



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΗΣ  
ΔΠΜΣ «ΜΙΚΡΟΣΥΣΤΗΜΑΤΑ & ΝΑΝΟΔΙΑΤΑΞΕΙΣ»

Τίτλος

**Εναπόθεση μελανιών νανοδοματιδίων χαλκού με τη μέθοδο LIFT  
και συσσωμάτωσή τους**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Γιαμαλή Μαρία

**Επιβλέπουσα : Ι. Ζεργιώτη**

Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την Δευτέρα 21 Μαρτίου 2016.

.....  
Ι. Ζεργιώτη  
Αν. Καθηγήτρια ΕΜΠ

.....  
Ι. Ράπτης  
Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

.....  
Δ. Τσουκαλάς  
Καθηγητής ΕΜΠ

Αθήνα Μάρτιος 2016

## Περιεχόμενα:

Ευχαριστίες.....	6
Σκοπός και περίληψη της μεταπτυχιακής εργασίας.....	7
Abstract .....	8
Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> – Θεωρητικό μέρος .....	10
1.1 Εκτυπωμένα ηλεκτρονικά .....	10
1.2 Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης (εναπόθεσης μικροσυστοιχιών) .....	11
1.2.1 Ink jet printing (εναπόθεση ψεκασμού μελάνης) .....	12
1.2.2 Εκτύπωση επί της οθόνης (screen printing).....	13
1.2.3 Άμεση εκτύπωση με τεχνολογία αντλίας (MicroPen, nScrypt) .....	13
1.2.4 Άμεση εκτύπωση με τεχνολογία ακίδας (Dip pen nanolithography) .....	15
1.2.5 Gravure printing.....	16
1.3 Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης με laser .....	17
1.3.1 Τεχνική παλμικής εξάχνωσης με laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MAPLE-DW).....	18
1.3.2 Τεχνική LIFT (Laser Induced Forward Transfer) .....	19
1.4 Μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων.....	22
Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> – Πειραματικό μέρος.....	24
2.1 Στόχος πειράματος .....	24
2.2 Πειραματική διάταξη .....	24
2.3 Υποστρώματα και μελάνια που χρησιμοποιήθηκαν .....	25
2.3.1 Υποστρώματα δότη.....	25
2.3.2 Υποστρώματα δέκτη .....	26
2.3.3 Μελάνια νανοσωματιδίων χαλκού.....	27
2.4 Περιγραφή πειραμάτων.....	29
2.5 Μέτρηση γωνίας επαφής (contact angle).....	29

2.6	Εξάτμιση διαλύτη και συσσωμάτωση .....	31
2.6.1	Συσσωμάτωση με laser .....	34
2.6.2	Συσσωμάτωση σε φούρνο κενού και φούρνο με παροχή αδρανών αερίων.....	35
2.7	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών. Μετρήσεις (I-V) .....	37
2.8	Χαρακτηρισμός μορφολογίας δομών. Χρήση AFM.....	38
2.9	Στοιχειομετρικός χαρακτηρισμός. Χρήση XRD.....	39
Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> - Αποτελέσματα –σχολιασμός .....		40
3.1	Διερεύνηση κατάλληλων συνθηκών για την εκτύπωση.....	40
3.2	Ηλεκτρικές μετρήσεις I-V .....	45
3.2.1	δείγματα συσσωματωμένα με laser .....	46
3.2.2	δείγματα συσσωματωμένα σε φούρνο .....	48
3.3	XRD.....	53
3.4	AFM.....	55
Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> – Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις .....		57
4.1	Συμπεράσματα .....	57

## Περιεχόμενα εικόνων:

Figure 1.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση inkjet printing.....	12
Figure 1.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής MicroPen.....	13
Figure 1.2.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής nScrypt.....	14
Figure 1.2.4.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής dip pen nanolithography.....	15
Figure 1.2.5.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής gravure printing.....	16
Figure 1.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής MAPLE-DW .....	18
Figure 1.3.2.1: A) Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT για μεταφορά στερεού υλικού, B) Σχηματισμός θύλακα και jet κατά την εναπόθεση υγρού με τη μέθοδο LIFT .....	20
Figure 1.3.2.2: Αναπαράσταση της μεθόδου LIFT με και χωρίς DRL .....	21
Figure 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της χρησιμοποιούμενης διάταξης .....	25
Figure 2.3.1.1: Επίστρωση με ρήψη σταγόνας και χρήση λεπίδας.....	26
Figure 2.3.3.1: Διάγραμμα απορρόφησης νανοσωματιδίων χαλκού <sup>□</sup> .....	28
Figure 2.5.1: Γωνίες επαφής ανάλογα με τη διαβροχή των επιφανειών.....	30
Figure 2.6.1: Σχηματική αναπαράσταση συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων. ....	31
Figure 2.6.2: Εικόνες από SEM στις οποίες φαίνονται τα στάδια της συσσωμάτωσης. ....	31
Figure 2.6.1.1: Διάταξη laser.....	34
Figure 2.6.1.2: Το κελί κενού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας.....	35
Figure 2.6.2.1: Διάταξη φούρνου που χρησιμοποιήθηκε με παροχή αργού .....	36
Figure 2.7.1: Σχηματική αναπαράσταση μέρους διάταξης για τις ηλεκτρικές μετρήσεις .....	37
Figure 2.9.1: Σχηματική αναπαράσταση XRD .....	39
Figure 3.1.1: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα PI σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, χωρίς DRL, μελάνι CI-004. ....	40
Figure 3.1.2: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα SiO <sub>2</sub> σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, χωρίς DRL, μελάνι CI-004. ....	41

Figure 3.1.3: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα SiO <sub>2</sub> και PI αντίστοιχα σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, με DRL, μελάνι CI-002.....	41
Figure 3.1.4: μέτρηση γωνίας επαφής CI-002-PI για 100,150, 240 και 350mJ/cm <sup>2</sup> .....	43
Figure 3.1.5: τυπωμένες δομές σε υπόστρωμα SiO <sub>2</sub> στα 85 mJ/cm <sup>2</sup> .....	44
Figure 3.2.1.1: α) και β) διαγράμματα αντίστασης-πυκνότητας ενέργειας για συσσωμάτωση στα 355nm και 532nm αντίστοιχα, γ) σύγκριση τιμών ελαχίστων αντιστάσεων. ....	46
Figure 3.2.1.2: εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των δομών που συσσωματώθηκαν με laser, α) 532nm και β) 355nm.....	47
Figure 3.2.2.1: διαγράμματα I-V για το μελάνι CI-002 (A) και για το μελάνι CI-004 (B) με τις αντίστοιχες αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις. ....	49
Figure 3.2.2.2: φωτογραφία της σταγόνας από οπτικό μικροσκόπιο (A), διάγραμμα I-V (B).....	50
Figure 3.2.2.3: φωτογραφία των δομών που τυπώθηκαν και διάγραμμα από τα δεδομένα του προφιλόμετρου .....	51
Figure 3.2.2.4: χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για τις δομές line 9 (A) και line 8 (B) .....	52
Figure 3.2.2.5: Σύγκριση αντιστάσεων που λάβαμε με την εκάστοτε μέθοδο συσσωμάτωσης.....	52
Figure 3.3.1: Φάσματα XRD για το μελάνι CI-002. Σταγόνα σε quartz, lifted σε quartz και lifted σε quartz συσσωματωμένο σε φούρνο με παροχή αργού.....	54
Figure 3.3.2: Φάσματα XRD για συσσωμάτωση σε φούρνο κενού. Test 1: 180° C/1h, Test 2: 100° C/1h	54
Figure 3.4.1: 3D απεικόνιση μέρους της μορφολογίας της δομής και επιμέρους στοιχεία. ....	55
Figure 3.4.2: 2D απεικόνιση εσωτερικού της δομής και του ορίου της.....	55
Figure 4.1: Εφαρμογές εκτυπωμένων ηλεκτρονικών.....	58

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π κα. Ιωάννα Ζεργιώτη, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αναθέτοντας μου την παρούσα μεταπτυχιακή εργασία, για τη βοήθεια που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων και για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Ιδιαίτερη αναφορά οφείλω να κάνω στην Μαρίνα Μακρύγιαννη, με την οποία συνεργάστηκα στα πειράματα της διπλωματικής μου, για την βοήθεια που μου παρείχε καθώς και για την ενθάρρυνση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αν. Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ καθώς και την Αφροδίτη Ντζιούνη για την παραχώρηση του εξοπλισμού τους όποτε τον χρειάστηκα, την Μαριάνθη Παναγοπούλου και την Ειρήνη Μιχελακάκη για τη βοήθειά τους στα πειράματα XRD που πραγματοποιήθηκαν.

Τέλος, δεν πρέπει να παραλείψω να ευχαριστήσω όλα τα άτομα με τα οποία συνεργάστηκα και ήταν δίπλα μου όποτε τα χρειάστηκα, Φιλήμονα Ζαχαράτο, Μαριαννέζα Χατζηπέτρου, Γιάννη Θεοδωράκο, Σίμο Παπάζογλου, Μαρία Μασαούτη και τους φίλους μου και συμφοιτητές μου: Γεωργία Αναστασιάδη, Νίκο Κόρακα, Λεωνίδα Αγιώτη, Μάγια Κωνσταντίου, Φόιβο Γαλάτουλα και Γιώργο Ψειρόπουλο.

## Σκοπός και περίληψη της μεταπτυχιακής εργασίας

Τα τελευταία χρόνια οι τεχνολογίες άμεσης εκτύπωσης έχουν αποδειχθεί κατάλληλες για τη δημιουργία αγώγιμων δομών για εφαρμογές στην μικροηλεκτρονική σε εύκαμπτα υποστρώματα. Έχει αναπτυχθεί πληθώρα τεχνικών για τον σκοπό αυτό.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκαν οι συνθήκες για την βέλτιστη εκτύπωση αγώγιμων δομών με τη μέθοδο Laser Induced Forward Transfer, μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού. Ο χαλκός επιλέχθηκε ως μια εναλλακτική λύση αντί των μελανιών νανοσωματιδίων αργύρου. Παράλληλα μελετήθηκαν διάφοροι τρόποι συσσωμάτωσης των δομών που δημιουργήθηκαν και τέλος μελετήθηκε η αγωγιμότητά τους, η μορφολογία τους και η στοιχειομετρία τους.

