

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ**

KATEDRA TECHNOLOGIÍ A MĚŘENÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Tištěné senzory plynů

Abstrakt

Tato práce je zaměřena na tištěné senzory plynů a uplatnění tiskových technik ve výrobním procesu. V první části práce jsou stručně popsány principy detekce chemických vodivostních (chemorezistivních) a elektrochemických senzorů plynů. Hlavní část práce se podrobněji zabývá rešerší senzorů potencionálně vyrobitelných za pomoci tiskových metod (sítotisk, ink-jet, aerosol-jet). Dále je shrnuto momentální tržní zastoupení tištěných senzorů spolu s analýzou možného vývoje uplatnění tištěných senzorů.

Klíčová slova

Elektrochemický senzor, chemický vodivostní senzor, tisková technologie, tištěný senzor plynu, sítotisk, ink-jet, aerosol-jet

Abstract

This work is aimed at printed gas sensors and application of printing technologies in production process. The first part of the work is focused on description of chemoresistive and electrochemical detection principles. The main part of the work is concentrated on detailed literature research of gas sensors that can be fabricated by printing technologies (screen printing, ink-jet, aerosol-jet). The last part of the thesis is focused on market research, analysis and prediction of future development and applications of printed gas sensors.

Key words

Electrochemical sensor, chemoresistive sensor, printing technology, printed gas sensor, screen printing, ink-jet, aerosol-jet

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této bakalářské práce, je legální.

.....

podpis

V Plzni dne 2.6.2015

Jakub Levora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Petru Kuberskému Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování projektu.

Obsah

OBSAH	7
SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK	8
ÚVOD	9
1 SENZORY PLYNŮ	10
1.1 CHEMICKÉ VODIVOSTNÍ SENZORY	10
1.2 ELEKTROCHEMICKÉ SENZORY	12
1.2.1 <i>Ampérometrie</i>	13
1.2.2 <i>Potenciometrie</i>	15
1.3 PARAMETRY SENZORŮ	15
2 TISKOVÉ METODY PRO PŘÍPRAVU SENZORŮ PLYNŮ	17
2.1 SÍTOTISK	17
2.1.1 <i>Příklady použití sítotiskové technologie v praxi</i>	19
2.2 INK-JET.....	22
2.2.1 <i>Příklady použití technologie ink-jet v praxi</i>	24
2.3 AEROSOL-JET	26
2.4 POROVNÁNÍ TECHNIK INK-JET, AEROSOL-JET A SÍTOTISK	28
3 ZHODNOCENÍ TRŽNÍHO ZASTOUPENÍ TIŠTĚNÝCH SENZORŮ PLYNŮ	31
4 ANALÝZA MOŽNÉHO UPLATNĚNÍ TIŠTĚNÝCH SENZORŮ	35
ZÁVĚR	38
SEZNAM LITERATURY A INFORMAČNÍCH ZDROJŮ	39

Seznam symbolů a zkratek

t_{90}	[s]	Doba odezvy
t_{10}	[s]	Doba zotavení
CAD		Počítačem podporované projektování
CAM		Počítačem podporovaná výroba
CIJ		Kontinuální princip tisku u techniky ink-jet
DOD		“drop on demand” princip techniky ink-jet
MEMS		Technologie s použitím mikro-mechanických prvků
NDIR		Princip měření útlumu infračerveného záření
PEDOT		Polymer na elektronické aplikace a ochranu materiálů
Ppy		Vodivá polymerní sloučenina
PPS		Látka používaná k dotování PEDOT
PET		Termoplast ze skupiny polyesterů
R2R		“roll-to-roll” výrobní proces

Úvod

Senzory plynů jsou používány v širokém spektru průmyslových odvětví, především k ochraně lidského zdraví, popřípadě k ochraně majetku. S rozvojem moderní společnosti je zřejmé, že se neustále zvyšují požadavky na detekční zařízení, které se týkají životního prostředí. Senzory plynů můžeme najít například na pracovištích jako požární hlásiče. Mohou se vyskytovat také v průmyslových halách k detekci nebezpečných látek unikajících do ovzduší a nebo mohou být využívány záchrannými složkami jako pomocné analyzátory.

Detektory plynů jsou v současnosti založené na různých principech, kde každý princip má své kladné a záporné stránky. Žádnou metodu nelze prohlásit za ideální, téměř vždy vyvstává problém buď s nedokonalou detekovatelností látky, nebo s příliš vysokou cenou senzoru. Velkou pozornost přitahuje využití tiskových metod k přípravě senzorů plynů, jako jsou například technologie ink-jet nebo sítotisk. Tištěné senzory mnohdy vykazují nižší spotřebu energie nebo menší rozměry než detektory vyrobené pomocí konvenčních metod. Výrobci začínají používat tiskové technologie pro jejich nízké náklady na výrobu senzorů nebo také využití pro masovou výrobu.

1 Senzory plynů

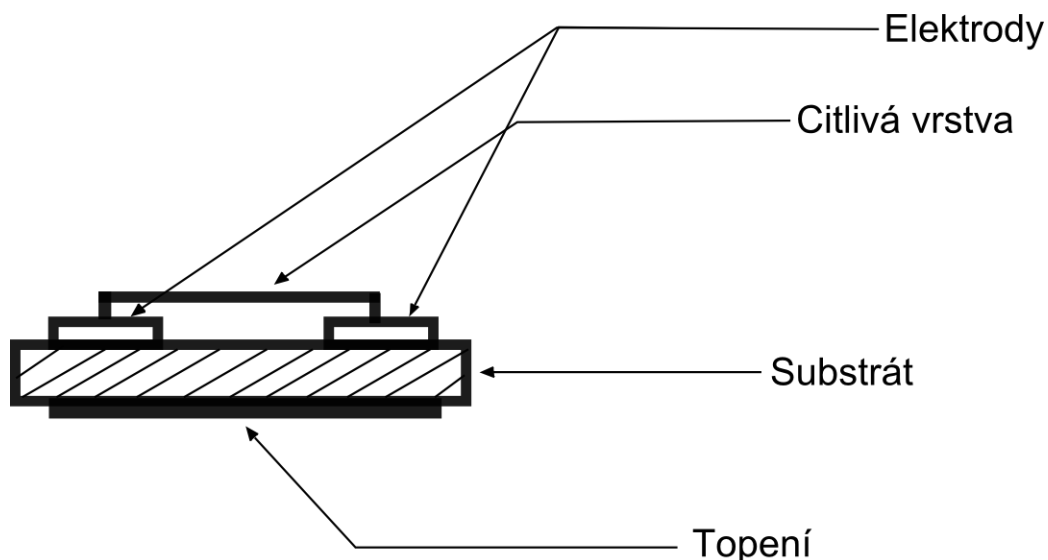
1.1 Chemické vodivostní senzory

Chemické vodivostní senzory patří k senzorům plynů založených na principu změny vodivosti aktivní vrstvy v závislosti na druhu a koncentraci okolního plynu. Tato aktivní vrstva se vzájemně ovlivňuje s detekovaným plynem, ale sama se přitom chemicky nemění, zato se ale mění její elektrický odpor. Dochází tedy ke změně rezistivity aktivní vrstvy, která může být zaznamenána řídicím obvodem a výstupem senzoru je následně elektrický signál obsahující informaci o koncentraci analyzované látky.

Aktivní sensorová vrstva musí být chemicky stálá, to znamená, že nesmí chemicky reagovat s látkami, které se běžně vyskytují v atmosféře. Základním materiálem je zpravidla oxid kovu. Nejčastěji se jako aktivní vrstva u těchto senzorů používá oxid cíničitý SnO_2 . Kromě SnO_2 jsou rozšířeny také oxidy jako In_2O_3 , ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 . Oxid cíničitý se užívá pro dobré elektrické vlastnosti, hlavně pro svůj měrný elektrický odpor. Vodivost oxidu cíničitého, který je polovodičem typu N, vzrůstá za přítomnosti donorů elektronů (F^- , O_2 , Sb, apod.). Na povrchu aktivní vrstvy se za určitých podmínek adsorbuje kyslík, který odčerpává z aktivní vrstvy volné elektrony, a vytváří tak potenciálovou bariéru, která brání v aktivní vrstvě nosičům náboje v pohybu. Pokud ve vzduchu dojde k reakci redukujícího plynu (např. H_2 , CO nebo CH_4) s adsorbovaným kyslíkem, uvolní se vázané elektrony a tím vzroste vodivost polovodiče. Naopak při výskytu oxidačního plynu (např. O_3 , NO_2) dochází k vázání elektronů při adsorbci na povrchu. To vede k vyprázdnění oblasti a poklesu vodivosti. Změna vodivosti senzoru je vratná, při snížení koncentrace plynu se na povrch aktivní vrstvy naváže opět kyslík a vodivost se vrátí na původní hodnotu. [1, 2]

Chemické vodivostní senzory se skládají z několika základních součástí, jak je vyobrazeno na Obr. 1.1. Substrát je nosnou částí senzoru, je to destička obvykle z keramiky nebo safíru a není větší než několik milimetrů. Na její čelní straně je nanosená aktivní vrstva spolu s elektrodami. Na druhé straně je topný element, který je umístěn buď pod aktivní vrstvou, nebo z druhé strany substrátu. Odporové topení zahřívá aktivní vrstvu na pracovní teplotu, která usnadňuje překonání aktivační energie chemických reakcí, jenž na povrchu probíhají. Často se pro tento účel používá platinový nebo wolframový meandr či spirála. Jako materiál pro substrát se nejčastěji používá korundová keramika Al_2O_3 , nebo

SiO₂, popř. Si₃N₄. Kritériem pro výběr substrátu je co největší tepelná odolnost a co nejmenší odpařování látek a plynů do okolí ve chvíli, kdy je destička zahřátá. Tento fakt by mohl negativně ovlivnit měření. [3]



Obr. 1.1: Planární uspořádání vodivostního senzoru [4]

Chemické vodivostní senzory se vyrábí v různých konstrukčních variantách. Mohou se lišit tvarem a uspořádáním elektrod, v materiálech použitých na detekční vrstvy. V dnešní době je uspořádání senzoru obvykle planární. Planární uspořádání je nejpoužívanější kvůli malým rozměrům, díky kterým lze senzor snadno propojit s další elektronikou. Na zpravidla keramickou plošku jsou za pomoci vakuových nebo tiskových metod nanášeny elektrody, které mají hřebenovou (interdigitální) strukturu. Elektrody mohou, ale nemusí být celé překryty aktivní vrstvou. Aktivní vrstvy mohou být připraveny v rozsahu od několika desítek nanometrů po jednotky až stovky mikrometrů (v závislosti na technologii přípravy). Tímto je obvykle docíleno rychlé změny vodivosti aktivní vrstvy při expozici senzoru daným analytem. Kromě planárního uspořádání rozeznáváme i další, jako například trubičkové nebo perličkové, které se v dnešní době téměř nepoužívají. [5]

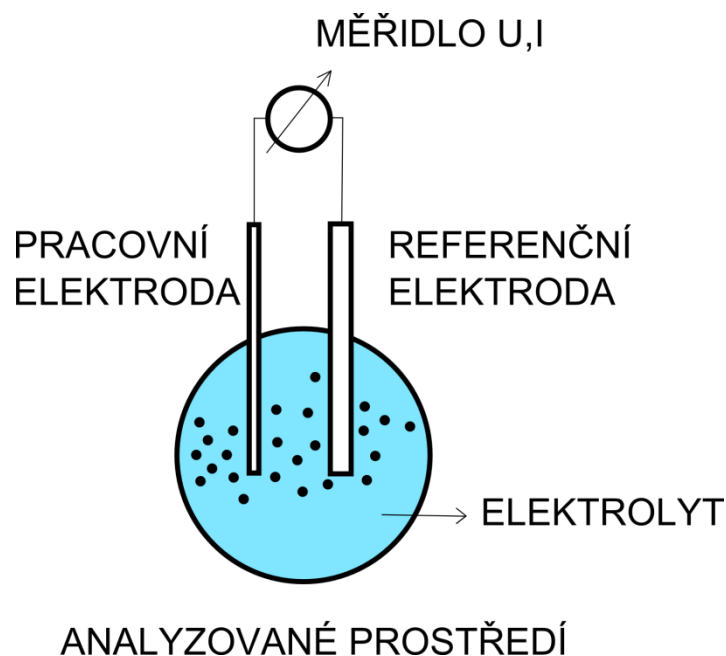
Mezi důležité parametry chemických vodivostních senzorů patří dobrá stabilita, doba odezvy, jejich údržba a také cena, která se u těchto senzorů pohybuje ve stovkách korun. Naopak nevýhodou je nižší selektivita a také nutnost použití topení k nahřívání aktivní vrstvy na pracovní teplotu. Ovšem i přes své nedostatky jsou tyto senzory v dnešní době hojně využívány, především pro svou jednoduchou konstrukci a dobré detekční vlastnosti.

