

Jari Hynninen

# Eristävän mustesuihkumusteen kehittäminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Insinööri (AMK)  
Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka  
Insinöörityö  
28.03.2012

Tekijä Otsikko	Jari Hynninen Eristävän mustesuihkumusteen kehittäminen
Sivumäärä Aika	25 sivua + 2 liitettä 28.3.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Ohjaajat	Teknologiapäällikkö Jarmo Tuppurainen Yliopettaja Kai Laitinen
<p>Insinööriyön tavoitteena on kasvattaa Electrician osaamista painettavassa elektroniikassa. Työssä on tarkoitus kehittää eristävä mustesuihkumuste, jota voitaisiin käyttää kondensaattoreiden ja transistorien valmistuksessa. Insinööriyön tulokset antavat pohjaa muiden musteiden kehittämiseksi.</p> <p>Liutinpohjaiset musteet valmistettiin lämmitettävällä magneettisekoittimella ja vesipohjaiset musteet dissolverilla eli pikasekoittimella. Tulostetusta kalvosta mitattiin vastusta ja läpilyöntijännitettä, ja musteista taas mitattiin pintajännitys, viskositeetti sekä tutkittiin yhteensopivuutta tulostinpään kanssa.</p> <p>Pintajännitys mitattiin pisaramittausmenetelmällä ja viskositeetti pyörökara viskosimetrillä. Musteen yhteensopivuutta tulostinpään kanssa testattiin jatkuvalla tulostuksella, missä seurattiin, kuinka kauan muste pysyy stabiilina. Eristeominaisuuksia testattiin yleismittarilla tai jännitelähteellä.</p> <p>Suurin pintajännitys onnistuneessa tulostuskokeessa oli 45 mN/m, joten sitä voidaan pitää ylärajana musteen pintajännitykselle. Viskositeetti ei ollut kriittinen ominaisuus tulostuskokeissa, mutta alhainen haihtumisnopeus oli ratkaiseva tekijä musteen hyvään stabiilisuu-teen tulostuskokeissa.</p> <p>Parhaat tulokset tulostuskokeissa saavutettiin liutinpohjaisilla musteilla. Etyleenidiglykoli ja butyylidiglykolasetaatti muodostavat PMMA:n kanssa hyvän pohjan musteelle. Lisätutkimusta vaaditaan liutinpohjaisen musteen tasaisempaan leviämiseen sekä vesipohjaisten musteiden stabiiliteetin parantamiseksi.</p>	
Avainsanat	mustesuihkutulostin, musteen koostumus, painettava elektroniikka

Author Title	Jari Hynninen Development of an insulating inkjet ink
Number of Pages Date	25 pages + 2 appendices 28 March 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Material Technology and Surface Engineering
Instructors	Jarmo Tuppurainen, Technology Manager Kai Laitinen, Principal Lecturer
<p>The purpose of this thesis was to increase Electria's know-how in printed electronics. The aim of the thesis was to develop an insulating inkjet ink. The ink could be used in capacitors and transistors. The results of this thesis also serve as a base for the development of other inks.</p> <p>Solvent borne inks were prepared with a magnetic stirrer on top of a heating plate. Water borne inks were prepared with a dissolver. The inks were tested for surface tension, viscosity and print head compatibility. The printed layer was tested for electrical properties.</p> <p>The ink surface tension was measured by the drop-measurement method and viscosity was measured with a spindle viscometer. Ink compatibility with the print head was tested by continuous printing to find out how long the ink stayed stable. Insulating properties were tested with a multimeter and a voltage source.</p> <p>The highest surface tension in a successful print test was 45 mN/m; therefore the surface tension of the ink should be below this. Viscosity was not a critical property in the print tests, but a low evaporation rate of the ink was found crucial to achieving good stability during the print tests.</p> <p>Best results in the print test were achieved with solvent based inks. Ethyldiglycol and butyldiglycol acetate together with PMMA form a good base for the ink. Further study is required to achieve even spreading of solvent based inks and to improve the stability of water based inks.</p>	
Keywords	inkjet, ink formulation, printed electronics

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Painettava elektroniikka	1
2.1	Yleistä	1
2.2	Painettava transistori	2
3	Pietsosähköinen mustesuihkutulostin	3
4	Eristävän musteen koostumus	5
4.1	Kalvonmuodostajat	5
4.2	Liuottimet	7
5	Musteiden valmistus	8
6	Mittaukset ja kokeet	9
6.1	Viskositeetti	9
6.2	Pintajännitys	10
6.3	Tulostuskokeet	11
6.4	Mustekalvon läpilyöntijännite	14
7	Tulokset ja niiden tarkastelu	14
7.1	Viskositeetti ja pintajännitys	14
7.2	Tulostus- ja läpilyöntikokeet	16
8	Johtopäätökset	23
	Lähteet	25
	Liitteet	
	Liite 1. Liuottimien ominaisuuksia	
	Liite 2. Musteiden koostumukset	

## 1 Johdanto

Insinööriyössä on tarkoituksena kasvattaa Electrician painettavan elektroniikan osaamista. Electricia on Metropolia Ammattikorkeakoulun soveltavan elektroniikan tutkimus- ja kehitysyksikkö, jonka osaamisen painopiste on vähävirtaisessa ja langattomassa elektroniikassa.

Työn tavoitteena on kehittää eristävä mustesuihkumuste. Kehitettävällä musteella on etuna kuivaus lämmöllä, eikä se näin aiheuta investointikustannuksia esimerkiksi UV-kuivausjärjestelmään. Tuotekehityksen mahdollisena hyötynä on muste, jota voidaan sovelluskohteen mukaan räätälöidä. Lisäksi insinööriyön tulokset antavat pohjaa muiden musteiden kehittämiseksi.

Kehitettyä mustetta voidaan hyödyntää painetun transistorin valmistuksessa. Muita käyttökohteita ovat kondensaattorin eristemateriaali ja johteiden eristäminen toisistaan, jotta voidaan vetää johteita toistensa yli.

Painettavan elektroniikan tuotteiden valmistamiseen voisi käyttää mitä tahansa painotekniikkaa, kuten mustesuihkutulostusta, gravurea taikka flexo- tai silkipainoa. Insinööriyössä keskitytään käyttämään ainoastaan pietsosähköistä mustesuihkutulostinta.

## 2 Painettava elektroniikka

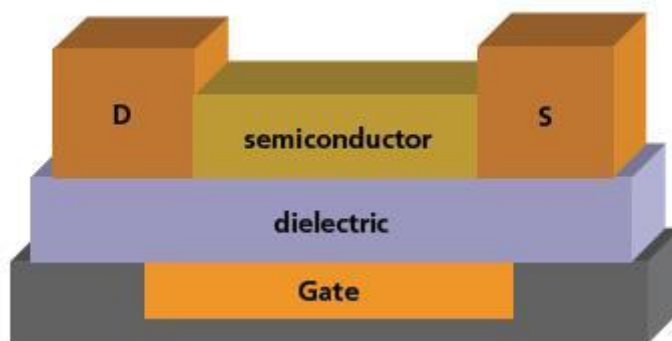
### 2.1 Yleistä

Painettavan elektroniikan syntyminen on mahdollistanut liuotettavien johteiden ja puolijohteiden keksiminen. Painettavan elektroniikan tavoitteena on korvata perinteinen fotolitografiaan perustuva transistorin valmistus. Elektroniikan painaminen mahdollistaa huomattavasti alhaisemmat valmistuskustannukset ja mahdollistaa puolijohteiden valmistamisen halvoille ja taipuisille alustoille kuten muoville. Painettavan elektroniikan tavoitteena on helppo valmistettavuus eikä elektronisten piirien tehokkuuden parantaminen. [1, s. 283; 2, s. 333]

Mahdollisia alustamateriaaleja on monia, ja valinta riippuu käyttökohteen mukaan. Yleisimmät taipuisat muovit ovat polyimidi (PI) ja polyetyleenitereftlaatti (PET). Jäykkinä materiaaleina voidaan käyttää esimerkiksi FR-4:ää, josta piirilevytkin valmistetaan, tai epäorgaanisia materiaaleja kuten lasia ja piitä. Alustan pinta voi olla kiillotettu tai karkea. Alusta voidaan myös tarvittaessa käsitellä plasmalla tai kemiallisesti. [1, s. 238-239]

## 2.2 Painettava transistori

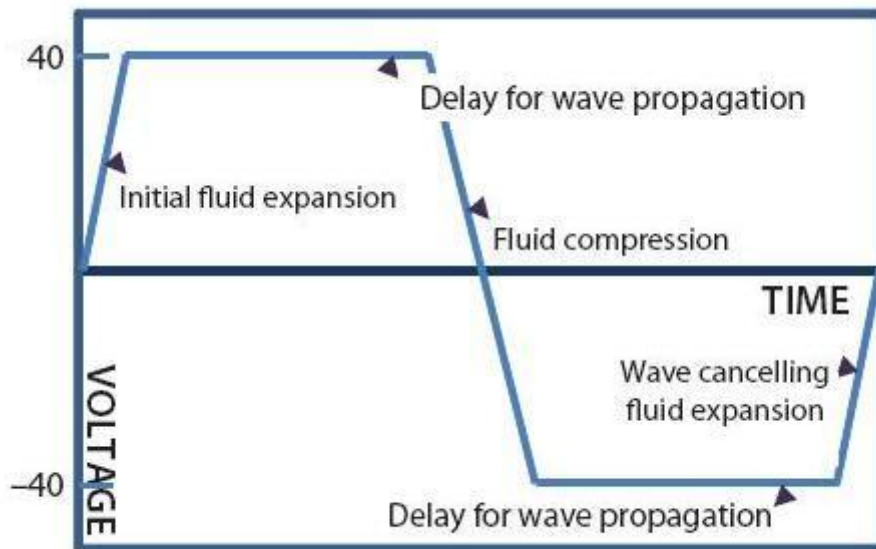
Eristävää mustetta tarvitaan transistorin valmistamiseen. Kuva 1 esittää poikkileikkauksen painetusta transistorista. Painettavan transistorin valmistus on jaettavissa neljään vaiheeseen ja siihen tarvitaan kolmea erilaista mustetta. Tulostusalustana on tyypillisesti muovikalvo tai lasi. Alustan päälle tulostetaan ensin hilaelektrodi (gate), joka voi olla esimerkiksi hopeaa. Hopea on hienonnettu muutaman nanometrin kokoisiksi partikkeleiksi ja saatu näin pysymään dispersiossa. Hilaelektrodin päälle tulostetaan eristävä kerros (dielectric). Eristemateriaalina käytetään polymeerejä kuten polymetyylimetakrylaattia (PMMA), polyviinylifenolia (PVP) tai polyvinyylialkoholia (PVA). Eristävän kerroksen tehtävänä on erottaa hilaelektrodi lähde- (drain) ja nieluelektrodeista (source). Myös lähde- ja nieluelektrodit voidaan valmistaa hopeasta. Transistorin elektrodit on mahdollista valmistaa myös sähkönjohtavista polymeeristä kuten esim. polyaniliinista tai PEDOT:PSS:stä. Viimeisessä vaiheessa tulostetaan lähde- ja nieluelektrodin väliin puolijohdemateriaali (semiconductor). Puolijohde voi olla joko epäorgaaninen tai orgaaninen. Yleisimmät orgaaniset puolijohdemateriaalit ovat polytiofeeni ja pentaseeni. Painettu transistori on siis mahdollista valmistaa kokonaan polymeereistä. [1, s. 298-309]