Στο πρώτο κεφάλαιο επιχειρείται μια ανασκόπηση των τεχνικών άμεσης εκτύπωσης και αναλύεται ιδιαίτερα η τεχνική LIFT. Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφεται η χρησιμοποιούμενη διάταξη καθώς και τα χρησιμοποιούμενα μελάνια και υποστρώματα. Αναλύονται επίσης, οι μηχανισμοί της συσσωμάτωσης και περιγράφονται οι βασικές λειτουργίες των τεχνικών χαρακτηρισμού που χρησιμοποιήσαμε. Στο τρίτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των πειραμάτων και των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν και ο σχολιασμός τους. Τέλος στο τέταρτο κεφάλαιο παρατίθενται τα συμπεράσματα καθώς και μελλοντικοί στόχοι.

## Abstract

The main purpose of this work was to find the optimum conditions for printing conductive patterns via the Laser Induced Forward Transfer technique. We used copper nanoparticle inks as an attractive replacement to silver nanoparticle inks. We have studied the conditions for oven sintering in ambient conditions, oven sintering under argon flow and laser sintering, so as to avoid oxidation. More specifically all the LIFT experiments were carried out using a pulsed nano-second Nd:YAG laser (355nm wavelength, 8ns pulse duration) and a high power imaging micromachining system. The laser sintering experiments were carried out in the same optical system and we also used a pulsed pico-second Nd:YAG laser (532nm wavelength 8ps pulse duration). The oven sintering experiments took place in two different ovens. The first supplied the chamber with argon flow and the second could function in ambient conditions. We used atomic force microscopy on the cured printed structures to study the morphology and we conducted XRD measurements in order to monitor in which case we have formation of copper oxides. Finally, conductive structures with low resistivity were produced on flexible polyimide substrates.





## Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup> – Θεωρητικό μέρος

### 1.1 Εκτυπωμένα ηλεκτρονικά

Η κατασκευή αγώγιμων δομών αποτελεί μια ουσιώδη διαδικασία για την παραγωγή σύγχρονων ηλεκτρονικών διατάξεων. Παρά το γεγονός ότι η λιθογραφία σε συνδυασμό με την εναπόθεση λεπτών υμενίων παρέχει δομές υψηλής ανάλυσης, απαιτεί επίσης, εγκαταστάσεις υψηλού κόστους και είναι μια διαδικασία πολλών σταδίων όπως, η εναπόθεση φωτορεζιστ, η εμφάνισή (development) του καθώς και η αφαίρεση του. Η βιομηχανία της μικροηλεκτρονικής, σε πολλές εφαρμογές έχει στραφεί στα εκτυπωμένα ηλεκτρονικά για να υπερνικήσει εμπόδια που συναντά με τις παραδοσιακές τεχνικές.

Βασικό εμπόδιο που αντιμετωπίζουν οι παραδοσιακές τεχνικές της μικροηλεκτρονικής είναι το γεγονός ότι σε περιπτώσεις διορθωτικών κινήσεων το κόστος τους γίνεται απαγορευτικό. Επίσης υπάρχει μεγάλη δυσκολία στην παραγωγή ηλεκτρονικών σε εύκαμπτα υποστρώματα. Αυτό συμβαίνει λόγω των υψηλών θερμοκρασιών που επικρατούν σε αυτές τις τεχνικές και των διαβρωτικών μέσων που χρησιμοποιούνται στο στάδιο της εγχάραξης. Οι υψηλές θερμοκρασίες και τα μέσα εγχάραξης είναι δύο παράγοντες που αλλοιώνουν και υποβαθμίζουν τα πολυμερικά υποστρώματα.

Με τις τεχνολογίες εκτύπωσης ηλεκτρονικών μπορούν να υπερνικηθούν αυτά τα εμπόδια. Η δυνατότητα των τεχνικών αυτών να χρησιμοποιούν διάφορα υποστρώματα, συμπεριλαμβανομένων των εύκαμπτων υλικών, της προσδίδει ένα μεγάλο πλεονέκτημα. Εύκαμπτα πολυμερή που χρησιμοποιούνται συνήθως σε αυτές τις τεχνικές είναι το ναφθαλικό πολυαιθυλένιο (PEN), ο πολυαιθυλενοτερεφθαλικός εστέρας (PET) και το πολυιμίδιο (PI). Ανάλογα με την εκάστοτε εφαρμογή και τις απαιτήσεις της επιλέγεται το κατάλληλο πολυμερές. Το πολυιμίδιο, για παράδειγμα, είναι ένα ιδιαίτερα ελκυστικό υλικό όσον αφορά στη χρήση εύκαμπτων πολυμερικών υποστρωμάτων, λόγω της υψηλής θερμικής ( $T_g=400^\circ\text{C}$ ) και χημικής του σταθερότητας, καθώς και της υψηλής μηχανικής του αντοχής.<sup>[1]</sup>

Οι δομές που μπορούν να δημιουργηθούν με τις τεχνολογίες αυτές είναι: ηλεκτρονικά κυκλώματα, διατάξεις, ηλεκτρικά στοιχεία καθώς και διασυνδέσεις οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε μεμονωμένες είτε σε συνδυασμό με συμβατικά μικροηλεκτρονικά στοιχεία για διάφορες εφαρμογές. Η ικανότητα των τεχνολογιών εκτύπωσης να δημιουργούν ποικίλα μοτίβα λειτουργικών υλικών τους προσδίδει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Άλλα μοναδικά χαρακτηριστικά που προσφέρουν, πέρα από τη δημιουργία εύκαμπτων δομών, είναι ο σύντομος χρόνος από τον σχεδιασμό μέχρι την κατασκευή, η γρήγορη

παρασκευή παρτίδων, καθότι απαιτούνται λίγα βήματα μέχρι το τελικό αποτέλεσμα, το μειωμένο κόστος τους καθώς επίσης και το γεγονός ότι είναι φιλικές προς το περιβάλλον.

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές τεχνικές της μικροηλεκτρονικής, όπως η λιθογραφία, η τεχνολογία εκτυπωμένων ηλεκτρονικών προσφέρει τη δυνατότητα χρήσης ηλεκτρονικών σε εφαρμογές όπου το κόστος του πυριτίου θα το καθιστούσε αδύνατο ή η ευθραυστότητα του θα το καθιστούσε ανεπαρκές.

Μια βασική απαίτηση για την κατασκευή εκτυπωμένων ηλεκτρονικών είναι η χρήση ρευστών λειτουργικών υλικών καθώς και η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εκτύπωσης, η οποία θα κάνει την παραγωγή εύκολη και με χαμηλό κόστος. Και τα δύο θα συζητηθούν παρακάτω.<sup>[2][3]</sup>

## **1.2 Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης (εναπόθεσης μικροσυστοιχιών)**

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω των αναγκών για καινούργιες τεχνικές παρασκευής, μη λιθογραφικές, έχουν αναπτυχθεί αρκετές τεχνικές άμεσης εκτύπωσης (εναπόθεσης μικροσυστοιχιών). Οι τεχνικές αυτές στοχεύουν κυρίως στην εναπόθεση μελανιών πάνω σε διάφορα υποστρώματα με στόχο την κατασκευή αγώγιμων δομών. Η βασική διαδικασία όλων αυτών των τεχνικών είναι προσθετική και όχι αφαιρετική (όπως συμβαίνει σε κάποιες περιπτώσεις της λιθογραφίας). Δηλαδή το υλικό προς μορφοποίηση μεταφέρεται σε συγκεκριμένο μοτίβο σε ένα κομμάτι εργασίας, το υπόστρωμα.

Πέρα από τη δυνατότητα των τεχνικών αυτών να χρησιμοποιούν μεγάλο εύρος υλικών ως υποστρώματα και να αποφεύγουν τις πολύπλοκες διαδικασίες όπως η χρήση μάσκας, απαιτούν λίγα στάδια για την ολοκλήρωσή τους.

Παρακάτω αναφέρονται οι πιο διαδεδομένες τεχνικές άμεσης εκτύπωσης.

### 1.2.1 Ink jet printing (εναπόθεση ψεκασμού μελάνης)

Η τεχνική εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης στηρίζεται σε πιεζοηλεκτρικές και άλλες φόρμες προώθησης. Παράγει σταγονίδια μελάνης με διαμέτρους που κυμαίνονται από 10 ως 150 μm οι οποίες αντιστοιχούν περίπου στη διάμετρο του ακροφυσίου. Τα σταγονίδια ωθούνται από τα ακροφύσια της κεφαλής στην επιφάνεια του υποστρώματος (Figure 1.2.1.1). Η τεχνολογία αυτή έχει αρκετά πλεονεκτήματα:

- Πρόκειται για μια διαδικασία που δεν έρχεται σε επαφή με το υπόστρωμα και μπορεί να τυπώσει επιλεκτικά μεγάλο εύρος υλικών σε διάφορα υποστρώματα, προστατεύοντας τα.
- Είναι ευέλικτη σα διαδικασία και αρκετά σύντομη, κάτι που την καθιστά κατάλληλη για μαζική παραγωγή.
- Η σπατάλη υλικού είναι η ελάχιστη δυνατή και δεν απαιτείται χρήση χημικών (photoresist, developer) όπως σε άλλες τεχνικές.

Ωστόσο αυτή η τεχνική παρουσιάζει κάποιες δυσκολίες στη συμβατότητα μεταξύ ιδιοτήτων χρησιμοποιούμενου μελανιού και ιδιοτήτων επιφάνειας υποστρώματος. Υπάρχει ένας περιορισμός στο ιξώδες των μελανιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν καθώς είναι πολύ εύκολο να βουλώσει το ακροφύσιο.

Η τεχνική ψεκασμού μελάνης χωρίζεται σε δύο κατηγορίες με βάση τον τρόπο ψεκασμού της σταγόνας. Η πρώτη κατηγορία είναι ο συνεχής ψεκασμός (continuous inkjet CIJ) και η δεύτερη ο βηματικός ψεκασμός (drop on demand inkjet DOD). Στον βηματικό ψεκασμό διακρίνουμε κάποιες υποκατηγορίες όπως η θερμική εναπόθεση (thermal inkjet), η (piezo inkjet) και η ηλεκτροστατική εναπόθεση (electrostatic inkjet).<sup>[4][5][6]</sup>

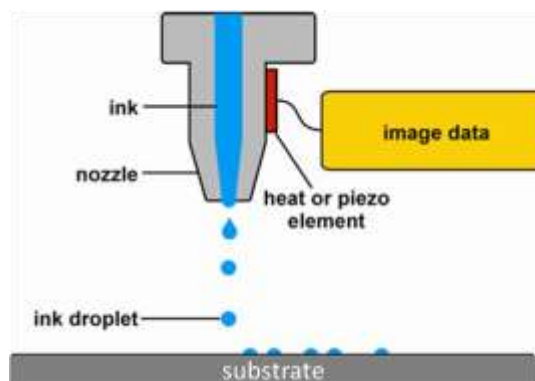


Figure 1.2.1.1: Σχηματική αναπαράσταση inkjet printing.