Komerční polovodičové senzory se používají na detekci uhlovodíků, oxidu uhelnatého, vodíku nebo alkoholu. [6]

1.2 Elektrochemické senzory

Druhým typem senzoru, na který je zaměřena tato práce je senzor elektrochemický. Od chemických vodivostních senzorů se liší principem detekce plynu. Elektrochemické senzory jsou založeny na redoxních dějích na rozhraní mezi elektrodami a elektrolytem za přítomnosti analytu. Redoxní reakce se skládá ze dvou dějů, oxidace a redukce, které současně probíhají na elektrodách ponořených do elektrolytu. Při této reakci se mění oxidační čísla atomů přítomných látek. [7]

Elektrody tvoří aktivní část elektrochemického článku a jsou v kontaktu s analyzovaným prostředím. Pro sestavení elektrochemického měřicího systému jsou zapotřebí nejméně dvě elektrody - pracovní (měřicí) a referenční. Referenční elektroda je nepolarizovatelná a má konstantní potenciál, který nezávisí na koncentraci měřeného plynu, zatímco pracovní (měřicí) elektroda slouží k indikaci daného analytu. Blokové schéma dvouelektrodového zapojení je na Obr. 1.2. V dnešní době se však používají rovněž tříelektrodové systémy, díky čemuž se v případě senzoru s proudovou odezvou sníží proudová zátěž referenční elektrody. [7]



Obr. 1.2: Blokové schéma elektrochemického senzoru [4]

Mezi výhody elektrochemických senzorů patří dobrá citlivost, selektivita a také nízká spotřeba. Oproti chemickým vodivostním senzorům na bázi polovodivých oxidů jsou

schopny pracovat za normální pokojové teploty a nepotřebují tak dodatečné topení. V neposlední řadě se moderní senzory vyznačují dobrou integrací s další elektronikou.

Elektrochemické senzory můžeme rozdělit podle druhu elektrolytu na senzory s tuhým nebo s kapalným elektrolytem. Senzory s kapalným či gelovitým elektrolytem jsou stále velmi rozšířené i přes jejich nedostatky, jako je vysoušení nebo únik elektrolytu, který může zapříčinit korozi součástí detektoru. Díky těmto nedostatkům je snaha vyvinout nové druhy elektrolytů v tuhé fázi na bázi polymerů. Dále lze rozdělit elektrochemické senzory na ampérometrické a potenciometrické. Obě tyto metody se liší způsobem získání informace o míře detekovaného plynu. [7]

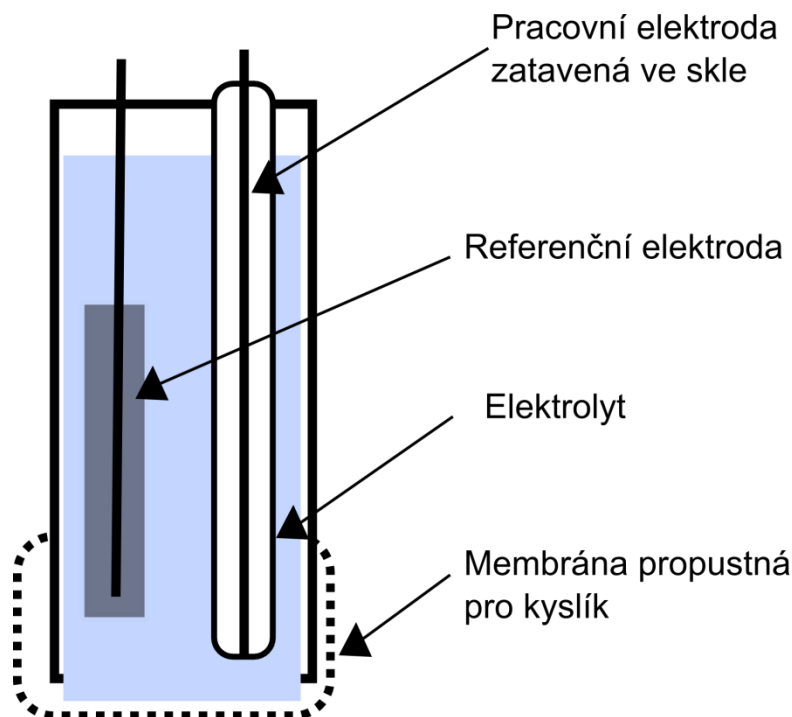
1.2.1 Ampérometrie

Ampérometrie je metoda založená na měření proudu procházejícího mezi dvěma elektrodami, které jsou ponořené do elektrolytu. Velikost proudu je potom přímo úměrná koncentraci detekovaného plynu. Aby mohl procházet proud, je k obvodu připojen zdroj stejnosměrného napětí. Ampérometrická měření lze provádět ve dvuelektrodovém nebo třielektrodovém systému. [2, 7]

Pokud ponoříme elektrody do roztoku s látkou, kterou chceme senzorem analyzovat, vytvoří se mezi roztokem a elektrodami tzv. depolarizátor. Depolarizátor je látka, která slouží k oslabení polarizace galvanického článku. Když se bude zvyšovat napětí mezi elektrodami, dojde k překonání bariéry mezi elektrodou a roztokem a začne se projevovat difuze částic depolarizátoru. V tu chvíli začne narůstat proud obvodem a může být detekován a dále vyhodnocován. Na elektrody se vkládá dostatečně velké napětí, aby sledovaná látka spustila elektrochemickou přeměnu (oxidaci nebo redukci) na pracovní elektrodě. [2, 7, 8]

Příkladem ampérometrického senzoru a také dvuelektrodového systému je Clarkův detektor, jehož uspořádání je vyobrazeno na Obr. 1.3. Detektor slouží pro stanovení koncentrace kyslíku v kapalinách nebo plynech. Tvoří jej malý váleček s dvěma elektrodami uvnitř. Referenční elektroda, která je ponořena do roztoku KCl, je tvořena stříbrným drátkem potaženým chloridem stříbrným. Pracovní elektroda je zlatý nebo platinový drátek zapouzdřený do skleněné nebo plastové trubice. Pokud není přítomen kyslík, mezi elektrodami neteče žádný proud, jelikož je prostor mezi nimi vyplněn

speciálním nevodivým gelem. Na spodní části čidla je otvor opatřený propustnou membránou pro kyslík. Tento kyslík je v gelu redukován až na hydroxylový iont se záporným nábojem a putuje od referenční katody k pracovní anodě. [1, 8, 9]



Obr. 1.3: Clarkův senzor [10]

U ampérometrických senzorů je v literatuře popsána teorie způsobující limitaci proudové odezvy senzorů. Teorie definuje faktory, které způsobují saturaci proudu detekovaného na výstupu senzoru. Lze uvést dva případy, tzv. limitující podmínky. První případ souvisí s rychlostí difúze molekul analytu směrem k elektrodovému povrchu. Počet molekul analytu dopadajících na povrch elektrody je v tomto případě mnohem větší, než s jakým množstvím dokáží molekuly na této elektrodě reagovat. V tomto případě je tedy elektrochemický děj limitován rychlostí reakce na povrchu elektrody. V druhém případě, kdy rychlost difúze reaktantu směrem k povrchu elektrody je mnohem pomalejší než rychlost reakce na elektrodě, je limitujícím faktorem proudu rychlost difúze analytu. U této podmínky je tedy koncentrace analytu na povrchu elektrody teoreticky nulová a každá molekula analytu, která dopadne na povrch, okamžitě reaguje. [11]

1.2.2 Potenciometrie

Potenciometrie je elektroanalytická metoda, při které se měří rozdíl potenciálů (napětí) mezi dvěma elektrodami. Jako u předchozích metod i zde se objevuje dvojice elektrod. Referenční elektroda má konstantní potenciál za daných podmínek. Měřicí a referenční elektroda vytvářejí při ponoření do elektrolytu elektrický článek, jehož napětí je dáno rozdílem potenciálů na obou elektrodách. Potenciál pracovní elektrody je závislý na koncentraci měřeného plynu. Podmínkou je měření bez přítomnosti elektrického proudu, anebo jeho snížení na absolutní minimum. Toho se docílí vysokým vnitřním odporem článku větším jak jednotky TΩ. [7]

Potenciometrický senzor je například Lambda sonda, která měří koncentraci kyslíku ve výfukových plynech, získaná hodnota napětí na jejím výstupu reguluje poměr paliva a vzduchu v sání nebo ve válci tak, aby bylo dosaženo optimální směsi.

1.3 Parametry senzorů

Parametry senzorů obecně rozdělujeme na statické a dynamické. Statické vlastnosti charakterizují parametry senzoru při ustáleném stavu signálu. Mezi základní statické vlastnosti senzorů patří:

- **Statická převodní charakteristika:**

Udává vztah mezi vstupní a výstupní veličinou. Charakteristika je v ideálním případě popsána funkcí:

$$y = kx + q \quad (1)$$

- **Citlivost:**

Souvisí se statickou převodní charakteristikou, kde je citlivost definovaná jejím sklonem. Jinak můžeme říci, že je to veličina udávající poměr vstupních a výstupních změn.

- **Linearita:**

Udává největší odchylku reálné od ideální převodní charakteristiky

- **Rozlišení (práh citlivosti):**

Nejmenší přírůstek na výstupu senzoru, který dokáže senzor zaznamenat.

- **Dynamický rozsah:**

Je vymezen intervalem od minimální až po maximální hodnotu měřené veličiny.

- **Selektivita:**

Vyjadřuje citlivost na jeden konkrétní plyn z více plynů. V ideálním případě by senzor měl reagovat pouze na měřenou látku, to ovšem ve většině případů není možné, proto se před citlivou vrstvou dává filtr, který zamezí vniknutí nežádoucích látek, které by mohly negativně ovlivnit výsledek měření a zvyšuje tím selektivitu senzoru. [12]

Mezi dynamické vlastnosti řadíme:

- **Přechodová charakteristika**

Průběh veličiny v závislosti na čase při skokové změně vstupní veličiny. V souvislosti s dynamickými parametry se uvádí také doba odezvy a doba zotavení. Doba odezvy t_{90} a doba zotavení t_{10} nám udává časový úsek mezi 10 % a 90 % z maximální amplitudy signálu. [12]

- **Posun nuly**

Posun převodní charakteristiky v celém pracovním rozsahu vlivem teploty nebo tlaku.

Důležitými parametry jsou také reprodukovatelnost sensorové odezvy a životnost senzoru. Tyto parametry však mohou být výrazně ovlivňovány prostředím, ve kterém se senzory provozují. V reálném provozu je ale nemožné měřit za konstantních podmínek. Při zpracovávání hodnot ze senzoru proto musíme zohlednit tyto vlivy, jako je například teplota nebo vlhkost.

2 Tiskové metody pro přípravu senzorů plynů

V současné době je velká snaha co nejvíce inovovat tiskové metody pro výrobu senzorů plynů vzhledem k jejím nesporným výhodám, které se týkají především výrazného snižování výrobních nákladů. Tiskové technologie, jako jsou například sítotisk, hlubotisk, ofsetový tisk nebo ink-jet, se rozšiřují díky svému potenciálu na poli masové výroby senzorů. V rámci jednoho technologického kroku lze nanést aktivní vrstvu na desítky až stovky senzorů, čímž se výrazně ušetří čas i výrobní náklady. Dalším důvodem pro rozvoj tohoto odvětví je možnost zařazení tiskových strojů do plně automatizovaných výrobních linek určených pro průmyslovou (sériovou) výrobu. Jedná se o velké zefektivnění výroby, kdy je jedna, či zpravidla více tištěných vrstev vytvářena procesem R2R (roll-to-roll) [13]. Vzhledem k tomu, že problematika tisku senzitivních vrstev (bez ohledu na použitou technologii) je značně složitá, objevují se v tomto oboru problémy v několika oblastech. Jedná se především o homogenitu tištěné vrstvy, přesnost „soutisku“ více tištěných vrstev nebo nároky na jemnost (rozlišení) tištěného motivu. Protože využití sítotiskových technik pro výrobu senzorů je záležitostí několika posledních let, uvedené problémy se postupně s rozvojem a inovacemi v tomto oboru daří úspěšně řešit a nyní je možné říci, že přesnost a rozlišení tiskových zařízení nelimitují potencionální výrobu senzorů. Výhodou tiskových technik je rovněž fakt, že se řadí mezi tzv. aditivní metody. Tiskový proces spočívá v nanášení vrstev na substrát pouze na místa, kde je potřebujeme. Tím docílíme minimalizace odpadu vznikajícího při výrobě. Tiskových technik pro přípravu citlivých sensorových vrstev je v literatuře popsáno hned několik [14]. Mezi nejrozšířenější patří např. hlubotisk, ofsetový tisk, sítotisk, ink-jet, aerosol-jet, flexografie, nanoimprinting a další. Vzhledem k tomu, že ne všechny technologie jsou vhodné jak pro laboratorní (prototypové) účely, tak pro průmyslovou (sériovou) výrobu, zabývá se tato práce především technikami, které jsou uplatnitelné jak v akademické, tak průmyslové sféře. Jedná se především o techniky sítotisk, ink-jet a aerosol-jet, které budou v následujících kapitolách popsány podrobněji. [15, 16]