Kuva 1. Transistorin rakennekuva: D lähde-elektrodi, S nieluelektrodi, semiconductor puolijohde, Gate hilaelektrodi, dielectric eristävä kerros. [3, s. 4]

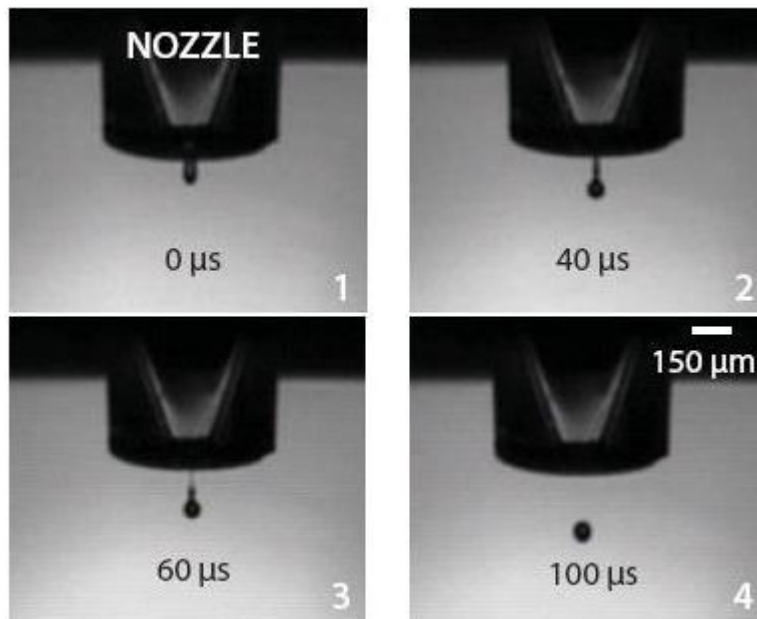
### 3 Pietsosähköinen mustesuihkutulostin

Pietsosähkötulostimen toiminta perustuu pietsokiteeseen, joka on yleisimmin lyijysirkoniumtitanaattia. Pietsokide saadaan muuttamaan muotoaan jännitteen avulla. Jännitepulssein taajuus vaihtelee 1 kHz:stä 20 kHz:iin. Kuvassa 2 näkyy yleisesti käytetty bipolaarinen aaltomuoto ja jännitepulssein eri vaiheiden tapahtumat. Aaltomuotoa voidaan muokata musteen reologian tai halutun pisarakoon ja -nopeuden mukaan. [1, s. 8; 4, s. 14]



Kuva 2. Bipolaarinen jänniteaalto, jolla hallitaan mustesuihkutulostimen pietsokidettä. [4]

Kiteen muodonmuutos saa aikaiseksi paineaallon, joka pakottaa pisaran ulos suuttimesta. Kuva 3 on kuvasarja, joka esittää pisaranmuodostuksen suuttimella. Suuttimen halkaisijat ovat tyypillisesti 10 – 150  $\mu\text{m}$ . Pisara on kooltaan joitakin pikolitroja. [4, s. 13-14]



Kuva 3. Pisaranmuodostus pietsosähköisessä mustesuihkutulostimessa. [4, s. 14]

Mustesuihkutulostuksen käyttöönotto on nopeaa, koska ei tarvita maskeja, jotka ovat usein kalliita. Mustesuihkutulostus soveltuu hyvin siis prototyyppien tuotantoon. Mustesuihkutulostuksen etu muihin painomenetelmiin on, että se ei vaadi kontaktia tulostimen ja kohteen välillä. Tämä mahdollistaa materiaalin lisäämisen alustalle, jossa on jo elektronisia rakenteita tai laitteita. Menetelmän paras ominaisuus on, ettei materiaalia mene ollenkaan hukkaan, koska muste saadaan kohdistettua juuri sinne, missä sitä tarvitaan. Valmistuksessa ei myöskään tarvitse poistaa materiaalia, joten tulostaminen on ympäristöystävällinen valmistusmenetelmä. [1, s. 284-285; 4, s. 13]

Mustesuihkutulostuksen haittana on heikko resoluutio verrattuna fotolitografiaan. Mustesuihkutulostuksella päästään noin 50 μm:n tarkkuuteen, joten sillä ei voida toteuttaa rakenteita, joissa tarvitaan tiheään pakattuja komponentteja. Mitä suurempi pintajännitys musteella on, sitä pienempiä pisaroita syntyy, mikä johtaa parantuneeseen tulostustarkkuuteen. [1, s. 115; 4, s. 15]



## 4 Eristävän musteen koostumus

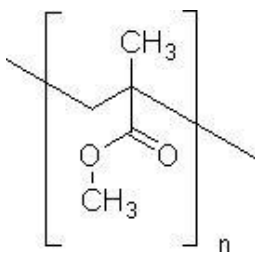
Musteella täytyy olla sellaiset fysikaaliset ominaisuudet, jotka ovat yhteensopivia käytettävän tulostinpään kanssa. Tulostettaessa musteen viskositeetti ja pintajännitys vaikuttavat pisaranmuodostukseen, ja näiden arvot ovat jokaiselle tulostinpäälle omat. [1, s. 153]

Pintajännitys saa olla korkeintaan 50 mN/m, jotta pietsokiteen aiheuttama paineisku pystyy voittamaan musteen pintaenergian ja muodostamaan pisaran. Musteen tulee olla myös riittävän matala-viskoosista, jotta pietsokiteen aiheuttama värähtely ei vaihene liikaa. Viskositeetin yläraja on 15 mPas. [1, s. 35 ja 153]

### 4.1 Kalvonmuodostajat

Kalvonmuodostajina toimivat sopivaan liuottimeen liuotetut polymeerit. Muodostuneen kalvon pitää olla sähköisesti eristävä, mikä mahdollistaa lähes vapaan polymeerin valinnan. Polymeerien molekyylimassa vaikuttaa lasimuutoslämpötilaan siten, että mitä pienempi molekyylimassa on, sitä alhaisempi on polymeerin lasimuutoslämpötila. Lasimuutoslämpötilan yläpuolella polymeeri käyttäytyy viskoosisti, jolloin sen liukoisuus on suurempi ja se muodostaa tasalaatuisemman kalvon. Kalvonmuodostuslämpötila on lämpötila, jossa polymeeriketjut voivat liukua toistensa suhteen riittävän hyvin, muodostaakseen tiiviin ja tasalaatuisen kalvon. Kalvonmuodostuslämpötila on alempi kuin lasimuutoslämpötila, ja siihen vaikuttavat musteessa olevat liuottimet. [5, s. 218]

Polymetyylimetakrylaatti (PMMA), jonka rakenne näkyy kuvassa 4, on amorfinen kestomuovi. PMMA liukenee aromaattisiin ja klooripitoisiin liuottimiin, estereihin ja ketoneihin, esimerkiksi etyyliasetattiin. [6, s. 198; 7, s. 52]



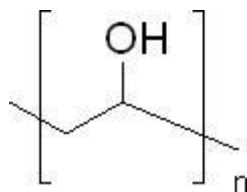
Kuva 4. PMMA:n rakennekuva

PMMA:lla on suhteellisen korkea dielektrisyysvakio eli suhteellinen permittiivisyys verrattuna SiO<sub>2</sub>:n 2,5:een, joka on eristeenä perinteisessä puolijohdeteollisuudessa. PMMA:n sähköiset ominaisuudet ovat lueteltuina taulukossa 1. PMMA muodostaa kirkkaan kalvon, jonka valonläpäisevyys 3 mm:n paksuisena on 92 %, ja se on siten useita lasityyppejäkin parempi. PMMA:n pinta on kova ja kestää muihin muoveihin verrattuna hyvin naarmutusta. PMMA:lla on kohtalainen kemikaalienkestävyys, sillä vesi, laimeat hapot ja alkalit eivät vahingoita polymeeriä. Soveltuvuus ulkokäyttöön on erittäin hyvä, koska PMMA:n UV-säteilyn kestävyys on polymeereistä yksi parhaista ja hapen läpäisykyky on pieni ( $29,1 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{Pas}$ ). PMMA:n lasimuutoslämpötila on noin 105 °C. [6, s. 198; 7, s. 52; 8, s. 44]

Taulukko 1. PMMA:n sähköiset ominaisuudet. [7, s. 53]

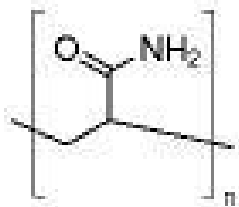
Sähköiset ominaisuudet 23 °C ja RH 50 %	
Suhteellinen permittiivisyys 100 Hz	3,6
Suhteellinen permittiivisyys 1 MHz	2,7
Häviökerroin 100 Hz	$500 \cdot 10^{-4}$
Häviökerroin 1 MHz	$500 \cdot 10^{-4}$
Ominaisvastus Ohm x m	$10^{13}$
Pintavastus Ohm	$10^{13}$

