cazorla-Amorós D., Morallón E., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. (2012). Investigating the influence of surfactants on the stabilization of aqueous reduced graphene oxide dispersions and the characteristics of their composite films. *Carbon*, 50, 3184–3194.
- [107] Kovalchuk N.M., Nowak E., Simmons M.J.H., (2017). Kinetics of liquid bridges and formation of satellite droplets: Difference between micellar and bi-layer forming solutions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*,521, 193–203.
- [108] Lin Z., Le T., Song X., Yao Y., Li Z., Moon K., Tentzeris M.M., Wong C., (2013). Preparation of Water-Based Carbon Nanotube Inks and Application in the Inkjet Printing of Carbon Nanotube Gas Sensors. *J. Electron. Packag.*, 135, 011001.
- [109] Kordas K., Mustonen T., Tóth G., Jantunen H., Lajunen M., Soldano C., Talapatra S., Kar S., Vajtai R., Ajayan P.M., (2006). Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. *Small*, 2, 1021–1025.
- [110] R. Alcantara, J.M. Jimenez-Mateos, P. Lavela, J.L. Tirado, (2001) Carbon black: a promising electrode material for sodium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 3 (11) 639–642.
- [111] Shaohua Jiang, Li Jin, Haoqing Hou and Lin Zhang, (2019). Polymer-Based Nanocomposites with High Dielectric Permittivity, Chapter 8, page 224.
- [112] Tekinalp H.L., Kunc V., Velez-Garcia G.M., Duty C.E., Love L.J., Naskar A.K., Blue C.A., Ozcan S., (2014) Highly oriented carbon fiber-polymer composites via additive manufacturing. *Compos. Sci. Technol.*, 105,144–150
- [113] Abd El-Rahman, A., Saad E., Aydemir C., Özsoy S.A., Yenidoğan S. (2021). Drying methods of the printing inks. *Journal of Graphic Engineering and Design*, 12(2), 29.
- [114] Brancher (2019) Drying. Available from: <http://www.brancher.com/Drying.html?lang=en>
- [115] Sunnerberg G. & Larsson L.O. (ed.), (1987). Paper structure and its influence upon paper-ink interaction. Topical themes in newsprint - printing research. Sweden, Swedish Newsprint Research Centre (TFL).
- [116] Aydemir C., Özsoy S. A. (2020). Environmental impact of printing inks and printing process. *Journal of Graphic Engineering and Design*. 11 (2), 11-17.
- [117] Mirković I.B., Medek G., Bolanča Z., (2019). Ecologically sustainable printing: Aspects of printing materials. *Technical Gazette*. 26 (3), 662-667.
- [118] Chen P., Chen H., Qiu J., Zhou C. (2010). Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO₂ nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates. *Nano Res.*, 3, 594–603.
- [119] Taylor A.D., Kim E.Y., Humes V.P., Kizuka J., Thompson L., (2007). Inkjet Printing of Carbon Supported Platinum 3-D Catalyst Layers for Use in Fuel Cells. *J. Power Sources*, 171, 101–106.
- [120] Ha M., Xia Y., Green A.A., Zhang W., Renn M.J., Kim C.H., Hersam M.C., Frisbie (2010) Printed, Sub-3V Digital Circuits on Inks. *ACS Nano*, 4, 4388–4395.

- [121] Kim J.H., Chang W.S., Kim D., Yang J.R., Han J.T., Lee G.W., Kim J.T., Seol S.K., (2015) S.K. 3D printing of reduced graphene oxide nanowires. *Adv. Mater.*, 27, 157–161.
- [122] Carey T., Cacovich S., Divitini G., Ren J., Mansouri A., Kim J.M., Wang C., Ducati C., Sordan R., Torrisi F. (2017). Fully inkjet-printed two-dimensional material field-effect heterojunctions for wearable and textile electronics. *Nat. Commun.*, 8, 1202.
- [123] Ji A., Chen Y., Wang X., Xu C., (2018). Inkjet printed flexible electronics on paper substrate with reduced graphene oxide/carbon black ink. *J. Mater. Sci.*, 29, 1–11.
- [124] Loffredo F., Del Mauro A.D.G., Burrasca G., La Ferrara V., Quercia L., Massera E., Di Francia G., Sala D., (2009). Ink-jet printing technique in polymer/carbon black sensing device fabrication. *Sens. Actuators B Chem.*, 143, 421–429
- [125] Huang L., Huang Y., Liang J., Wan X., Chen Y., (2011). Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. *Nano Res.*, 4, 675–684.
- [126] Wang T., Cook C.C., Serban S., Ali T., Drago G., Derby B., (2012). Fabrication of glucose biosensors by inkjet printing. *arXiv:1207.1190v1*.
- [127] Fu K., Wang Y., Yan C., Yao Y., Chen Y., Dai J., Lacey S., Wang Y., Wan J., Li T., et al (2016). Graphene Oxide - Based Electrode Inks for 3D-Printed Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 28, 2587–2594.
- [128] Browne M.P., Novotný F., Sofer Z., Pumera M. (2018). 3D Printed Graphene Electrodes' Electrochemical Activation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 40294–40301
- [129] Yao B., Chandrasekaran S., Zhang J., Xiao W., Qian F., Zhu C., Duoss E.B., Spadaccini C.M., Worsley M.A., Li Y., (2018). Efficient 3D Printed Pseudocapacitive Electrodes with Ultrahigh MnO₂ Loading. *Joule*, in press.
- [130] Yu G., Hu L., Liu N., Wang H., Vosgueritchian M., Yang Y., Cui Y., Bao Z., (2011). Enhancing the supercapacitor performance of graphene/MnO₂ nanostructured electrodes by conductive wrapping. *Nano Lett.*, 11, 4438–4442.
- [131] Pei Z., Hu H., Liang G., Ye C., (2017). Carbon-Based Flexible and All-Solid-State Micro-supercapacitors Fabricated by Inkjet Printing with Enhanced Performance. *Nano-Micro Lett.*, 9, 19.
- [132] Chen B., Jiang Y., Tang X., Pan Y., Hu S. (2017). Fully Packaged Carbon Nanotube Supercapacitors by Direct Ink Writing on Flexible Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 28433–28440.
- [133] Lee S.J., Zhu W., Nowicki M., Lee G., Heo D.N., Kim J., Zuo Y.Y., Zhang L.G., (2018). 3D printing nanoconductive multi-walled carbon nanotube scaffolds for nerve regeneration. *J. Neural Eng.* 15, 016018.
- [134] Ho C.M.B., Mishra A., Lin P.T.P., Ng S.H., Yeong W.Y., Kim Y.J., Yoon Y.J. (2017). 3D Printed Polycaprolactone Carbon Nanotube Composite Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Macromol. Biosci.*, 17, 1–9.
- [135] Batchelor G.K. (2000). *An Introduction to Fluid Dynamics*; Cambridge University Press: Cambridge, UK, ISBN 9780521663960.
- [136] Derby B., Reis N. (2003). Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions. *MRS Bull.* 28, 815–818.
- [137] Zhang Y., Nayak T.R., Hong H., Caia W., (2013). Graphene: A versatile nanoplatform for biomedical applications. *Nanoscale*, 4, 3833–3842.
- [138] Sneek A., Ailas H., Gao F., Leppäniemi J., (2021). Reverse-Offset Printing of Polymer Resist Ink for Micrometer-Level Patterning of Metal and Metal-Oxide Layers. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 41782–41792.
- [139] Goh G.L., Zhang H., Chong T.H., Yeong W.Y. (2021). 3D Printing of Multilayered and Multimaterial Electronics: A Review. *Adv. Electron. Mater.*, 7, 21004455.
- [140] Hussin H., Soin N., Wan Muhamad Hatta S.F., Md Rezali F.A., Abdul Wahab Y., (2021). Review—Recent Progress in the Diversity of Inkjet-Printed Flexible Sensor Structures in Biomedical Engineering Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 168, 077508.
- [141] Goh G.L., Agarwala S., Yeong W.Y. (2019). Aerosol-Jet-Printed Preferentially Aligned Carbon Nanotube Twin-Lines for Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 43719–43730.

- [142] Park T.H., Shuler M.L., (2003). Integration of cell culture and microfabrication technology. *Biotechnol. Prog.*, 19, 243–253
- [143] Kampfrath, G., Hintsche R., (1989). Plasma-Polymerized Thin Films for Enzyme Immobilization in Biosensors. *Anal. Lett.*, 22, 2423–2431.
- [144] Hiratsuka A., Kojima K., Muguruma H., Lee K., H. Suzuki, Karube I., (2005). Electron transfer mediator micro-biosensor fabrication by organic plasma process. *Biosens. Bioelectron.*, 21, 957–964.
- [145] Stempien Z., Kozicki M., Pawlak R., Korzeniewska E., Owczarek G., Poscik A., Sajna D., (2016). Ammonia gas sensors ink-jet printed on textile substrates. In *Proceedings of the IEEE Sensors*, Orlando, FL, USA, 30 October–3 November.
- [146] Hussain A., Abbas N., Ali A., (2022). Inkjet Printing: A Viable Technology for Biosensor Fabrication. *Chemosensors*, 10(3), 103.
- [147] Xu Y., Xiao M., Liu X., Xu S., Du T., Xu J., Yang Q., Xu Y., Han Y., Li T., et al. (2020). Significance of serology testing to assist timely diagnosis of SARS-CoV-2 infections: Implication from a family cluster. *Emerg. Microbes Infect.*, 9, 924–927.
- [148] Fathi-Hafshejani P., Azam N., Wang L., Kuroda M.A., Hamilton M.C., Hasim S., Mahjouri - Samani M. (2021). Two-Dimensional Material-Based Field-Effect Transistor Biosensor for Detecting COVID-19 Virus (SARS-CoV-2). *ACS Nano*, 15, 11461–11469.
- [149] Torrente-Rodríguez RM, Lukas H, Tu J, Min J, Yang Y, Xu C, Rossiter HB, Gao W, (2020). SARS-CoV-2 RapidPlex: A Graphene-based Multiplexed Telemedicine Platform for Rapid and Low-Cost COVID-19 Diagnosis and Monitoring, *Matter* (3),1981–1998.
- [150] Wang M., Y. Yang, W. Gao, (2021) Laser-Engraved Graphene for Flexible and Wearable Electronics, *Trends in Chemistry*,3, 969-981.
- [151] Xiang L., Wang Z., Liu Z., Weigum S.E., Yu Q., Chen M.Y., (2016). Inkjet-Printed Flexible Biosensor Based on Graphene Field Effect Transistor. *IEEE Sens. J.*, 16, 8359–8364.
- [152] European Commission. (2012). eHealth action plan 2012–2020: Innovative healthcare for the 21st century. EC, Brussels, Available at: <http://ec.europa.eu/digital-agenda/en/news/ehealthaction-plan-2012-2020-innovative-healthcare-21st-century>.
- [153] Voutsidou S., E. Moraitis, E. Jelastopoulou, A. Sissouras, G. Charalampous, (2019). Electronic health applications in primary medical health care: Advantages and expectations. *Archives of Hellenic Medicine*, 36(3), pg. 414.
- [154] Kanno Y., Ino K., Shiku H., Matsue T. (2015). A local redox cycling-based electrochemical chip device with nanocavities for multi-electrochemical evaluation of embryoid bodies. *Lab Chip*, 23, 4404–4414.
- [155] Martínez-Domingo C., Conti, S., de la Escosura-Muñiz A., Terés L., Merkoçi A., Ramon E., (2020) Organic-based field effect transistors for protein detection fabricated by inkjet-printing. *Org. Electron.*, 84, 105794.
- [156] Adly N., Feng L., Krause K.J., Mayer D., Yakushenko A., Offenhäusser A., Wolfrum B. (2017). Flexible Microgap Electrodes by Direct Inkjet Printing for Biosensing Application. *Adv. Biosyst.*, 1, 1600016.
- [157] Wang J.Z., Zheng Z.H., Li H.W., Huck W.T.S., Sirringhaus H, (2004). Dewetting of conducting polymer inkjet droplets on patterned surfaces. *Nat. Mater.*, 3, 171–176.
- [158] Ahmed J., Rashed M.A., Faisal M., Harraz F.A., Jalalah M., Alsareii S.A. (2021). Novel SWCNTs-mesoporous silicon nanocomposite as efficient non-enzymatic glucose biosensor. *Appl. Surf. Sci.*, 552, 149477.
- [159] Kim S.H., Lee S.M., Kim D.U., Cui J.Z., Kang S.W., (2001). Enzyme-based glucose biosensor using a dye couple system. *Dye. Pigment.*, 49, 103–108.
- [160] Mohankumar P., Ajayan J., Mohanraj T., Yasodharan R., (2021). Recent developments in biosensors for healthcare and biomedical applications: A review. *Meas. J. Int. Meas. Confed.*, 167, 108293.
- [161] Bai Y., Guo Q., Xiao J., Zheng M., Zhang D., Yang J. (2021). An inkjet-printed smartphone-supported electrochemical biosensor system for reagentless point-of-care analyte detection. *Sens. Actuators B Chem.*, 346, 130447.
- [162] Gao W., Emaminejad S., Nyein H.Y.Y., Challa S., Chen K., Peck A., Fahad H.M., Ota H., Shiraki H., Kiriya D., et al. (2016). Fully integrated wearable sensor arrays for multiplexed in situ perspiration analysis.

Nature 529, 509–514.

- [163] Heikenfeld J. (2016). Technological leap for sweat sensing. *Nature*, 529, 475–476.
- [164] Baker L.B. (2019) Physiology of sweat gland function: The roles of sweating and sweat composition in human health. *Temperature*, 6, 211–259.
- [165] Kaushik A., Vasudev A., Arya S.K., Pasha S.K., Bhansali S. (2014). Recent advances in cortisol sensing technologies for point-of-care application. *Biosens. Bioelectron.* 53, 499–512.
- [166] Kim J., Campbell A.S., Wang J., (2018). Wearable non-invasive epidermal glucose sensors: A review. *Talanta*, 177, 163–170.
- [167] Nyein H.Y.Y., Tai L.C., Ngo Q.P., Chao M., Zhang G.B., Gao W., Bariya, M., Bullock, J., Kim, H., Fahad H.M. (2018). A Wearable Microfluidic Sensing Patch for Dynamic Sweat Secretion Analysis. *ACS Sensors*, 3, 944–952.
- [168] Naik A.R., Zhou Y., Dey A.A., Arellano D.L.G., Okoroanyanwu U., Secor E.B., Hersam M.C., Morse J., Rothstein J.P., Carter K.R., (2022). Printed microfluidic sweat sensing platform for cortisol and glucose detection. *Lab Chip*, 22, 156–169.
- [169] Hrapovic S., Liu Y., Male K.B., Luong J.H.T., (2004) Electrochemical Biosensing Platforms Using Platinum Nanoparticles and Carbon Nanotubes. *Anal. Chem.*, 76, 1083–1088.
- [170] Shi W., Ma Z., (2010). Amperometric glucose biosensor based on a triangular silver nanoprisms/chitosan composite film as immobilization matrix. *Biosens. Bioelectron.*, 26, 1098–1103.
- [171] Archana V., Xia Y., Fang R., Gnana Kumar G. (2019). Hierarchical CuO/NiO-Carbon Nanocomposite Derived from Metal Organic Framework on Cello Tape for the Flexible and High Performance Nonenzymatic Electrochemical Glucose Sensors. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 7, 6707–6719.
- [172] Chang G., Shu H., Ji K., Oyama M., Liu X., He Y. (2014). Gold nanoparticles directly modified glassy carbon electrode for non-enzymatic detection of glucose. *Appl. Surf. Sci.* 288, 524–529.
- [173] Tominaga M., Shimazoe T., Nagashima M., Taniguchi I., (2005). Electrocatalytic oxidation of glucose at gold nanoparticle-modified carbon electrodes in alkaline and neutral solutions. *Electrochem. Commun.*, 7, 189–193.
- [174] Kant T., Shrivastava K., Tapadia K., Devi R., Ganesan V., Deb M.K. (2021). Inkjet-printed paper-based electrochemical sensor with gold nano-ink for detection of glucose in blood serum. *New Journal of Chemistry*, 45(18) , 8297–8305.
- [175] El-Ads E.H., Galal A., Atta N.F. (2015). Electrochemistry of glucose at gold nanoparticles modified graphite/SrPdO₃ electrode—Towards a novel non-enzymatic glucose sensor. *J. Electroanal. Chem.*, 749, 42–52.
- [176] Sui Y., Zorman C.A., (2020). Review—Inkjet Printing of Metal Structures for Electrochemical Sensor Applications. *J. Electrochem. Soc.*, 167, 037571.
- [177] Mass M., Veiga L. S., Garate O., Longinotti G., Moya A., Ramón E., Gabriel G., (2021). Fully inkjet-printed biosensors fabricated with a highly stable ink based on carbon nanotubes and enzyme-functionalized nanoparticles. *Nanomaterials*, 11(7), 1645.
- [178] Wang H.S., Pan Q.X., Wang G.X. (2005). A biosensor based on immobilization of horseradish peroxidase in chitosan matrix cross-linked with glyoxal for amperometric determination of hydrogen peroxide. *Sensors*. 5, 266–276.
- [179] Rodrigues R.C., Ortiz C., Berenguer-Murcia Á., Torres R., Fernández-Lafuente R., (2013). Modifying enzyme activity and selectivity by immobilization. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 6290–6307.
- [180] Hoarau M., Badieyan S., Marsh E.N.G., (2017). Immobilized enzymes: Understanding enzyme-surface interactions at the molecular level. *Org. Biomol. Chem.*, 15, 9539–9551.
- [181] Cho I.H., Kim D.H., Park S. (2020). Electrochemical biosensors: Perspective on functional nanomaterials for on-site analysis. *Biomater. Res.*, 24, 6.
- [182] Molinari J., Florez L., Medrano A., Monsalve L., Ybarra G., (2018). Electrochemical Determination of Lactoglobulin Employing a Polystyrene Bead-Modified Carbon Nanotube Ink. *Biosensors*, 8, 109.
- [183] Fernandes R.S., Raimundo I.M., Pimentel M.F. (2019). Revising the synthesis of Stöber silica nanoparticles: A multivariate assessment study on the effects of reaction parameters on the particle size. *Colloids*