2.1 Sítotisk

Sítotisk je tisková metoda využívaná napříč mnoha obory. Tato technologie využívá průtiskový způsob tisku, to znamená, že vybraná pasta je protlačována skrz síto. Pasta se přitom protlačí pouze v místech, kde má být na substrát nanesena, na ostatních místech se

skrz síto nedostane. Sítotiskovou techniku je možné použít v řadě aplikací k vytvoření vodivých cest, dielektrických nebo aktivních vrstev pro různé obory elektrotechniky s cílem snížit náklady i u běžných zařízení určených pro sériovou výrobu. Tato technika se používá například při osazování desky plošných spojů, kde je pájecí pasta nanášena na substrát a poté je osazena součástkami a vytvrzena [17]. Dalším použitím sítotisku je obecně vytváření vodivých motivů, konkrétněji například tištěných rezistorů [18] nebo kondenzátorů [19]. V oblasti tištěných senzorů plynů se za pomoci sítotisku obvykle nanáší vodivé struktury a aktivní vrstva na pevný [20, 21] nebo flexibilní [22, 23] substrát. Zpravidla se vytváří vrstvy o tloušťce od 5 μm do 125 μm . Minimální šířka vodivého motivu se odvíjí od vlastností použité pasty (viskozita, smáčivost apod.) a od velikosti a struktury jednotlivých otvorů v použitém sítu (hustota otvorů, tvar otvorů, druh a tloušťka vláken použitých při výrobě síta, úhel jejich propletení atd.). Při samotném tiskovém procesu se nanáší nejčastěji stříbrná (případně kombinace stříbra s palladiem [24]) nebo uhlíková pasta [25]. Méně používané jsou zlaté pasty, především kvůli vyšší ceně. V praxi se nejčastěji tiskne stříbrná pasta v podobě vodivých drah, přičemž například pracovní elektrody u elektrochemických senzorů (kapitola 1.2) se vytvářejí nejčastěji uhlíkovou nebo zlatou pastou. Uhlík je často používaný materiál z důvodu nízké ceny, dostupnosti v různých strukturálních fázích (nanovláčna, nanotrubičky, šupiny, obvyčejné tiskové pasty/inkousty) a za běžných podmínek nereaguje s ostatními chemickými sloučeninami, které ho obklopují. Zlatou pastou tištěné elektrody se používají u elektrochemických biosenzorů. [26–28]

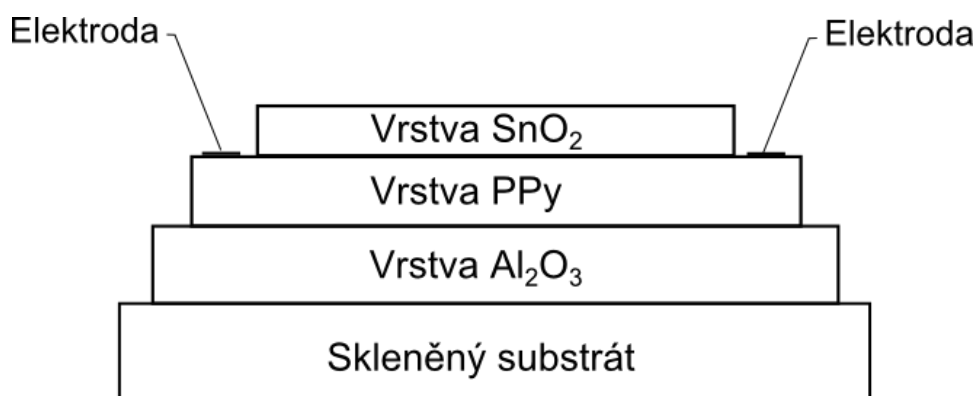
Tiskové pasty obsahují také druh minerálního pojiva nebo izolačního polymeru, aby zlepšily adhezi k povrchu substrátu. Existence polymerů v pastě pro pracovní elektrodu elektrochemických senzorů může však způsobit zakrytí elektrochemicky aktivních částic, např. uhlíku, a negativně tím ovlivnit transport nosičů náboje (elektronů). Tento fakt může mít za následek snížení dynamiky heterogenních reakcí a může to způsobit kvazi-redoxní nebo nevratné redoxní procesy na elektrodách. Aby se tyto procesy potlačily a zvýšila se elektrochemická aktivita elektrod, přidávají se do past příměsi vzácných kovů. Nicméně jejich vysoká cena zatím brání širšímu komerčnímu využití. Jako vhodná a levnější náhrada se používá oxid manganičitý MnO_2 . Celý senzor s nanesenými vrstvami bývá obvykle vysoušen k odstranění zbytkového rozpouštědla a vytvrzení nanesené pasty. [26]

Dalším parametrem tištěných elektrod je jejich velikost, respektive plocha. Ačkoliv je v mnoha případech větší plocha elektrod žádoucí, rovněž tištěné elektrody o velikosti mikrometrů mohou oproti běžným tištěným elektrodám (o velikostech v řádu milimetrů až centimetrů) vykazovat výhodnější vlastnosti, jako například lepší odstup signál-šum nebo vyšší dynamiku elektrochemických procesů, které na nich probíhají. [26]

2.1.1 Příklady použití sítotiskové technologie v praxi

Jako příklad použití sítotiskové technologie v praxi můžeme uvést vícevrstvý chemický vodivostní detektor oxidu uhličitého s nanesenými vrstvami oxidu cíničitého (SnO_2) a polypyrollu (Ppy), nadeponovaných na skleněnou destičku, která je doplněna o korundovou keramiku (Al_2O_3). Senzory oxidu uhličitého patří mezi jedny z nejrozšířenějších a své uplatnění nachází například v zemědělství [29].

Senzor s více citlivými vrstvami se používá, aby se minimalizovaly nevýhody jednotlivých druhů vrstev. V podstatě to znamená, aby v případě snížené citlivosti jedné aktivní vrstvy snímala vrstva jiná, za daných podmínek citlivější. Senzory založené čistě na detekci pomocí oxidu cíničitého (SnO_2) jsou efektivní pouze při vysokých teplotách (vyšších jak $200\text{ }^\circ\text{C}$) a také méně citlivé a selektivní na plyny s nízkou koncentrací. Za účelem vhodného doplnění aktivních vrstev na bázi SnO_2 byly vyvinuty vodivé polymery jako například polyacetylen, polypyrrol nebo polyanilin. Mezi výhody těchto polymerů patří nízká cena, vhodnost pro nanesení na různé druhy substrátů a především detekční schopnost za pokojové teploty. [29]

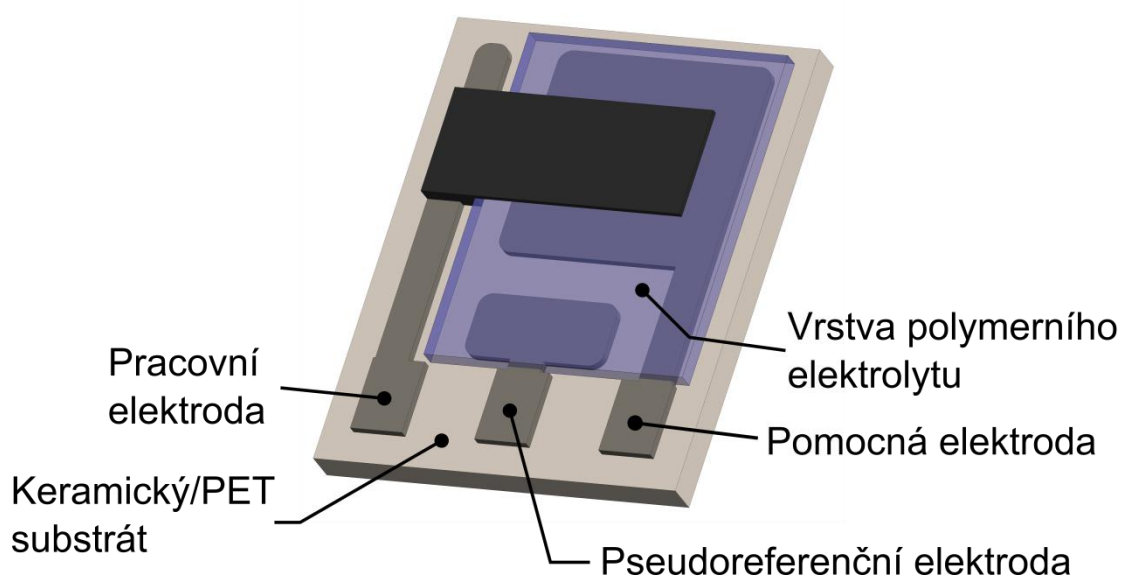


Obr. 2.1: Struktura SnO_2 /PPy senzoru [29]

Vícevrstvý senzor SnO_2 /Ppy, zobrazený na Obr. 2.1, je vyroben ve třech základních krocích. První krok je příprava pasty Al_2O_3 a její nanesení za pomoci sítotiskové metody na chemicky vyčištěnou skleněnou destičku. Vrstva Al_2O_3 vykazuje dobrou tepelnou

vodivost a slouží jako mechanická opora pro skleněný substrát. Destička s nanesenou pastou se ponechá na 24 hodin v místnosti s pokojovou teplotou, aby se vysušila, následně je po 2 hodiny vyhřívána na 150 °C, aby se vytvrdila. Druhý krok spočívá v nanesení polypyrrolové pasty opět za pomoci sítotiskové metody. I tato vrstva je nejdříve vysušena jeden den při pokojové teplotě, poté tepelně vytvrzována za teploty 150 °C, tentokrát 3 hodiny. Důvodem je odstraňování těkavého organického rozpouštědla. Třetí krok je obdobný - nanesení pasty z prášku oxidu cíničitého (SnO_2) na vytvrzenou vrstvu polypyrrolu. Probíhá 24-hodinové sušení a vyhřívání při vyšší teplotě 200 °C po 3 hodiny. Na takto připravený senzor jsou na strany Ppy vrstvy deponované stříbrné kontakty. [29]

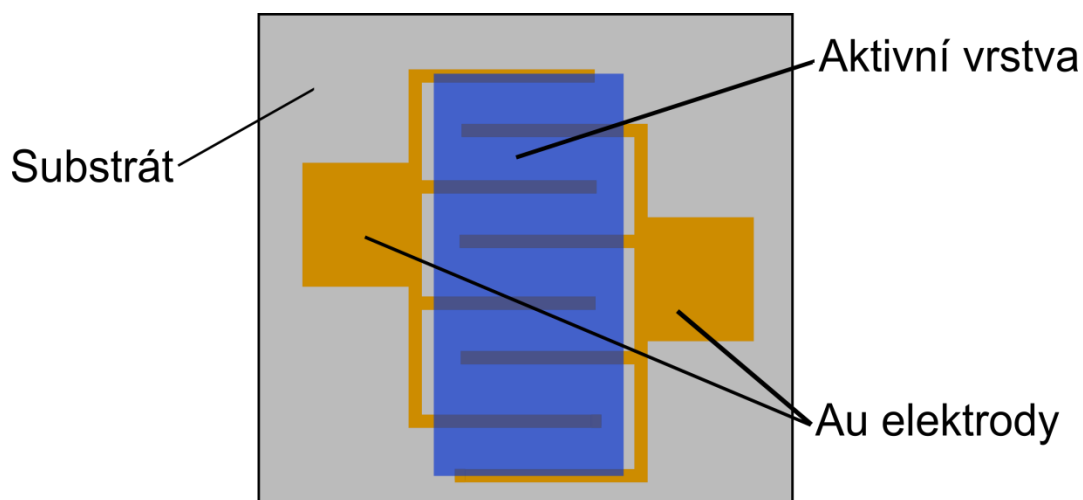
Dalším příkladem senzoru vyrobeného pomocí sítotisku je elektrochemický senzor oxidu dusičitého (NO_2) [28]. Oxid dusičitý je součástí výfukových plynů z diesellových motorů, jeho množství se pak monitoruje v ovzduší, především pak ve velkých městech, kde je jeho obsah znepokojivý [30]. Detektory NO_2 tak najdou uplatnění při měření znečištění v centrech měst. Zajímavostí toho senzoru je, že byl kompletně připraven za pomoci sítotiskové technologie. Senzor je založen na ampérometrickém tříelektrodovém principu, přičemž byla využita varianta s pevným elektrolytem a planárním uspořádáním (viz Obr. 2.2). Cílem vědeckého týmu bylo vytvořit tenký a selektivní senzor, zároveň však bez použití tiskových past obsahujících kovové příměsi. Vzhledem ke svému využití v detekci znečištění tak zaujímá, díky použití tiskových past neobsahujících kovy, ekologický úhel pohledu.