Polyvinyyliasetaatin asetaattiryhmät voidaan muuttaa osittain tai kokonaan alkoholi-ryhmiksi hydrolysoimalla, jolloin polymeeristä tulee polyvinyylialkoholi (PVA). PVA:n rakenne näkyy kuvassa 5. PVA liukenee vahvasti poolisiin liuottimiin kuten veteen ja glykoleihin. Polymeerin liukoisuus veteen on parhaimmillaan, kun 88 % asetyyliryhmistä on poistettu. 88-prosenttisesti hydrolysoidun polymeerin lasimuutoslämpötila on 58 °C. PVA:lla on hyvä adheesio, ja sitä käytetäänkin sideaineena yleisliimoissa. PVA:lla on myös erinomainen kemikaalien kestävyys. PVA:n ominaisvastus on  $3,5 \times 10^7$  ohmimetriä. Kuumennettaessa PVA:ta 200 °C:n lämpötilaan se muuttuu veteen liukenemattomaksi. [6, s. 202-203; 9, s. 1233]



Kuva 5. Polyvinyylialkoholin rakennekuva

Polyakryyliamidi (PAM) on akryylipolymeeri, joka on saatu vesiliukoiseksi lisäämällä siihen amidiryhmä. PAM:n rakenne näkyy kuvassa 6. Polymeerin lasimuutoslämpötila on noin 170 °C. PAM liukenee veteen vain hyvin alhaisilla pitoisuuksilla. Suuremmilla konsentraatioilla polymeeriketjuilla on monia yhtymäkohtia ja liuos käyttäytyy geelimäisesti. [9, s. 13-14]



Kuva 6. Polyakryyliamidin rakennekuva

## 4.2 Liuottimet

Aineen liukoisuus toiseen aineeseen on fysikaalinen ilmiö, jota voidaan kuvata liukoisuusparametrien avulla. Yleissääntönä voidaan pitää, että samankaltaiset aineet liukenevat toisiinsa. [10]

Hitaiksi liuottimiksi lasketaan sellaiset liuottimet, joiden haihtuvuusindeksi on pienempi kuin 0,3, kun n-butyyliasetaatin haihtumisindeksi on 1. Taulukkoon 2 on koottuna joidenkin polymeerien ja liuottimien liukoisuusparametreja. Taulukossa näkyy myös liuottimien viskositeetti- ja pintajännitysarvoja sekä haihtuvuusindeksi. Liuottimista on kattavampi taulukko liitteenä 1. [5, s. 98]

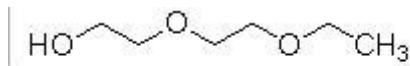
Taulukko 2. Polymeerien ja liuottimien ominaisuuksia. [11]

Kemiallinen yhdiste	Liukoisuusparametrit				Viskositeetti mPas	Pintajännitys mN/m	Haihtuvuusindeksi nBuAc = 1
	Polaariton	Polaarinen	Vetyidos	Kokonais			
Vesi	15,5	16	42,4	47,9	1	73	0,3
Isopropanoli	16	6,8	17,4	24,6	2,4	21,4	1,7
n-Butanoli	16	5,7	15,8	23,1	3	24,2	0,44
Diasetonialkoholi	15,8	8,2	10,8	20,9	3,38	31	0,14
Etyleenidiglykoli	16,2	9,2	12,3	22,3	4,5	32,2	0,02
Etyleeniglykoli					16,9	48	0,02
Tolueeni	18	1,4	2,0	18,2	0,6	28,5	1,7
Etyyliasetaatti	15,8	5,3	7,2	18,2			4,1
Butyylidiglykoliaasetaatti					3,2	30	0,002
PMMA	8,6	10,5	7,5	15,5			

Vesi on polaarinen liuotin, jolla on erittäin voimakkaat vetysidokset. Vahvoista vetysidoksista johtuen vedellä on suuri pintajännitys ja pieni haihtuvuusindeksi molekyylikokoonsa nähden. [11]

Lyhytketjuiset alkoholit kuten metanoli ja etanoli ovat erittäin hyviä liuottimia polaarisille polymeereille. Liuotusteho riippuu hiilivetyketjun pituudesta. Yksinkertaisten hiiliveityalkoholien höyrynpaineet laskevat hyvin paljon hiilivetyketjun pituuden kasvaessa. [5, s. 95]

Etyleeniglykolieetterit ovat erittäin hyviä liuottimia monille polymeereille, koska niissä on sekä eetteri- että alkoholiryhmä. Kuvassa 7 on rakennekuva etyylidiglykolista, joka on tällainen aine. Ne ovat liukoisia poolittomiin ja poolisiin liuottimiin, minkä vuoksi niitä voidaan käyttää apuaineina liuottamaan huonosti liukenevia polymeerejä tai liuottimia toisiinsa. Alkoholiryhmän takia ne ovat vesiliukoisia ja niitä voidaan käyttää apuliuottimina vesipohjaisissa tai vesiliukoisissa seoksissa. [5, s. 96]



Kuva 7. Etyylidiglykoli

## 5 Musteiden valmistus

Musteen valmistus alkaa kalvonmuodostajan eli polymeerin valinnalla. Lähes kaikki polymeerit ovat eristeitä, joten polymeerejä voidaan valita erittäin laajasta valikoimasta. Polymeerin valintaan vaikuttavat oleellisesti hinta ja saatavuus. PMMA ja PAM ovat yleisiä polymeerejä, jotka ovat hinnaltaan edullisia ja joita on saatavilla useilla eri molekyyli-massoilla. Siksi nämä valittiin koemusteiden polymeereiksi.

Musteen valmistamiseksi polymeeri täytyy saada liuotettua sopivaan liuottimeen tai liuotinyhdistelmään. Liuotin määrää musteen pintajännityksen, sillä pienet kuiva-ainepitoisuudet eivät oleellisesti vaikuta pintajännitykseen. Musteen viskositeetti kasvaa polymeerin pitoisuuden kasvaessa. Tulostettaessa musteen stabiilisuus paranee, kun käytetään hitaammin haihtuvia liuottimia. Musteen stabiilisuudella tarkoitetaan, että

muste muodostaa tasalaatuisia pisaroita ja musteen ominaisuudet pysyvät vakiona tulostuksen aikana. Haittapuolena hitaille liuottimille on, että liuottimen haihduttamiseen tarvitaan enemmän energiaa. Musteiden koostumukset ovat listattuina liitteessä 2.

Polyakryyliamidia sisältävät musteet sekoitettiin dissolverilla eli pikasekoittimella, koska sitä on saatavilla valmiina liuoksina. PMMA:ta sisältävät musteet sekoitettiin magneettisekoittimella lämpölevyn päällä. Lämmitys nopeuttaa huomattavasti PMMA:n liukene- mista. Sekoitus lopetettiin, kun polymeeri oli silmämääräisesti arvioituna liuennut. Musteen annettiin jäähtyä hieman, minkä jälkeen siihen lisättiin väriaine. Väriaineena käytettiin metyyli-punaista, joka oli liuotettuna etanoliin. Valmis muste suodatettiin purkkiin 0,45 µm:n ruiskusuodattimen läpi. Suodatuksella pyrittiin poistamaan prosessista jää- neet epäpuhtaudet ja partikkelit, jotka eivät olleet lienneet.

## 6 Mittaukset ja kokeet

### 6.1 Viskositeetti

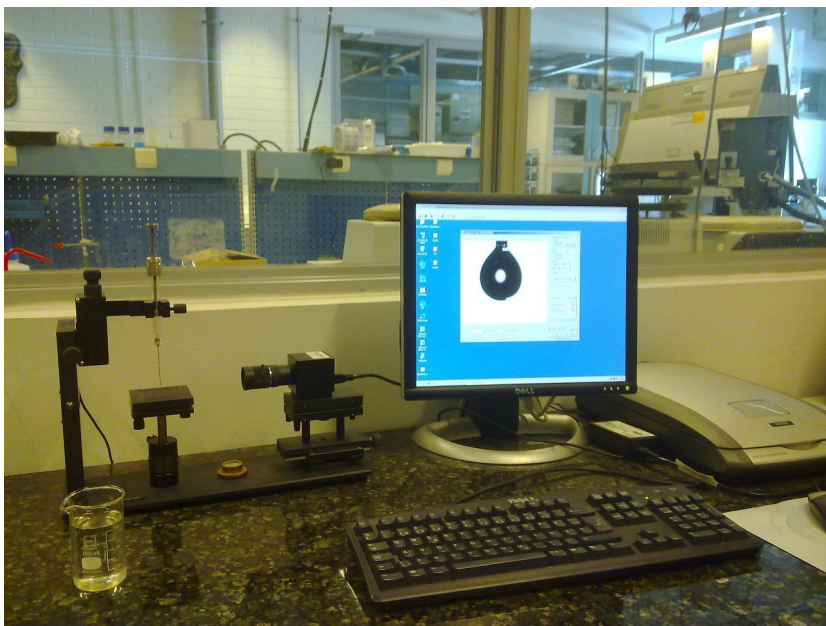
Viskositeetti mitattiin koemusteista Elcometer-pyörökaralaitteella, jolloin pyörivä viskosimetri mittaa dynaamista viskositeettiä. Viskositeetin mittaus perustuu vääntömo- menttiin. Mitattaessa kara pyörii ja siihen kohdistuu vastus, joka on sitä suurempi, mitä suurempi viskositeetti nesteellä on. Kuvassa 8 näkyy viskositeetin mittaus musteesta.