- Surf. A Physicochem. Eng. Aspects., 577, 1–7.
- [184] Cortina M. E., Melli L. J., Roberti M., Mass M., Longinotti G., Tropea S., Lloret P., Rey Serrantes D.A., Salomon F., Lloret M., et al. (2016). Electrochemical Magnetic Microbeads-based Biosensor for Point-of-Care Serodiagnosis of Infectious Diseases. *Biosens. Bioelectron.*, 80, 24–33.
- [185] Komuro N., Takaki S., Suzuki K., Citterio D., (2013). Inkjet printed (bio)chemical sensing devices. *Anal. Bioanal. Chem.*, 405, 5785–5805.
- [186] Noh Y., Zhao N., Caironi M., Sirringhaus H., (2007). Downscaling of self-aligned, all-printed polymer thin-film transistors. *Nat. Nanotechnol.*, 2, 784–789.
- [187] Bartolo D., Boudaoud A. Nancy G., Bonn D. (2007). Dynamics of non-Newtonian droplets. *Phys. Rev. Lett.*, 99, 174502.
- [188] Park J.U., Hardy M., Kang S.J., Barton K., Adair K., Mukhopadhyay D.K., Lee C.Y., Strano M.S., Alleyne A.G., Georgiadis J.G., (2007). High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat. Mater.*, 6, 782–789.
- [189] Yu X., Xing R., Peng Z., Lin Y., Du Z., Ding J., Wang L., Han Y., (2019). To inhibit coffee ring effect in inkjet printing of light-emitting polymer films by decreasing capillary force. *Chin. Chem. Lett.*, 30, 135–138.
- [190] Rodrigues J., Desai S., (2019). The nanoscale Leidenfrost effect. *Nanoscale*, 11, 12139–12151.
- [191] Graddage N., Chu T.Y., Ding H., Py C., Dadvand A., Tao Y. (2016). Inkjet printed thin and uniform dielectrics for capacitors and organic thin film transistors enabled by the coffee ring effect. *Org. Electron.*, 29, 114–119.
- [192] Lee A., Sudau K., Ahn K.H., Lee S.J., Willenbacher N., (2012). Optimization of experimental parameters to suppress nozzle clogging in inkjet printing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 13195–13204.
- [193] Nikolay Pavlov (2021). Technical proposal: portable spectrometer for testing of water, body liquids. ResearchGate, Polypico Technology Ltd, Part 1.
- [194] Nanoscience Instruments. (2002). <https://www.nanoscience.com/techniques/optical-profilometry/>

Ι. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

CIJ

Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται διάφορες τιμές παραμέτρων που επιλέχθηκαν για την διαδικασία εκτύπωσης με ψεκασμό μελάνης συνεχούς ροής (**Continuous InkJet, CIJ**) σε επιφάνειες υποστρώματος πολυμερικού υλικού (μέθοδος προσθετικής κατασκευής). Παρουσιάζονται δύο κατηγορίες, με βάση των δύο (2) μελανών που χρησιμοποιήθηκαν:

1. **Μελάνη version_1** (v1)
2. **Μελάνη version_2** (v2)

Και με βάση την επικάλυψη των επιφανειών, στις κάτωθι υποκατηγορίες:

1. **Full coating**
2. **No_f.c.** (No full coating)
3. **1/3c** (1/3 coating)

Οι επιφάνειες των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν είναι τεσσάρων (4) ειδών και ξεχωρίζουν ανάλογα με την προετοιμασία που έχουν υποστεί. Αυτές είναι:

- A. **Καμία επεξεργασία** (No treatment),
- B. **Λείανση με γυαλόχαρτο** (με τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες) (sand-paper grinding treatment),
- C. **Επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ** (ένα ή δύο περάσματα) (Laser polishing),
- D. **Συνδυασμός των B και C.**

Τέλος, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων.

Μελάνη version_1

Full coating

Sam- ple ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
v1_1	30(0.4)	80(0.4)	41.5	500	50	2.5
v1_2	100(0.3)	40(0.3)	45	500	70	5.0

No_f.c. (No full coating)

Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
No_f.c.v1_1	30(0.4)	80(0.4)	40.0	500	50	10.0
No_f.c.v1_2	30(0.4)	80(0.4)	40.0	500	50	5.0
No_f.c.v1_3	30(0.4)	80(0.4)	62.2	500	50	2.5
No_f.c.v1_4	25(0.5)	65(0.5)	79.5	500	50	2.5
No_f.c.v1_5	20(0.6)	55(0.6)	55.2	500	50	2.5

1/3c (1/3 coating)

Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
1/3c_v1_1	30(0.4)	30(0.4)	57.5	500	50	5.0

Μελάνη version_2

Full coating

Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
v2_1	30(0.4)	80(0.4)	43.2	500	50	5.0
v2_2	30(0.4)	80(0.4)	75.4	500	50	2.5
v2_3	25(0.5)	65(0.5)	54.2	500	50	5.0
v2_4	30(0.4)	80(0.4)	31.0	500	50	2.5
v2_5	30(0.4)	80(0.4)	31.0	500	50	5.0
v2_6	60(0.2)	160(0.2)	45.5	500	55	2.5
v2_7	60(0.2)	160(0.2)	38.5	500	50	2.5
v2_8	60(0.2)	160(0.2)	31.5	500	57	2.5

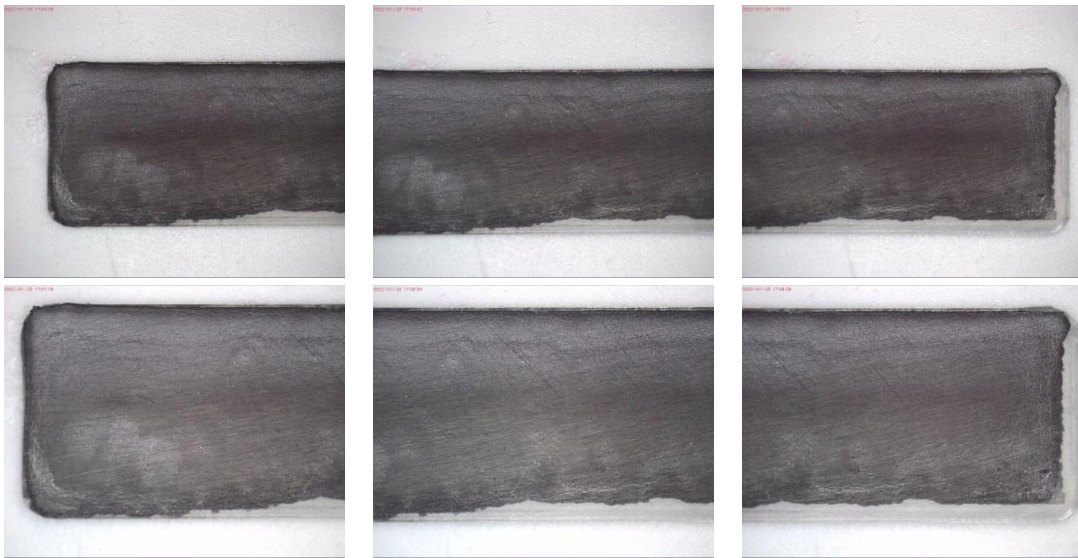
No_f.c. (No full coating)

Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
No_f.c.v2_1	20(0.6)	55(0.6)	35.0	500	50	5.0
No_f.c.v2_2	20(0.6)	55(0.6)	34.0	500	50	2.5
No_f.c.v2_3	20(0.6)	55(0.6)	25.0	500	50	10.0
No_f.c.v2_4	60(0.2)	160(0.2)	18.0	500	50	5.0
No_f.c.v2_5	60(0.2)	160(0.2)	22.0	500	50	2.5
No_f.c.v2_6	15(0.8)	40(0.8)	24.0	500	50	10.0
No_f.c.v2_7	20(0.6)	55(0.6)	21.0	500	50	7.5
No_f.c.v2_8	20(0.6)	55(0.6)	19.0	500	50	7.5
No_f.c.v2_9	30(0.4)	80(0.4)	31.0	500	50	7.5
No_f.c.v2_10	30(0.4)	80(0.4)	30.4	500	50	5.0
No_f.c.v2_11	24(0.5)	64(0.5)	37.1	500	50	5.0
No_f.c.v2_12	20(0.6)	55(0.6)	35.9	500	50	7.5
No_f.c.v2_13	30(0.4)	80(0.4)	82.5	500	50	2.5
No_f.c.v2_14	24(0.5)	64(0.5)	35.1	500	50	2.5
No_f.c.v2_15	24(0.5)	64(0.5)	54.7	500	50	7.5
No_f.c.v2_16	24(0.5)	64(0.5)	44.1	500	50	2.5
No_f.c.v2_17	20(0.6)	55(0.6)	44.1	500	50	2.5

1/3c (1/3 coating)

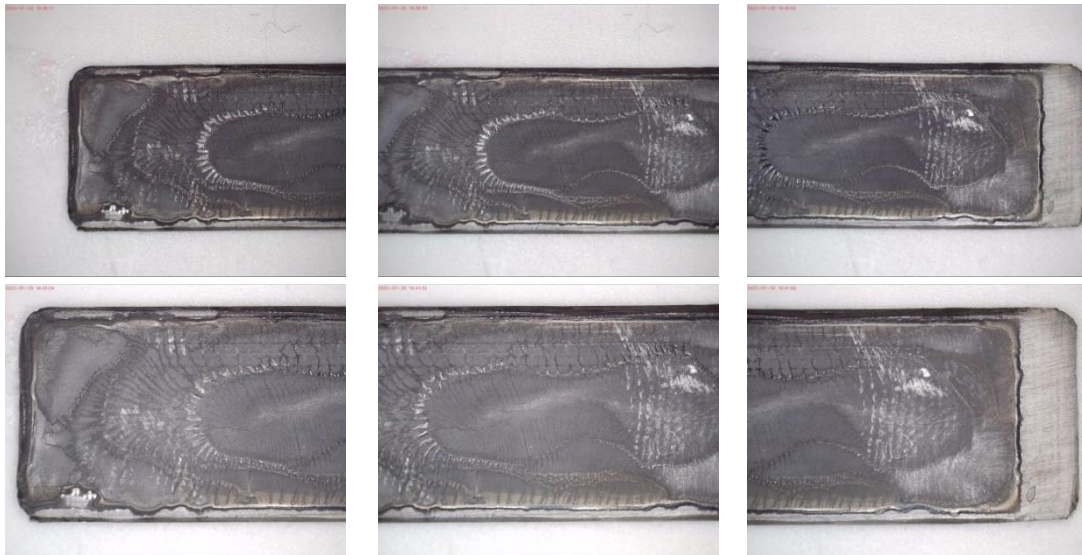
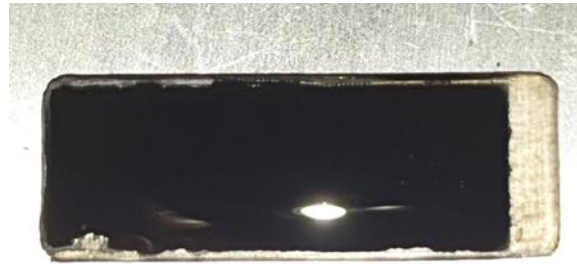
Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
1/3c_v2_1	30(0.4)	30(0.4)	58.0	500	50	5.0
1/3c_v2_2	24(0.5)	24(0.5)	60.7	500	50	7.5
1/3c_v2_3 (two layers)	30(0.4)	30(0.4)	40.4	500	50	2.5
	30(0.4)	30(0.4)	42.3	500	50	2.5
1/3c_v2_4 (two layers)	24(0.5)	24(0.5)	42.6	500	50	5.0
	24(0.5)	24(0.5)	36.7	500	50	5.0
1/3c_v2_5	30(0.4)	30(0.4)	85.0	500	50	5.0
1/3c_v2_6 (two layers)	30(0.4)	30(0.4)	62.5	500	50	2.5
	30(0.4)	30(0.4)	65.0	500	50	2.5
1/3c_v2_7	30(0.4)	30(0.4)	54.7	500	50	2.5
1/3c_v2_8	30(0.4)	30(0.4)	61.3	500	50	2.5
1/3c_v2_9	30(0.4)	30(0.4)	48.2	500	50	5.0
1/3c_v2_10	30(0.4)	30(0.4)	62.7	500	50	5.0
1/3c_v2_11	30(0.4)	30(0.4)	39.8	500	50	5.0
1/3c_v2_12	30(0.4)	30(0.4)	48.2	500	50	5.0
1/3c_v2_13	30(0.4)	30(0.4)	70.8	500	50	2.5

v1_1



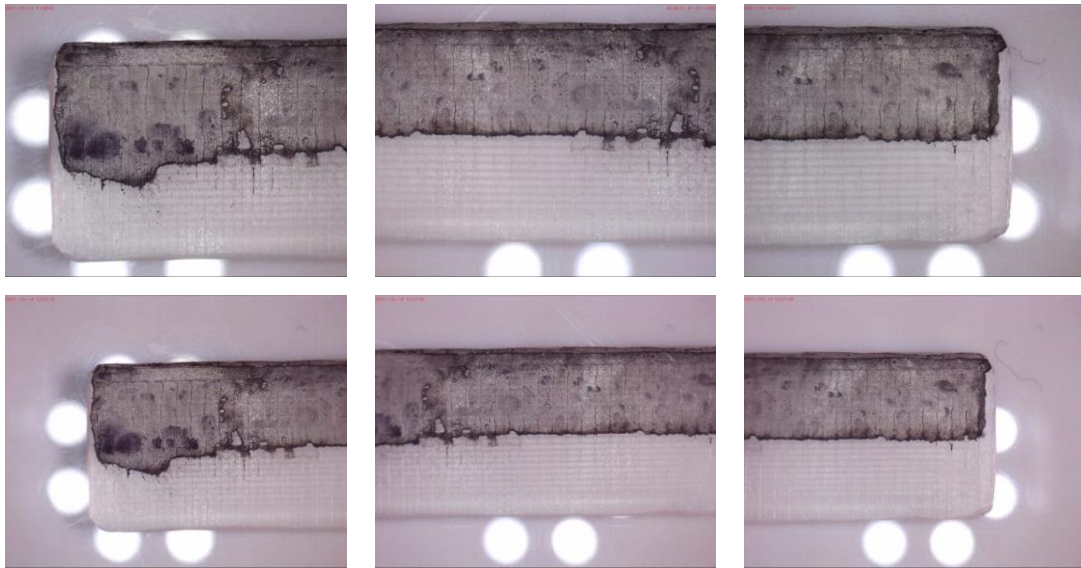
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v1_2