Obr. 2.2: Rozložení senzoru oxidu dusičitého [28]

Na flexibilní substrát z polyethylentereftalátu (PET) se nejprve natiskne referenční a pseudoreferenční elektrodová struktura pomocí uhlíkové pasty. Poté se nanese vrstva pevného polymerního elektrolytu a pracovní elektrody, která byla vytištěna opět za pomoci uhlíkové pasty. Tiskový proces, ve kterém jsou jednotlivé vrstvy vytištěny nad sebou, je náchylnější ke vzniku strukturálních vad, jako jsou trhliny a díry, které se mohou vyskytnout v průběhu odpařování rozpouštědla a dalších přísad. Z tohoto důvodu je třeba optimalizovat tloušťku vrstev pevného elektrolytu a pracovní elektrody. Celkově se tak jedná o snadno zhotovitelný senzor, navíc bez použití metalických struktur je detektor levný a ohleduplný k životnímu prostředí. Současně vykazuje dostatečně dobré vlastnosti (citlivost, dobu odezvy, rozlišení), aby mohl být použit pro online monitorovací zařízení.

Jako poslední příklad sítotiskové technologie je uvedena studie, na které se částečně podíleli také vědci z Vysokého učení technického v Brně [31]. Práce studuje možnosti zlepšení selektivity senzoru toxických plynů a také zmenšení křížové citlivosti na vlhkost ovzduší. Pro zlepšení výše uvedených vlastností se zkoumalo použití látek podporujících přilnavost k substrátu. Mezi tyto látky patří například oxidy mědi nebo bismutu. Tato inovace je určena pro vylepšení detekčních vlastností senzorů využívajících jako citlivou vrstvu oxidy cínu nebo wolframu. Za účelem ověření svých teorií se proto vědecký tým rozhodl vytvořit senzor plynu za pomoci sítotisku. Senzor, jehož přední strana je vyobrazena na Obr. 2.3, je určen pro detekci nebezpečných plynů, jako je amoniak, oxid uhličitý, ethanol, benzen, oxid uhelnatý nebo metan. Senzitivní pasty byly připraveny smícháním cínového nebo wolframového prášku s organickou směsí založenou na terpineolu, což je přirozeně se vyskytující monoterpen alkoholu. Pro vylepšení adheze byla do pasty přidána aktivní složka (Bi_2O_3 nebo $\text{Bi}_2\text{O}_3+\text{Cu}_2\text{O}$). Senzor je připravován na substrát z oxidu hlinitého (Al_2O_3). Na zadní stranu substrátu byl sítotiskem nanesen topný element pomocí platinové pasty. Poté, co byla zadní vrstva vytvrzena při teplotě $850\text{ }^\circ\text{C}$, se na přední stranu nanasla zlatá pasta, která vytvořila elektrodovou strukturu. Tato vrstva byla opět vytvrzena. Přes elektrodovou soustavu byla nanasena již zmíněná směs aktivní vrstvy. Takto vyrobený senzor byl podroben testům. Po zhodnocení vlastností vyrobeného senzoru bylo zjištěno, že přidání aktivní složky Bi_2O_3 mělo za následek zlepšení přilnavosti aktivní vrstvy k substrátu. Testy provedené na takto vyrobených senzorech ukázaly, že aditiva nejen že zlepšila přilnavost, ale také zlepšila odezvu senzoru.



Obr. 2.3: Rozložení přední strany senzoru toxických plynů [31]

2.2 Ink-jet

Ink-jet je bezkontaktní způsob nanášení inkoustu přímo na základní substrát. Jedná se o aditivní proces, který umožňuje přesný a reprodukovatelný tisk malého množství materiálu. Tato technologie se již řadu let používá u běžných tiskáren v domácnostech, nicméně se rovněž začala postupně testovat pro využití v elektrotechnice. Používá se například k výrobě tištěné elektroniky, konkrétně k přípravě tištěných tranzistorů [32] nebo kapacitorů a induktorů [33]. V přípravě senzorů plynů se používá k nanášení aktivních vrstev i vodivých cest (elektrod). Existují dva různé mechanismy, kterými se v technologii ink-jet vytvářejí tištěné motivy. Obecně jsou známé jako kontinuální inkoustový (CIJ) tisk a tisk "drop-on-demand" (DOD). Metody se liší ve způsobu nanášení kapek inkoustu. Obě metody mohou produkovat tekuté kapky s průměry v rozmezí od 10 do 150 μm . Kontinuální metoda se používá pro tištění méně jemných motivů širokých okolo 100 μm , oproti tomu nanášení principem DOD umožňuje tisk jemnějšího (tenčího) motivu, obvykle s šířkou 20 až 50 μm . [34–36]

Kontinuální princip (CIJ) je založen na nepřetržitém proudu inkoustu. Každá kapka inkoustu se v tiskové hlavě nabije na nenulový potenciál vůči zemi, díky kterému je poslána, pomocí vychylovacích desek, směrována na určenou pozici. CIJ systémy si zakládají hlavně na rychlosti tisku, frekvence generace kapek může dosahovat až 60 kHz, přičemž rychlost letu kapek na substrát je obvykle vyšší než 10 m/s. Jelikož kontinuální princip neumožňuje zastavení proudu kapek inkoustu v případě, kdy se tisk nepožaduje, může se tato metoda jevit v porovnání s metodou DOD jako neefektivní s velkým

množstvím „odpadu“ (tj. inkoustu, který se plýtvá mimo požadovaný tiskový motiv). Nicméně je nutné konstatovat, že zpravidla je možné pastu z nepotřebných míst setřít a znovu použít. Tento postup je především využíván v případě, kdy je tiskový inkoust velmi drahý (inkousty obsahující zlaté, platinové nanočástice apod.). Plýtvání s ním by následně znamenalo značné finanční ztráty. Výše zmíněné vlastnosti se dají přenést na pole masové výroby, s kterou je spojena výhoda úspory vynaložených nákladů. Kontinuální ink-jet je hojně používán v průmyslovém kódování a značení, kde je zásadní rychlost. [37]

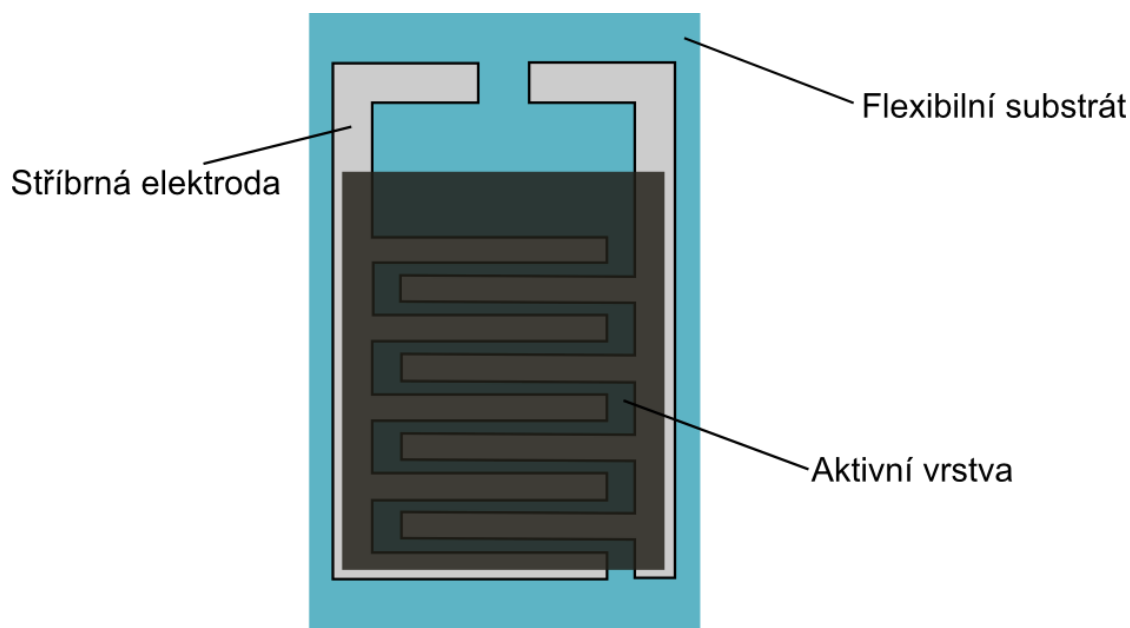
Druhý typ, zvaný "drop-on-demand" (DOD), na rozdíl od CIJ generuje kapky inkoustu pouze v případě, kdy je to požadováno a je tak ekonomičtější než výše popsany princip CIJ. Polohy pro umístění kapky je dosaženo manuálním posuvem nad požadované místo na základním substrátu, takže zde nejsou potřeba vychylovací desky. V případě přivedení řídicího signálu k vystřelení kapky inkoustu tryska vyvine tlak ke generaci kapky na substrát. Pokud žádný řídicí pulz nepřijde, inkoust zůstává vlivem kapilárních sil uvnitř trysky. Frekvence generace kapek je obvykle 1-20 kHz. Princip DOD vytváří na rozdíl od kontinuálního tisku menší kapky, umožňuje vyšší přesnost a snižuje technické požadavky kladené na přípravu inkoustu. Pro tyto výhody je DOD metoda dominantní v grafice, tisku textu nebo v nanášení funkčních materiálů, včetně tištěných senzorů plynů. [37]

Funkční inkousty obsahují dvě základní složky: kapalnou složku, která určuje základní reologické vlastnosti a umožňuje tisk se zvolenou metodou tisku, a dispergované nebo rozpuštěné složky, které poskytují funkční vlastnosti. Hlavní kapalnou složkou může být například voda nebo organické rozpouštědlo. Volba kapalných složek je založena na požadované viskozitě, povrchovém napětí a nebo smáčivosti, která se volí v závislosti na použité tiskové hlavě a substrátu. Funkční složky se objevují ve formě nanočástic a jsou dispergované v kapalně složce. Poté, co je inkoust nadeponován na substrát, se kapalná složka vypaří a inkoust zaschne. Nicméně aditiva, jako stabilizátory a dispergační činidla, jsou zpravidla stále přítomna v inkoustu. Ty mohou bránit funkčním částicím ve vzájemném kontaktu. Proto je potřeba provést ještě úpravy výsledné vrstvy. V případě kovových částic se tento krok nazývá spékání, zároveň tento proces odstraňuje aditivní látky z kompozice. Aby mohla být teplota spékání co nejnižší, využívají se kovové nanočástice, jelikož malé částice kovu se taví při podstatně nižší teplotě než objemnější materiál. [35, 37]

Inkousty sloužící k vytváření elektrodových struktur jsou zpravidla založeny na vodivých nanočásticích. Prášek z nanočástic je rozpuštěn ve vodě, aby inkoust následně prošel úzkou tiskovou hlavou při nanášení. Většinou se používají stříbrné [37, 38] nebo zlaté [39] nanočástice díky jejich vysoké vodivosti a dobré odolnosti vůči oxidaci. Nicméně se z důvodu ceny používají i levnější měděné inkousty [40], které ovšem mohou snadněji zoxidovat, a tím snížit svou vodivost. Materiály pro aktivní senzitivní vrstvy lze pak rozdělit do dvou základních kategorií: roztoky vodivých polymerů [38, 41] a suspenze nanočástic oxidů kovů [42]. Použití jedné či druhé kategorie materiálů může vést k rozdílnému postupu výroby senzoru díky různým vlastnostem obou skupin materiálů. [40, 43]

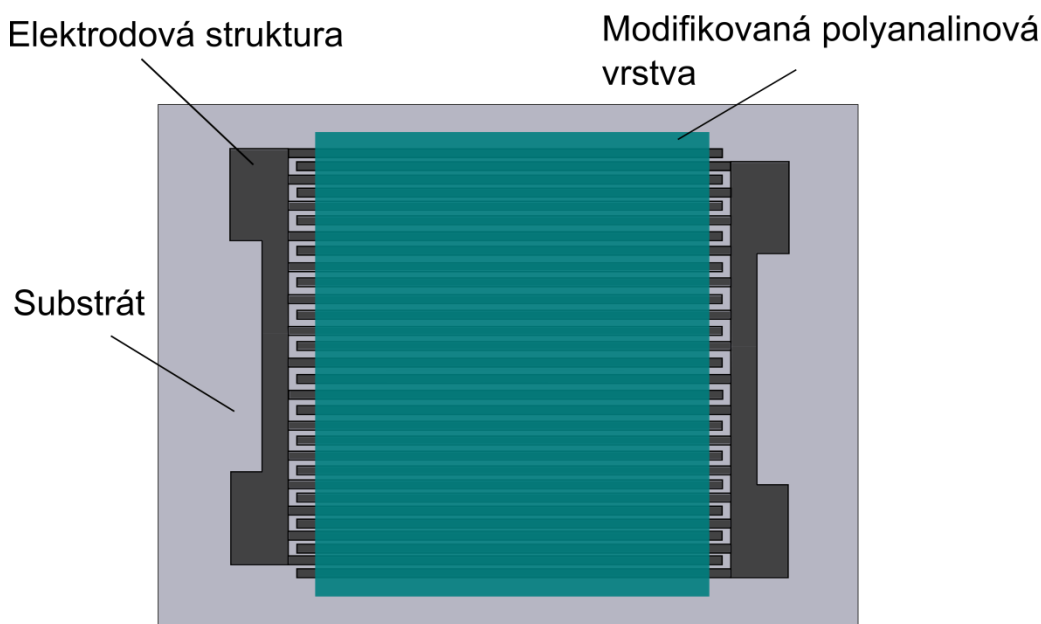
2.2.1 Příklady použití technologie ink-jet v praxi

Jako příklad použití technologie ink-jet lze uvést tištěný senzor amoniaku (NH_3) [44]. Senzor je vyrobený na flexibilní průhledný substrát s nanesenou vrstvou kompozitního materiálu složeného z grafenu a polymeru PEDOT:PSS. PEDOT je vodivý polymer a PSS (polystyrene sulphonic acid) je potom látka používaná k dotování tohoto polymeru [45]. Za pomoci síťotiskové technologie je na substrát nejdříve nanесena stříbrná vodivá pasta tvořící interdigitální strukturu elektrod (viz Obr. 2.4). Inkoust na aktivní vrstvu je připraven z disperze grafenu a polymeru PEDOT:PSS. Tato disperze je pomocí technologie ink-jet natištěna na transparentní substrát. Pro jeho nanесení byla použita obyčejná domácí tiskárna Deskjet 2000 J210, pouze s upraveným zásobníkem na inkoust. Tento senzor má dobrou odezvu a vysokou selektivitu pro amoniak v rozsahu koncentrací 25–1000 ppm. Senzor pracuje i za pokojové teploty a nepotřebuje přídavné topení [44].