Kuva 8. Elcometer-viskosimetri

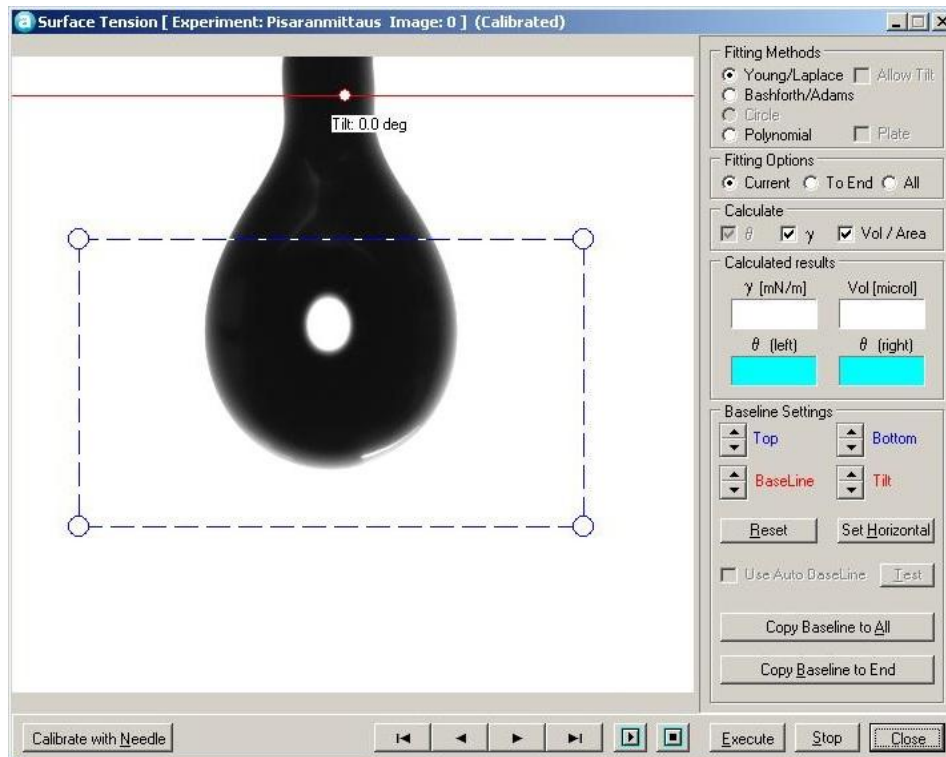
## 6.2 Pintajännitys

Pintajännityksen mittaus suoritettiin pisaranmittausmenetelmällä. Mittaukset tehtiin KSV CAM101 –pintajännityslaitteistoa käyttäen. Kuvassa 9 on pintajännityksen mittauksen koejärjestely.



Kuva 9. Pintajännityksen mittauslaitteisto

Pisaratestissä tutkittavan nesteen pisara jätetään roikkumaan annostelijan päähän, kuten kuvassa 10. Annostelijaruiskusta kierretään aina mahdollisimman suuri pisara näytteeksi, koska tällöin saadaan tarkempia ja tasalaatuisempia tuloksia.



Kuva 10. Pintajännityksen mittaus pisaranmittausmenetelmällä

Laite tulkitsee kuvasta pisaran muodon ja pisaran huipun kaarevuuden säteen. Tämän lisäksi on laitteelle syötetty tutkittavan aineen tiheys, minkä avulla saadaan faasien tiheyksien ero rajapinnalla. Laite laskee tämän jälkeen pintajännityksen.

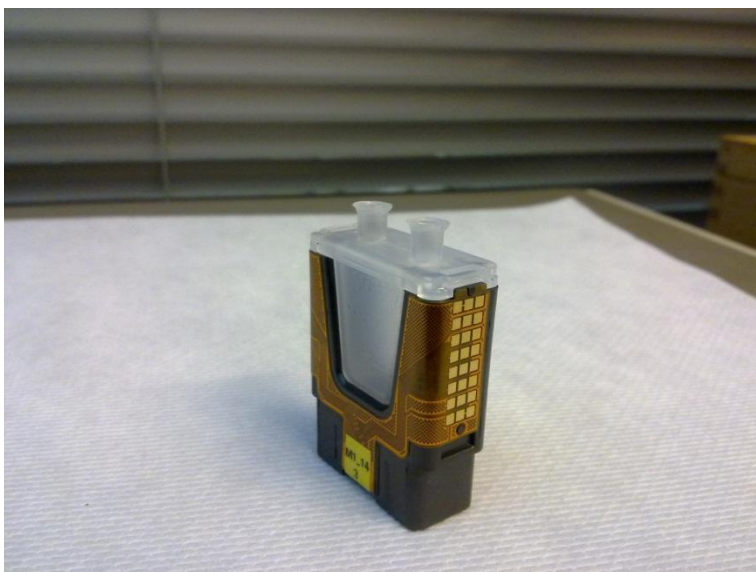
### 6.3 Tulostuskokeet

Koetulostuksien tarkoituksena oli todeta musteen toimivuus mustekasetin kanssa. Koetulostukset tehtiin UniJetin valmistamalla Omnijet 100 Mini Inkjet Printing System -tulostusjärjestelmällä. Järjestelmä koostuu tulostimesta ja hallintaohjelmistosta. Kuvassa 11 näkyy työssä käytetty mustesuihkutulostin.



Kuva 11. Unijet OmniJet 100 –mustesuihkutulostin

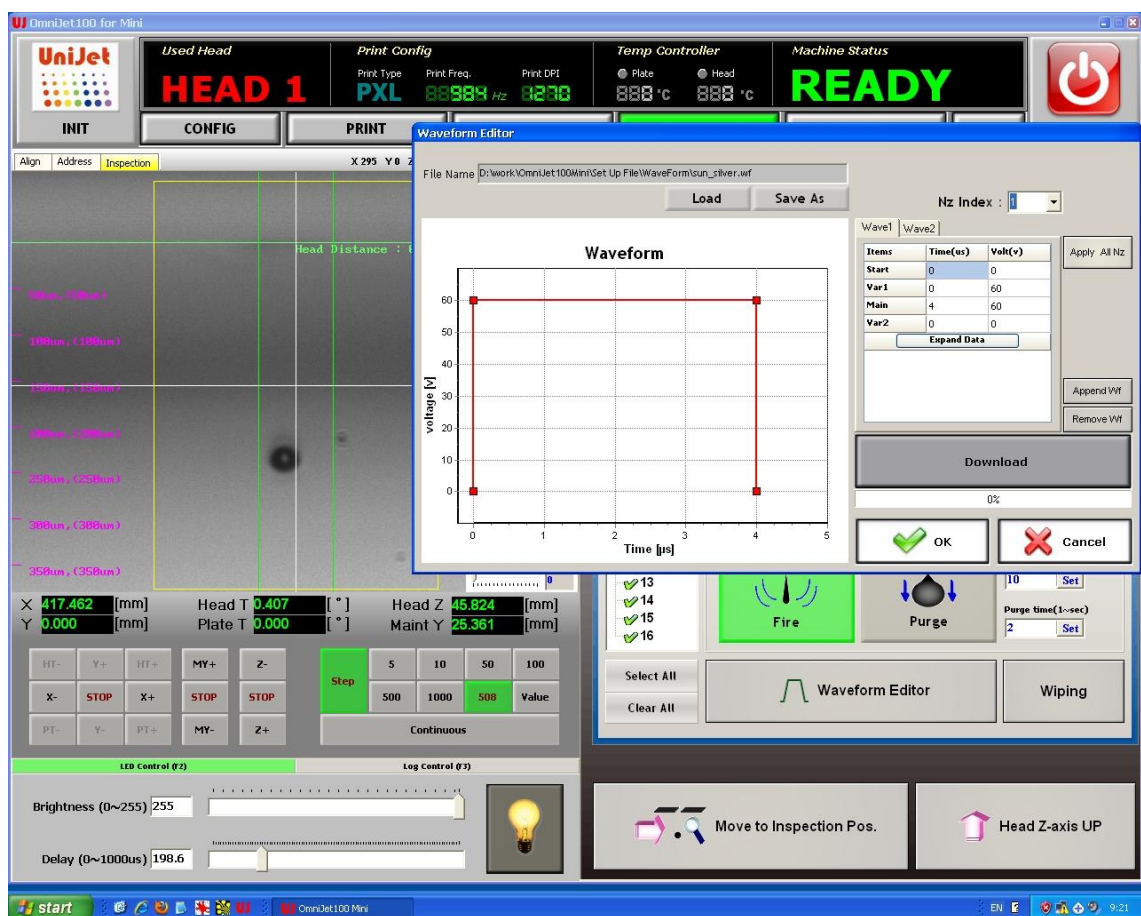
Koetulostuksissa käytettiin Samsung Mini 030 -mustekasetteja. Mustekasetti on näkyvässä kuvassa 12. Mustekasetissa oli 16 suutinta, joiden välinen etäisyys oli 508  $\mu\text{m}$ . Suuttimet olivat halkaisijaltaan 30  $\mu\text{m}$ , ja niiden tuottamat pisarat olivat kooltaan noin 30 pl. Mustekasetin tilavuus oli noin 5 ml.



Kuva 12. Samsung Mini 030 –mustekasetti



Tulostuskoe aloitettiin annostelemalla muste mustekasettiin 0,45 µm:n ruiskusuodattimen läpi. Suodatuksella musteesta poistettiin siihen valmistuksesta jääneitä partikkeleita ja mahdollisesti syntyneet sakat. Mustekasetti asetettiin paikoilleen tulostimeen ja siihen kytkettiin letku, jolla pidettiin alipainetta tulostuksen aikana. Letkusta saatiin myös ylipainetta, jotta suuttimet voitiin puhdistaa paineen avulla. Tulostimen tärkeimmät parametrit ovat pietsokiteen jänniteaaltomuoto ja mustekasetin alipaine. Näillä kahdella parametrilla saadaan säädettyä pisaran muotoa, kokoa ja nopeutta. Kuvassa 13 näkyy käytetty ohjelmisto ja aaltomuoto. Aaltomuotona käytettiin yleisesti käytettyä yksinkertaista kanttiaaltoa.



Kuva 13. Tulostuksessa käytetty aaltomuoto

Kun musteella halutaan tulostaa jokin kuvio, täytyy ohjelmistolle tuoda haluttu kuvio bittikarttana. Ennen tulostuksen aloitusta tarvitsee valita tulostuksen resoluutio. Eristemustetta tulostettaessa käytettiin resoluutioita 500 - 1270 dpi.