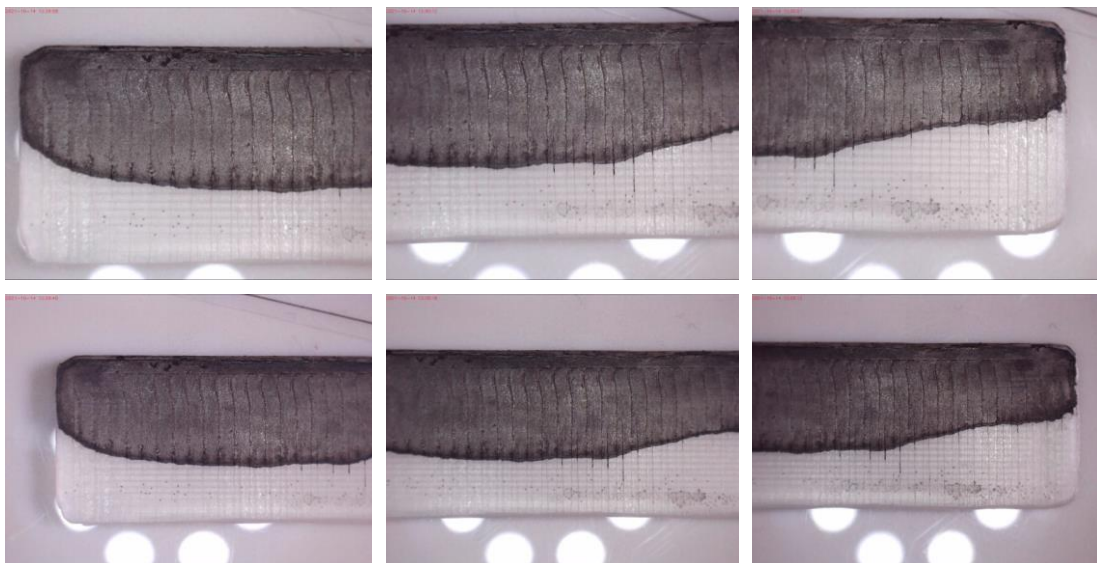
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v1_1



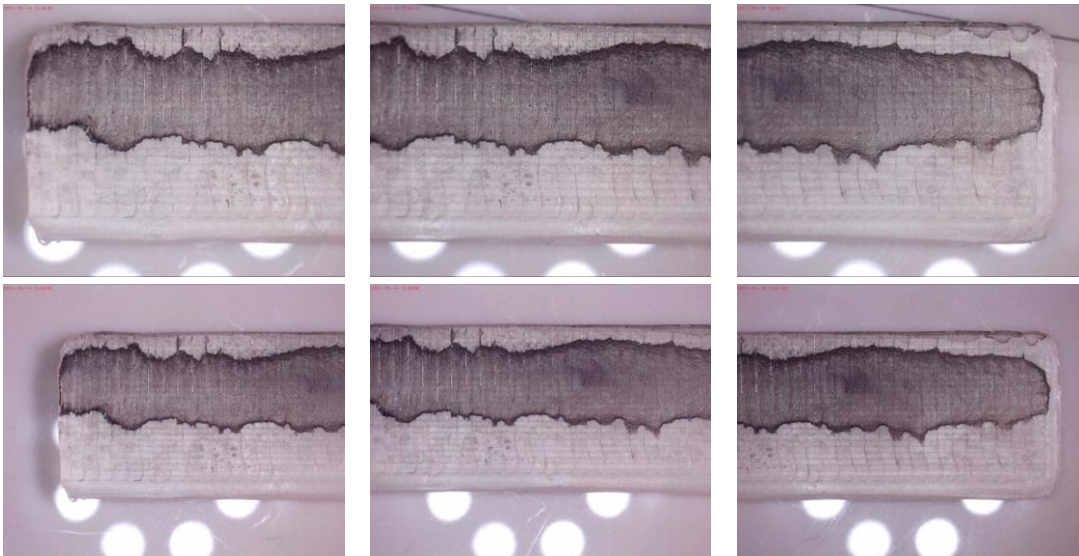
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v1_2



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v1_3



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v1_4



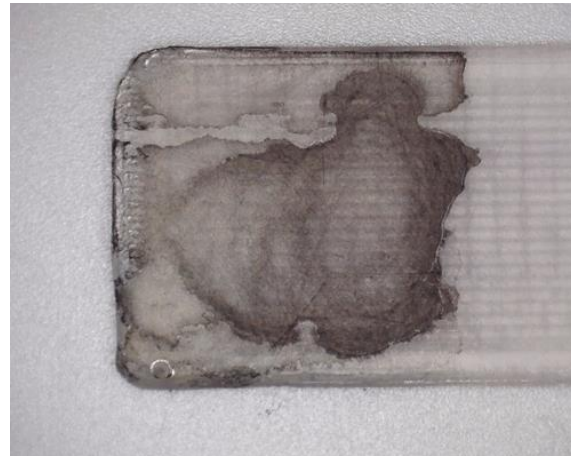
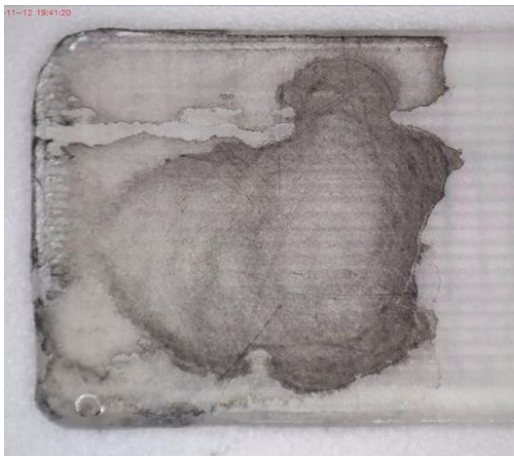
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v1_5



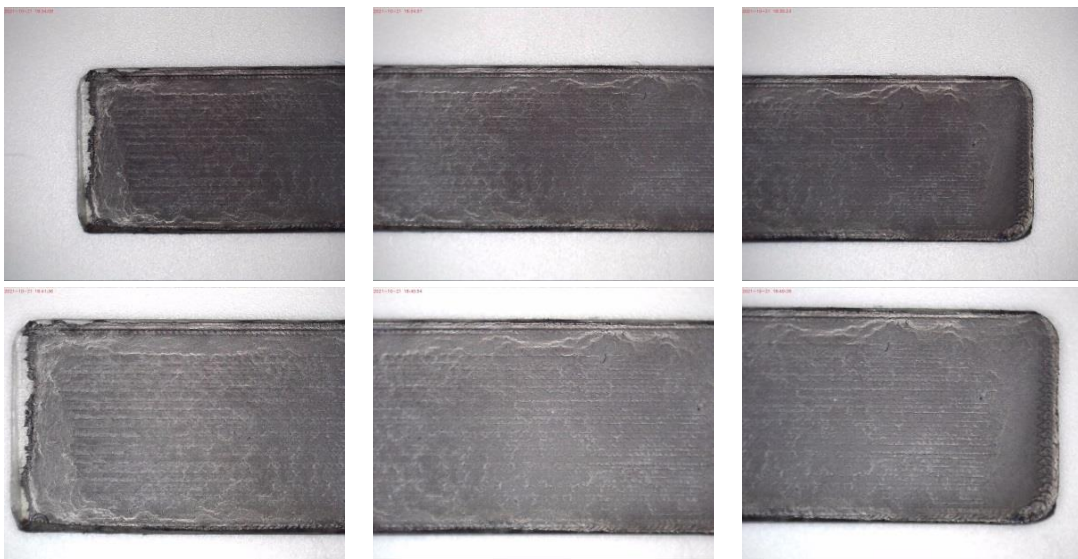
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v1_1



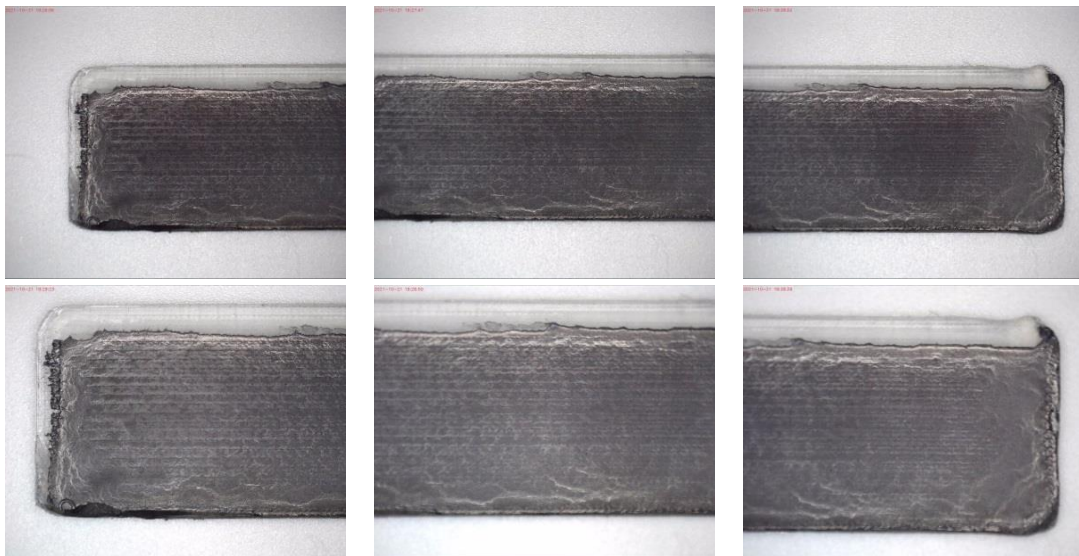
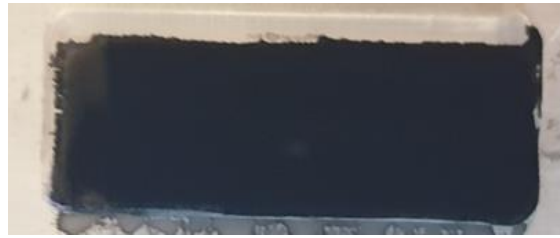
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). Η εκτύπωση έγινε στο 1/3 της συνολικής επιφάνειας του δείγματος.

v2_1



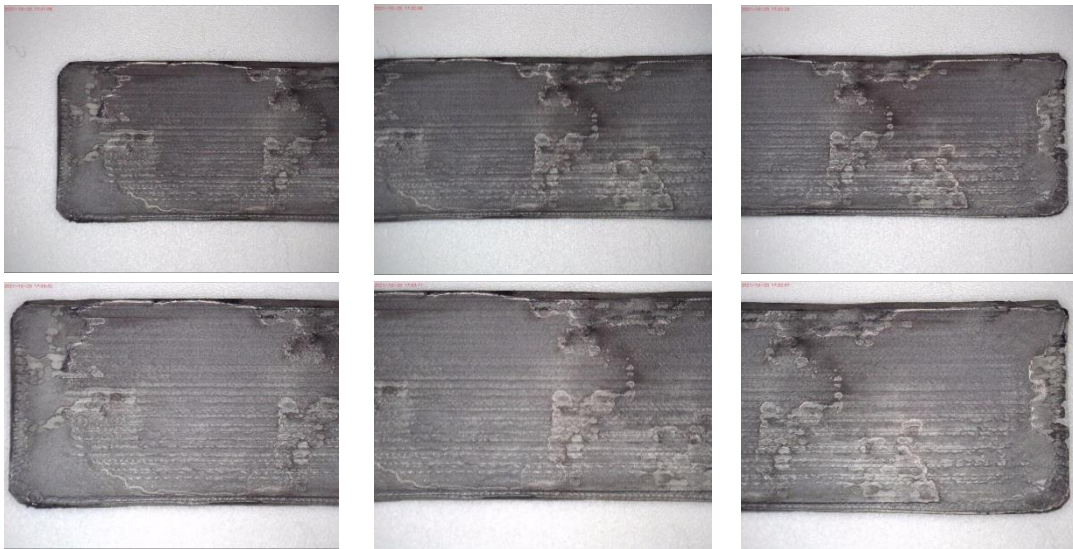
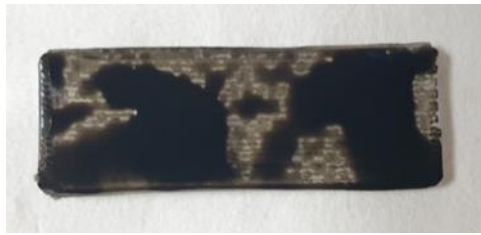
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_2



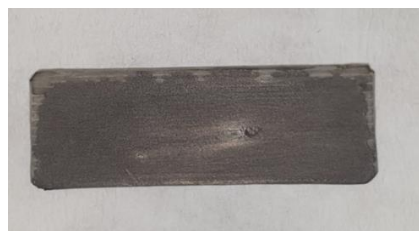
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_3



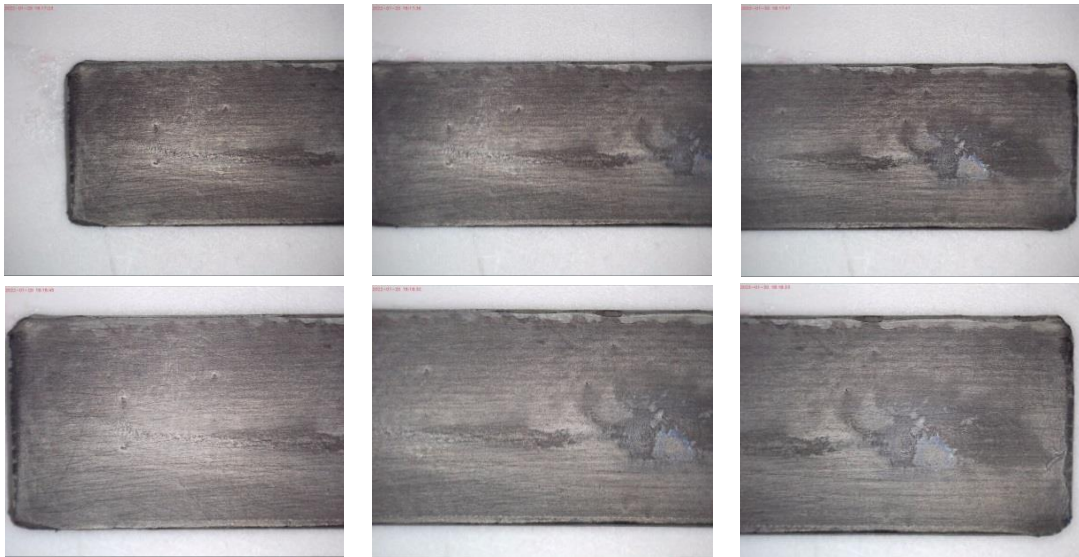
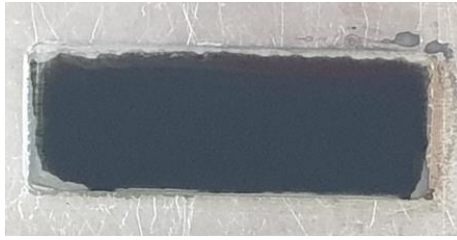
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_4