Obr. 2.4: Uspořádání tištěného senzoru amoniaku [44]

Zajímavým spojením dvou tiskových metod pro výrobu senzoru plynu je detektor sirovodíku H_2S [38]. Při výrobě senzoru byl použit jak ink-jet, tak sítotisková technologie nanášení vrstev. Sirovodík, neboli sulfan, je bezbarvý plyn, který vzniká při rozkládání organického materiálu. Detektory sirovodíku můžeme nalézt v průmyslových zařízeních, jako jsou například petrochemické závody nebo zařízení na zpracování odpadu. Substrátem pro tento detektor je speciálně upravený papír. U sensorů nachází uplatnění pro svou porézní strukturu a hrubý povrch. Papírové substráty mají rovněž své výhody v nízké ceně, snadné recyklovatelnosti nebo také v biologické rozložitelnosti. Na substrát je pomocí techniky ink-jet nanášena interdigitální struktura elektrod za použití inkoustu se stříbrnými nanočásticemi. Rozložení struktur je znázorněno na Obr. 2.5. Přes elektrody byla sítotiskem nanášena aktivní vrstva obsahující polyanalinovou sůl, chlorid mědi a hydroxid sodný. V oblasti detekce sirovodíku zaznamenal polyanalin ve formě solí dobré výsledky. Díky výzkumu v této oblasti lze disperzi polyanalinu použít také k nanášení za pomoci ink-jet technologie, jelikož se docílilo zmenšení částic polymeru, které projdou tiskovou hlavou, aniž by ji ucply. Po zhodnocení výsledků testu na senzoru lze říci, že aktivní vrstva v kombinaci s papírovým substrátem, který díky poréznosti povrchu zvětšil aktivní povrch pro detekci plynu, vykazuje vysokou citlivost na sirovodík [38].



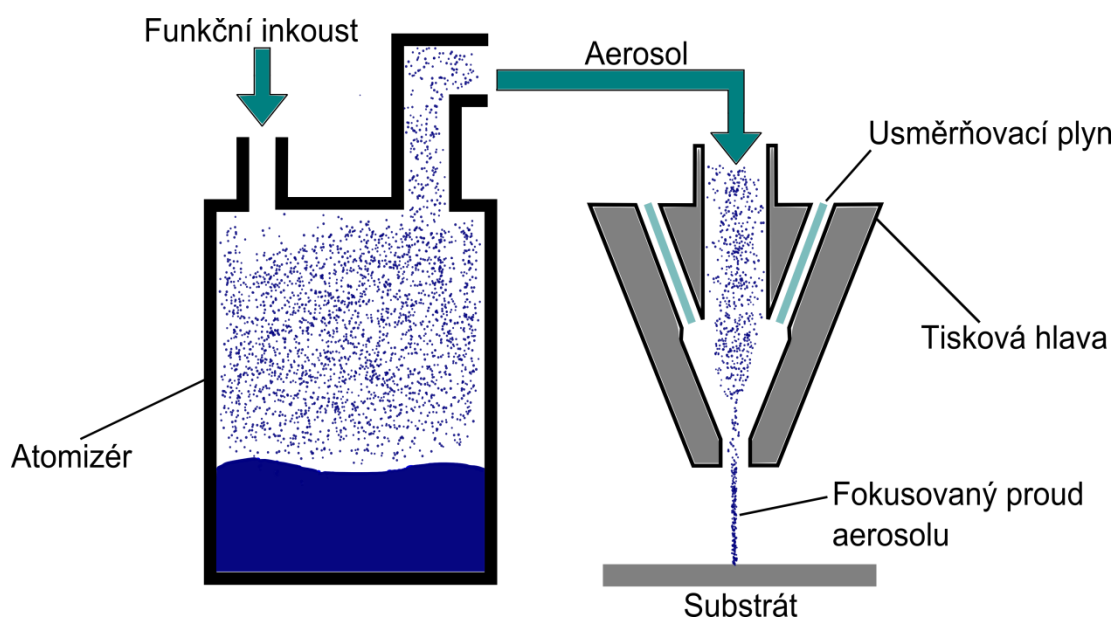
Obr. 2.5: Rozložení senzoru sirovodíku [38]

Posledním příkladem nanášení vrstev pomocí technologie ink-jet je chemický vodivostní senzor pro detekci ethanolu [39]. Ethanol je nejznámější zástupce ze skupiny alkoholů, známý je také díky jeho přítomnosti v alkoholických nápojích. Chemický vzorec je C_2H_5OH . Detekce alkoholu je potřeba v mnoha odvětvích, jako například průmysl nebo detekce alkoholu v dechu člověka. V případě tohoto senzoru byl použit křemíkový substrát. Detektor je založen na chemorezistivním principu, proto pro snadnější překonání aktivační energie probíhajících reakcí je na substrát nejdříve pomocí ink-jetu nanesen platinový topný systém. Pro elektrodový systém byl připraven inkoust v kombinaci zlata s platinou. Jako polovodičová aktivní vrstva byla použita směs oxidu inditého (In_2O_3) dispergovaná ve vodě, abychom získali inkoust vhodný pro nanášení pomocí ink-jet technologie. Testy provedené na takto vyrobeném senzoru potvrdily, že senzor je schopen detekovat páry ethanolu v řádu desetin ppm při nižší spotřebě energie (okolo 24 mW), než při jaké fungují komerční detektory alkoholu.

2.3 Aerosol-jet

Aerosol-jet technologie je bezkontaktní aditivní metoda nanášení materiálu na substrát využívající aerodynamické usměrňování funkčních inkoustů ve formě aerosolu. V současné době je tato technologie vyráběná pouze společností Optomec, která sídlí v USA. V porovnání s ostatními technologiemi, na které je zaměřena tato práce (sítotisk, ink-jet), je technologie aerosol-jet stále spíše ve fázi vývoje. Nicméně počet zařízení s touto

technologií ve výzkumných organizacích zabývajících se tiskem funkčních materiálů stále roste a v literatuře je rovněž možné najít několik příkladů využití této technologie [46]. Příkladem je možné uvést oblast flexibilních displejů, solárních článků [47] a v neposlední řadě senzorů. Technologie umožňuje počítačem podporované navrhování „designu“ motivů (systémy CAD/CAM), což slouží k rychlé změně tiskového motivu. Výhodou oproti sítotisku a ink-jetu je tisknutí nejen na planární (rovinné), ale také na nerovné substráty. Větší odstup tiskové hlavy od substrátu (řádově milimetry) umožňuje nanášení na zakřivené plochy, do tzv. „průchodů“ nebo do „kanálek“. [48–50]



Obr. 2.6: Princip technologie aerosol-jet [48]

Princip technologie je znázorněn na Obr. 2.6. Základní systém určený pro nanášení funkčního materiálu se skládá ze dvou klíčových částí: modul na vytváření aerosolu z kapalné látky (generace mlhy) a modul na soustředění aerosolového proudu a depozici na substrát (tisková hlava). Při generaci mlhy je daný inkoust přiveden do jednoho ze dvou možných atomizérů, které můžeme rozlišit z hlediska principu na dva druhy: pneumatický a ultrazvukový. V pneumatickém atomizéru je inkoust vysokou rychlostí vytlačen z trysky a vystřelen do jeho bočních stěn. Proud inkoustu se rozbije o stěnu na miniaturní kapičky, které jsou unášeny proudem plynu do tiskové hlavy. Pokud jsou kapičky moc velké, spadnou zpátky do zásobníku inkoustu a jsou znovu tryskou vystřeleny proti stěně. U ultrazvukového atomizéru je inkoust umístěn v nádobě ponořené ve vodě nad piezoelektrickým převodníkem. Tento převodník generuje vlny o vysoké frekvenci, které se díky vodě přenáší na nádobu s inkoustem. Jakmile amplituda kapilárních vln dosáhne

určité velikosti, inkoust již dál neudrží svou strukturu a malé kapičky se začnou odpoutávat a vystřelovat do vzduchu. Tyto kapky jsou následně strhávány do proudu plynu a dopraveny do depoziční hlavy. Po přivedení inkoustu ve formě aerosolu do tiskové hlavy je inkoust obklopen prstencovým proudem plynu, například dusíku, který jej usměrní do velmi úzkého proudu aerosolu (do průměru 10 μm). Takto fokusovaný proud aerosolu opustí hlavu pod rychlostí až 50 m/s a nanáší se na připravený substrát. Vysoká rychlost paprsku umožňuje relativně velký odstup mezi tiskovou hlavou a substrátem, typicky 3 - 5 mm. [46, 48, 51]

Inkoust pro deponování se zde vytváří obdobně jako u technologie ink-jet, ostatně lze v určitých situacích použít inkoust původně určený pro ink-jet. Obvykle se skládá z nanočástic kovů, polymeru a adhezivního materiálu. Vodivé struktury se nejčastěji vytvářejí zlatým nebo stříbrným inkoustem [52]. Používá se také měděný inkoust, ale jeho aplikace/použití je spojeno s problémy, jako jsou čistota nebo oxidace. Technologie nemá striktní požadavky na viskozitu inkoustu, avšak záleží na použitém atomizéru k vytváření aerosolu. Ultrazvukový atomizér je vhodný pro menší viskozitu 1 – 5 mPa.s, pneumatický pak pro viskozitu 1 - 1000 mPa.s. Technologie může vytvářet nejjemnější tištěný motiv o šířce 1 - 5 μm a o tloušťce 0,1 až 5 μm . [46, 48]

V odborné literatuře se prozatím nevyskytuje mnoho publikací o návrzích senzorů s použitím technologie aerosol-jet. Přesto se již několik příkladů v internetových informačních zdrojích nachází. Jako příklad uveďme chemirezistivní senzor par, který má konkrétně reagovat na nervový stimulant dimethyl methylfosfonát [53]. Tento plyn má stejnou molekulární strukturu jako sarin. Senzor je vyrobený na substrát z laminátu FR4. Substrát byl nejdříve vyčištěn alkoholem a poté byla nanesena aerosol-jetem interdigitální struktura elektrod ze stříbrného inkoustu. Pro aktivní vrstvu byla vybrána směs polymeru se sazemi. Polymer se skládal ze směsi ethylenu a styrenu/butadienu rozpuštěného v toluenu. Tato směs byla spolu se sazemi rozmíchávána po dobu 5 minut v ultrazvukové vaně. Po rozmíchání byla směs nastříkána rozprašovačem na destičku s elektrodami. Výsledný senzor vykazuje dobrou citlivost vůči detekovaným výparům látky.