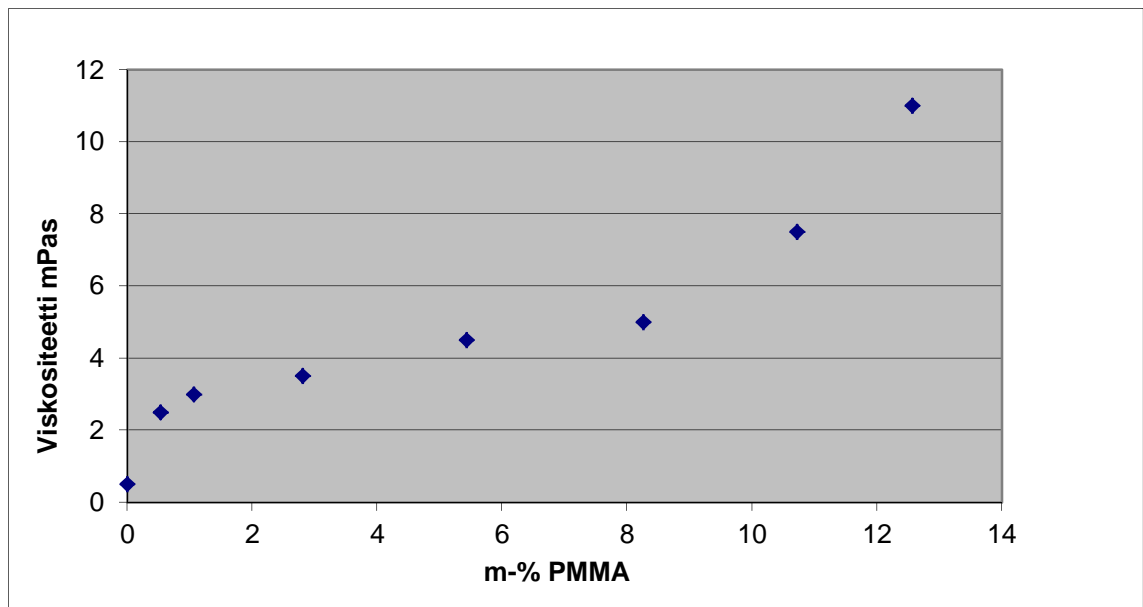
## 6.4 Mustekalvon läpilyöntijännite

Musteen toimivuutta sähköisenä eristeenä lähdettiin tutkimaan, kun saatiin muodostettua silmämääräisesti arvioituna riittävän tasainen kalvo. Eristemustetta tulostettiin hopea- tai kuparialustan päälle ja siitä mitattiin läpilyöntijännitettä. Läpilyöntijännitettä mitattiin joko yleismittarilla tai jännitelähteen avulla. Yleismittarilla tutkittiin, onko piiri auki vastusmittauksen avulla. Jännitelähteen kanssa mitattiin virtaa. Johtimet asetettiin siten, että toinen johdin laitettiin tulostetun kalvon päälle ja toinen alustalle.

## 7 Tulokset ja niiden tarkastelu

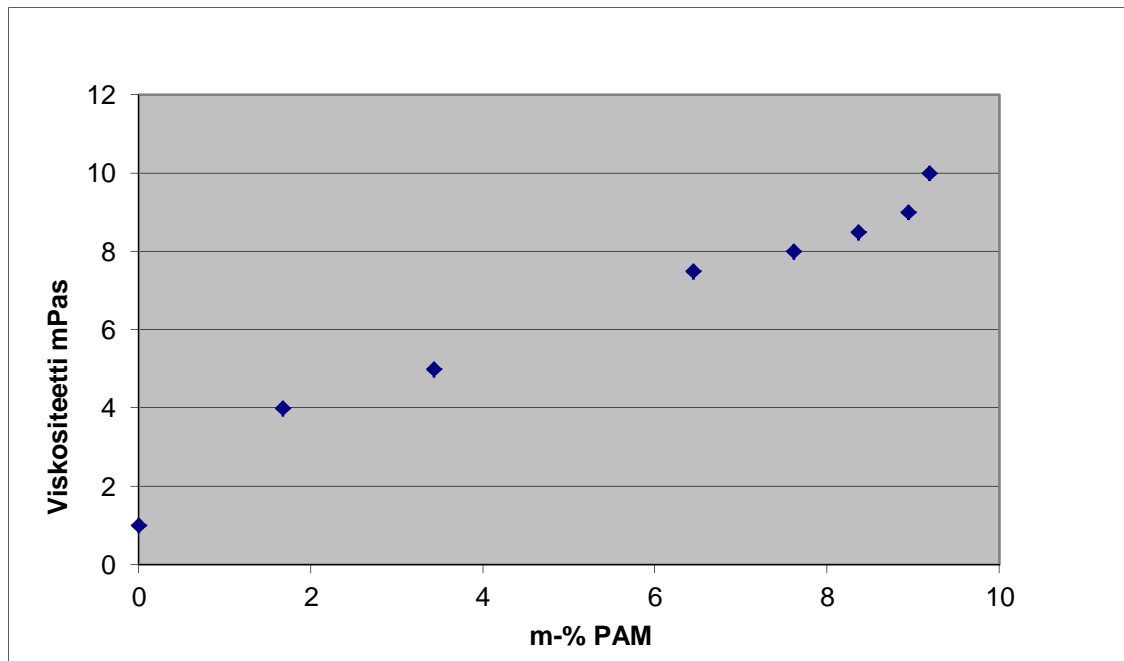
### 7.1 Viskositeetti ja pintajännitys

Ensimmäiset musteet valmistettiin liuottamalla PMMA:ta etyyliasetaatin. Kuva 14 esittää etyyliasetaatin ja PMMA:n seoksen viskositeetin kasvua PMMA:n pitoisuuden kasvaessa. Kuvasta on todettavissa, että viskositeetin kasvu on lähes lineaarista aina noin 10 m-%:iin saakka. Tämän jälkeen viskositeetti näyttäisi kasvavan nopeammin.



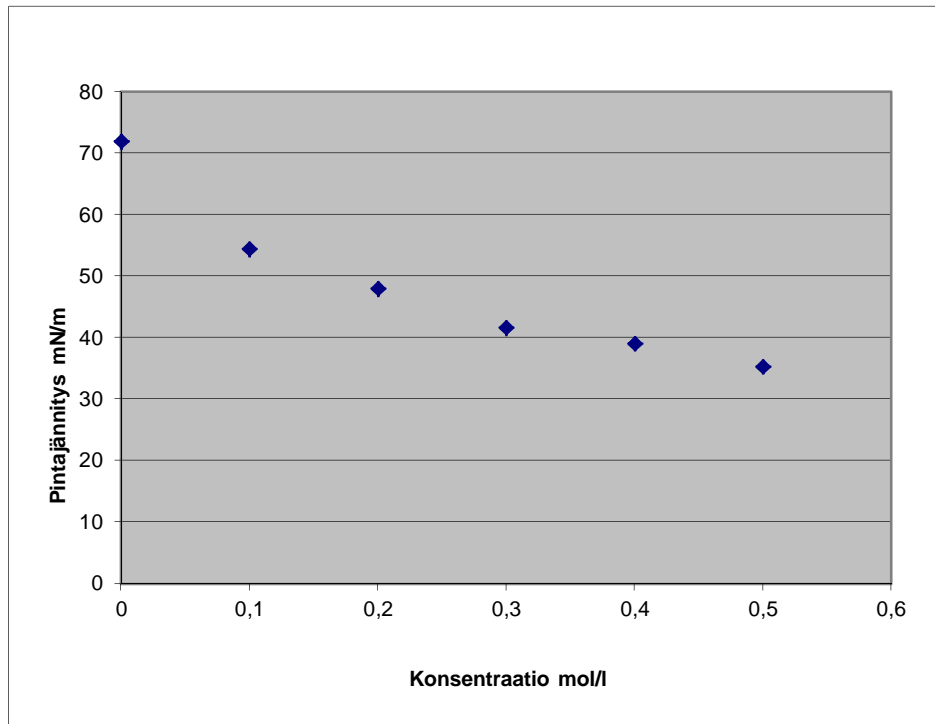
Kuva 14. PMMA:n vaikutus etyyliasetaatin viskositeettiin

Kuva 15 esittää 40-prosenttisen etanolin ja PAM:n seoksen viskositeetin kasvua PAM:n pitoisuuden kasvaessa. Kuvaajasta on todettavissa, että viskositeetin kasvu näyttäisi olevan lineaarista.



Kuva 15. PAM:n vaikutus 40-prosenttisen etanolin viskositeettiin

Kuvassa 16 on kuvaaja, joka esittää, kuinka butanoli vaikuttaa veden pintajännitykseen. Kuvaajasta nähdään, että butanoli laskee veden pintajännitystä voimakkaasti jo hyvin pienillä pitoisuuksilla. Butanoli on siis hyvä lisäaine vesipohjaiseen musteeseen, ja se on myös erittäin edullinen aine.



Kuva 16. Butanolin vaikutus veden pintajännitykseen

## 7.2 Tulostus- ja läpilyöntikokeet

Kokeita aloitettaessa ei ollut tarkkaa tietoa siitä, minkälainen muste toimisi tulostimes-  
sa. Tätä ongelmaa lähdettiin koemusteissa ratkaisemaan kokeilemalla erilaisia koostu-  
muksia. Musteiden koostumukset ovat listattuina liitteessä 2.

Ensimmäisessä koemusteessa oli liuottimena etyyliasettaattia ja kalvonmuodostajana  
PMMA ( $M_w$  120000). Musteesta on laskettu polymeeripitoisuus seuraavasti:

$$\text{PMMA } 5 \text{ g} / (\text{etyyliasettaatti } 173 \text{ g} / 0,897 \text{ g/ml} + 5 \text{ g} / 1,17 \text{ g/ml}) = 25 \text{ mg/ml}$$

Tulostuskokeessa musteella ei saatu pisaraa muodostumaan. Seuraavaan musteeseen  
etyyliasettiin määrää vähennettiin merkittävästi ja seosta laimennettiin etanolilla,  
jotta se haihtuisi hitaammin. Hitaamman haihtumisen pitäisi stabiloida mustetta tulos-  
tinpäässä. Lisäksi polymeerin määrää kasvatettiin viskositeetin nostamiseksi. Musteessa  
2 polymeerin pitoisuus oli 98 mg/ml. Muste 2 kuivui välittömästi suuttimeen. Musteessa  
3 vähennettiin etyyliasettaattia ja lisättiin vettä hidastamaan haihtumista. Tavoitteena