## 1.2.2 Εκτύπωση επί της οθόνης (screen printing)

Η τεχνική screen printing είναι μία από τις παλαιότερες τεχνικές εκτύπωσης. Η εναπόθεση των υλικών γίνεται υπό μορφή διαλύματος με τη χρήση ανοξειδωτων μασκών. Το μέγεθος των εκτυπωμένων δομών καθορίζεται από τα μεγέθη των μασκών. Μπορούν να επιτευχθούν λεπτά στρώματα της τάξης των 10μm και η διακριτική ικανότητα της μεθόδου δε ξεπερνά τα 100μm κάτι που την περιορίζει.<sup>[7][8]</sup>

## 1.2.3 Άμεση εκτύπωση με τεχνολογία αντλίας (MicroPen, nScrypt)

Η άμεση εκτύπωση με τεχνολογία αντλίας απαιτεί και αυτή παροχή υγρού υλικού. Το υλικό ρέει συνεχώς αντί να εκτοξεύεται σε σταγονίδια και έτσι υπάρχει ένα μεγάλο εύρος ιξώδους στα υλικά που χρησιμοποιούνται. Αυτό την κάνει να διαφέρει από άλλες τεχνικές. Δύο εμπορικά διαθέσιμα παραδείγματα αυτής της τεχνολογίας είναι η MicroPen και η nScrypt τεχνικές.

Στην τεχνική MicroPen το υλικό που εναποτίθεται τοποθετείται αρχικά σε μια σύριγγα η οποία συνδέεται με την κεφαλή που γράφει (αντλία). Το υλικό συμπιέζεται ώστε να βγει από την σύριγγα και να περάσει στην κεφαλή. Στη συνέχεια δέχεται πίεση ως και 14MPa και ρέει σε ένα μικροτριχοειδές ακροφύσιο το οποίο εναποθέτει το υλικό πάνω στο υπόστρωμα (Figure 1.2.3.1). Η μέθοδος αυτή μπορεί να εκτυπώσει δυνητικά οποιοδήποτε υγρό υλικό με ιξώδες από 0.005 ως 500Pa·s. Επίσης η MicroPen έχει την ικανότητα να τυπώνει σε μεγάλο εύρος υποστρωμάτων, συμπεριλαμβανομένων εύκαμπτων και μη επίπεδων επιφανειών, χωρίς να έρχεται σε επαφή το ακροφύσιο με το υπόστρωμα.

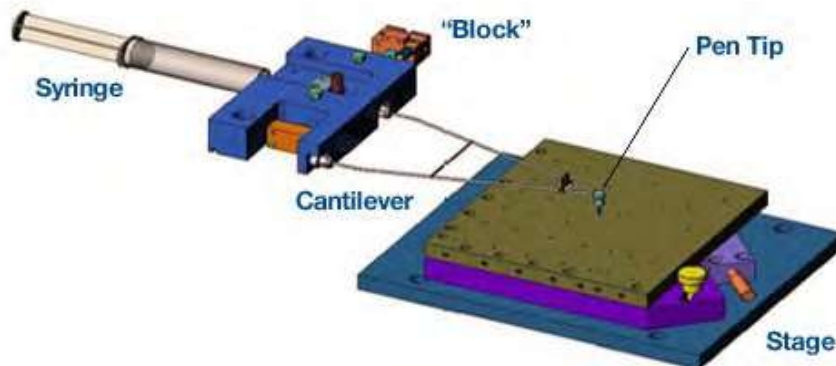


Figure 1.2.3.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής MicroPen.

Στην τεχνική nScrypt (Figure 1.2.3.2) το εργαλείο εναπόθεσης για την άμεση εκτύπωση είναι ενσωματωμένο με μια αντλία που λέγεται Smart Pump. Η αντλία είναι σε θέση να διοχετεύει υλικά με ιξώδες ως και 1000 Pa·s με βαλβίδα ελεγχόμενης πίεσης αέρα η οποία ανοιγοκλείνει. Ένα πλεονέκτημα της αντλίας είναι ότι διαθέτει ένα μηχανισμό κίνησης με αναρρόφηση των υλικών προς τα πίσω μέσα στο ακροφύσιο εναπόθεσης, μόλις αυτή διακοπεί, προσφέροντας έτσι ακρίβεια στις τυπωμένες δομές.<sup>[4]</sup>

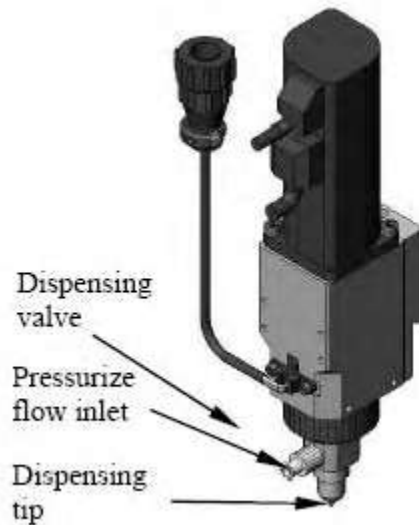


Figure 1.2.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής nScrypt.

### 1.2.4 Άμεση εκτύπωση με τεχνολογία ακίδας (Dip pen nanolithography)

Η τεχνική Dip pen nanolithography (DPN) χρησιμοποιεί μια ακίδα μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM) για να τυπώσει μόρια σε διάφορα υποστρώματα κάτι χρήσιμο σε εφαρμογές νανοκλίμακας. Λόγω του τριχοειδούς φαινομένου η ακίδα του AFM είναι ικανή να διανέμει μελάνι που προσκολλάται σε αυτήν, από προηγούμενα βυθίσματα, πάνω σε υποστρώματα που έχουν συγγένεια με το μελάνι (Figure 1.2.4.1). Με τους παραδοσιακούς προβόλους του AFM η τεχνική αυτή μπορεί να δημιουργήσει δομές ως και 12nm σε πλάτος και με χωρική διακριτική ικανότητα 5nm. Η ανάλυση αυτή μπορεί να βελτιωθεί χρησιμοποιώντας οξύτερους (sharper) προβόλους.

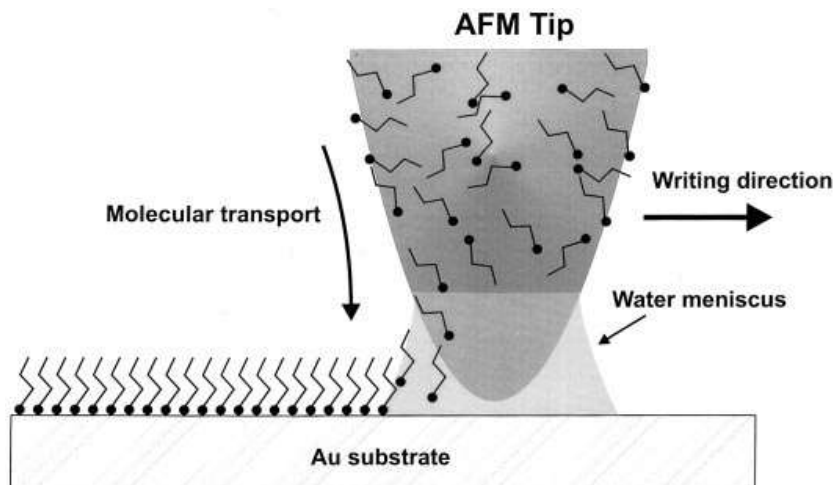


Figure 1.2.4.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής dip pen nanolithography

Μια τροποποιημένη εκδοχή του DPN είναι το θερμικό DPN (thermal DPN) όπου χρησιμοποιείται μια ακίδα του AFM η οποία έχει την ικανότητα να ανταποκρίνεται στις μεταβολές της θερμοκρασίας. Αρχικά η ακίδα καλύπτεται με το υλικό προς εκτύπωση, σε στερεά μορφή. Στη συνέχεια με την θέρμανση της ακίδας το επικαλυμμένο υλικό στην μύτη της λιώνει λόγω της μεταφοράς θερμότητας και ρέει στο υπόστρωμα μέσω αυτής. Αυτή η μέθοδος έχει αρκετά πλεονεκτήματα όταν χρησιμοποιούνται εύτηκτα μελάνια. Μπορεί να ελεγχθεί η ροή του μελανιού βάσει της θερμοκρασίας και μπορούν να δημιουργηθούν τρισδιάστατες δομές. Ένα άλλο πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να πραγματοποιηθεί υπό

συνθήκες κενού. Τα καλύτερα χαρακτηριστικά που έχουν επιτευχθεί με την tDPN είναι διακριτικής ικανότητας ~75nm.