2.4 Porovnání technik ink-jet, aerosol-jet a sítotisk

Všechny výše popsané technologie se nadále rozvíjí i díky zájmu výrobců, kteří v těchto technologiích vidí potenciál levné výroby senzorů s nízkou spotřebou energie a

zároveň srovnatelnými parametry s ohledem na současné konvenční senzory plynů. Sítotisková technologie je jedna z nejstarších a nejuniverzálnějších tiskových technik. S ohledem na tento fakt je tedy možné předpokládat, že bude v mnoha aspektech více prozkoumaná a inovovaná s ohledem na oblast tištěné elektroniky než zbylé popisované techniky. Technologie ink-jet však výrazně pokročila vpřed díky možnosti rychlé změny návrhu tiskových motivů (elektrody, citlivé vrstvy, krycí ochranné vrstvy apod.) pomocí CAD systémů. Aerosol-jet technologie byla vyvinuta mnohem později než techniky sítotisk a ink-jet. Zároveň se snaží využít výhody obou předešlých technologií a vylepšit jejich určité nedokonalosti [54]. Velkou výhodou oproti sítotisku a ink-jet technice je možnost nanášení na nerovný povrch. Metody ink-jet a aerosol-jet jsou do jisté míry podobné, obě využívají bezkontaktní nanášení materiálu na substrát a také nepoužívají síto či šablonu pro vytvoření daného motivu jako v případě sítotisku. Přesto však technologie aerosol-jet nabízí oproti technice ink-jet mnohem větší tiskovou variabilitu při srovnatelné rychlosti a přesnosti tisku. Jak vyplývá z výše uvedeného textu, technologie ink-jet a aerosol-jet jsou spíše vhodné pro tzv. „prototyping“, tj. rychlé přenastavení tiskových motivů (jejich tvaru, počtu apod.) pomocí CAD programů. V tomto ohledu sítotisková technologie zaostává, jelikož změna designu je v tomto případě náročnější proces. Proto je vhodnější tuto techniku použít pro účely, kde se tiskové motivy často nemění. Naopak je u sítotiskové techniky možné dosáhnout mnohem vyšší rychlosti tisku a neobjevují se zde problémy se zasycháním inkoustu v tiskové hlavě či ucpávání tiskových trysek.

Tabulka 1 uvádí, že pomocí technologie aerosol-jet lze tisknout nejjemnější motivy se šířkou 1 - 5 μm a tloušťkou 0,1 - 5 μm . U sítotisku hraje velkou roli hustota pletení síta, přes které se nanáší funkční pasta. Šířka nejjemnějších motivů je v rozmezí 30 – 100 μm . Tloušťka nanesené vrstvy se pohybuje od 3 do 30 μm . Ink-jet vytváří obdobné motivy jako sítotisk, jsou však mnohem tenčí a záleží na tom, jaký princip nanášení je zvolen, jestli CIJ nebo DOD. V případě DOD se jedná o přesnější nanášení než u CIJ. Šířka nanášeného motivu je 15 – 100 μm a tloušťka 0,01 - 0,5 μm .

Tabulka 1: Srovnání parametrů metod ink-jet, aerosol-jet a sítotisk [14, 48]

	Sítotisk	Ink-jet	Aerosol-jet
Minimální šířka natištěného motivu [μm]	30-100	15-100	1-5
Tloušťka natištěného motivu [μm]	3-30	0,01-0,5	0,1-5
Požadovaná viskozita [mPa.s]	500-5000	1-100	0,7-1000

Na rozdíl od sítotisku se u metod ink-jet a aerosol-jet tisková hlava nedotýká substrátu. U těchto dvou metod je možné připravit pro nanášení takové množství inkoustu, jaké bude nadeponováno na daný substrát. U sítotiskové techniky musí být funkčního materiálu připraveno více, než jaké množství se použije. Především materiál, který zůstane na třece nebo na sítu, nejde recyklovat. Zbytek pasty, který se nevyužije, se může opětovně nanášet. Co se týče použitých inkoustů a past, u všech tří technologií se pro vytváření vodivých struktur používají obdobné materiály. Obvykle se jedná o měď, zlato, stříbro a případně uhlík. Rozdíly nastávají při porovnání nároků na viskozitu a minimální množství tiskové pasty/inkoustu potřebné pro tisk. Sítotisk využívá středně, až poměrně hodně viskózní pasty (viz Tabulka 1). Jelikož pasta neprochází úzkou tiskovou hlavou, ale deponuje se skrz síto, viskozita tiskové pasty se může pohybovat zhruba mezi 500-5000 mPa.s. Naproti tomu pro ink-jet a aerosol-jet je nutné vytvořit méně viskózní inkoust tak, aby neucpal tiskovou hlavu při deponování. U ink-jetu se viskozita pohybuje mezi 1 až 100 mPa.s. Aerosol-jet je v tomto ohledu benevolentnější, jelikož inkoust je stejně přeměněn na aerosol a až následně je deponován. Rozmezí viskozit se zařazuje od nejnižší okolo 0,7 mPa.s až k nejvyšším kolem 1000 mPa.s. Jak již bylo zmíněno výše, rozdíl u technologií je také v minimálním množství, které potřebujeme pro tisk motivu. Zatímco u ink-jet a aerosol-jet lze použít prakticky jen množství, které chceme právě nanést. U sítotisku potřebujeme větší objem pasty, abychom jím byli jednak schopni pokrýt celý tištěný motiv a rovněž tak částečné ztráty během tiskového procesu (odpad na třece a uvnitř síta).

3 Zhodnocení tržního zastoupení tištěných senzorů plynů

Vývojem a výrobou senzorů plynů se celosvětově zabývá mnoho společností od malých firem až po koncerny s pobočkami po celém světě. V České republice se však nevyskytují významnější výrobci, kteří by výrazněji zasahovali do oblasti výroby senzorů. Vzhledem k jejich absenci tak bylo potřeba hledat společnosti ve světě, zejména pak v Asii, Severní Americe nebo v Západní Evropě. Napříč světovým trhem se objevuje množství kvalitních výrobců senzorů. Nejznámějším výrobcem je firma Figaro, dále pak firmy jako Solidsense, City Technology nebo SPEC.

Každý výrobce se se svým know-how a výrobními technologiemi ubírá ve výrobě svým specifickým směrem. Snaží se najít nejlepší kompromis mezi kvalitou zpracování a úsporami při výrobě. Tabulka 2 obsahuje informace o tom, jakých principů detekce plynu výrobci využívají bez rozdílu v tom, zda vyrábí nebo nevyrábí senzory pomocí tiskových technik. Z přehledu lze vyčíst, že většina firem produkuje elektrochemické senzory. Firmy jako SPEC, KWJ nebo City Technology vyrábí pouze senzory na elektrochemickém principu. Společnost Figaro potom nabízí škálu různých metod detekce, převážně však chemické vodivostní, elektrochemické a katalytické.

Tabulka 2: Porovnání používaných principů jednotlivých výrobců

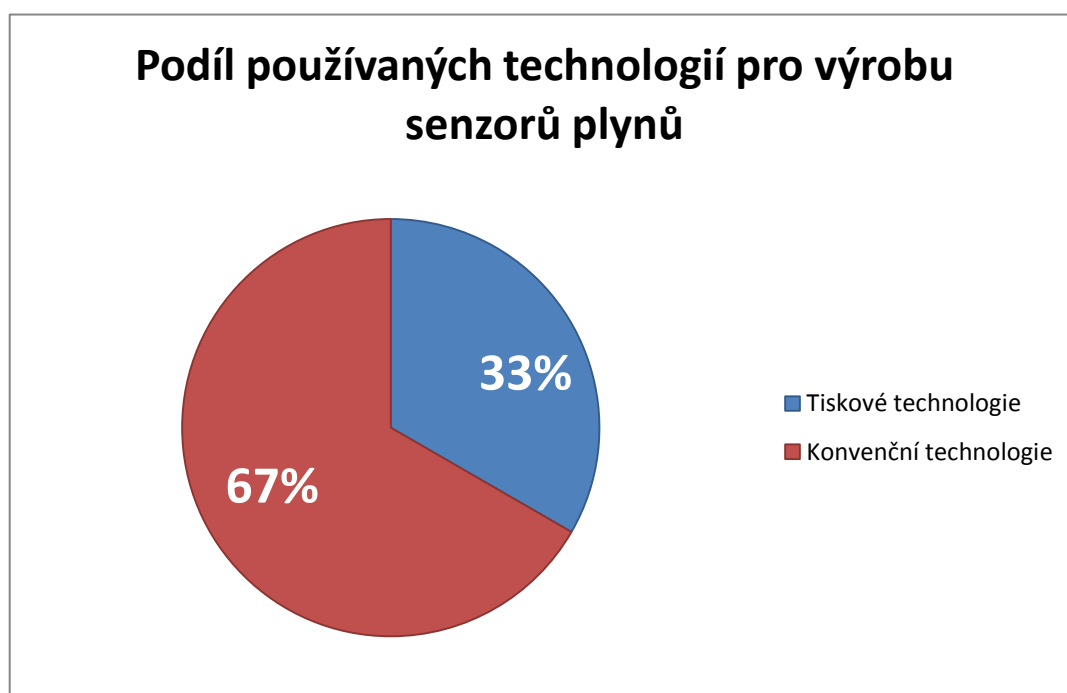
	Chemické vodivostní	Elektrochemické	Katalytické	NDIR	MEMS
Figaro	+	+	+	-	+
SPEC	-	+	-	-	-
KWJ	-	+	-	-	-
Solidsense	-	+	-	+	-
Aplhasense	-	+	-	+	-
City Technology	-	+	-	-	-
Nenvitech	-	+	+	+	-
FIS	+	-	-	-	-
SGX Sensortech	+	+	-	+	+

"+" : využívá

"-" : nevyužívá

Trh vytváří zvýšenou poptávku po tištěných senzorech a ta má za následek zvýšení snahy o vývoj tištěných senzorů a jejich následnou produkci. V současné době je trend takový, že se pomalu zvyšuje počet firem používajících tiskové technologie spolu s jejich integrací do výrobního procesu. Výrobci, kteří si již osvojují tiskové techniky, využívají

především sítotiskovou technologii pro vytváření vodivých struktur nebo k nanášení aktivních vrstev. Za účelem prozkoumání trhu bylo zapotřebí shromáždit informace z tohoto segmentu. Postupně byla získána data o patnácti výrobcích. Graf 1 vyobrazuje podíl výrobců, kteří vyrábí senzory plynů pomocí tiskových metod. Podíl výrobců, o kterých byly pořízeny záznamy o tom, že používají tiskové technologie pro výrobu senzoru, se pohybuje okolo 33 %. Pro získání celistvých dat jsou do údajů zahrnuty senzory založené na všech principech detekce včetně těch, na které se tato práce detailněji zaměřovala (chemické vodivostní a elektrochemické senzory). Kromě dvou důkladněji probraných principů v této práci jsou do celkového přehledu zahrnuti také výrobci produkující senzory s katalytickým či optickým principem detekce. I přes značný nárůst firem používajících především sítotiskovou technologii na výrobu senzorů, mnoho výrobců stále využívá konvenčních metod. Důvodem pro tento fakt může být obava z finanční náročnosti přestavby výrobních prostor nebo z vývoje nových senzorů bez záruky jejich kvalitních parametrů.



Graf 1: Podíl používaných technologií pro výrobu senzorů plynů

Společnost Figaro Engineering inc. je považována za lídra v oboru výroby senzorů plynů. Firma byla založena v roce 1969 v Japonsku, své pobočky má také v USA, dceřiné firmy pak po celé Evropě. Náplní práce společnosti je výzkum, vývoj a výroba senzorů plynů. Ve svém portfoliu má převážně chemické vodivostní senzory, ale nabízí také elektrochemické nebo katalytické. Jako řada dalších začala používat tiskové technologie

pro výrobu senzorů. Tištěné senzory však v portfoliu výrobků firmy zatím nezaujímá významné místo. V nabídce se tak najde například tištěný chemický vodivostní senzor označený TGS2610. Senzor se používá pro detekci propan-butanu. Detektor má sítotiskem natištěnou aktivní vrstvu na elektrody z ušlechtilých kovů. Jako substrát byl použit oxid hlinitý.

Druhým japonským zástupcem na trhu senzorů plynu je společnost FIS. Tato firma se specializuje výhradně na výrobu chemických polovodičových senzorů. V současnosti jsou v jejich nabídce dvě řady produktů. První zahrnuje senzory vyrobené konvenčními metodami, mezi nimi například detektor methanu, oxidu uhelnatého. Druhá kategorie téměř kopíruje seznam první řady produktů, tyto senzory však již byly vyrobeny s užitím tiskové technologie.

Dalším výrobcem, který začal používat tiskové technologie na výrobu senzorů, je firma SPEC. Nachází se v USA – v Kalifornii. Tato firma vyrábí prakticky výhradně elektrochemické senzory a všechny pomocí sítotiskové technologie. Společnost vyvíjí tištěné senzory ve spolupráci s další firmou, která byla zmíněna již výše, KWJ. Vyrábí senzory na detekci alkoholu v dechu, oxidu dusičitého, oxidu uhelnatého, oxidu siřičitého nebo sulfanu. Kromě výše zmíněných a představených firem používají tiskové technologie také firmy Solidsense a KWJ. Do budoucna se dá předpokládat, že se seznam výrobců tištěných senzorů bude zvětšovat.