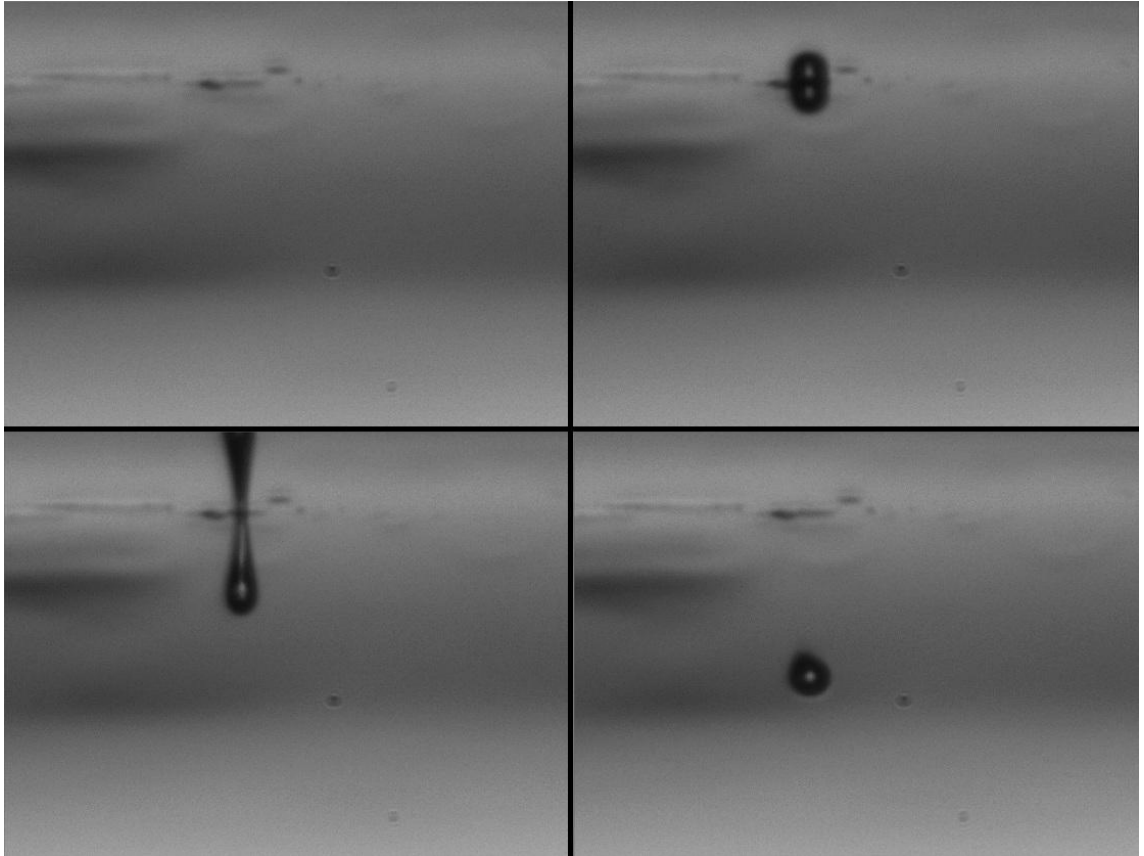
oli saada mahdollisimman suuri vesipitoisuus. Tulostuskokeessa ei saatu pisaraa muodostumaan.

Musteeseen 4 lisättiin paljon hitaasti haihtuvia apuliuottimia, ja samalla kiintoainepitoisuus laski 56 mg:aan/ml. Musteessa liuottimina käytettiin etyyliasetaatin ja etanolin lisäksi C9-esteriä, diasetonialkoholia ja texanolia. Tulostuskokeessa ei saatu pisaraa muodostumaan. Musteessa 5 polymeerin määrä oli 84 mg/ml. PMMA:n lisäksi käytettiin polybutyyli-co-metyylimetakrylaattia parantamaan liukoisuutta ja kalvonmuodostusta. Tulostuskokeessa ei saatu pisaraa muodostumaan. Musteesta 6 pyrittiin tekemään yksinkertaisempi ja siitä jätettiin diasetonialkoholi ja vesi pois. Kiintoainepitoisuus oli 83 mg/ml. Muutoksilla ei ollut vaikutusta tulostuskokeeseen.

Liuotinpohjaisilla musteilla ei saatu tulostuskokeissa pisaraa muodostumaan, joten seuraavaksi siirryttiin kokeilemaan vesipohjaisia musteita. Vesi olisi hitaammin haihtuvaa kuin aikaisemmin käytetyt liuotinseokset ja näin myös stabiilimpaa.

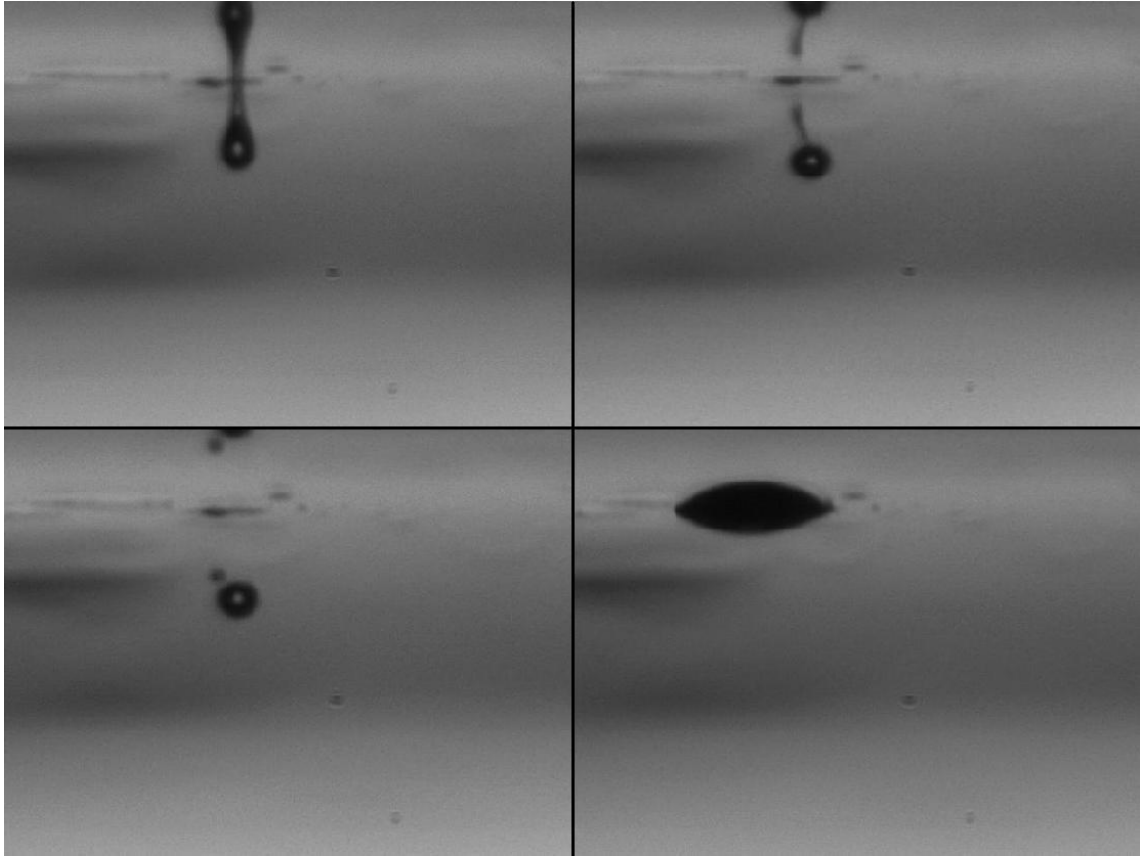
Musteessa 7 käytettiin PAM:a ( $M_w$  10000) ja liuottimina vettä ja etanolia. Musteen viskositeetti oli 10 mPas ja kiintoainepitoisuus oli 80 mg/ml. Tulostuskoe musteella 7 oli ensimmäinen, jossa saatiin pisara muodostumaan. Tulostus onnistui kuitenkin vain muutaman sekunnin ajan, minkä jälkeen suutin oli tukossa. Polymeerin osuutta musteessa päätettiin vähentää, jotta suutin ei menisi niin helposti tukkoon. Musteeseen 8 polymeerin osuus laskettiin 54 mg:aan/ml, mutta tulostuskokeessa ei tapahtunut havaittavaa muutosta. Musteeseen 9 etanolin osuutta hieman vähennettiin, jotta seos haihtuisi hitaammin. Tulostuskokeessa ei saatu enää pisaraa muodostumaan. Musteissa 10 ja 11 kokeiltiin apuliuottimena butanolia ja isopropanolia ilman parannusta.

Musteen 12 tulostuskokeessa tapahtui huomattava parannus musteen toimivuudessa. Musteessa kokeiltiin apuliuottimena diasetonialkoholia. Musteen pintajännitys oli 45 mN/m ja viskositeetti 9 mPas. Tulostuksen alkaessa muste käyttäytyi niin kuin pitääkin. Kuva 17 on kuvasarja tulostuksen alkuhetkiltä. Vasemmassa yläkulmassa näkyy suuttimen alapinta. Suuttimen alapinnalle muodostuu pisara pietsokiteen värähtelyn aiheuttamana. Pisara venyy hieman irrotessaan ja muodostaa hännän. Viimeisessä kuvassa näkyy, kun häntä on yhtynyt pisaraan.



Kuva 17. Pisaranmuodostus tulostuskokeen alkaessa

Kahden minuutin jälkeen pisaran ilmanopeus on jo laskenut selvästi, mutta edelleen muodostuu yhtenäinen pisara. Neljän minuutin kohdalla alkaa muodostua pieniä satelliittipisaroita. Kuvasta 18 nähdään, että satelliittipisarat muodostuvat, kun pisaran häntä ei enää yhdy loppupisaraan. Viiden minuutin jälkeen suuttimen alapintaan muodostui vain iso pisara, joka ei putoa, eikä tulostusta voinut enää jatkaa. Tämä johtuu todennäköisesti suuttimen tukkiutumisesta.



Kuva 18. Satelliittipisaran muodostuminen ja suuttimen alapinnan tukkeutuminen

Polymeerin määrää musteessa 13 laskettiin 36 milligrammaan millilitrassa ehkäisemään suuttimien tukkiutumista, mutta mitään havaittavaa muutosta ei tulostuskokeissa tapahtunut. Musteessa 14 kokeiltiin apuliottimena lisäksi etyleeniglykolia musteen stabiilisuuden parantamiseksi, sillä se on selvästi hitaammin haihtuva liuotin kuin aikaisemmin käytetyt liuottimet. Mitään muutosta ei tapahtunut tulostettavuudessa. Musteeseen 15 korvattiin diasetonialkoholi etyleenidiglykolilla ja veden määrää vähennettiin musteen stabiilisuuden parantamiseksi. Polymeerin liukoisuuden parantamiseksi siirryttiin käyttämään pienemmän molekyylipainon polymeeriä ( $M_w$  1500). Tulostuskokeessa ei havaittu parannusta.

Tulostuskokeen jälkeen huomattiin, että mustekasetti vuotaa hieman, mikä on voinut vaikuttaa tuloksiin. Tulostuskokeita ei uusittu, vaan siirryttiin kokeilemaan liuotinpohjaisia musteita. Musteiden stabiilisuutta tuli edelleen parantaa, joten seuraavaksi kokeiltiin erittäin hitaasti haihtuvia liuottimia. Uuden pääliuottimen kokeilu aloitettiin etyleeniglykolilla.