Μια άλλη εκδοχή της μεθόδου είναι η λιθογραφία πένας πολυμερούς (polymer pen lithography) η οποία είναι υψηλής απόδοσης και έχει χαμηλό κόστος. Σε αντίθεση με τις άλλες μεθόδους δε χρησιμοποιεί ακίδα AFM αλλά πολυμερικές ακίδες. Αυτό την χαρακτηρίζει ως τεχνική υψηλής απόδοσης συμπληρώνοντας την αδυναμία της DPN στη μικροκλίμακα. Δημιουργώντας συστοιχίες πολυμερικών πενών μπορούν, με ταυτόχρονη εναπόθεση υλικού, να τυπωθούν στο υπόστρωμα μεγάλου εύρους δομές σε σύγκριση με τη χρήση μεμονωμένων πενών.<sup>[4]</sup>

### 1.2.5 Gravure printing

Η τεχνική εκτύπωσης με γκραβούρα (gravure) είναι μια παραδοσιακή τεχνική εκτύπωσης περιοδικών, καταλόγων κ.α.. Το γεγονός ότι μπορεί να τυπώσει ομοιογενώς μεγάλες ποσότητες και σε λεπτά υποστρώματα εισήγαγε την μέθοδο στην κατασκευή οργανικών ηλεκτρονικών όπως ηλιακές κυψέλες και οργανικά ηλεκτρονικά.<sup>[9]</sup>

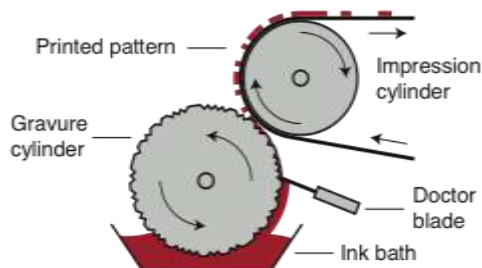


Figure 1.2.5.1: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής gravure printing

Η τεχνική αυτή χρησιμοποιεί δύο κυλίνδρους σε επαφή, όπου ο ένας είναι χαραγμένος με τη δομή που πρέπει να αποτυπωθεί. Ο κύλινδρος αυτός είναι εμβαπτισμένος στο μελάνι που αποτυπώνεται κάθε φορά και καθώς περιστρέφεται μεταφέρει τα μοτίβα στον δεύτερο κύλινδρο ο οποίος είναι καλυμμένος με το ανάλογο υπόστρωμα (Figure 1.2.5.1). Κάποια μειονεκτήματα της μεθόδου είναι ότι έχει μεγάλο χρόνο προετοιμασίας, καθώς τα επιθυμητά μοτίβα πρέπει να χαραχθούν στον κύλινδρο, υπάρχει περιορισμός στο μέγεθος των δομών αυτών και επίσης υπάρχει ένας περιορισμός στο ιξώδες των μελανιών που μπορούν να τυπωθούν. Χρειάζεται αρκετά χαμηλό ιξώδες για να καταφέρει να εισέλθει το μελάνι στις χαραγμένες δομές του κυλίνδρου.<sup>[10]</sup>



### 1.3 Τεχνικές άμεσης εκτύπωσης με laser

Οι τεχνικές άμεσης εκτύπωσης με laser έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως τα τελευταία χρόνια για την τύπωση δομών υψηλής ανάλυσης, μεγάλης ποικιλίας υλικών, για εφαρμογές οργανικών ηλεκτρονικών όπως χημικοί αισθητήρες και βιοαισθητήρες, οργανικά τρανζίστορες (OTFTs), οργανικά LED (OLEDs), μπαταρίες, πυκνωτές κ.α.

Υπάρχουν αρκετά προτερήματα στις τεχνικές εκτύπωσης με laser που έχουν να κάνουν με την ευελιξία, την ανάλυση και την ταχύτητα της εκτύπωσης. Μπορούν να εφαρμοστούν σε υγρή αλλά και στερεή φάση, σε συνθήκες κενού αλλά και στον ατμοσφαιρικό αέρα και δεν απαιτούνται πολύπλοκες μάσκες (λιθογραφία) ή μύτες για μελάνια υψηλού ιξώδους (inkjet printing). Επίσης μπορεί να ελεγχθεί το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με τη χρήση κατάλληλων οπτικών συστημάτων.<sup>[11]</sup>

Στις πιο γνωστές τεχνικές εκτύπωσης με laser είναι η τεχνική LIFT (laser induced forward transfer), η τεχνική παλμικής εξάχνωσης με laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MAPLE-DW), η blister actuated LIFT (BA-LIFT) και η laser induced backward transfer (LIBT). Παρακάτω αναλύουμε τις πιο σημαντικές.

### 1.3.1 Τεχνική παλμικής εξάχνωσης με laser υποβοηθούμενη από μήτρα (MAPLE-DW)

Η τεχνική άμεσης εκτύπωσης MAPLE-DW (Figure 1.3.1.1), χρησιμοποιεί ένα διάφανο υπόστρωμα στο οποίο από την μία πλευρά υπάρχει μια μήτρα με το υλικό προς εναπόθεση αναμειγμένο με ένα οργανικό ή πολυμερές συνδετικό υλικό (binder). Το laser εστιάζεται στη μήτρα και στο υλικό προς εναπόθεση. Όταν ένας παλμός laser 'χτυπά', το συνδετικό υλικό αποσυντίθεται σε πτητικά υποπροϊόντα τα οποία βοηθούν στη μεταφορά του υλικού προς εναπόθεση σε ένα υπόστρωμα δέκτη το οποίο είναι τοποθετημένο παράλληλα στην επιφάνεια της μήτρας. Η τεχνική αυτή δε χρησιμοποιεί μάσκα και μπορεί να πραγματοποιηθεί σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον και σε θερμοκρασία δωματίου. <sup>[12]</sup>

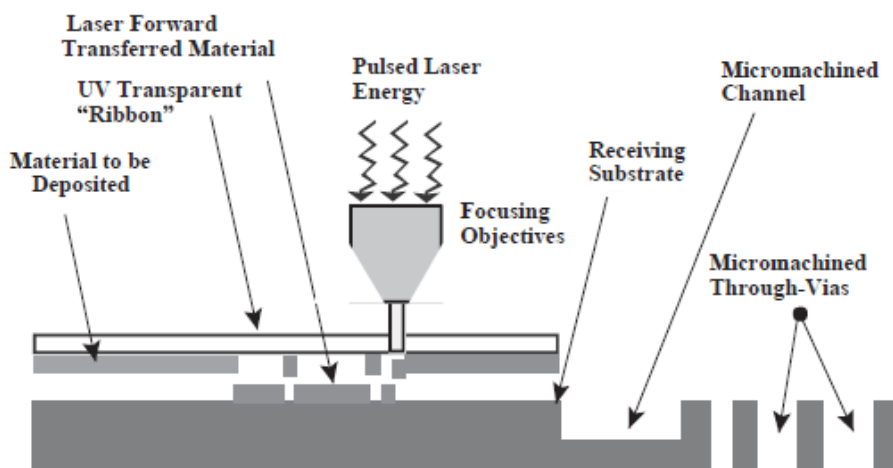


Figure 1.3.1.1: Σχηματική αναπαράσταση τεχνικής MAPLE-DW

### 1.3.2 Τεχνική LIFT (Laser Induced Forward Transfer)

Η πρώτη δημοσίευση για το LIFT έγινε στις αρχές του 1970 όπου και περιγράφονταν ως μια μέθοδος μεταφοράς υλικού με laser για καταγραφή εικόνας (image recording) και αναφερόταν ως laser writing. Το 1986 η ομάδα του Bohandy τύπωσε δομές χαλκού σε υποστρώματα πυριτίου υπό συνθήκες κενού και εισήγαγε τον όρο LIFT (Laser Induced Forward Transfer). Η μελέτη του αυτή ήταν η αρχή για μια συστηματική έρευνα πάνω στους μηχανισμούς που συμβαίνουν κατά τη διαδικασία του LIFT. Στα χρόνια που ακολούθησαν η τεχνική LIFT κατάφερε να συγκεντρώσει το ενδιαφέρον λόγω της ευελιξίας της και της υψηλής χωρικής ανάλυσης που παρέχει.<sup>[11]</sup>

Η τεχνική LIFT είναι μία μέθοδος άμεσης εκτύπωσης κατά την οποία ελεγχόμενες ποσότητες υλικών εναποτίθενται από ένα υπόστρωμα δότη σε ένα υπόστρωμα δέκτη με την βοήθεια παλμών laser. Το LIFT είναι ικανό να τυπώνει σταγόνες μελανιών με μεγαλύτερο ιξώδες λόγω της απουσίας μύτης (σε σχέση με το inkjet) και να αποτυπώσει δομές με σχήμα όμοιο με αυτό της δέσμης του laser, ή της μάσκας απεικόνισης. Αυτή η μέθοδος φέρνει επανάσταση στις τεχνολογίες άμεσης εκτύπωσης διότι το σχήμα και το μέγεθος είναι ελεγχόμενοι παράμετροι και έτσι επιτυγχάνουμε μεγαλύτερη ανάλυση στις δομές και μεγαλύτερες ταχύτητες εκτύπωσης. Επίσης αποφεύγετε και η συνένωση των εκτυπωμένων δομών, κάτι που συμβαίνει με άλλες μεθόδους εκτύπωσης.

Η τεχνική αυτή είναι απλή και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο εύρος στερεών υλικών κυρίως μετάλλων, όπως χαλκού και αργύρου<sup>[13]</sup>, Al, W και Cr. Ελέγχοντας με ακρίβεια την προσπίπτουσα ενέργεια του laser μπορούν να αποτυπωθούν μικροστοιχεία (<μm). Επίσης η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται και για την εκτύπωση οξειδίων όπως τα Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> και In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> αλλά και για υψηλής θερμοκρασίας υπεραγωγούς. Το πάχος του μεταφερόμενου υλικού στο υπόστρωμα του δέκτη μπορεί να προσαρμοστεί με επαναλαμβανόμενες δοκιμές. Επιπρόσθετα η χρήση του LIFT επιτρέπει τη δημιουργία τρισδιάστατων στοιχείων μικροδιατάξεων (επαφές, καλωδιώσεις, περιοχές ανίχνευσης) υψηλής ανάλυσης, γρήγορα και χωρίς να τις καταστρέφει και όλα αυτά σε συνθήκες ατμοσφαιρικού αέρα χωρίς τη χρήση κενού ή άλλου εξοπλισμού υψηλού κόστους. Επίσης το πάχος των δομών μπορεί να ποικίλει απλά αλλάζοντας το πάχος του μεταφερόμενου υλικού στο υπόστρωμα του δότη.<sup>[14]</sup>

Τα δύο υποστρώματα είναι τοποθετημένα παράλληλα και σε πολύ μικρή απόσταση μεταξύ τους (≤300 μm) ή σχεδόν σε επαφή. Στην επιφάνεια του δότη τοποθετείται το υλικό που θέλουμε να τυπώσουμε/μορφοποιήσουμε. Η μεταφορά υλικού από τον δότη στον δέκτη συμβαίνει όταν ένας παλμός laser συγκεκριμένης έντασης εστιάζεται στην διεπιφάνεια δότη-υλικού.

Στην περίπτωση που το υλικό προς εναπόθεση είναι σε υγρή μορφή, η απορρόφηση της δέσμης laser στη διεπιφάνεια διαφανούς φορέα-υγρού οδηγεί στον σχηματισμό ενός θύλακα υψηλής πίεσης. Ο θύλακας αυτός εκτονώνεται ωθώντας το υπερκείμενο υγρό προς τα εμπρός σε μορφή jet το οποίο κατευθύνεται προς το υπόστρωμα δέκτη σχηματίζοντας τη σταγόνα. Τέλος το jet καταρρέει εξολοκλήρου και η σταγόνα παίρνει την τελική της μορφή στο υπόστρωμα (Figure 1.3.2.1.B).