Tabulka 3: Porovnání parametrů senzorů plynu

Typ	TGS 5042	3SP-CO-1000	CL 7-CO-1000
Výrobce	Figaro	Solidsense	SPEC
Typ senzoru	Elektrochemický	Elektrochemický	Elektrochemický
Typický rozsah citlivosti na CO	0 - 10000 ppm	0 - 1000 ppm	0 - 1000 ppm
Operační teplota	0 - 50 °C	-40 - 70 °C	-20 – 50 °C
Operační vlhkost	5 – 90 % RH	0 – 100 % RH	15 – 90 % RH
Odezva(t_{90})	<60 s	<30 s	<30 s

Senzory od různých výrobců vykazují také specifické vlastnosti, které odrážejí výrobní technologie a také úroveň vývoje jednotlivých firem. Tabulka 3 porovnává tři senzory oxidu uhelnatého od tří rozdílných výrobců. Detektory od firem Solidsense a Figaro jsou vyrobeny konvenčními technologiemi, senzor od firmy SPEC pak sítotiskem. Znatelný rozdíl je v citlivosti mezi senzorem TGS 5042 a zbylými dvěma. Senzor od společnosti

Figaro vykazuje o jeden řád větší rozsah citlivosti na CO. Naopak je ale omezený v operační teplotě a také odezva senzoru TGS může být až dvojnásobná. Rozdíl mezi senzorem od firmy Solidsense a SPEC není nijak velký. Senzor 3SP-CO-100 dokáže pracovat ve větším rozsahu teplot a podle údajů výrobce také ve vlhkosti od nuly až po 100 % vlhkosti.

4 Analýza možného uplatnění tištěných senzorů

V současné době se považuje za jakýsi ideál výrobního automatizovaného systému, ke kterému se směřuje s ohledem na finanční úspory a rychlost, výrobní proces R2R (roll-to-roll). Tato technika spočívá v tisknutí vrstev na "nekonečný" pás substrátu, který se pohybuje pomocí rotačních válců vysokou rychlostí. Pro zhodnocení možnosti použití probíraných tiskových metod v praxi je důležité, na kolik jsou tiskové technologie sítotisk, ink-jet a aerosol-jet kompatibilní s procesem R2R. Ze tří technologií, na které se zaměřuje tato práce, je s tímto procesem potencionálně, zdá se, nejlépe slučitelný sítotisk tím, že dokáže tisknout motivy vysokou rychlostí. U sítotiskových strojů svým principem pro použití v R2R můžeme rozeznávat dva druhy: rotační sítotisk a plochý sítotisk s archovými síty. U rotačního sítotisku je těrka se zásobníkem pasty schovaná uvnitř válcové tiskové formy. Válcová forma se dotýká vnější stranou substrátu a těrka zevnitř tiskové formy protlačí pastu na substrát. Sítotiskový stroj s archovým sítem naproti tomu používá velké síto, kde se najednou natiskne vrstva na mnoho senzorů. Po nanesení vrstev se velký substrát rozdělí na jednotlivé senzory. U technologie ink-jet se principiálně nanáší jednou tiskovou hlavou jedna dráha motivu. Při zapojení metody ink-jet do procesu R2R by proto vyvstával problém s rychlostí nanášení. Nanesení rozměrnější souvislé vrstvy by trvalo dlouho. Použití více paralelních tiskových hlav by mohlo tuto problematiku částečně vyřešit, přesto se dá předpokládat využití ink-jet technologie spíše jako doplňkové. Svě využití mohou najít při selektivním nanesení tenké vrstvy v případech, kdy by se nevyplatilo používat sítotisk nebo jiné technologie. Aerosol-jet je nová technika, která čerpá z jistých nedostatků objevených u metod ink-jet a sítotisku. Díky tomu, že technologie aerosol-jet není prozatím dostatečně průmyslově otestovaná a zařízení je rovněž finančně nákladné na pořízení, nepředpokládá se, že by byla tato technologie v blízké době využívána pro sériovou výrobu senzorů. Výhody technologií ink-jet a především pak aerosol-jet tak stále nahrávají spíše „prototypingovému“ využití.

Tištěné senzory se nyní již svými parametry téměř rovnají těm, které jsou vyrobeny konvenčními metodami. Mezi výhody, které by mohly výrazně posunout používání tiskových technologií vpřed, je možnost vyrábět určité druhy senzorů s velmi malými rozměry. Toho může být využito pro další aplikace a integraci senzorů do složitějších zařízení. Další výhodou, kterou přináší používání tiskových technik, je možnost nanášení vrstev na flexibilní substráty. Používají se tedy kromě konvenčních materiálů, jako

například oxid hlinitý, také PET nebo PEN substráty. Častá je pro ně také aplikace transparentních materiálů. Na substráty lze nanášet organické materiály, především pak na bázi uhlíku. Díky použití organických materiálů jsou senzory více ekologické.



Obr. 4.1: Senzor methanu TGS 2610 od firmy Figaro (převzato z [55])

Cenové rozdíly mezi senzory se s postupem času zmenšují. Cena konvenčních senzorů je v rozmezí 100 až 1500 korun. Záleží na citlivosti senzoru, na druhu detekovaného plynu a také na provedení vnějšího obalu proti mechanickému poškození (plastové nebo kovové kryty). Naproti tomu hranice ceny u tištěných senzorů jsou na nepatrně vyšších částkách. Tyto detektory lze momentálně pořídit zhruba v rozmezí 300 až 2200 korun. Vyšší cena je dozajista způsobena nasazením nových a drahých technologií na výrobu. Nicméně se za tím skrývají menší rozměry určitých druhů senzorů, což může hrát roli při rozhodování zákazníka. Vzhledem k faktu, že se u tištěných senzorů jedná o aditivní technologie, nanášení inkoustů obsahujících drahé kovy nijak dramaticky neovlivní cenu senzorů. Například firma SPEC prodává tištěné elektrochemické senzory vyrobené sítotiskem v cenovém rozmezí 350 až 600 korun, záleží na detekovaném plynu a na konfiguraci senzoru. Tabulka 4 uvádí porovnání tištěného senzoru TGS 2610 (viz Obr. 4.1) od firmy Figaro a konvenčně vyrobeného senzoru SNS-MQ2 od firmy Olimex. Oba senzory jsou chemorezistivní, rozsah citlivosti na methan pak vynívá trochu lépe pro tištěný senzor. Velký rozdíl je poté u spotřeby energie potřebné na vyhřívání nosného substrátu. Tištěný senzor má spotřebu 280 mW, oproti tomu u konvenčního detektoru může dosahovat až 900 mW. Cena senzoru TGS 2610 je sice vyšší, nicméně parametry a spotřebou je lepší než klasicky vyráběný senzor. Tento příklad ukazuje, že tištěné senzory už mohou v současné době vykazovat lepší parametry než ty vyrobené konvenční technologií.

Tabulka 4: Porovnání tištěného (TGS 2610) a konvenčně vyrobeného (MQ-2) senzoru

	MQ - 2	TGS 2610
Výrobce	Olimes	Figaro
Typ senzoru	chemický vodivostní	chemický vodivostní
Citlivostní rozsah na CH ₄	0 - 10000 ppm	0 - 12500 ppm
Spotřeba topného elementu	<900 mW	280 mW
Cena	125,- Kč	500,- Kč

Zájem o tištěnou elektroniku roste i díky výhodám, které byly popsány výše. Spolu s tím tak rostou i investice do výrobních strojů. V současnosti se již začínají objevovat stroje na produkci tištěné elektroniky, vyrábí je například společnosti Ceradrop (ink-jet) nebo Thieme (sítotisk). Podle institutu na výzkum trhu IDTech-Ex bylo v roce 2009 na světovém trhu s organickou a tištěnou elektronikou dosaženo ročního obrátu 3 miliard dolarů. Institut dále odhaduje, že roční obrat, a to pouze v oblasti tištěných senzorů, bude v roce 2025 okolo 8 miliard dolarů. Toto vyjádření pouze umocňuje fakt, že tištěná elektronika je rychle se rozrůstající odvětví. Dá se předpokládat, že v horizontu několika let, možná desítek let, budou tištěné senzory mnohem více prozkoumaným a používaným zbožím, než je tomu nyní, kdy se tyto technologie začínají teprve zavádět. Z hlediska tří probíraných technologií má dle získaných dat a informací největší možnost uplatnění sítotisk. Tato metoda je zavedená a velmi dobře prozkoumaná, také se již v tomto oboru implementuje pro výrobu senzorů (například firmami Figaro, SPEC, KWJ). Touto technikou lze nanášet vodivé struktury a také aktivní vrstvy. S rotačním a nebo archovým sítotiskem si výroba zachovává potřebnou rychlost. Technologie ink-jet se může prosadit jako doplňkové nanášení jemným nanášením nepříliš rozměrných motivů. Výhodou pro výrobce bude nanášení tenkých vrstev a tím úspora materiálu a finančních prostředků. Dá se předpokládat použití paralelních tiskových hlav, aby se zachovala rychlost výrobní linky. Technologie aerosol-jet zatím doplácí na své poměrně nedávné uvedení na trh. Přednosti této technologie jsou jinde, než pro použití v automatizované výrobě. Jedná se o výtečnou technologii na prototyping, do laboratoří a výzkumných ústavů. Nanáší tenké přesné motivy, nicméně aby se dosahovalo obdobných rychlostí výroby jako například u sítotisku, znamenalo by to enormní náklady vzhledem k současným pořizovacím cenám tohoto zařízení.

Závěr

Chemické vodivostní a elektrochemické senzory nachází své uplatnění v aplikacích potřebných pro každodenní život, jako jsou například požární detektory nebo přenosné analyzátory. V současné době se nejen tyto druhy senzorů začínají vyrábět tiskovými technikami, jako jsou například sítotisk, ink-jet, hlubotisk nebo offsetový tisk. Tyto technologie představují možnost zařazení do automatizovaného výrobního procesu R2R, zároveň lze za jejich pomoci vyrábět senzory s menšími rozměry a s možností nanášení na flexibilní a také transparentní substráty.

Některé společnosti již začínají používat tiskové technologie k výrobě senzorů plynů. I když se v České Republice v současné době nevyskytují žádné významnější společnosti zabývající se výrobou těchto senzorů, v celosvětovém měřítku lze najít množství firem. Jedná se převážně o firmy z Japonska nebo USA, výrobci senzoru plynů jsou ale také v Německu či ve Velké Británii. Můžeme jmenovat například společnosti Figaro, SPEC, KWJ nebo FIS.

Z hlediska tří zkoumaných technologií má největší perspektivitu sítotisková technika. Dokáže nanášet vrstvy s dostatečnou rychlostí, aby mohla být zapojena do výrobního procesu R2R. Využití technologie ink-jet a aerosol-jet pro výrobu senzorů se jeví spíše jako doplňkové, vhodné spíše pro nanášení tenkých a méně rozměrných vrstev. Tištěné senzory plynů zajisté představují možnou budoucí cestu, kudy se může ubírat tento obor.

Seznam literatury a informačních zdrojů

- [1] OPEKAR, František. Senzory. In: *Senzory plynných látek* [online]. 2007, s. 186–203. ISBN 978-80-86238-20-3. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/senzory.pdf>
- [2] FAJFR, Tomáš. *Elektrochemické senzory pro detekci toxických plynů*. B.m., 2012. b.n.
- [3] PYTLÍČEK, Zdeněk. *Senzory plynu, jejich konstrukce a testování*. B.m., 2010. b.n.
- [4] VRŇATA, Martin a Filip VYSLOUŽIL. *Základní rozdělení chemických senzorů určených pro detekci plynných směsí* [online]. 2007. Dostupné z: <https://vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs/P1-2-1.pdf>
- [5] VYSLOUŽIL, Filip. *Závislost citlivosti plynových senzorů na teplotě* [online]. Dostupné z: <https://vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vyslouzf/docs/stejnsmern.pdf>
- [6] KOROTCENKOV, G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* [online]. 2007, roč. 139, č. 1, s. 1–23. ISSN 09215107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044
- [7] DAŘO, S., P. RIPKA, M. KREIDL a J. NOVÁK. *Senzory a převodníky*. Praha: ČVUT, 2005.
- [8] Metody detekce toxických a hořlavých plynů. *Elektrochemické senzory*. 2006, roč. 2006, č. 2, s. 4–5.
- [9] VRŇATA, Martin. *Komerční senzory plynů a jejich testování* [online]. 2007. Dostupné z: https://vscht.cz/ufmt/cs/pomucky/vrnatam/docs2/testy_komercnich_senzoru.pdf
- [10] BRETZOVÁ, Soňa. *Selektivní vrstvy na površích nové generace biosenzorů na pro klinickou diagnostiku diabetu* [online]. B.m., 2013. Masarykova univerzita. Dostupné z: http://is.muni.cz/th/324033/prif_m/DP_final_Bretzova.pdf
- [11] STETTER, Joseph R a Jing LI. Amperometric gas sensors--a review. *Chemical reviews* [online]. 2008, roč. 108, č. 2, s. 352–366. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0681039
- [12] ADÁMEK, Martin. *Úvod do problematiky senzorové techniky* [online]. 2003. Dostupné z: <http://www.umel.feec.vutbr.cz/~adamek/uceb/menufram.htm>
- [13] ALLEN, Mark, Changwoo LEE, Byungjoon AHN, Terho KOLOLUOMA, Keehyun SHIN a Sunglim KO. R2R gravure and inkjet printed RF resonant tag. *Microelectronic Engineering* [online]. 2011, roč. 88, č. 11, s. 3293–3299. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2011.08.010