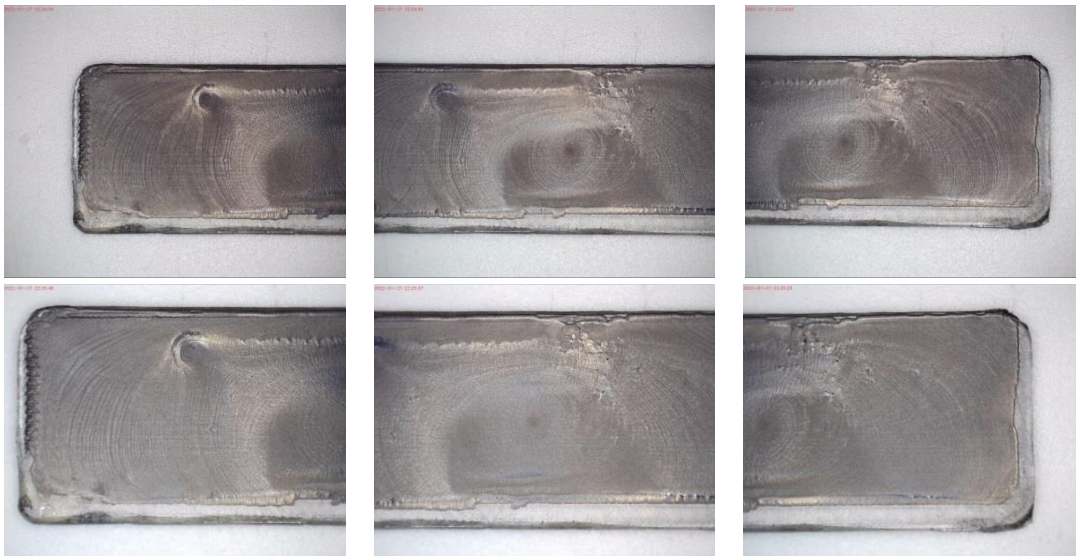
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_5



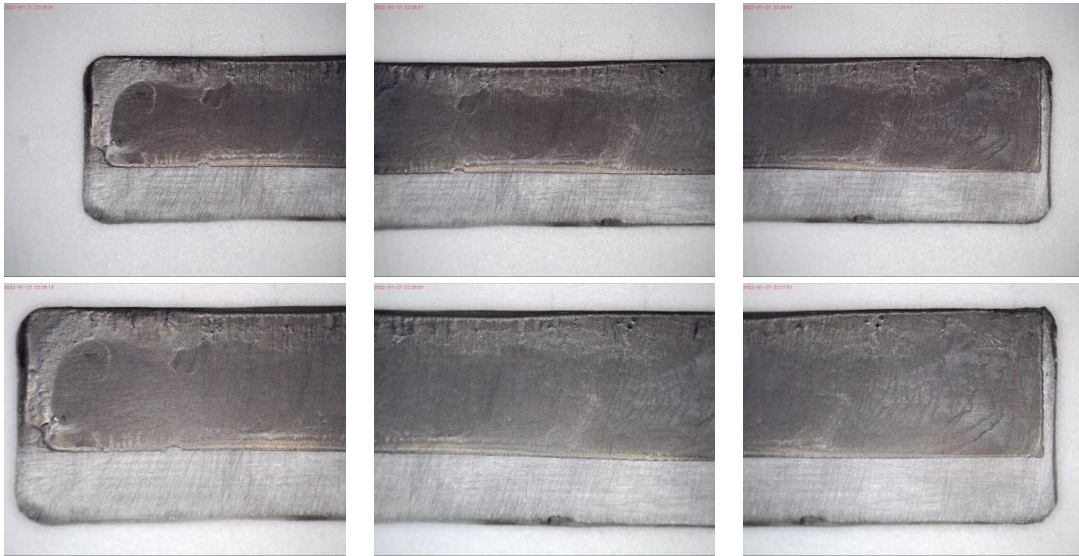
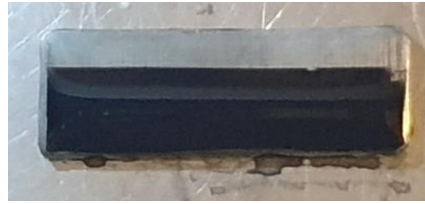
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_6



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_7



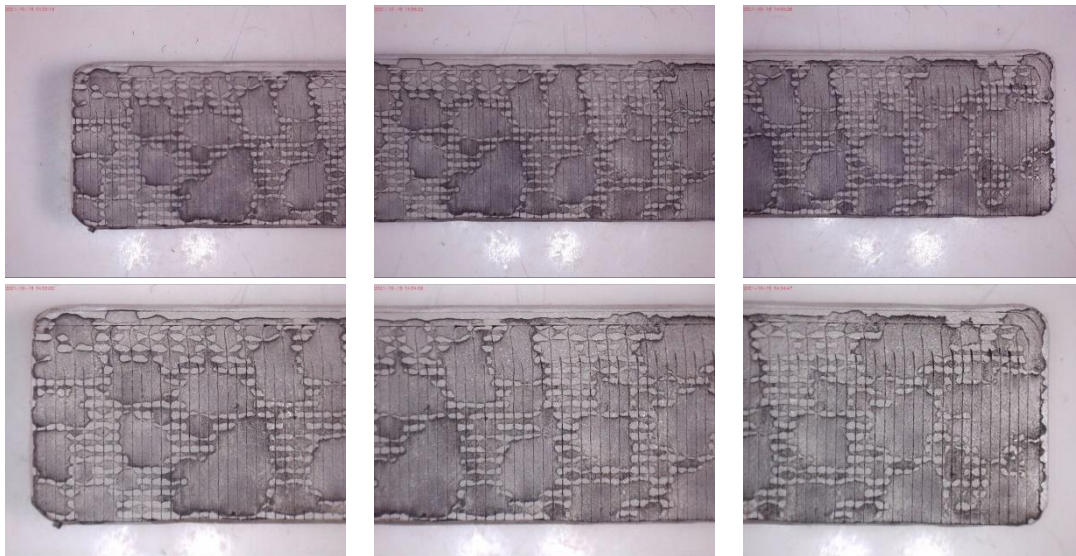
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_8



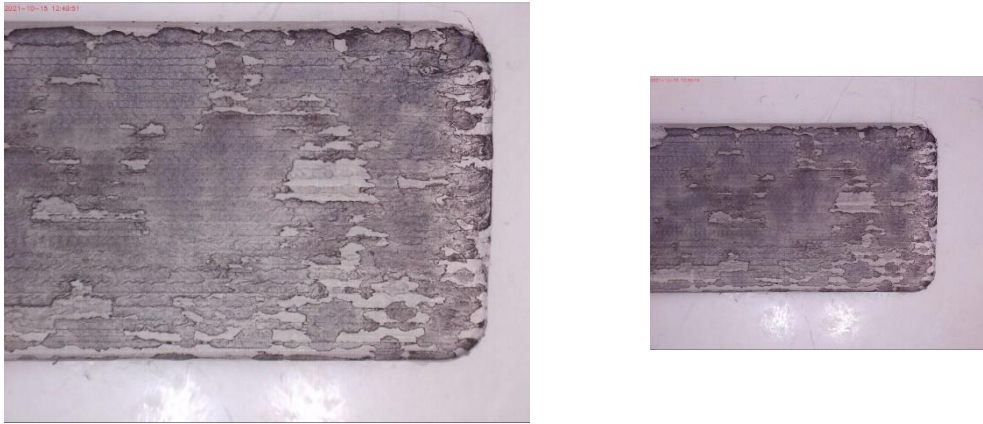
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_1



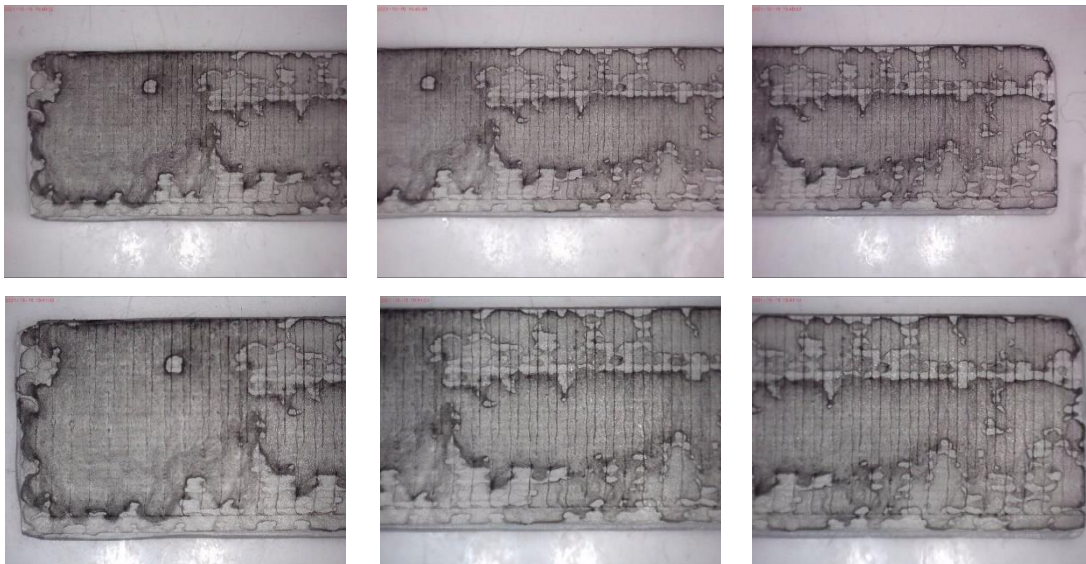
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_2



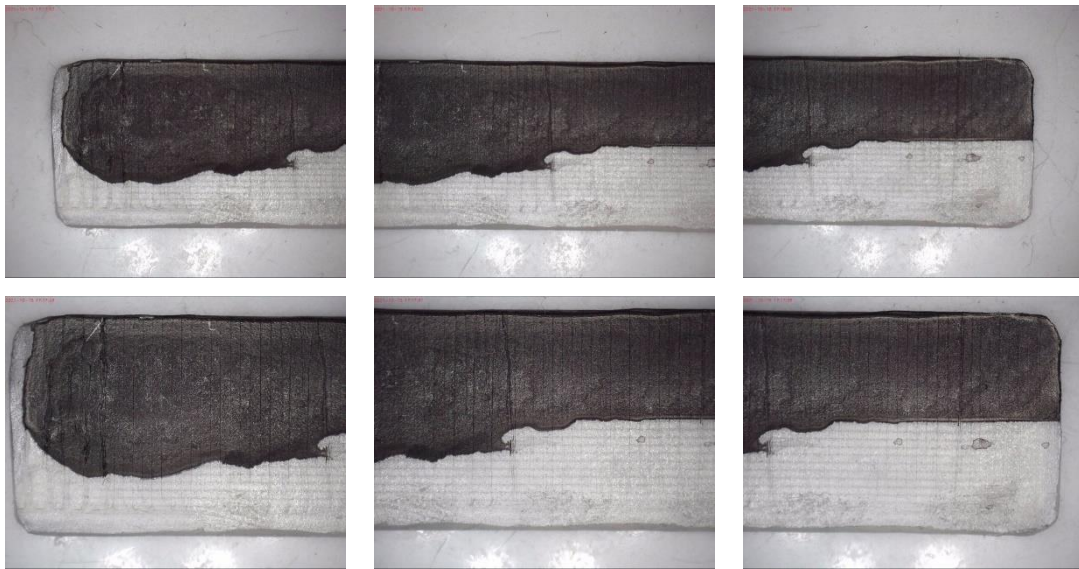
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_3



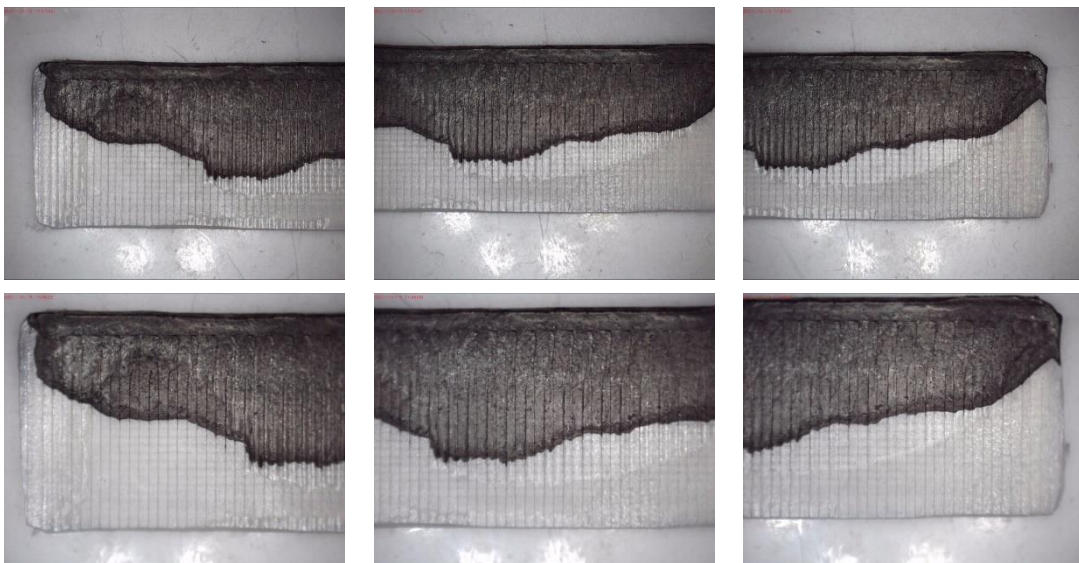
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_4



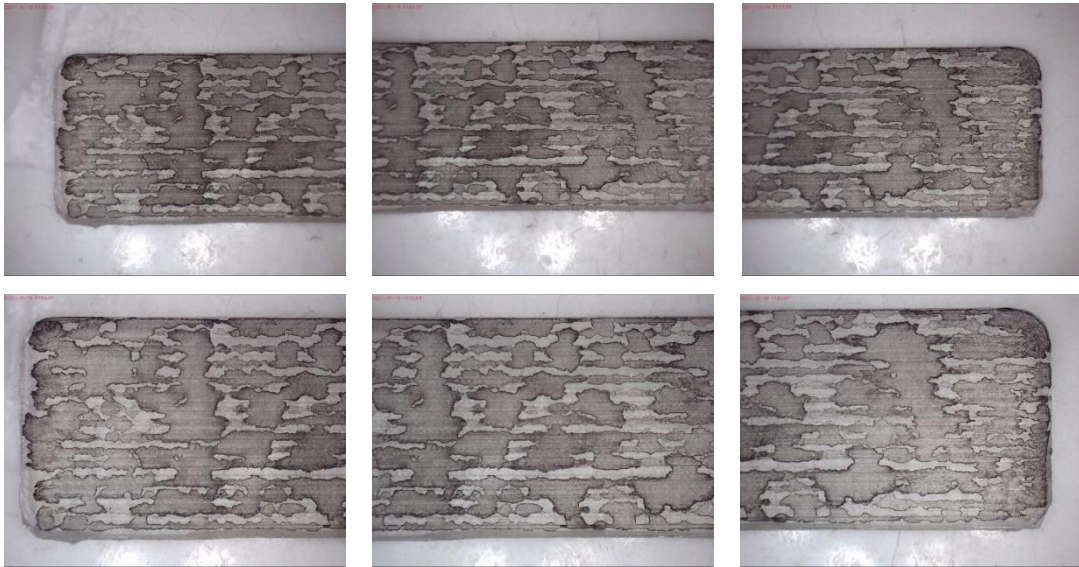
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_5