Στην περίπτωση που θέλουμε να εναποθέσουμε στερεό υλικό, η απορρόφηση της ενέργειας του laser προκαλεί θέρμανση του υλικού και η απευθείας μεταφορά του συμβαίνει όταν είτε το υλικό δότη λιώνει, σχηματίζοντας σταγόνες στην ελεύθερη επιφάνεια, είτε όταν συμβαίνει αποδόμηση (ablation) στην διεπιφάνεια δότη-υλικού, το οποίο προκαλεί μια εκρηκτική ώθηση (Figure 1.3.2.1.A).<sup>[15]</sup>

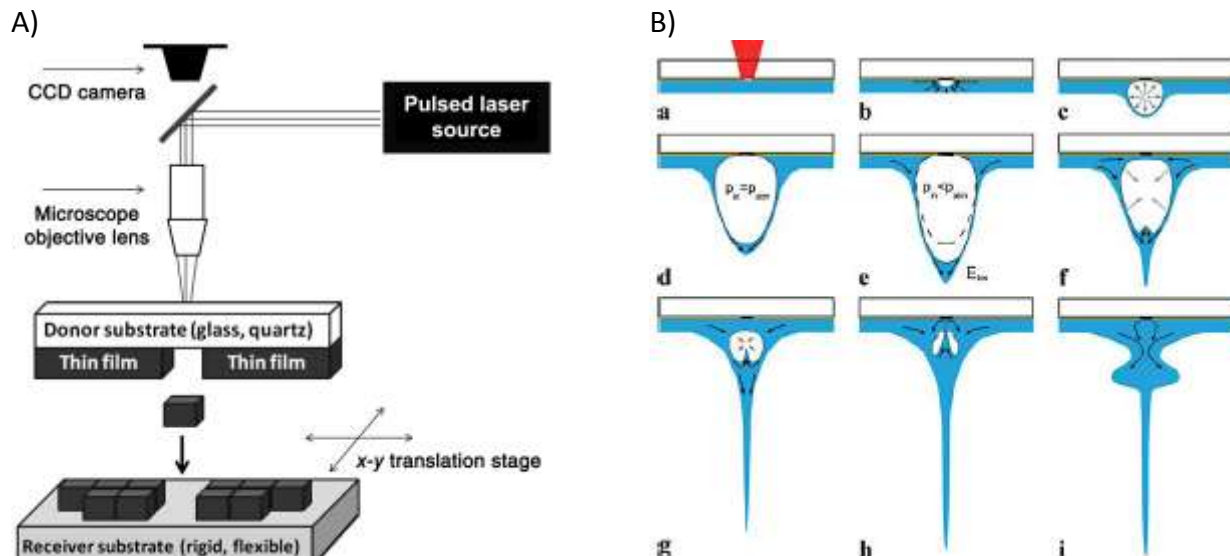


Figure 1.3.2.1: A) Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT για μεταφορά στερεού υλικού, B) Σχηματισμός θύλακα και jet κατά την εναπόθεση υγρού με τη μέθοδο LIFT

Η παραδοσιακή διαδικασία του LIFT είναι αποτελεσματική στο να μεταφέρει υλικό το οποίο μπορεί να εξατμιστεί ή να λιώσει, αλλά για σύνθετα υλικά και σε περιπτώσεις όπου πρέπει να διατηρηθούν οι ιδιότητες των υλικών που μεταφέρονται πρέπει να αποφεύγεται ο μετασχηματισμός φάσεων και είναι αναγκαίο να τροποποιηθεί η διαδικασία. Σε αυτή την περίπτωση χρησιμοποιείται ένα λεπτό υποβοηθούμενο ή ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα το οποίο συχνά αναφέρεται ως θυσιαζόμενο στρώμα (sacrificial layer) ή στρώμα δυναμικής

απελευθέρωσης (dynamic release layer) DRL. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα θυσιαζόμενα στρώματα είναι είτε μεταλλικά, όπως Ti, Au, Pt, Cr, είτε φωτοπολυμερή ευαίσθητα στην υπεριώδη ακτινοβολία, όπως το triazene polymer (TP) και το πολυιμίδιο.<sup>[4]</sup>

Το DRL ακολουθείται από το υλικό που θέλουμε να μεταφέρουμε και τοποθετείται στην διάφανη επιφάνεια (quartz donor). Οι παλμοί του laser αλληλεπιδρούν με το DRL προκαλώντας την εξάτμισή του. Το στρώμα ατμού που έχει δημιουργηθεί παράγει αρκετή δύναμη ώστε να διατμήσει ένα κομμάτι υλικού από το δεύτερο στρώμα, προς το υπόστρωμα του δέκτη. Ένα από τα προτερήματα της τεχνικής αυτής είναι ότι το υλικό που μεταφέρθηκε δεν έχει εξατμιστεί ούτε έχει τηχθεί και γενικά δεν έχει λάβει σημαντικό ποσό ενέργειας από την προσπίπτουσα δέσμη ούτε έχει αυξηθεί σημαντικά η θερμοκρασία του κατά τη διάρκεια της μεταφοράς. Επιπλέον, υλικά με ασθενή απορρόφηση της ακτινοβολίας του laser ή υλικά τα οποία μπορεί να υποστούν κάποια βλάβη κατά την αλληλεπίδραση τους με το laser μπορούν να μεταφερθούν με τη χρήση DRL.<sup>[16]</sup>

Η ενέργεια της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, η απεικόνιση του παλμού και το DRL μπορούν όλα να βελτιστοποιηθούν ώστε οι επιπτώσεις της προσπίπτουσας δέσμης στο μεταφερόμενο υλικό να ελαχιστοποιηθούν. Στην παρακάτω εικόνα (Figure 1.3.2.2) βλέπουμε σχηματικά τις διαφορές ανάμεσα στις δυο τεχνικές (με DRL και χωρίς).

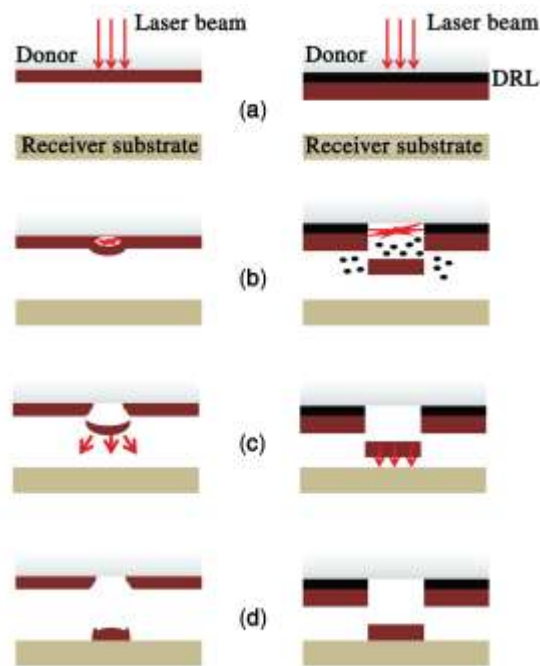


Figure 1.3.2.2: Αναπαράσταση της μεθόδου LIFT με και χωρίς DRL

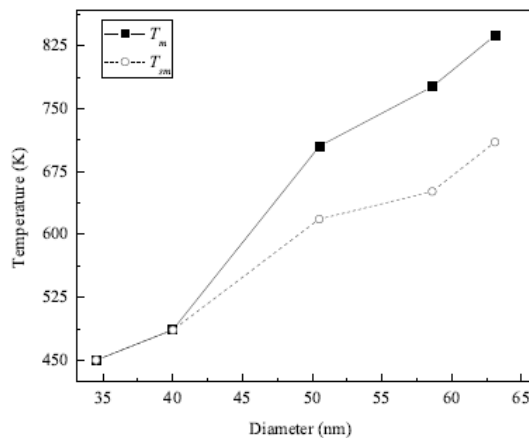
## 1.4 Μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων

Ο όρος μεταλλικά νανοσωματίδια χρησιμοποιείται για να περιγράψει μέταλλα με διαστάσεις της κλίμακας του νανομέτρου (1-100nm).<sup>[17]</sup> Τα νανοσωματίδια έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και αποτελούν γέφυρα ανάμεσα στα συμπαγή (bulk) υλικά και στις ατομικές και μοριακές δομές.

Ένα συμπαγές υλικό θα έπρεπε να έχει σταθερές φυσικές ιδιότητες ανεξάρτητα από το μέγεθός του. Στη νανοκλίμακα όμως αυτό δεν είναι σύνηθες. Καθώς η ακτίνα των νανοσωματιδίων μειώνεται η αναλογία επιφάνειας όγκου αυξάνεται. Το γεγονός αυτό προσδίδει μεγαλύτερη ευκινησία στα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια κάτι που τα κάνει να αποκολληθούν πιο εύκολα από τη θέση τους και να διαχυθούν στην επιφάνεια. Η επιφανειακή διάχυση, με τη σειρά της, ακολουθείται από μερική τήξη των ατόμων που βρίσκονται πλησιέστερα στην επιφάνεια, η οποία συμβαίνει σε θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτές των bulk υλικών. Τέλος ακολουθεί η τήξη του εσωτερικού των νανοσωματιδίων που και αυτή συμβαίνει σε θερμοκρασίες αρκετά χαμηλότερες.<sup>[18][19][20]</sup>

Στο παρακάτω διάγραμμα (Table 1.4-1) μπορούμε να δούμε πως εξαρτάται η θερμοκρασία τήξεως της επιφάνειας των νανοσωματιδίων χαλκού καθώς και του εσωτερικού τους, από την διάμετρο των νανοσωματιδίων.<sup>[18][19]</sup>

A)



B)

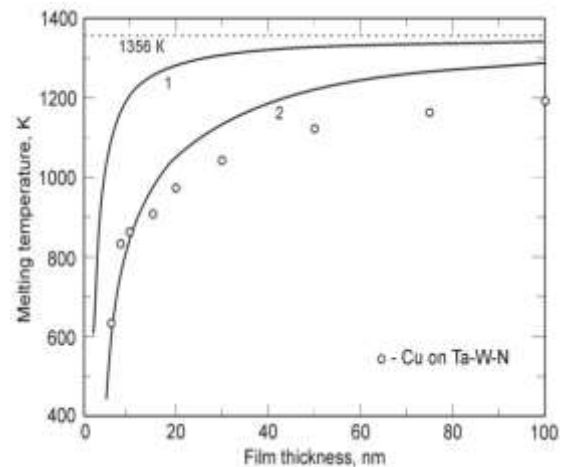


Table 1.4-1: Εξάρτηση θερμοκρασίας τήξεως νανοσωματιδίων χαλκού από την διάμετρό τους (A) και από το πάχος λεπτού φιλμ χαλκού (B)

Τα νανοσωματίδια σταθεροποιούνται σε διαλύματα μελανιών με τη χρήση οργανικών συνδετών οι οποίοι μπορούν να αφαιρεθούν σε επόμενα στάδια μετά την τύπωση, με αύξηση της θερμοκρασίας.