- [14] KHAN, Saleem, Ravinder DAHIYA a Leandro LORENZELLI. Technologies for Printing Sensors and Electronics over Large Flexible Substrates: A Review. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2014, č. c, s. 1–1. ISSN 1530-437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2014.2375203
- [15] KREBS, Frederik C. Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells* [online]. 2009, roč. 93, č. 4, s. 394–412. ISSN 09270248. Dostupné z: doi:10.1016/j.solmat.2008.10.004
- [16] PARASHKOV, Radoslav, Eike BECKER, Thomas RIEDL, Hans Hermann JOHANNES a Wolfgang KOWALSKY. Large area electronics using printing methods. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2005, roč. 93, č. 7, s. 1321–1329. ISSN 00189219. Dostupné z: doi:10.1109/JPROC.2005.850304
- [17] PANDIARAJAN, Ganesh, Satyanarayan Satya IYER, Gurudutt CHENNAGIRI, Ross HAVENS a Krishnaswami Hari SRIHARI. Effect of pad design (SMD/NSMD), via-in-pad, and reflow profile parameters on voiding during the lead-free solder bumping process [online]. 2013, s. 1777–1782. ISSN 05695503. Dostupné z: doi:10.1109/ECTC.2013.6575816
- [18] SUBSTRATES, Steel. Resistors Screen Printed on Ceramic-Cpated. 1981, roč. C, č. 3, s. 4–8.
- [19] GOUALARD, Olivier, Nicolas VIDEAU, Thi Bang DOAN, Thierry LEBEY a Vincent BLEY. Integrated Screen Printed Capacitors in a GaN DC-DC Converter Allowing Double Side Cooling. 2014.
- [20] MORATA, a., J. P. VIRICELLE, a. TARANCÓN, G. DEZANNEAU, C. PIJOLAT, F. PEIRO a J. R. MORANTE. Development and characterisation of a screen-printed mixed potential gas sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2008, roč. 130, č. 1, s. 561–566. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2007.09.086
- [21] CRANNY, a., N. R. HARRIS, M. NIE, J. a. WHARTON, R. J K WOOD a K. R. STOKES. Screen-printed potentiometric Ag/AgCl chloride sensors: Lifetime performance and their use in soil salt measurements. *Sensors and Actuators, A: Physical* [online]. 2011, roč. 169, č. 2, s. 288–294. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2011.01.016
- [22] LEE, Inkyu, Wan Kyu OH a Jyongsik JANG. Screen-printed fluorescent sensors for rapid and sensitive anthrax biomarker detection. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, roč. 252-253, s. 186–191. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.03.003
- [23] ALIANE, a, V FISCHER, M GALLIARI, L TOURNON, R GWOZIECKI, C SERBUTOVIEZ, I CHARTIER a R COPPARD. Enhanced printed temperature sensors on flexible substrate. *Microelectronics Journal* [online]. 2014, roč. 45, č. 12, s. 1621–1626. ISSN 0026-2692. Dostupné z: doi:10.1016/j.mejo.2014.08.011

- [24] GLASSPOOL, Wendy a John ATKINSON. A screen-printed amperometric dissolved oxygen sensor utilising an immobilised electrolyte gel and membrane [online]. 1998, roč. 48, s. 308–317. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/S0925-4005(98)00063-X
- [25] WANG, Xiaodong, Oscar LARSSON, Duncan PLATT, Staffan NORDLINDER, Isak ENGQUIST, Magnus BERGGREN a Xavier CRISPIN. An all-printed wireless humidity sensor label. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2012, roč. 166-167, s. 556–561. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2012.03.009
- [26] LI, Meng, Yuan Ting LI, Da Wei LI a Yi Tao LONG. Recent developments and applications of screen-printed electrodes in environmental assays-A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2012, roč. 734, s. 31–44. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2012.05.018
- [27] MACH, P., V. SKOČIL a J. URBÁNEK. *Montáž v elektronice : pouzdření aktivních součástek, plošné spoje*. 2001. ISBN 80-01-02392-3.
- [28] KUBERSKÝ, P., T. SYROVÝ, a. HAMÁČEK, S. NEŠPŮREK a L. SYROVÁ. Towards a fully printed electrochemical NO₂ sensor on a flexible substrate using ionic liquid based polymer electrolyte. *Sensors and Actuators B: Chemical* [online]. 2015, roč. 209, č. 2, s. 1084–1090. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2014.12.116
- [29] WAGHULEY, S. A., S. M. YENORKAR, S. S. YAWALE a S. P. YAWALE. Sensors & Transducers. *SnO₂/PPy Screen-Printed Multilayer CO₂ Gas Sensor*. 2007, s. 1180–1186.
- [30] MEAD, M. I., O. a M POPOOLA, G. B. STEWART, P. LANDSHOFF, M. CALLEJA, M. HAYES, J. J. BALDOVI, M. W. MCLEOD, T. F. HODGSON, J. DICKS, a. LEWIS, J. COHEN, R. BARON, J. R. SAFFELL a R. L. JONES. The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks. *Atmospheric Environment* [online]. 2013, roč. 70, s. 186–203. ISSN 13522310. Dostupné z: doi:10.1016/j.atmosenv.2012.11.060
- [31] IVANOV, P., J. HUBALEK, K. MALYSZ, J. PRÁŠEK, X. VILANOVA, E. LLOBET a X. CORREIG. A route toward more selective and less humidity sensitive screen-printed SnO₂ and WO₃ gas sensitive layers. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2004, roč. 100, č. 1-2, s. 221–227. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2003.12.065
- [32] YONG-HOON KIM, KWANG-HO KIM, MIN SUK OH, HYUN JAE KIM, JEONG IN HAN, MIN-KOO HAN a SUNG KYU PARK. Ink-Jet-Printed Zinc–Tin–Oxide Thin-Film Transistors and Circuits With Rapid Thermal Annealing Process. *IEEE Electron Device Letters* [online]. 2010, roč. 31, č. 8, s. 836–838. ISSN 0741-3106. Dostupné z: doi:10.1109/LED.2010.2051404
- [33] KO, Seung Hwan, Jaewon CHUNG, Heng PAN, Costas P. GRIGOROPOULOS a Dimos POULIKAKOS. Fabrication of multilayer passive and active electric components on polymer using inkjet printing and low temperature laser processing.

- Sensors and Actuators, A: Physical* [online]. 2007, roč. 134, č. 1, s. 161–168. ISSN 09244247. Dostupné z: doi:10.1016/j.sna.2006.04.036
- [34] PARK, Es. Application of Inkjet-Printing Technology to Micro-Electro-Mechanical Systems [online]. 2013, s. 102. Dostupné z: <http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Application+of+Inkjet-Printing+Technology+to+Micro+Electro-Mechanical+Systems#0>
- [35] LIIMATTA, Toni. Inkjet Printing in Manufacturing of Stretchable Interconnects [online]. 2014, č. October, s. 1–85. Dostupné z: <https://dspace.cc.tut.fi/dpub/handle/123456789/22074>
- [36] CONNER, Stephen A a Paul E WATTS. Transformation Of Thermal Ink-Jet Product Reliability Strategy. 2012.
- [37] DERBY, Brian. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution. *Annual Review of Materials Research* [online]. 2010, roč. 40, č. 1, s. 395–414. ISSN 1531-7331. Dostupné z: doi:10.1146/annurev-matsci-070909-104502
- [38] SARFRAZ, J., P. IHALAINEN, a. MÄÄTTÄNEN, J. PELTONEN a M. LINDÉN. Printed hydrogen sulfide gas sensor on paper substrate based on polyaniline composite. *Thin Solid Films* [online]. 2013, roč. 534, s. 621–628. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2013.02.055
- [39] MOON, S. E., H. K. LEE, N. J. CHOI, J. LEE, C. a. CHOI, W. S. YANG, J. KIM, J. J. JONG a D. J. YOO. Low power consumption micro C₂H₅OH gas sensor based on micro-heater and screen printing technique. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2013, roč. 187, s. 598–603. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2013.05.002
- [40] PARK, Bong Kyun, Dongjo KIM, Sunho JEONG, Jooho MOON a Jang Sub KIM. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing. *Thin Solid Films* [online]. 2007, roč. 515, č. 19 SPEC. ISS., s. 7706–7711. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2006.11.142
- [41] SARFRAZ, J., a. MÄÄTTÄNEN, P. IHALAINEN, M. KEPPELER, M. LINDÉN a J. PELTONEN. Printed copper acetate based H₂S sensor on paper substrate. *Sensors and Actuators, B: Chemical* [online]. 2012, roč. 173, s. 868–873. ISSN 09254005. Dostupné z: doi:10.1016/j.snb.2012.08.008
- [42] LIU, Xiaonao, Tzyh-jong TARN, Fenfen HUANG a Jie FAN. Recent advances in inkjet printing synthesis of functional metal oxides. *Particuology* [online]. 2014, roč. 19, s. 1–13. ISSN 1674-2001. Dostupné z: doi:10.1016/j.partic.2014.05.001
- [43] KAMYSHNY, Alexander. Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics. *The Open Applied Physics Journal* [online]. 2011, roč. 4, č. 1, s. 19–36. ISSN 18741835. Dostupné z: doi:10.2174/1874183501104010019

- [44] SEEKAEW, Yotsarayuth, Shongpun LOKAVEE, Ditsayut PHOKHARATKUL, Anurat WISITSORAAT, Teerakiat KERDCHAROEN a Chatchawal WONGCHOOSUK. Low-cost and flexible printed graphene–PEDOT:PSS gas sensor for ammonia detection. *Organic Electronics* [online]. 2014, roč. 15, č. 11, s. 2971–2981. ISSN 15661199. Dostupné z: doi:10.1016/j.orgel.2014.08.044
- [45] PAŠEK, Jan. *Nový typ paměťového média* [online]. 2004. Dostupné z: http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_09_mat.html
- [46] HOEY, Justin M., Artur LUTFURAKHMANOV, Douglas L. SCHULZ a Iskander S. AKHATOV. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics. *Journal of Nanotechnology* [online]. 2012, roč. 2012. ISSN 16879503. Dostupné z: doi:10.1155/2012/324380
- [47] BARKHOUSE, D Aaron R, Oki GUNAWAN, Tayfun GOKMEN, Teodor K TODOROV a David B MITZI. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu₂ZnSn(Se,S)₄ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [online]. 2012, roč. 20, č. 1, s. 6–11. ISSN 10627995. Dostupné z: doi:10.1002/pip.1160
- [48] KING, Bruce H a Michael J RENN. Aerosol Jet® Direct Write Printing for Mil-Aero Electronic Applications. *WHITEPAPER - Optomec* [online]. 2008. Dostupné z: http://www.optomec.com/wp-content/uploads/2014/04/Optomec_Aerosol_Jet_Direct_Write_Printing_for_Mil_Aero_Electronic_Apps.pdf
- [49] KING, Bruce H., Michael J. O'REILLY a Stephen M. BARNES. Characterizing aerosol Jet® multi-nozzle process parameters for non-contact front side metallization of silicon solar cells. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* [online]. 2009, s. 001107–001111. ISSN 01608371. Dostupné z: doi:10.1109/PVSC.2009.5411213
- [50] ZÖLLMER, Volker, Edit PÁL, Marcus MAIWALD, Christian WERNER, Dirk GODLINSKI, Dirk LEHMHUS, Ingo WIRTH, Matthias BUSSE a Fraunhofer IFAM. Functional materials for printed sensor structures. 2012, č. 1, s. 3–5.
- [51] METTE, A., P. L. RICHTER, M. HÖRTEIS a S. W. GLUNZ. Metal aerosol jet printing for solar cell metallization. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* [online]. 2007, roč. 15, č. 7, s. 621–627. ISSN 10627995. Dostupné z: doi:10.1002/pip.759
- [52] ZHAO, Da, Tao LIU, Jin Gyu PARK, Mei ZHANG, Jen Ming CHEN a Ben WANG. Conductivity enhancement of aerosol-jet printed electronics by using silver nanoparticles ink with carbon nanotubes. *Microelectronic Engineering* [online]. 2012, roč. 96, s. 71–75. ISSN 01679317. Dostupné z: doi:10.1016/j.mee.2012.03.004
- [53] MARINOV, Valery R., Yuriy a. ATANASOV, Adeyl KHAN, Dustin VASELAAR, Aaron HALVORSEN, Douglas L. SCHULZ a Douglas B. CHRISEY. Direct-write

- vapor sensors on FR4 plastic substrates. *IEEE Sensors Journal* [online]. 2007, roč. 7, č. 6, s. 937–944. ISSN 1530437X. Dostupné z: doi:10.1109/JSEN.2007.895964
- [54] BAUMANN, Reinhard R. Additive Manufacturing Technologies Compared: Morphology of Deposits of Silver Ink Using Inkjet and Aerosol Jet Printing [online]. 2015. Dostupné z: doi:10.1021/ie503636c
- [55] FIGARO, *TGS2610-C00 - product information* [online]. Dostupné z: <http://www.figarosensor.com/products/entry/tgs2610-c00.html>