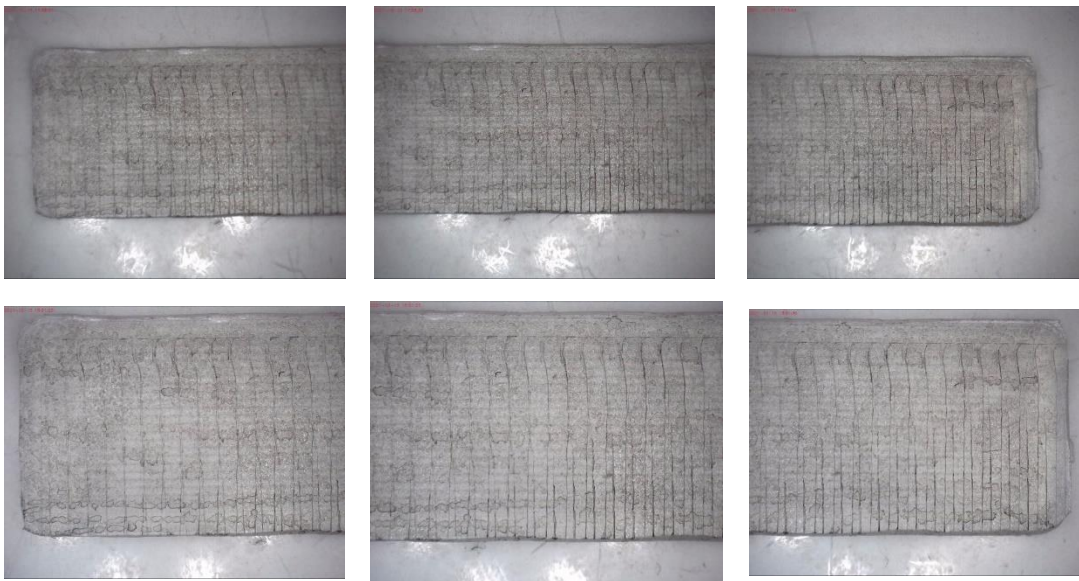
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_6



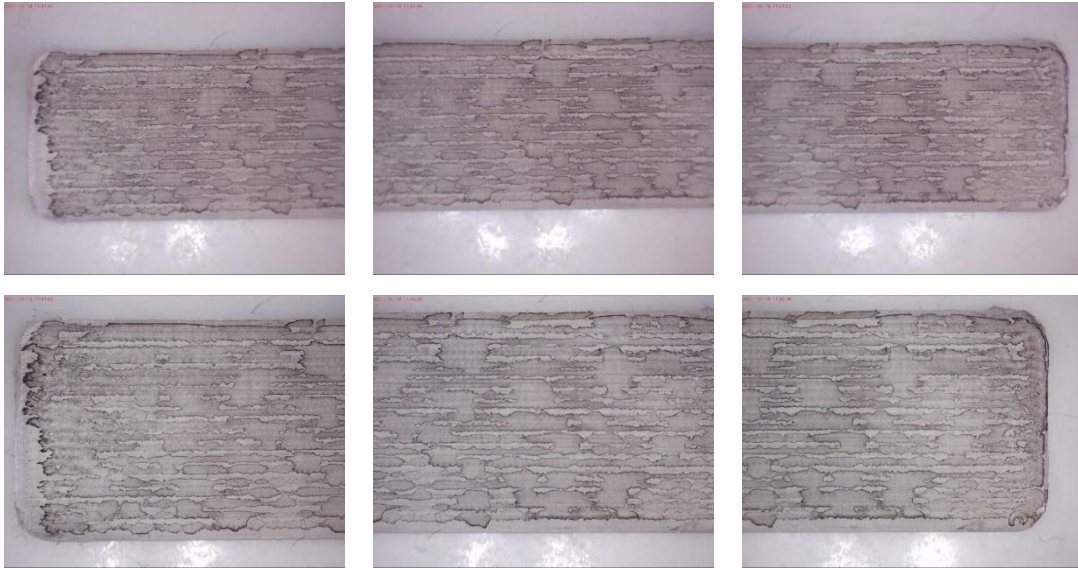
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_7



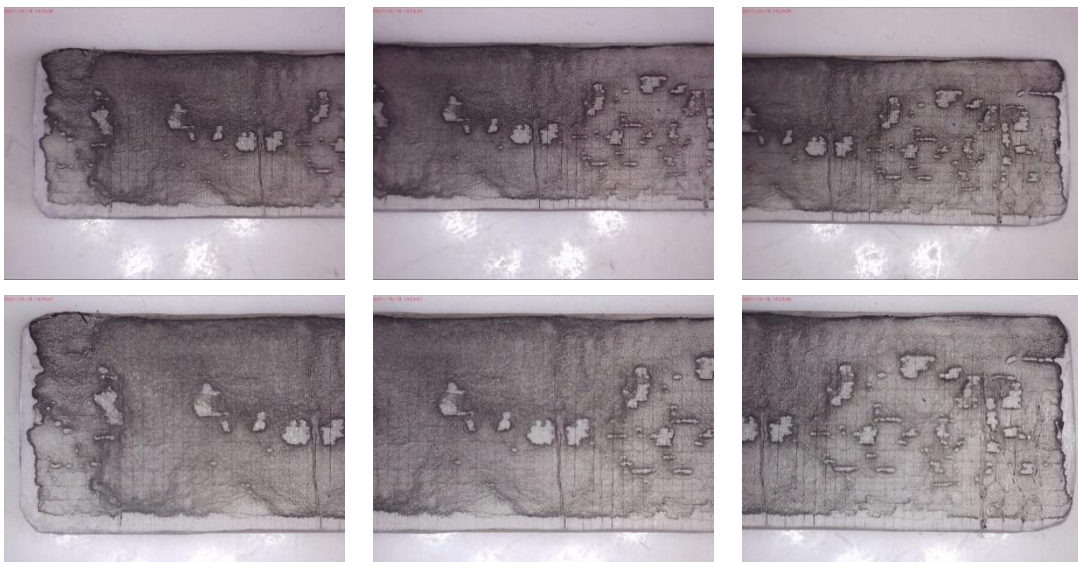
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_8



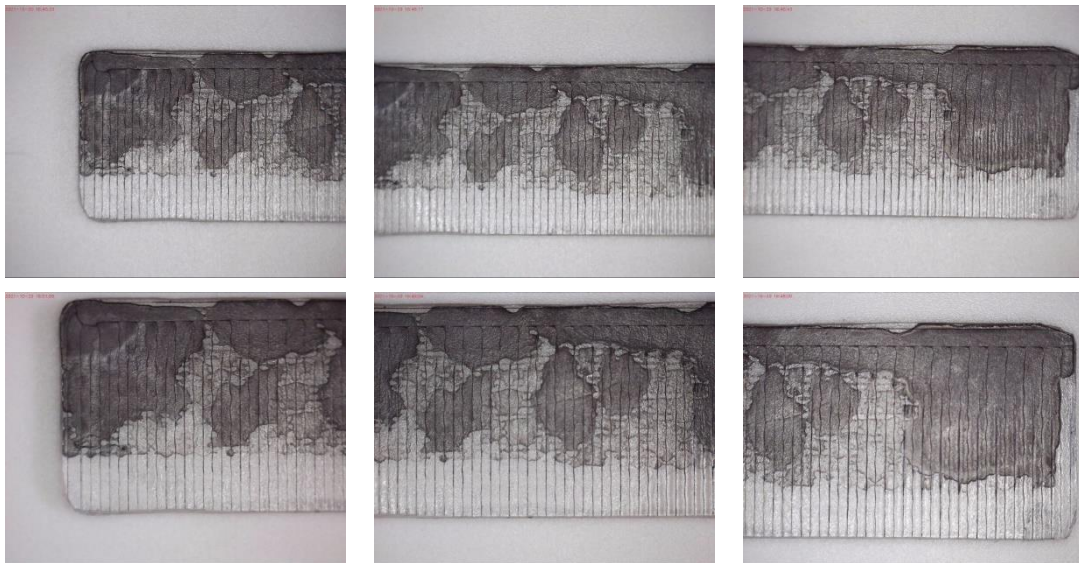
Σχόλιο: Επανάληψη του No_f.c. v2_7. Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_9



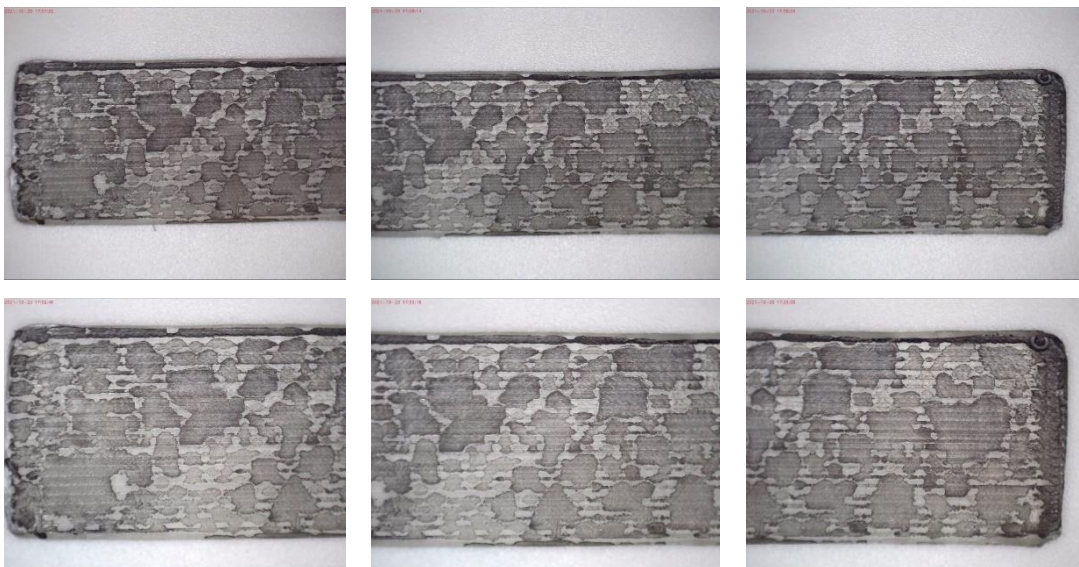
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_10



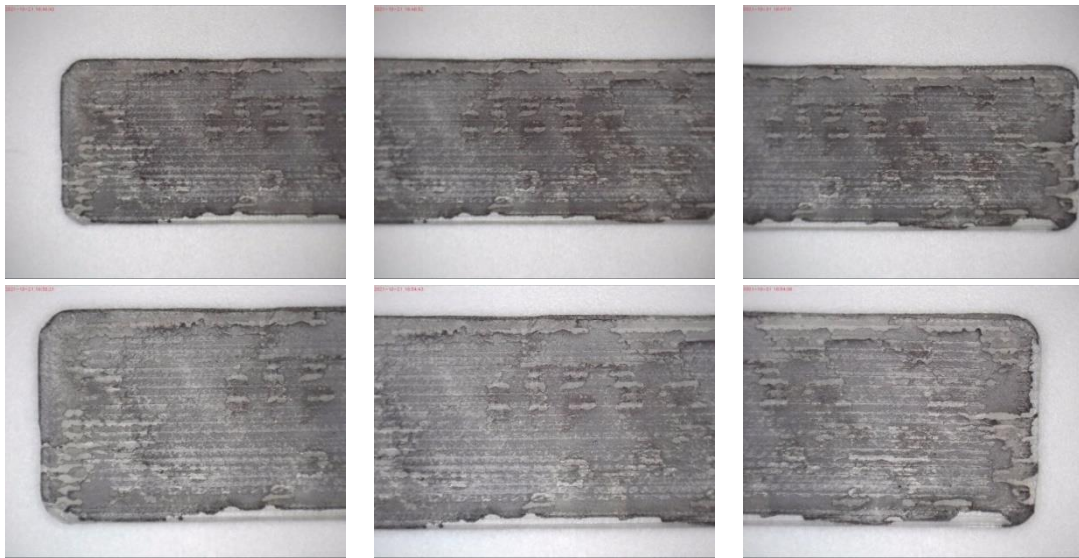
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος, με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_11



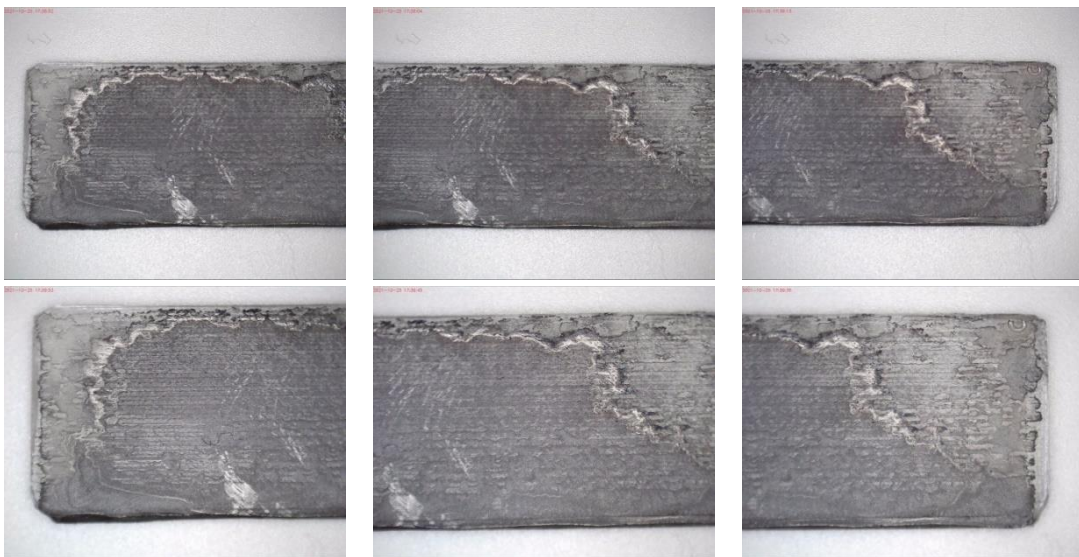
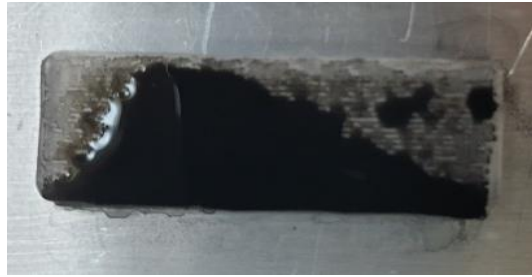
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_12