Η χρήση μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων είναι μια καλή εναλλακτική για την κατασκευή αγωγίμων διασυνδέσεων για διατάξεις οργανικών ηλεκτρονικών με τεχνικές εκτύπωσης, λόγω αυτής της ιδιότητας τους, να κατεργάζονται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες χωρίς έτσι να επηρεάζονται τα ευαίσθητα υποστρώματα. Οι θερμοκρασίες αυτές απαιτούνται στο στάδιο της συσσωμάτωσης (sintering) το οποίο θα αναλύσουμε σε επόμενο κεφάλαιο.<sup>[21][22]</sup>

## Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> – Πειραματικό μέρος

### 2.1 Στόχος πειράματος

Στόχος του πειράματος ήταν η εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για την επιτυχή εναπόθεση, με τη μέθοδο LIFT, ηλεκτρικά αγώγιμων δομών και η επιτυχής συσσωμάτωσή τους, χρησιμοποιώντας δύο διαφορετικά μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων χαλκού Cu. Οι εκτυπωμένες δομές με καλά ελεγχόμενες παραμέτρους θα είναι χρήσιμες μελλοντικά για την εκτύπωση πιο σύνθετων δομών.

### 2.2 Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο LASER του τομέα Φυσικής. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων σχεδιάστηκε και αναπτύχθηκε η διάταξη που φαίνεται σχηματικά στην παρακάτω εικόνα (Figure 2.2.1). Ο σχεδιασμός περιλαμβάνει την καταγραφή των απαιτήσεων σε οπτικά και βάσεις στήριξης ενώ η ανάπτυξη αναφέρεται στην τοποθέτησή τους στην οπτική τράπεζα καθώς και στην ευθυγράμμισή τους.

Το laser που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα παλμικό Nd:YAG laser (LITRON) με διάρκεια παλμού 8ns και κύρια αρμονική στα 1064nm. Για την εκτύπωσή των αγώγιμων δομών χρησιμοποιήθηκε η τρίτη αρμονική στα 355nm.

Η δέσμη μόλις εξέλθει από το laser κατευθύνεται σε ένα σύστημα φακών που λειτουργεί ως τηλεσκοπική διάταξη με σκοπό να μεγεθύνει την δέσμη κατά δύο φορές. Η διάταξη αυτή αποτελείται από έναν αποκεντρωτικό φακό ( $f=-100\text{mm}$ ) και από έναν συγκεντρωτικό φακό ( $f=200\text{mm}$ ). Μετά την τηλεσκοπική διάταξη η δέσμη συναντά έναν εξασθενητή (attenuator), προσαρμοσμένο σε περιστρεφόμενη βάση ο οποίος μας επιτρέπει να αλλάζουμε την ενέργεια του παλμού κατά βούληση.

Μέσω τριών κατόπτρων, κατάλληλων σε κάθε περίπτωση για το μήκος κύματος δέσμης που δουλεύουμε, η δέσμη κατευθύνεται προς μία μάσκα η οποία καθορίζει και το τελικό της σχήμα πάνω στον στόχο. Καθώς η δέσμη διέρχεται από την μάσκα προσπίπτει σε έναν αντικειμενικό φακό με αριθμητικό άνοιγμα  $NA=0.254$  και εστιάζεται πάνω στον στόχο (εστιακή απόσταση φακού 50mm).

Τα υποστρώματα δότη και δέκτη, ο αντικειμενικός φακός καθώς και οι κάμερα παρακολούθησης του συστήματος είναι τοποθετημένα σε δύο ράβδους στήριξης (Figure 2.2.1).



Στη βάση της μίας ράβδου βρίσκεται ένα μοτέρ που παρέχει τη δυνατότητα κίνησης της ράβδου στις x-y κατευθύνσεις. Το μοτέρ ελέγχεται από έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη βοήθεια του προγράμματος Lab View.

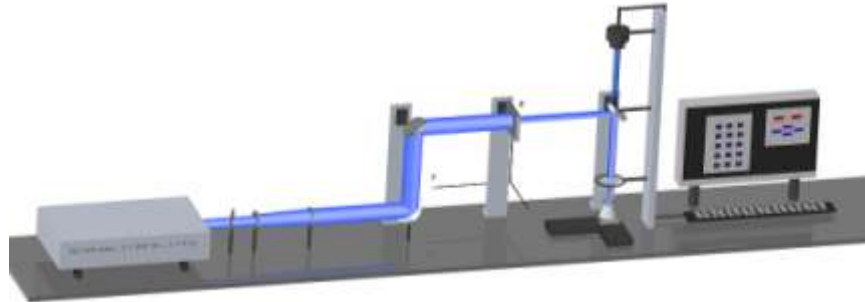


Figure 2.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της χρησιμοποιούμενης διάταξης

## 2.3 Υποστρώματα και μελάνια που χρησιμοποιήθηκαν

### 2.3.1 Υποστρώματα δότη

Η επιφάνεια στόχος που χρησιμοποιήθηκε ως φορέας για το προς εναπόθεση μελάνι ήταν είτε ένας διάφανος φορέας (χαλαζίας/quartz) πάχους 1mm και διαμέτρου 25mm είτε ο ίδιος φορέας με επικάλυψη τιτανίου πάχους 40 nm. Το τιτάνιο χρησιμοποιήθηκε ως DRL (στρώμα δυναμικής απελευθέρωσης). Τέλος επιστρώθηκε το μελάνι νανοσωματιδίων με διάφορους τρόπους οι οποίοι αναφέρονται παρακάτω.

#### **Επίστρωση δια περιστροφής (spin coating)**

Πρόκειται για τη διαδικασία που χρησιμοποιείται για να καλυφθεί ο στόχος με το υλικό όταν αυτό είναι σε μορφή διαλύματος. Προκαθορισμένη ποσότητα διαλύματος διανέμεται επάνω στην επιφάνεια του στόχου και αυτός περιστρέφεται γρήγορα με αποτέλεσμα το διάλυμα να διανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων.

#### **Επίστρωση με ρίψη σταγόνας (drop-casting) και χρήση λεπίδας (doctors blade)**

Πρόκειται για διαδικασία όπου γίνεται ρίψη μιας ελεγχόμενης ποσότητας διαλύματος (10μl) μέσω μιας πιπέτας στην επιφάνεια του στόχου. Στη συνέχεια το διάλυμα απλώνεται

χειροκίνητα είτε με μία λεπίδα (doctor blade, Figure 2.3.1.1). Στη περίπτωση που απλωθεί το διάλυμα χειροκίνητα το πάχος του ενδέχεται να είναι ανομοιογενές. Αν χρησιμοποιηθεί η λεπίδα, καθορίζεται από αυτήν το πάχος του στρώματος οπότε υπάρχει μια ικανοποιητική ομοιογένεια.

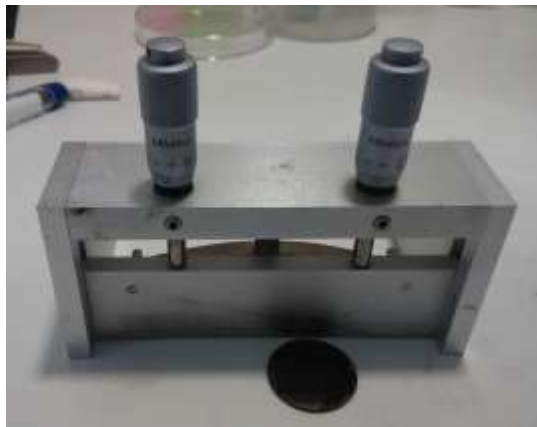


Figure 2.3.1.1: Επίστρωση με ρήψη σταγόνας και χρήση λεπίδας

Και στις δύο περιπτώσεις επίστρωσης ο δότης δε χρησιμοποιήθηκε παραπάνω από 40min και αυτό για να αποφευχθεί η εξάτμιση των διαλυτών του μελανιού.

### 2.3.2 Υποστρώματα δέκτη

Χρησιμοποιήσαμε δύο διαφορετικά υποστρώματα στα οποία εκτυπώσαμε τις επιθυμητές δομές. Πολυιμίδιο (PI) και διοξείδιο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Στον παρακάτω πίνακα (Table 2.3.2-1) φαίνονται κάποια χαρακτηριστικά του πολυιμιδίου.

	Melting point T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Glass-transition temperature $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Chemical structure
<b>Polyimide</b>	-	400	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \quad \parallel \\ \text{R}_2 - \text{C} \quad \quad \quad \text{C} - \text{R}_3 \\   \\ \text{N} \\   \\ \text{R}_1 \end{array}$

Table 2.3.2-1: Χαρακτηριστικά πολυιμιδίου

Ένας λόγος που επιλέχθηκε το πολυιμίδιο είναι η καλή του θερμική σταθερότητα καθώς η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης είναι περίπου στους 400° C σε αντίθεση με άλλα πολυμερή. Το PET για παράδειγμα έχει  $T_g = 78^\circ \text{C}$ , ενώ το PEN  $T_g = 120^\circ \text{C}$ .<sup>[1]</sup>

### 2.3.3 Μελάνια νανοσωματιδίων χαλκού

Χρησιμοποιήσαμε ένα μελάνι νανοσωματιδίων χαλκού. Ονομάζεται CI-002 Nano-Copper based Printing Ink της εταιρίας Intrinsiq Materials Ltd. Τους τελευταίους μήνες παραλάβαμε στο εργαστήριο και ένα δεύτερο μελάνι νανοσωματιδίων χαλκού, το CI-004 Nano-Copper based Printing Ink της ίδιας εταιρίας. Το γεγονός ότι ήρθε αργότερα, περιόρισε και τον αριθμό των πειραμάτων που έγιναν με αυτό. Στους παρακάτω πίνακες (Table 2.3.3-1, Table 2.3.3-2) φαίνονται τα χαρακτηριστικά των μελανιών αυτών.