Tulostettaessa pelkkää etyleenidiglykolia toimi se erittäin hyvin ja sitä käytettiin pääliuottimena musteessa 16. Musteen pintajännitys oli 32 mN/m, viskositeetti 5 mPas ja kiintoainepitoisuus 0,1 mg/ml. Kalvonmuodostajana oli PMMA, jonka molekyylimassa oli 120000. Musteella 16 tulostusparametrit oli helppo löytää. Pisanan nopeus oli aloitettaessa 1,6 m/s ja 50 minuutin kohdalla se oli 2,35 m/s, jolloin alkoi vähän muodostua pieniä satelliittipisaroita. 90 minuutin kuluttua muste roiski jo paljon ja pisanan nopeus oli edelleen kasvanut ja oli 2,48 m/s. 105 minuutin kuluttua suuttimen alapintaan muodostui vain iso pisara, joka ei pudonnut eikä tulostusta voitu enää jatkaa.

Seuraavaan musteeseen vaihdettiin vielä hitaammin haituva liuotin, joka on myös parempi liuotin PMMA:lle, sillä se sisältää esteriryhmän. Liuottimen vaihdolla pyritään stabiloimaan mustetta tulostettaessa. Musteessa 17 käytettiin liuottimena butyylidiglykoli-asetaattia. Musteen pintajännitys oli 30 mN/m, viskositeetti 3 mPas ja kiintoainepitoisuus 0,1 mg/ml. Mustepisarot syntyivät helposti, joskin satelliittipisaroita muodostui jo heti tulostuksen alussa. Muste toimi noin 15 minuuttia. Kun mustetta ajettiin paineella läpi suuttimista, tulostus voitiin aloittaa uudestaan ja muste toimi yhtä pitkään. Butyylidiglykolia-asetaatti ei toiminut kovin hyvin pääliuottimena etyleenidiglykoliin verrattuna.

Musteessa 18 palattiin käyttämään etyleenidiglykolia pääliuottimena. Musteen pintajännitys oli 32 mN/m, viskositeetti 5 mPas ja kiintoainepitoisuus 0,1 mg/ml. Musteessa kokeiltiin PMMA:ta, jonka molekyylimassa oli 15000. Koetulostus kesti noin kaksi tuntia. Muste on täysin stabiili tulostettaessa. Pisanan nopeus ei muuttunut tulostuksen aikana paljoa eikä satelliittipisaroita muodostunut. Musteessa oli hyvin pieni kuivaainepitoisuus, joten sen kasvattaminen oli seuraavaksi kehityksen kohteena.

Musteeseen 19 lisättiin polymeerin määrää. Musteen pintajännitys oli 32 mN/m, viskositeetti 5 mPas ja kiintoainepitoisuus 1 mg/ml. Muste 19 suoriutui tulostuskokeesta yhtä hyvin kuin muste 18. Tulostuskokeessa ei siis tapahtunut muutosta, joten polymeerin määrää voidaan entisestään lisätä. Muste 19 todettiin riittävän hyväksi, jotta sillä voidaan tehdä sovelluskoe.

Musteella 19 tulostettiin kalvo hopean päälle. Kalvon vastus oli keskimäärin 50 ohmia. Muodostuneessa kalvossa oli huokosia, ja vastus oli monessa kohtaa paljon pienempi.



Toisen eristekerroksen tulostaminen voisi kasvattaa kalvon vastusta ja tehdä siitä paljon tasalaatuisemman.

Musteessa 20 kasvatettiin polymeerin pitoisuudeksi 4 mg/ml, jotta kalvosta saadaan paksumpi ja näin myös paremmin eristävä. Muste ei kuitenkaan ollut tulostettaessa stabiili, joten liuotINVALINTAA täytyi muuttaa.

Musteessa 21 kokeiltiin liuottimina etyleenidiglykolia ja butyylidiglykoliaasettaattia. Polymeerin pitoisuus musteessa oli 2 mg/ml. Muste oli tulostuskokeessa stabiili, ja tälle pohjalle lähdettiin kehittämään seuraavia musteita. Hopean päälle tulostetun kalvon vastus oli korkeimmillaan 105 ohmia, mutta kalvo oli edelleen melko huokoinen. Kaksi kerrosta eristettä antoi vastukseksi 1,5 – 12 kohmia ja kolme kerrosta 2 – 80 kohmia.

Musteeseen 22 polymeerin pitoisuus nostettiin 3 mg/ml. Muste oli tulostuskokeessa stabiili ja levittäytyi alustalle tasaisesti. Kuivuessaan kalvo vetäytyi voimakkaasti kasaan ja eristi yleismittarilla kokeiltaessa vain pieneltä alueelta. Tämän korjaamiseksi tutkitaan polymeerin määrän kasvattamista ja sellaisen liuottimen lisäämistä, joka levittyy mahdollisimman hyvin hopean pinnalle.

Musteen värjäämistä kokeiltiin lisäämällä musteeseen 21 etanolia, johon oli liuotettu metyyliipunaista. Muste oli tulostuskokeessa stabiili. Etanoli alentaa musteen pintajännitystä, joten musteen pitäisi levitä alustalle tasaisemmin. Metyyliipunaisen lisääminen helpottaa tulostetun kalvon visuaalista tarkastelua.

Musteeseen 23 polymeerin pitoisuus nostettiin 4 mg/ml. Muste oli tulostuskokeessa stabiili. Muste oli värjätty metyyliipunaisella, kuten kaikki tulevatkin koemusteet. Kalvo edelleenkin vetäytyi voimakkaasti kasaan. Kalvon vetäytymistä yritettiin vähentää lisäämällä etanolia, jolloin kalvon pitäisi levitä tasaisemmin. Toisena keinona kokeiltiin polymeerin määrää kasvattamista, jolloin märkäkalvo ei ole niin juoksevaa.

Musteessa 24 oli polymeerin määrä 8 mg/ml. Musteessa 25 oli polymeerin määrä 7 mg/ml, mutta siihen oli lisätty hieman enemmän etanolia. Molemmat musteet olivat tulostuskokeessa stabiileja. Musteet vaativat kuitenkin stabiloituaakseen noin 15 minuuttia. Muste 25 levittäytyi melko tasaisesti, kun sitä tulostettiin kerralla 5 kerrosta.

Musteessa 26 käytettiin apuliuottimena tolueenia liukoisuuden parantamiseksi ja haihduttamisen nopeuttamiseksi, ja sen kiintoainepitoisuus oli 7 mg/ml. Muste oli tulostuskokeessa stabiili. Musteisiin 27 ja 28 tolueenia ei lisätty, ja niiden polymeerin pitoisuudet olivat 9 mg/ml ja 11 mg/ml. Molemmat musteet olivat tulostuskokeessa stabiileja. Musteella 28 tulostettiin kuparin päälle kaksi koealuetta, toiseen 1 ja toiseen 4 kerrosta. Yksi kerros kuroutui kasaan voimakkaasti. Neljä kerrosta muodosti kalvon koko tulostusalueelle, mutta kalvo kasautui edelleen. Yleismittarilla kokeiltuna kalvo toimi eristeenä vain siitä kohdin, mihin kalvo oli kasautunut.

Musteessa 29 polymeerin pitoisuutta nostettiin 13 milligrammaan millilitrassa. Muste oli tulostuskokeessa stabiili, mutta roiski jonkin verran. Musteen roiskiminen ei ollut ongelma, koska eristeen ei tarvitse olla tarkasti rajattu. Seuraavaan musteeseen lisättiin tolueenia, jolla pyrittiin vähentämään roiskimista parantamalla polymeeriin liukoisuutta. Yksi kerros resoluutiolla 619 dpi muodosti jo tarkan kuvion. Polymeerin kasaantumista kuitenkin tapahtui ja kalvo eristi vain pieneltä alueelta. Kasaantumista voitaisiin kokeilla vähentää lisäämällä korkeaviskoosista liuotinta, joka on erittäin hitaasti haihtuvaa. Toisena keinona on polymeeripitoisuuden kasvattaminen, mikä muodostaa kauttaaltaan paksumman kalvon kasautumisesta huolimatta.

Musteeseen 30 lisättiin tolueenin määrää, mikä teki musteesta tulostettaessa täysin stabiilin. Musteen kiintoainepitoisuus oli 13 mg/ml. Musteeseen 31 kasvatettiin polymeerin pitoisuus 16 milligrammaan millilitrassa, mutta musteen käyttäytymisessä ei havaittu mitään eroa edelliseen musteeseen. Musteeseen 32 kasvatettiin polymeerin pitoisuus 20 milligrammaan millilitrassa eikä musteen käyttäytymisessä havaittu mitään eroa verrattuna musteeseen 31. Musteeseen 33 kasvatettiin polymeerin pitoisuus 24 mg/ml eikä musteen käyttäytymisessä havaittu mitään eroa.

Musteella 33 1000 dpi:n tulostuksella kertakalvolla ei saatu yleismittarilla kokeiltaessa eristävää kalvoa aikaiseksi. Tulostettaessa 1000 dpi:llä kaksi kerrosta, joiden välillä oli kuivaus uunissa, ei myöskään saatu eristävää kalvoa. Kahdella kerroksella kuitenkin saatiin polymeeriin tasaisempi levittyminen.

Musteeseen 34 kasvatettiin polymeerin pitoisuus 31 milligrammaan millilitrassa, mutta muste ei ollut stabiili ja oli käytännössä käyttökelvoton. Musteeseen 35 pienennettiin polymeerin pitoisuus 27 milligrammaan millilitrassa ja lisättiin tolueenia. Muste toimi hieman paremmin kuin 34, mutta selvästi heikommin kuin muste 33. Musteesta 35 muodostui purkkiin sakkaa jo yhden päivän aikana.

Musteessa 36 oli polymeeripitoisuus 25 mg/ml ja se oli koetulostuksessa stabiili. Eristävä kalvo saatiin aikaiseksi tulostamalla 6 kerrosta 1000 dpi:llä. Kalvoa tutkittiin jännitelähteen avulla. Kalvon heikoimmat kohdat eristivät 1,2 V. Kalvon tasaisuudessa oli silmämääräisesti arvioituna edelleen suurta vaihtelua. Musteeseen 37 kasvatettiin polymeerin pitoisuus 26 milligrammaan millilitrassa. Muste kuitenkin tukki suuttimet nopeasti.