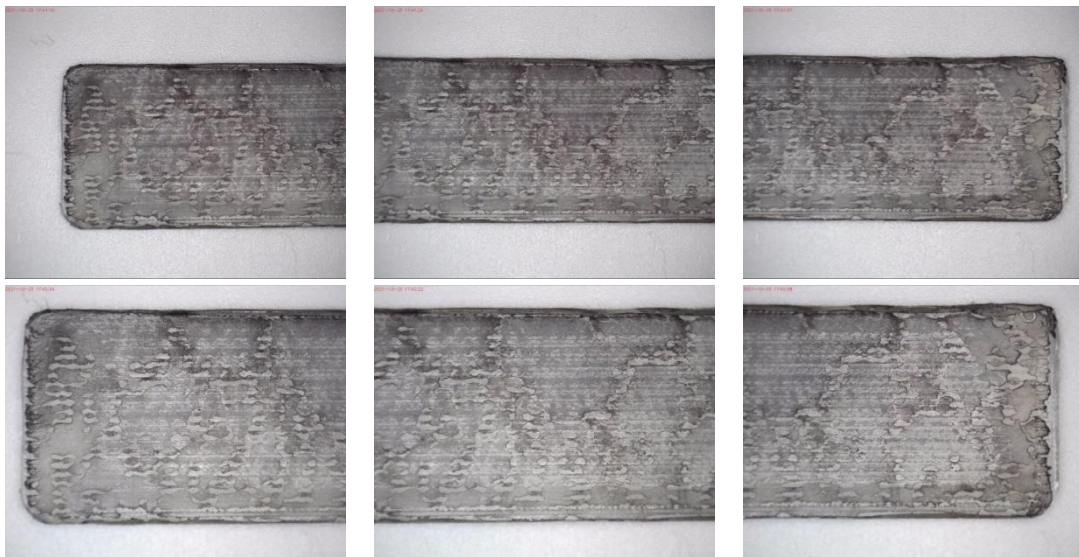
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_13



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

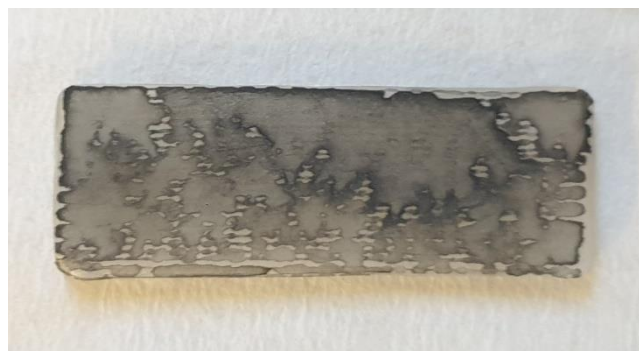
No_f.c. v2_14



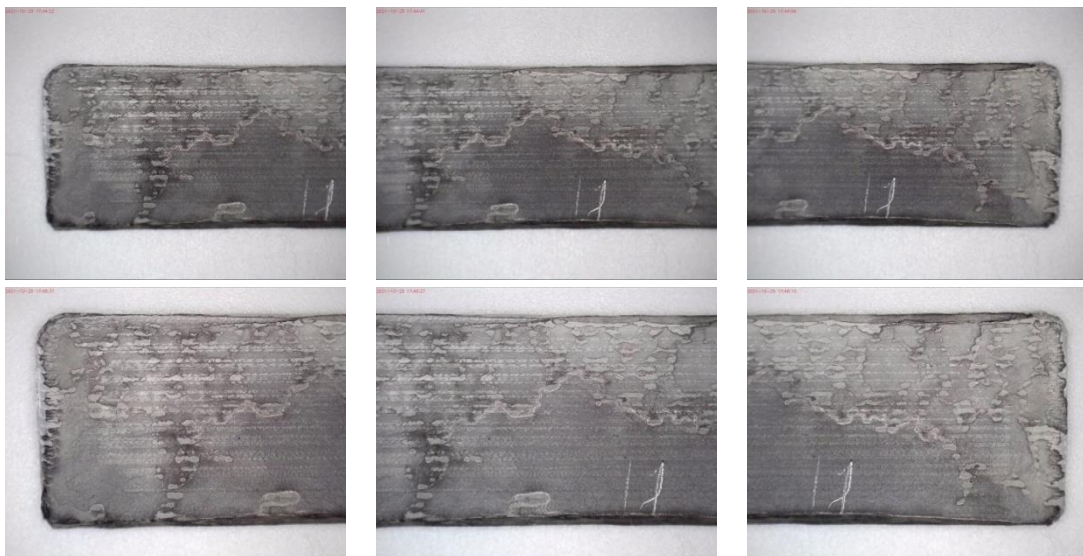
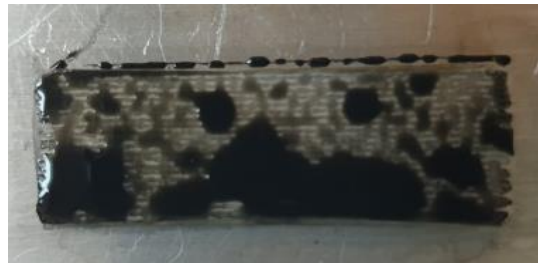
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_16

Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).



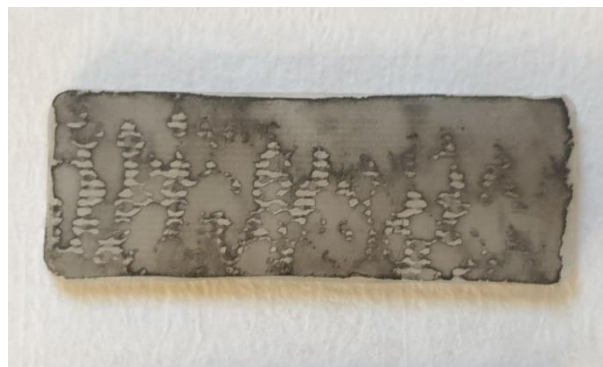
No_f.c. v2_15



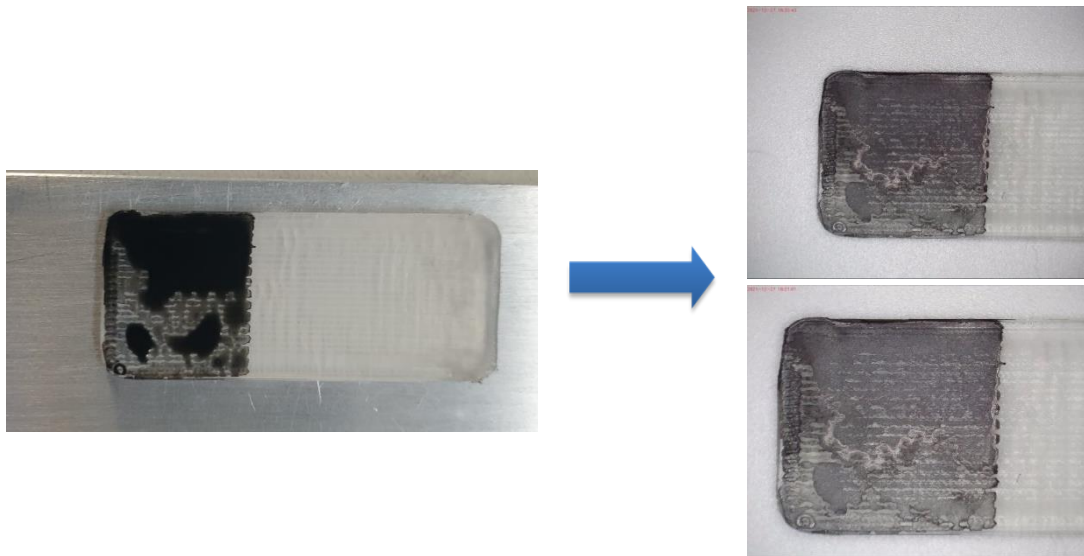
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

No_f.c. v2_17

Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

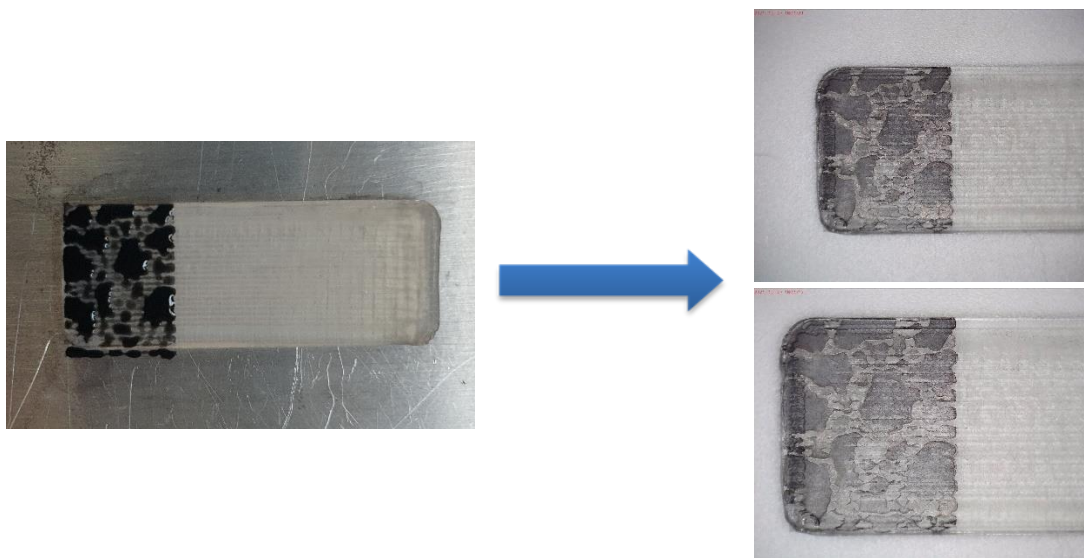


1/3c_v2_1



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

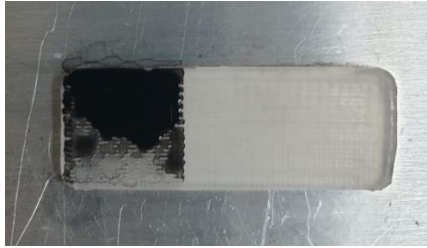
1/3c_v2_2



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_3 (two layers)

First layer



Second layer



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement)

1/3c_v2_4 (two layers)

First layer

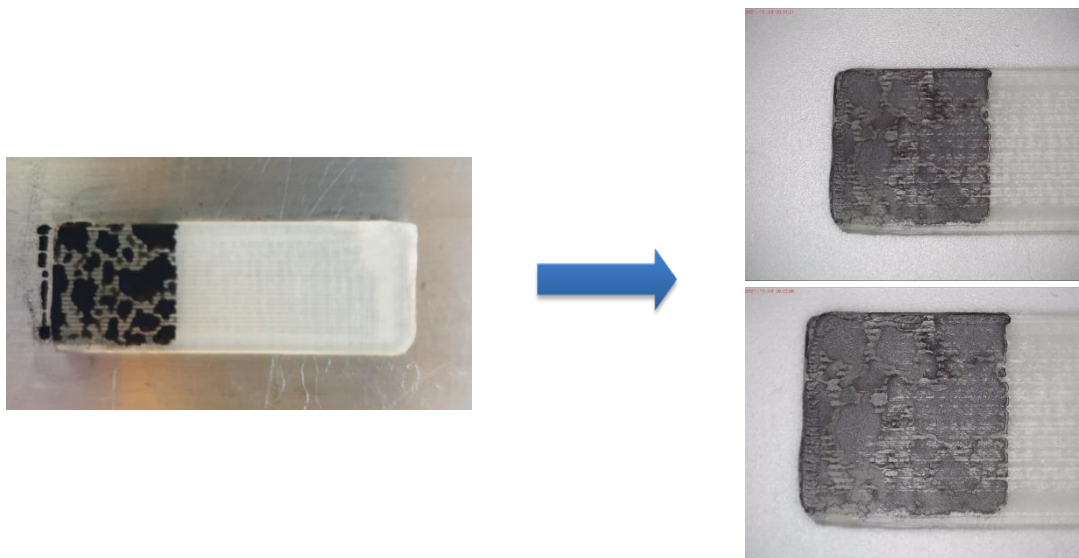


Second layer



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

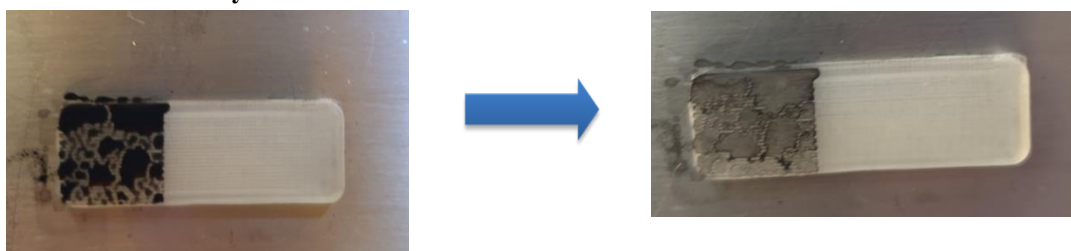
1/3c_v2_5



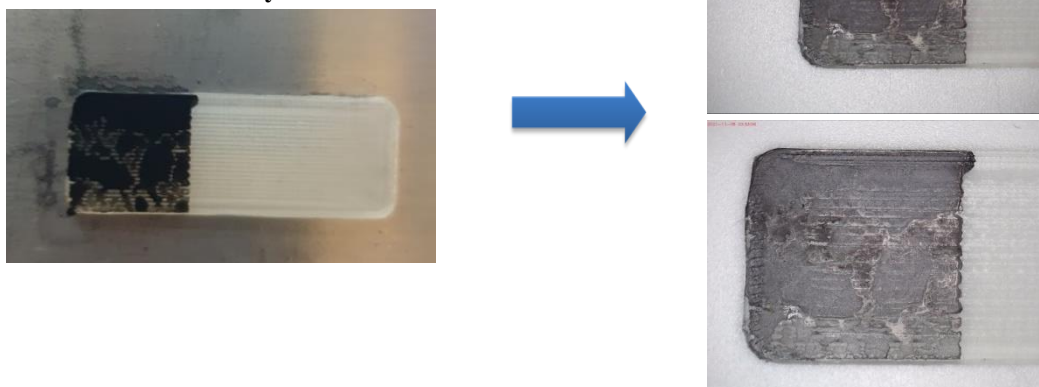
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_6 (two layers)

First layer

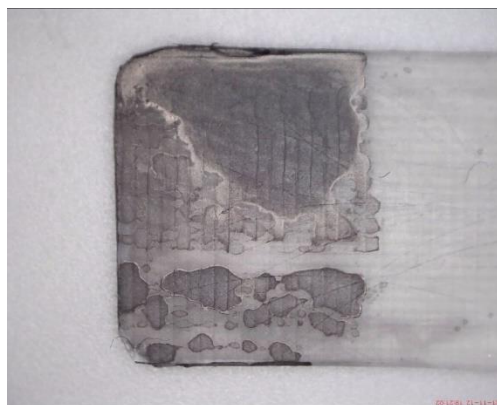


Second layer



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_7



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος (laser polishing treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_8



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος (laser polishing treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_9



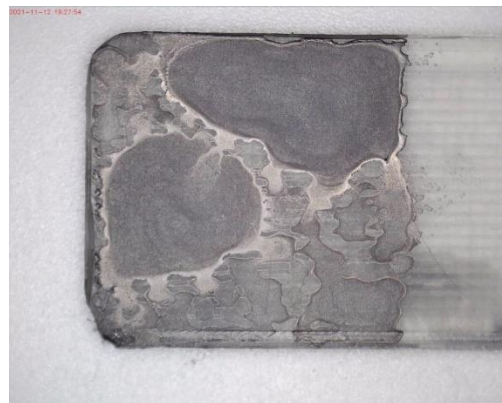
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της κάτω επιφάνειας (bottom) του δείγματος (laser polishing treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_10



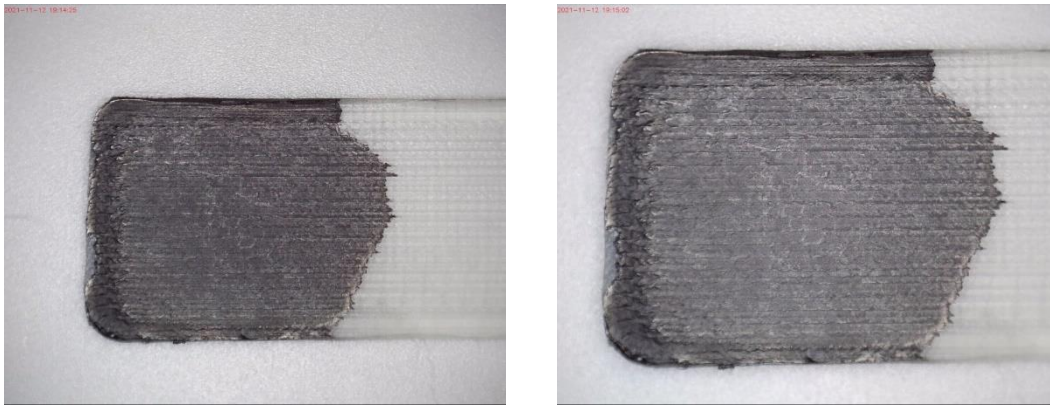
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding treatment), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_11