	<b>CI-002 Nano-Copper</b>
<b>Absorption coefficient <math>\alpha(\text{cm}^{-1})</math> at 355 nm and 593nm (peak)</b>	$2 \times 10^5$ and $2.5 \times 10^5$
<b>Density <math>\rho</math> (gr/ml)</b>	0.99
<b>Particle size (nm)</b>	45
<b>Content (wt %)</b>	10-15
<b>Solvent</b>	Ethylene Glycol + n-Butanol
<b>Viscosity (mPa·s)</b>	16
<b>Resistivity (<math>\mu\Omega \cdot \text{cm}</math>)</b>	8.7

Table 2.3.3-1: Χαρακτηριστικά μελανιού CI-002

	CI-004 Nano-Copper
Absorption coefficient $\alpha(\text{cm}^{-1})$ at 355 nm and 593nm (peak)	$2 \times 10^5$ and $2.5 \times 10^5$
Particle size (nm)	<100
Content (wt %)	20
Solvent	1-Methoxy 2-Propanol, Dipropylene glycol, Glycerin
Viscosity (mPa·s)	~30
Resistivity ( $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ )	13-15/5-9

Table 2.3.3-2: Χαρακτηριστικά μελανιού CI-004

Στο παρακάτω διάγραμμα (Figure 2.3.3.1) μπορούμε να δούμε την εξάρτηση του συντελεστή απορρόφησης των νανοσωματιδίων χαλκού από το μήκος κύματος.

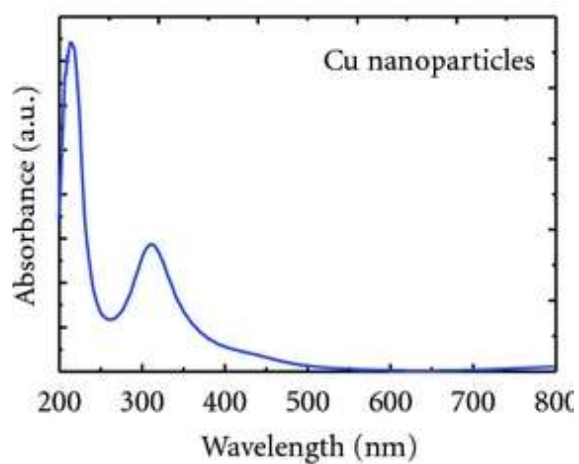


Figure 2.3.3.1: Διάγραμμα απορρόφησης νανοσωματιδίων χαλκού <sup>[23]</sup>

## 2.4 Περιγραφή πειραμάτων

Πραγματοποιήσαμε μια σειρά πειραμάτων στο εργαστήριο Laser του Τομέα Φυσικής. Αρχικά διερευνήθηκαν οι συνθήκες ώστε να εκτυπωθούν οι δομές που ικανοποιούν τις απαιτήσεις μας. Δηλαδή δοκιμάστηκαν διάφορες πυκνότητες ενέργειας και διάφορες επικαλύψεις με σκοπό την ομοιογένεια των δομών καθώς και την αποφυγή των σταγόνων 'δορυφόρων'. Επίσης δοκιμάστηκε η εκτύπωση σταγόνων μελανιού σε PI και σε SiO<sub>2</sub> ώστε να δούμε τη συμπεριφορά του μελανιού σε κάθε υπόστρωμα. Στη συνέχεια τυπώθηκαν οι επιθυμητές δομές.

Επόμενο βήμα ήταν η επιτυχής συσσωμάτωση των δομών. Δοκιμάστηκαν διάφοροι τρόποι συσσωμάτωσης που αναλύονται σε επόμενη ενότητα. Κριτήριο για την αποδοχή της κατάλληλης συσσωμάτωσης ήταν η καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα των δομών που δημιουργήθηκαν. Παράλληλα μελετήθηκαν οι δομές ως προς τη μορφολογία τους και την στοιχειομετρία τους.

## 2.5 Μέτρηση γωνίας επαφής (contact angle)

Στο πλαίσιο της διερεύνησης των κατάλληλων συνθηκών για την τύπωση των δομών, μελετήθηκε και η διαβρεξιμότητα των υποστρωμάτων που χρησιμοποιήθηκαν.

Η μελέτη της διαβρεξιμότητας μιας επιφάνειας περιλαμβάνει συνήθως την μέτρηση της γωνίας επαφής, κάτι που δείχνει τον βαθμό διαβροχής όταν αλληλεπιδρούν ένα στερεό με ένα υγρό. Ως γωνία επαφής ορίζουμε την γωνία που σχηματίζεται από την διεπιφάνεια στερεού-υγρού και την διεπιφάνεια υγρού-ατμού (γωνία  $\theta$  στο σχήμα). Η επιφάνεια στην οποία συνυπάρχουν στερεό, υγρό και αέριο αναφέρεται ως «τριφασική γραμμή επαφής».

Γωνίες επαφής μικρότερες των 90° αντιστοιχούν σε υψηλή διαβροχή, ενώ γωνίες μεγαλύτερες των 90° αντιστοιχούν σε χαμηλή διαβροχή επιφάνειας (Figure 2.5.1). Πλήρη διαβροχή έχουμε όταν η γωνία επαφής είναι 0°, και ουσιαστικά η σταγόνα μετατρέπεται σε μια επίπεδη επιφάνεια. Για τις υπερυδρόφοβες επιφάνειες οι γωνίες επαφής είναι μεγαλύτερες από 150° (για το νερό) κάτι που δείχνει ότι δεν υπάρχει σχεδόν καμία επαφή μεταξύ υγρού και στερεής επιφάνειας.

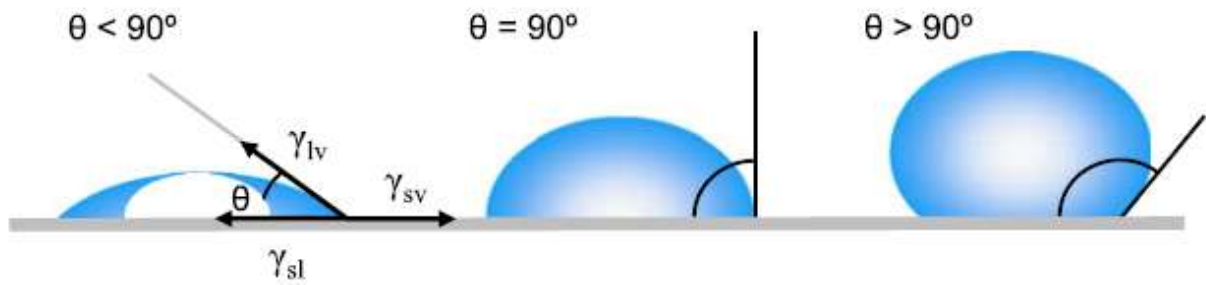


Figure 2.5.1: Γωνίες επαφής ανάλογα με τη διαβροχή των επιφανειών

Το σχήμα μιας υγρής σταγόνας καθορίζεται από την επιφανειακή τάση του υγρού. Σε ένα καθαρό υγρό, ιδανικά, κάθε μόριο έλκεται ισοδύναμα σε όλες τις κατευθύνσεις από τα γειτονικά του υγρά μόρια με αποτέλεσμα μια συνολική δύναμη ίση με το μηδέν. Ωστόσο τα μόρια που είναι εκτεθειμένα στην επιφάνεια δεν έχουν γειτονικά μόρια σε όλες τις κατευθύνσεις οπότε δε τους παρέχεται ισορροπημένη δύναμη. Αντ' αυτού, έλκονται προς το εσωτερικό δημιουργώντας μια εσωτερική πίεση. Ως αποτέλεσμα το υγρό συστέλλει την επιφάνειά του ώστε να διατηρήσει την ελάχιστη δυνατή ελεύθερη ενέργεια. Αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις συστολής της επιφάνειας ονομάζονται επιφανειακές τάσεις και είναι υπεύθυνες για το σχήμα των υγρών σταγόνων. <sup>[24]</sup>

Στην πράξη, εξωτερικές δυνάμεις όπως η βαρύτητα, παραμορφώνουν την σταγόνα. Κατά συνέπεια η γωνία επαφής προσδιορίζεται από ένα συνδυασμό επιφανειακής τάσης και εξωτερικών δυνάμεων.

Για να μετρήσουμε την γωνία επαφής μελανιού-υποστρώματος στο εργαστήριο, προσαρμόσαμε στην τρέχουσα διάταξη μια επιπλέον κάμερα CCD και τους ανάλογους φακούς μεγέθυνσης.

Στην ενότητα 3.2 παρατίθενται φωτογραφίες από την παραπάνω μελέτη.

## 2.6 Εξάτμιση διαλύτη και συσσωμάτωση

Μετά την επιτυχή εκτύπωση των ηλεκτροδίων ακολούθησε η διαδικασία της συσσωμάτωσης. Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο ώστε να επιτευχθεί υψηλή αγωγιμότητα στις δομές που δημιουργήθηκαν. Τη διαδικασία αυτή μπορούμε να τη χωρίσουμε σε δύο βασικά στάδια: την εξάτμιση του διαλύτη και την συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.

Η εξάτμιση του διαλύτη επιτυγχάνεται με τη θερμική αποσύνθεσή του η οποία οδηγεί σε μείωση του όγκου καθώς και σε δημιουργία επαφής μεταξύ των νανοσωματιδίων επειδή απομακρύνονται οι ουσίες που κρατούν διαχωρισμένα τα σωματίδια (dispersing agents). Στο τέλος του σταδίου αυτού η αγωγιμότητα είναι περιορισμένη, αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερη από του bulk χαλκού.