Viimeisenä koetulostuksena kokeiltiin mustetta 36 tulostaa kuparialustalle, jota oli karhennettu sienellä hankaamalla. Kalvo vetäytyi enemmän kasaan kuin aikaisemmin ja eristi vain noin puolelta koalueesta 1,2 V. Mustetta oli säilytetty huoneenlämmössä kaksi kuukautta ja purkissa näkyi selkeästi muodostunutta sakkaa. Syy kalvon vetäytymiseen on todennäköisesti se, että polymeeripitoisuus on laskenut liian alhaiseksi syntyneen sakan ja mahdollisesti myös suodatuksesta johtuen.

## 8 Johtopäätökset

Suurin musteen pintajännitys, jolla tulostus saatoin onnistumaan, oli 45 mN/m. Käytetyllä mustekasetilla pintajännityksen ylärajana voidaan pitää 45 mN/m, joka on lähellä kirjallisuusarvoa. Viskositeetillä ei havaittu olevan suurta merkitystä tulostuskokeissa, joten musteen suunnittelussa viskositeetin ylärajana voidaan pitää kirjallisuusarvoa 15 mPas.

Musteen höyrynpaine vaikuttaa merkittävästi tulostettavuuteen. Musteen stabiilisuus tulostettaessa on sitä parempi, mitä hitaammin haihtuvaa liuotinta käytetään. Musteen stabiilisuus ei kuitenkaan enää parane, kun siirrytään käyttämään etyleenidiglykolia hitaammin haihtuvaa liuotinta.

Polyakryyliamidin molekyyli­massan pienentämisellä ei ollut vaikutusta tulostettavuuteen vesipohjaisessa musteessa. PMMA:n molekyyli­massan pienentämisen avulla saatiin musteesta huomattavasti stabiilimpi ja polymeeripitoisuutta saatiin kasvatettua.

Eristävyyden parantamiseksi mustetta tulee jatkossa kehittää siten, että kalvo ei vetäytyisi kasaan, jotta kalvo saadaan kauttaaltaan eristämään korkeampaa jännitettä. Musteen kiintoainepitoisuuden kasvattaminen voisi myös auttaa kalvoa eristämään paremmin, mutta tällöin liuotinvalintaa tulee muuttaa polymeerin liukoisuuden parantamiseksi. Vesipohjaisten musteiden kehitystä tulisi myös jatkaa.

## Lähteet

- 1 Magdassi, Sholomo. 2010. The Chemistry of Inkjet Inks. Singapore: World Scientific
- 2 Krumm, Jurgen & Clemens, Wolfgang. 2011. Analog circuit design. Springer
- 3 Bao, Zhenan. 2007. Organic Materials for Thin Film Transistors. Material Matters Vol. 2, No. 3
- 4 Sridhar, A., Blaudeck, T. & Baumann, R. Inkjet Printing as a Key Enabling Technology for Printed Electronics. 2011. Material Matters Vol. 6, No. 1
- 5 Brock, T., Groteklaes, M. & Mischke, P. 2010. European coatings handbook. Vincentz.
- 6 Seppälä, Jukka. 2005. Polymeeritekniikan perusteet. Helsinki: Otatieto
- 7 Raaka-aine käsikirja 4. 2001. MET
- 8 Järvinen, Pasi. 2000. Muovin suomalainen käsikirja.
- 9 Concise Encyclopedia of polymer science and engineering. 1990. Wiley.
- 10 Antila, Anna-Maija, Karppinen, Maarit, Leskelä, Markku, Mölsä, Heini ja Pohjakallio, Maija. 2007. Tekniikan kemia. Helsinki: Edita
- 11 Mark, James E. 2007. Physical Properties of Polymers Handbook. Springer.

Liuottimien ominaisuuksia

CAS numero	Kemiallinen yhdiste	Liuokoisuusparametrit			Viskositeetti mPas	Pintajännitys mN/m	Höyrynpaine kPa	Haihtuvuusindeksi nBuAc=1	
		Polaariton	Polaarinen	Vetysidos					Kokonais
7732-18-5	Vesi	15,5	16	42,4	47,9	1	73	3,2	0,3
67-63-0	Isopropanoli	16	6,8	17,4	24,6	2,4	21,4	4,41	1,7
71-36-3	n-Butanoli	16	5,7	15,8	23,1	3	24,2	0,56	0,44
123-42-2	Diaetonialkoholi	15,8	8,2	10,8	20,9	3,38	31	0,13	0,14
111-90-0	Etyleenidiglykoli	16,2	9,2	12,3	22,3	4,5	32,2	0,016	0,02
107-21-1	Etyleeniglykoli					16,9	48	0,013	
108-88-3	Tolueni	18	1,4	2,0	18,2	0,6	28,5	3,5	
141-78-6	Etyyliasettaatti	15,8	5,3	7,2	18,2			9,7	4,1
124-17-4	Butyylidiglykoliaasettaatti					3,2	30	0,0053	0,002
9011-14-7	PMMA	8,6	10,5	7,5	15,5				
9003-53-6	PS	18,6	10,5	7,5	22,7				

## Musteiden koostumukset

## Muste 1

PMMA ( $M_w$ 120000)	5 g
Etyyliasettaatti	173 g

## Muste 2

PMMA ( $M_w$ 120000)	15 g
Etyyliasettaatti	110 g
Etanoli	14 g

## Muste 3

PMMA ( $M_w$ 120000)	15 g
Etyyliasettaatti	99 g
Etanoli	17 g
Vesi	10 g

## Muste 4

PMMA ( $M_w$ 120000)	15 g
Etyyliasettaatti	100 g
Etanoli	27 g
C9E	11 g
Diasetonialkoholi	33 g
Texanol	60 g

## Muste 5

PMMA ( $M_w$ 120000)	12 g
PBMMA	1,1 g
Etyyliasettaatti	70 g
Etanoli	15 g
C9E	14 g
Diasetonialkoholi	11 g
Texanol	10 g

Vesi 10 g

Muste 6

PMMA ( $M_w$  120000) 15 g

Etyyliasetatti 97 g

Etanoli 21 g

C9E 16 g

Texanol 15 g

Muste 7

PAM ( $M_w$  10000) 30,6 g

Vesi 81 g

Etanoli 65 g

Muste 8

PAM ( $M_w$  10000) 17,4 g

Vesi 81 g

Etanoli 50 g

Muste 9

PAM ( $M_w$  10000) 17,2 g

Vesi 80 g

Etanoli 40 g

Muste 10

PAM ( $M_w$  10000) 17,4 g

Vesi 80 g

Butanoli 45 g

Muste 11

PAM ( $M_w$  10000) 17,2 g

Vesi 80 g

IPA 45 g



## Muste 12

PAM ( $M_w$ 10000)	17,5 g
Vesi	80 g
Diasetonialkoholi	48 g

## Muste 13

PAM ( $M_w$ 10000)	10,3 g
Vesi	80 g
Diasetonialkoholi	51 g

## Muste 14

PAM ( $M_w$ 10000)	12,1 g
Vesi	81 g
Etyleeniglykoli	51 g
Diasetonialkoholi	13,5 g

## Muste 15

PAM ( $M_w$ 1500)	12 g
Vesi	70 g
Etyleeniglykoli	35 g
Etyleenidiglykoli	35 g

## Muste 16

PMMA ( $M_w$ 120000)	0,01 g
Etyleenidiglykoli	75 g

## Muste 17

PMMA ( $M_w$ 120000)	0,01 g
Butyylidiglykoliaasetaatti	66 g

## Muste 18

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,01 g
Etyleenidiglykoli	75 g

Muste 19

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,05 g
Etyleenidiglykoli	50 g

Muste 20

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,2 g
Etyleenidiglykoli	51 g

Muste 21

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,1 g
Etyleenidiglykoli	25 g
Butyylidiglykoliaasetaatti	25 g

Muste 22

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,15 g
Etyleenidiglykoli	26 g
Butyylidiglykoliaasetaatti	25 g

Muste 23

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,2 g
Etyleenidiglykoli	25 g
Butyylidiglykoliaasetaatti	26 g
Väriaine	2 ml

Muste 24

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,4 g
Etyleenidiglykoli	25 g
Butyylidiglykoliaasetaatti	25 g
Väriaine	2 ml

Muste 25

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,4 g
Etyleenidiglykoli	25 g

Butyylidiglykoliaasettaatti	25 g
Väriaine	2 ml
Etanoli	2 ml

## Muste 26

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,4 g
Etyleenidiglykoli	25 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	25 g
Tolueeni	2 ml
Väriaine	2 ml

## Muste 27

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,4 g
Etyleenidiglykoli	20 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	20 g
Tolueeni	2 ml
Väriaine	2 ml

## Muste 28

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,46 g
Etyleenidiglykoli	20 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	20 g
Väriaine	2 ml

## Muste 29

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,56 g
Etyleenidiglykoli	20 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	20 g
Väriaine	2 ml

## Muste 30

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,59 g
Etyleenidiglykoli	20 g

Butyylidiglykoliaasettaatti	20 g
Tolueeni	3,2 ml
Väriaine	2 ml

## Muste 31

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,76 g
Etyleenidiglykoli	20 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	20 g
Tolueeni	3,2 ml
Väriaine	2 ml

## Muste 32

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,83 g
Etyleenidiglykoli	18 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	18 g
Tolueeni	2,9 ml
Väriaine	2 ml

## Muste 33

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,89 g
Etyleenidiglykoli	16 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	16 g
Tolueeni	2,6 ml
Väriaine	1,6 ml

## Muste 34

PMMA ( $M_w$ 15000)	1,03 g
Etyleenidiglykoli	14 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	14 g
Tolueeni	2,3 ml
Väriaine	1,4 ml

## Muste 35

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,9 g
Etyleenidiglykoli	14 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	14 g
Tolueeni	3,0 ml
Väriaine	1,4 ml

## Muste 36

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,92 g
Etyleenidiglykoli	16 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	16 g
Tolueeni	3,2 ml
Väriaine	1 ml

## Muste 37

PMMA ( $M_w$ 15000)	0,96 g
Etyleenidiglykoli	16 g
Butyylidiglykoliaasettaatti	16 g
Tolueeni	3,2 ml
Väriaine	1 ml