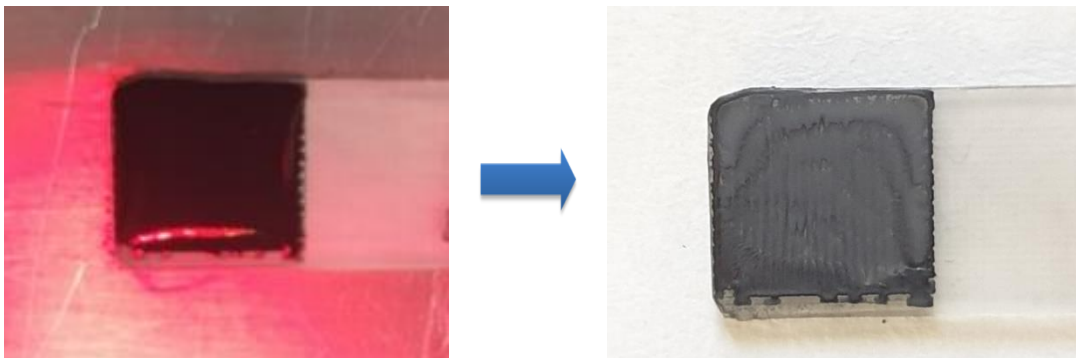
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_12



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (καμία επεξεργασία), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_13



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (sand-paper grinding & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

II. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

DOD

Στους παρακάτω πίνακες αναφέρονται διάφορες τιμές παραμέτρων που επιλέχθηκαν για την διαδικασία εκτύπωσης επιλεκτικού ψεκασμού μελάνης (Drop On Demand, DOD) σε επιφάνειες υποστρώματος πολυμερικού υλικού (μέθοδος προσθετικής κατασκευής). Η μελάνη η οποία χρησιμοποιήθηκε σε αυτή την μέθοδο είναι η **μελάνη version_2** και με βάση την πληρότητα της επικάλυψης των επιφανειών διακρίθηκαν στις κάτωθι υποκατηγορίες:

1. Full coating
2. 1/3c (1/3 coating)

Οι επιφάνειες των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν τροποποιήθηκαν με τις δύο (2) παρακάτω μεθόδους:

- A. Επανάτηξη με στίλβωση λέιζερ (ένα ή δύο περάσματα) (Laser polishing),
- B. Μικρο-φρεζάρισμα ή εκγλύφανση (micro-Milling)
- C. Συνδυασμός των δύο [micro-Milling & Laser polishing (two passes)]

Τέλος, απεικονίζονται τα αποτελέσματα των εκτυπώσεων.

Μελάνη version_2

Full coating

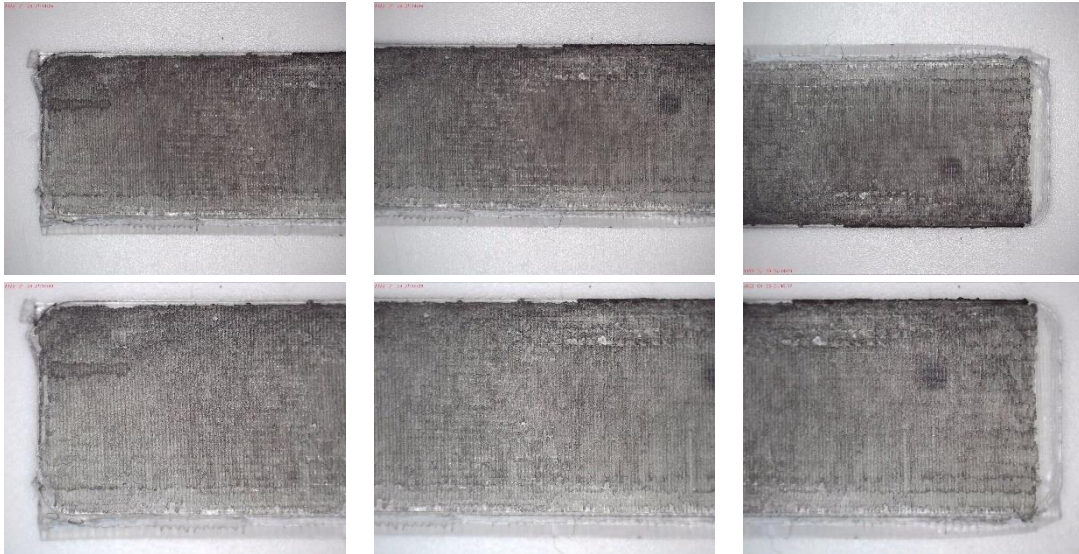
Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
v2_1	30(0.4)	80(0.4)	49.0	500	50.4	5.0
v2_2	60(0.2)	160(0.2)	55.9	500	50	2.5
v2_3	30(0.4)	80(0.4)	46.0	500	51	5.0
v2_4	30(0.4)	80(0.4)	41.7	500	50	5.0

1/3c (1/3 coating)

Sample ID	Pattern Design		Drop Formation			
	Rows (spacing mm)	Columns (spacing mm)	Amplitude	Frequency (Hz)	Width	Droplet Volume (nl)
1/3c_v2_1	30(0.4)	30(0.4)	29.4	500	49	7.5
1/3c_v2_2	30(0.4)	30(0.4)	31.0	500	50	10.0
1/3c_v2_3	60(0.2)	53(0.2)	31.3	500	51.6	3.0
1/3c_v2_4	60(0.2)	53(0.2)	30.6	500	50	4.0
1/3c_v2_5	30(0.4)	30(0.4)	30.0	500	55	5

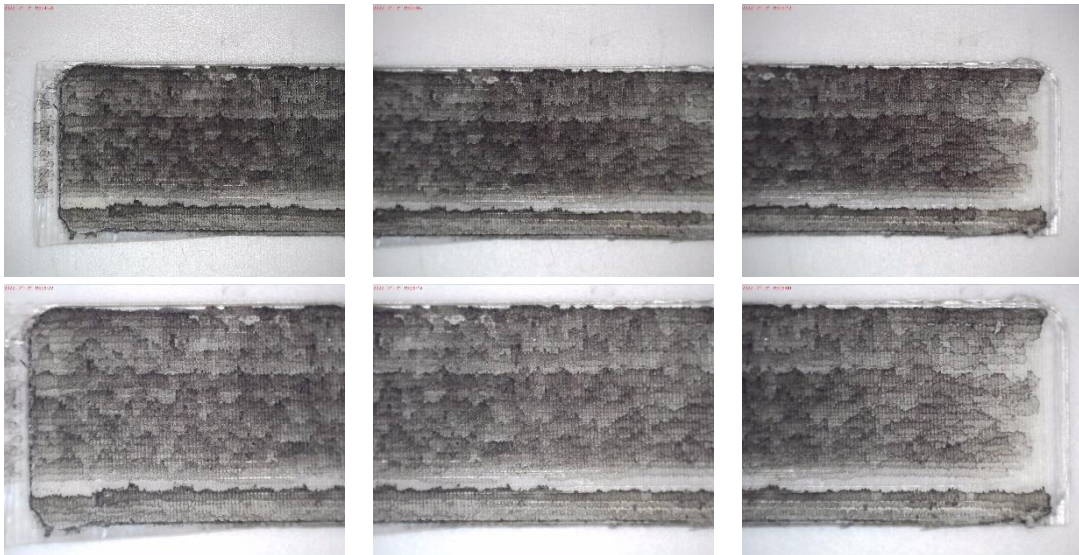
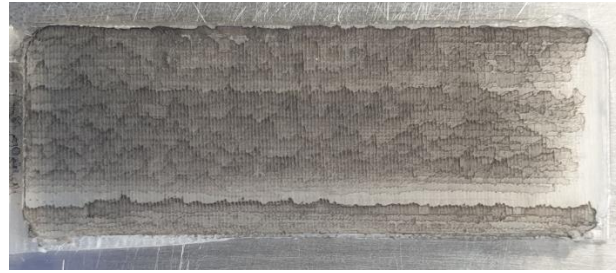
1/3c_v2_6	30(0.4)	30(0.4)	29.4	500	49.6	7.5
1/3c_v2_7	60(0.2)	53(0.2)	31.4	500	50	3.0
1/3c_v2_8	60(0.2)	53(0.2)	32.1	500	50.8	4.0
1/3c_v2_9	30(0.4)	30(0.4)	31.1	500	50	5.0
1/3c_v2_10	30(0.4)	30(0.4)	30.1	500	52	7.5
1/3c_v2_11	30(0.4)	30(0.4)	30.3	500	50	7.5
1/3c_v2_12	30(0.4)	30(0.4)	29.2	500	50	7.5
1/3c_v2_13	30(0.4)	30(0.4)	31.4	500	50	5.0
1/3c_v2_14	30(0.4)	30(0.4)	30.4	500	50.8	5.0
1/3c_v2_15	60(0.2)	53(0.2)	26.8	500	49.1	3.0
1/3c_v2_16	60(0.2)	53(0.2)	30.2	500	50.0	4.0

v2_1



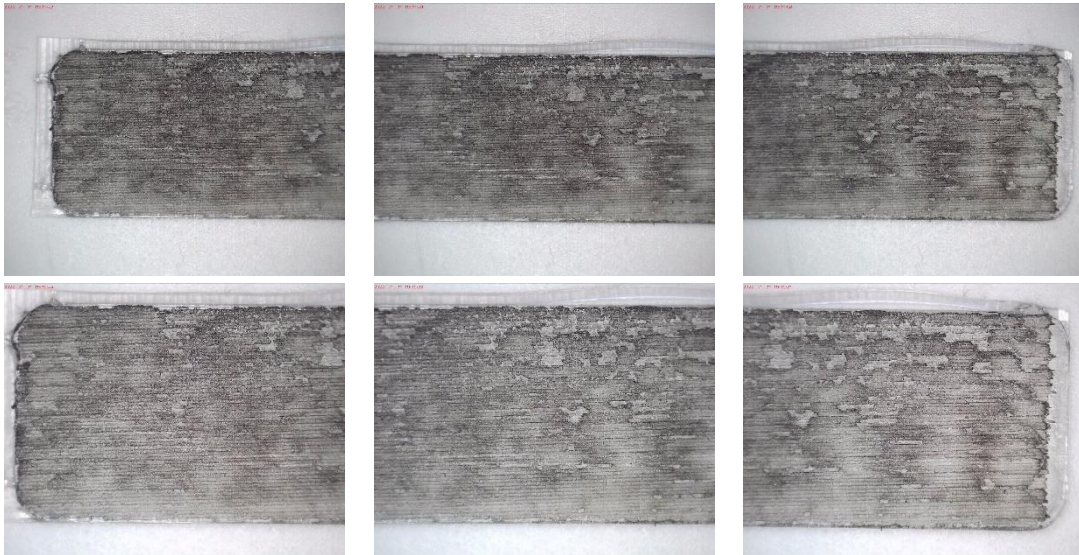
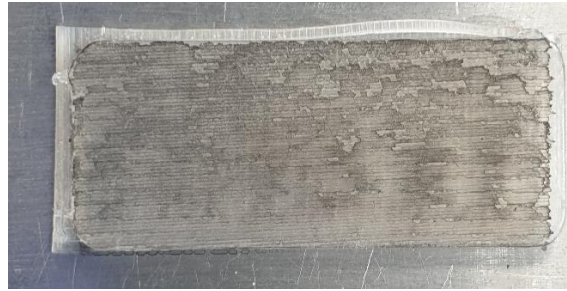
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

v2_2



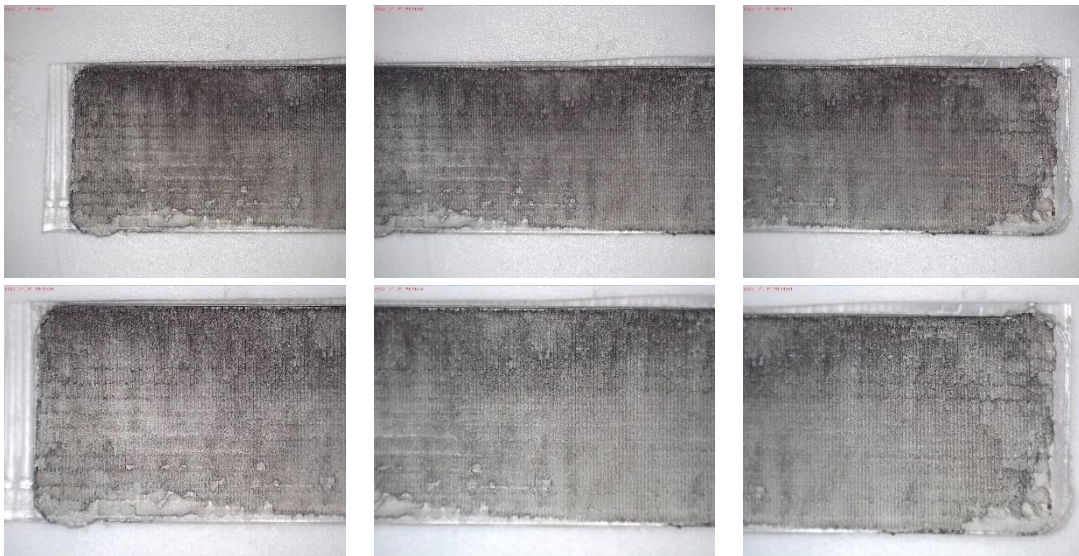
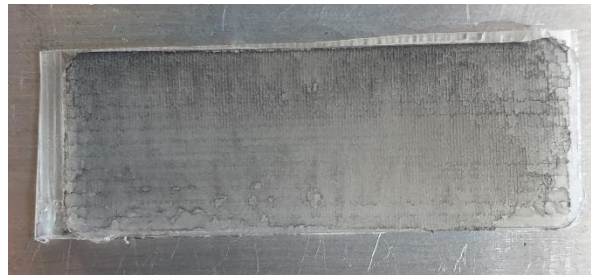
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). Κατά την βαθμονόμηση παρατηρήθηκε όγκος σταγόνας 130 pl με διάμετρο 62.6 μm.

v2_3



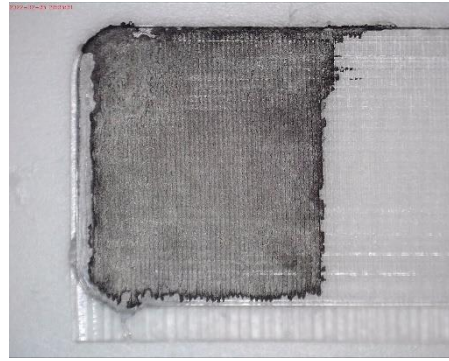
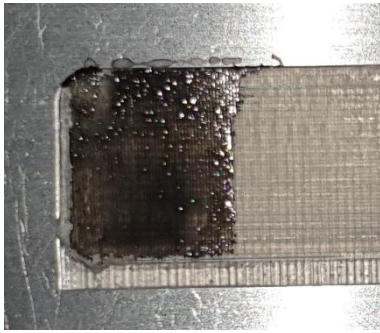
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). Κατά την βαθμονόμηση παρατηρήθηκε όγκος σταγόνας 146 pl με διάμετρο 65.3 μm.

v2_4



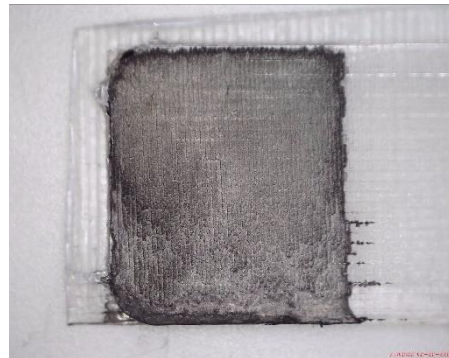
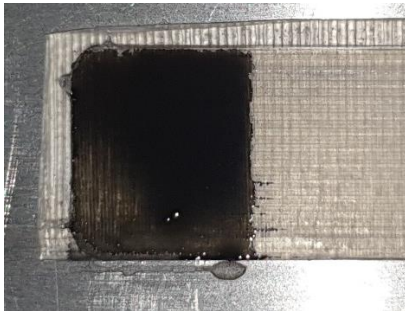
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement). Κατά την βαθμονόμηση παρατηρήθηκε όγκος σταγόνας 134 pl με διάμετρο 63.4 μm.

1/3c_v2_1



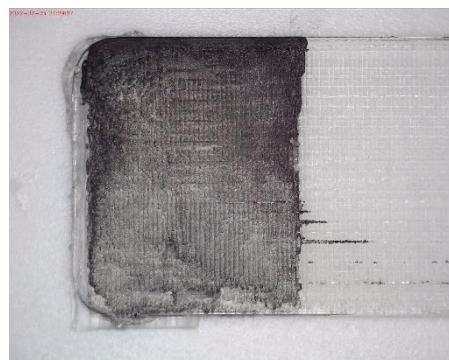
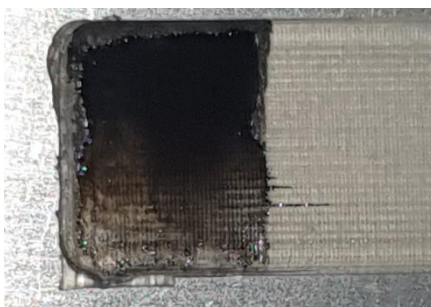
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_2



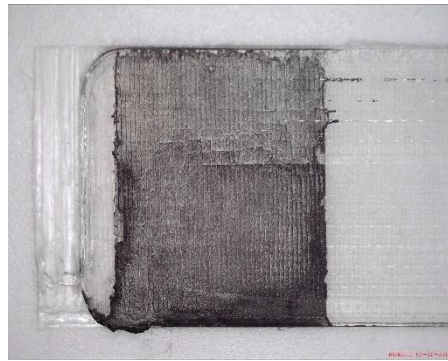
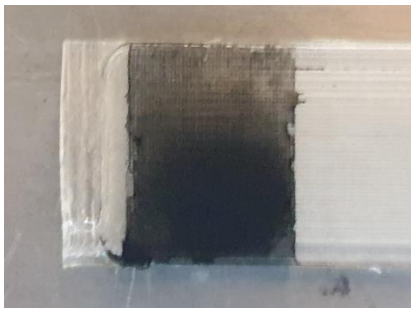
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_3



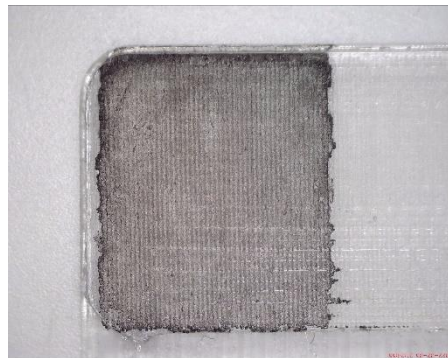
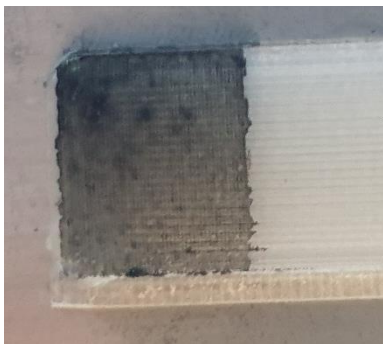
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_4



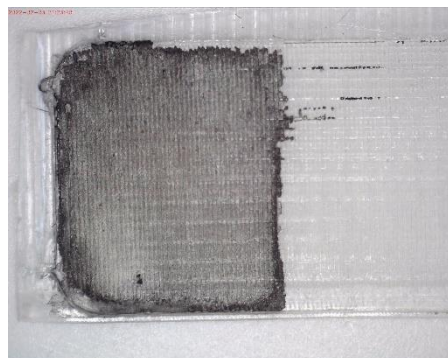
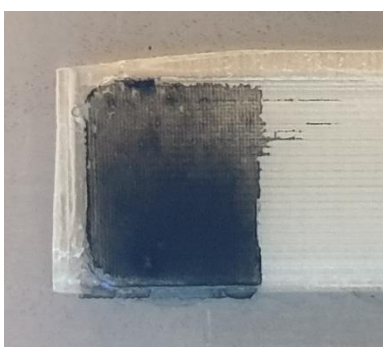
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_5



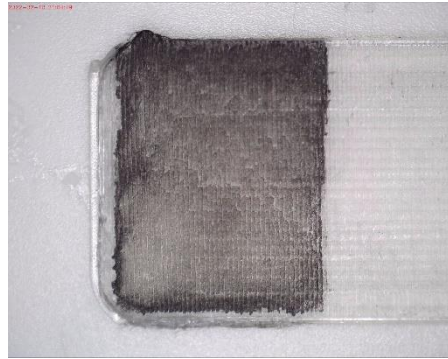
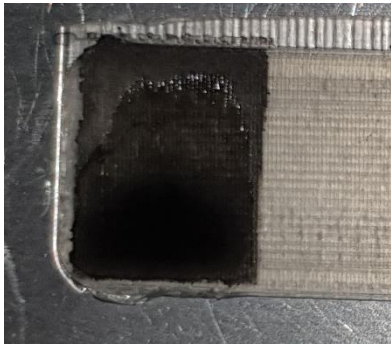
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_6



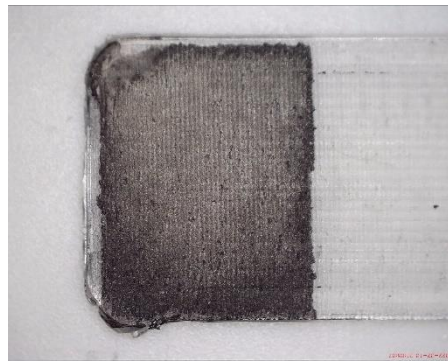
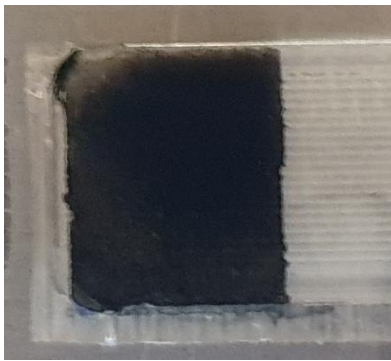
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_7



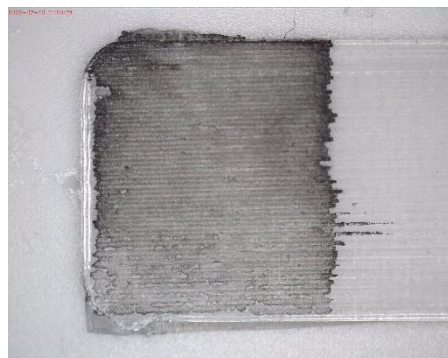
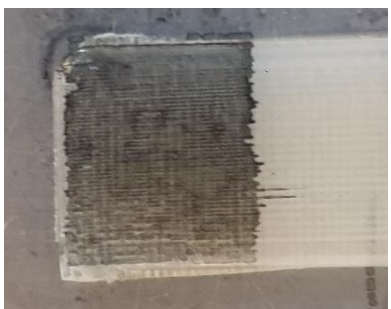
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_8



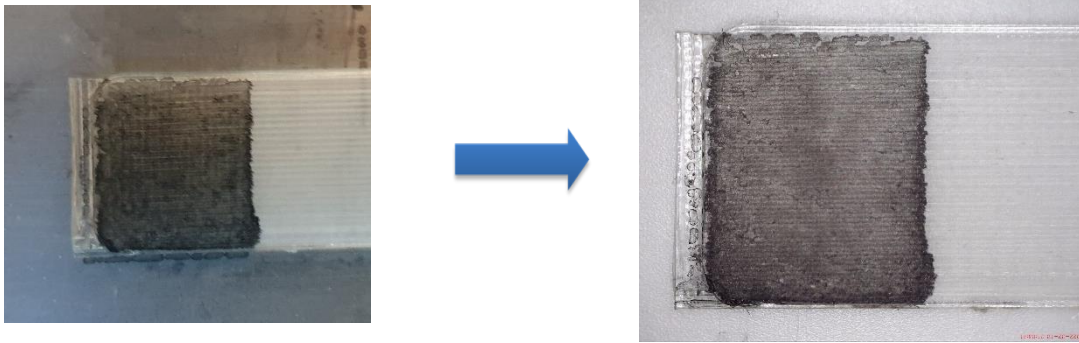
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_9



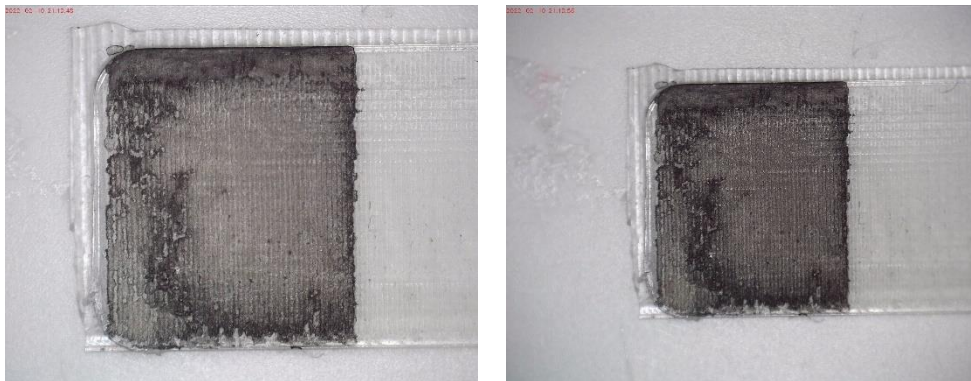
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_10



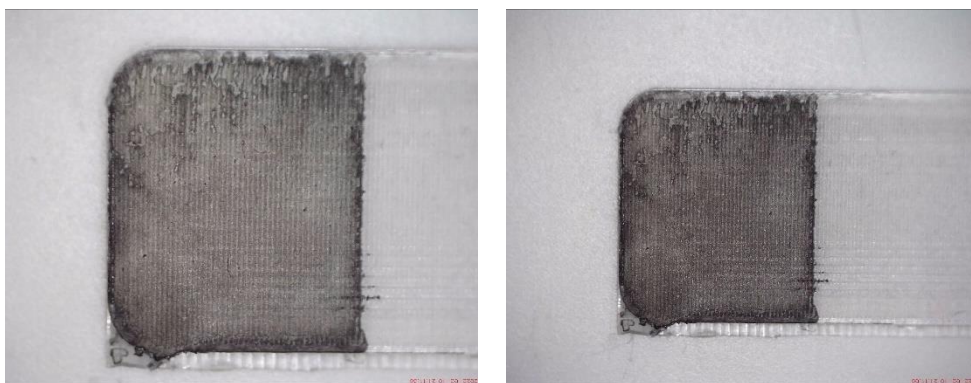
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_11



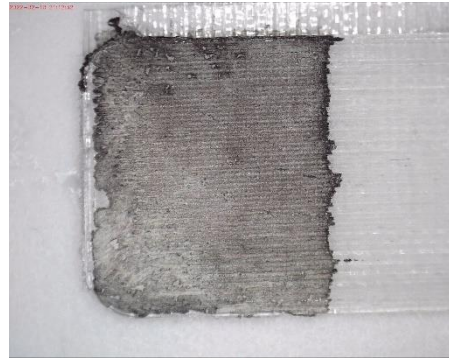
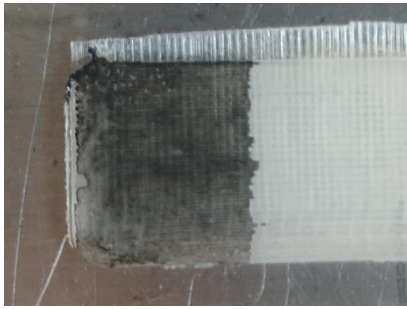
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_12



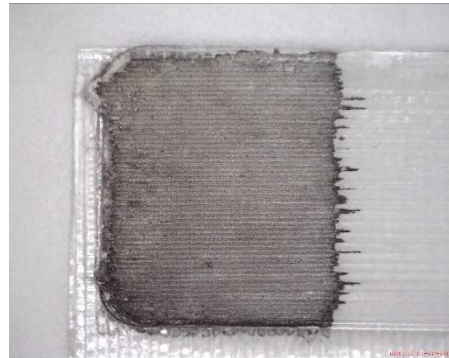
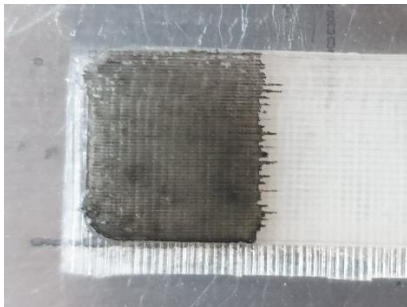
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_13



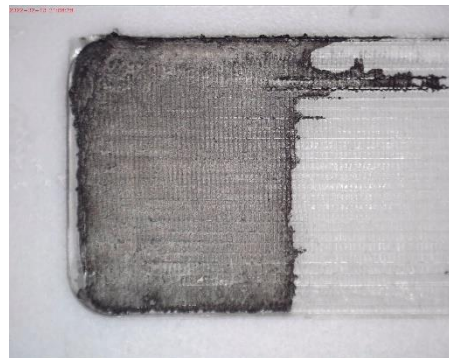
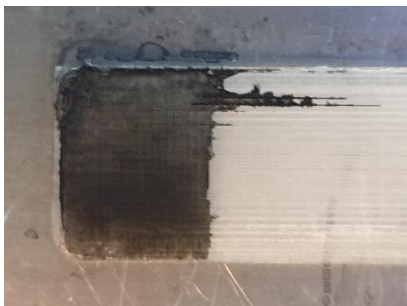
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_14



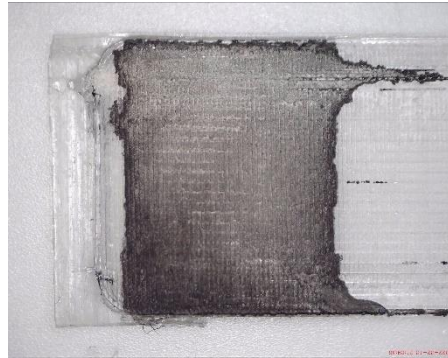
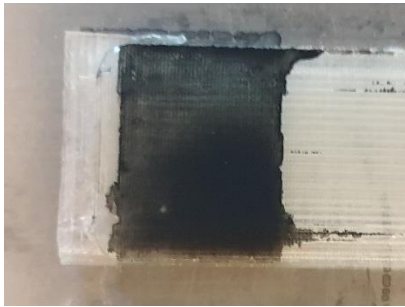
Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_15



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).

1/3c_v2_16



Σχόλιο: Η εκτύπωση πραγματοποιήθηκε κατά μήκος της επιφάνειας του δείγματος (micro-milling & laser polishing), με την επιλογή εκτύπωσης και κατά την επιστροφή (dispense on return movement).