Το στάδιο της συσσωμάτωσης περιλαμβάνει δια-σωματιδιακή διάχυση ατόμων (inter-particle atomic diffusion) η οποία ακολουθείται από ανάπτυξη των κόκκων (grain growth) που τελικά οδηγεί σε ένα υλικό με αγωγιμότητα η οποία αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, έως ότου λάβει τιμή παρόμοια με εκείνη του αντίστοιχου bulk υλικού. Η κινητήριος δύναμη που οδηγεί στην ανάπτυξη των κόκκων είναι η μείωση της επιφανειακής ενέργειας καθώς ο μέσος όγκος των σωματιδίων αυξάνεται. <sup>[25]</sup>

Στις παρακάτω εικόνες βλέπουμε τη διαδικασία της συσσωμάτωσης. Στην πρώτη τη βλέπουμε σχηματικά ενώ στη δεύτερη από εικόνες που έχουν παρθεί από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. <sup>[25][26]</sup>

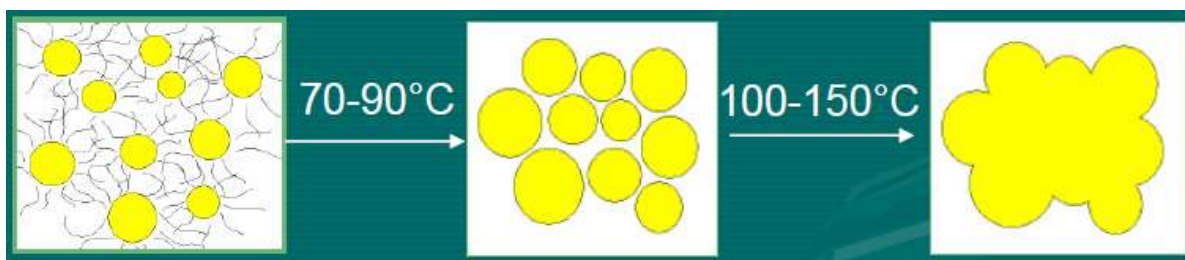


Figure 2.6.1: Σχηματική αναπαράσταση συσσωμάτωσης νανοσωματιδίων.

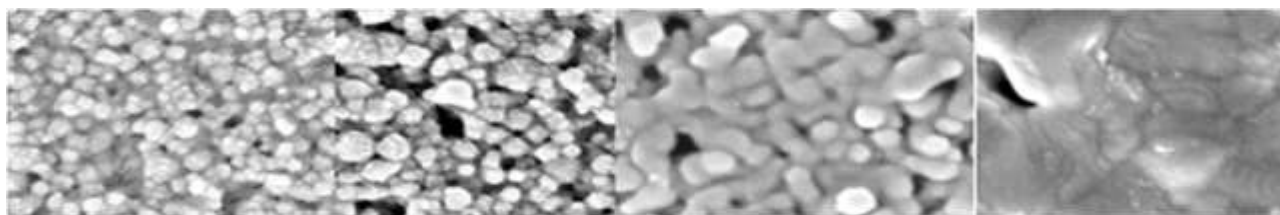


Figure 2.6.2: Εικόνες από SEM στις οποίες φαίνονται τα στάδια της συσσωμάτωσης.

Αρχικά φαίνονται τα νανοσωματίδια πριν εξατμιστεί ο διαλύτης. Παρατηρούμε ότι ο διαλύτης εμποδίζει τα νανοσωματίδια να έρθουν σε επαφή μεταξύ τους. Στην δεύτερη εικόνα έχει αυξηθεί η θερμοκρασία και έχουμε εξάτμιση του διαλύτη. Μετά την εξάτμιση του διαλύτη η περεταίρω αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί τα σωματίδια να σχηματίσουν συσσωματώματα. Στην τρίτη εικόνα είναι εμφανής η δημιουργία λαιμού μεταξύ των σωματιδίων. Τέλος στη τελευταία εικόνα είναι εμφανής η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων η οποία οδηγεί σε αγωγίμες δομές. Είναι σημαντικό κατά το στάδιο της συσσωμάτωσης όλα τα συστατικά του διαλύτη (και τα πρόσθετα), να εξατμιστούν πλήρως καθότι εναπομείναντα στοιχεία μπορεί να βλάψουν τις δομές, να μη γίνει σωστή συσσωμάτωση και ως αποτέλεσμα να έχουμε χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα.<sup>[25]</sup>

Οι τρόποι με τους οποίους μπορούμε να επιτύχουμε εξάτμιση του διαλύτη και συσσωμάτωση ποικίλουν. Μπορούμε είτε με χρήση laser (laser sintering) είτε στον φούρνο (oven sintering). Άλλες τεχνικές συσσωμάτωσης που έχουν αναφερθεί είναι η ηλεκτρική<sup>[27]</sup>, η συσσωμάτωση με μικροκύματα και η συσσωμάτωση με flash lamp<sup>[28][29]</sup>. Ανάλογα με το υλικό που πρέπει να συσσωματωθεί κάθε φορά επιλέγεται και η κατάλληλη μέθοδος. Επίσης, όταν είναι απαραίτητο, μπορούμε να πραγματοποιήσουμε την συσσωμάτωση σε αδρανή ατμόσφαιρα με παροχή κατάλληλων αερίων, είτε στο φούρνο, είτε σε ειδικό κελί στη περίπτωση της συσσωμάτωσης με laser.

Η πιο συνηθισμένη μέθοδος συσσωμάτωσης είναι αυτή που πραγματοποιείται σε φούρνο (και hot plate). Είναι συνήθως μια μακρά διαδικασία λόγω του χαμηλού ρυθμού θέρμανσης που απαιτείται σε περιπτώσεις όπου έχουμε ευαίσθητα υποστρώματα ώστε αυτά να μην καταστραφούν<sup>[25]</sup>. Το υλικό προς συσσωμάτωση τοποθετείται σε φούρνο όπου αυξάνεται η θερμοκρασία ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης και στη συνέχεια να επιτευχθεί η συσσωμάτωση. Σε περιπτώσεις που το υλικό που χρησιμοποιείται οξειδώνεται εύκολα, συνηθίζεται η χρήση φούρνου με παροχή αδρανούς αερίου όπως το αργό, το άζωτο κ.α., καθ' όλη τη διάρκεια της συσσωμάτωσης.

Η συσσωμάτωση με χρήση laser έχει συγκεντρώσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια σε εφαρμογές λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων. Είναι μια επιλεκτική και ακριβής μέθοδος που δεν προκαλεί εκτεταμένες θερμικές βλάβες στα υποστρώματα, λόγω της περιορισμένης ζώνης θερμικής διάχυσης που δημιουργείται κατά την εφαρμογή της. Ενώ στη μεταλλουργία χρησιμοποιείται για δεκαετίες με laser υψηλής ισχύος, πρωτοαναφέρθηκε για την περίπτωση μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων από τους Bieri et al<sup>[30]</sup> το 2003 όπου και χρησιμοποιήθηκε, ένα laser συνεχούς λειτουργίας (CW) για τη συσσωμάτωση.<sup>[31]</sup> Στα χρόνια που ακολούθησαν έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά laser για αυτό τον σκοπό. Πρόσφατες δημοσιεύσεις έχουν αναδείξει τα πλεονεκτήματα της χρήσης παλμικών laser υψηλής

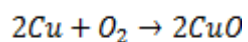


συχνότητας για την επιλεκτική συσσωμάτωση λεπτών υμενίων νανοσωματιδίων, πάνω σε άλλα ευαίσθητα υμένα και σε υποστρώματα ευαίσθητα στη θερμοκρασία. Ενδεικτικά έχουν χρησιμοποιηθεί nano-second laser σε πληθώρα εφαρμογών<sup>[32]</sup>, με περιορισμένη θερμική διάχυση και ικανοποιητική επιλεκτικότητα, ενώ στην περίπτωση των femto-second και pico-second laser κυριαρχούν οι φωτονικοί μηχανισμοί αλληλεπίδρασης ύλης ακτινοβολίας<sup>[37]</sup> και η διάδοση θερμότητας είναι περιορισμένη.<sup>[33]</sup>

Κατά τη μέθοδο αυτή μια δέσμη laser σαρώνει τη δομή που έχει δημιουργηθεί με το μελάνι νανοσωματιδίων. Το αποτέλεσμα της μεθόδου εξαρτάται από την ισχύ του laser που θα χρησιμοποιηθεί, από την ταχύτητα σάρωσης, το ποσοστό επικάλυψης των παλμών και την συχνότητα.<sup>[34]</sup> Οι Zenou et al.<sup>[25]</sup> εντοπίζει τρεις περιοχές συσσωμάτωσης με laser στην περίπτωση του χαλκού. Σε χαμηλές ενέργειες ακτινοβολήσης, κυριαρχεί η θερμική συσσωμάτωση και η αντίσταση μειώνεται καθώς αυξάνεται η ενέργεια, μέχρι η αντίσταση να φτάσει σε ένα ελάχιστο. Με περαιτέρω αύξηση της ενέργειας, φτάνουμε σε μία κατάσταση όπου κυριαρχεί η οξειδωση και αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση της αντίστασης. Τέλος, σε ακόμη μεγαλύτερες ενέργειες ακτινοβολήσης ως αποτέλεσμα έχουμε την αποδόμηση του υλικού μας.

Βασικό ρόλο παίζει και η απορρόφηση του μήκους κύματος της χρησιμοποιούμενης δέσμης από το υλικό που θέλουμε να συσσωματώσουμε. Ανάλογα με την απορρόφηση του υλικού στην εκάστοτε δέσμη κυριαρχούν και διαφορετικά φαινόμενα. Για χαμηλές απορροφήσεις κυριαρχούν θερμικά φαινόμενα ενώ για υψηλές παρατηρούνται φαινόμενα αλληλεπίδρασης ύλης-φωτονίων.<sup>[35]</sup>

Ένα πολύ σημαντικό πρόβλημα που έπρεπε να υπερνικηθεί κατά τη συσσωμάτωση των δομών που δημιουργήθηκαν, ήταν η οξειδωση του χαλκού. Ο χαλκός παρά το γεγονός ότι έχει οξειδω-αναγωγικό δυναμικό μεγαλύτερο του μηδενός ( $E^0_{Cu}=0.34V$ ), κάτι που σημαίνει ότι είναι λιγότερο δεκτικός στην οξειδωση απ' ό,τι άλλα μέταλλα (όπως για παράδειγμα ο σίδηρος  $E^0_{Fe}=-0.44V$ ), όταν κατεργάζεται σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον (παρουσία οξυγόνου) και υψηλές θερμοκρασίες έχει την τάση να οξειδώνεται. Η οξειδωαναγωγική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η παρακάτω:



Η θέρμανση του χαλκού σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον οδηγεί σε σχηματισμό οξειδίων χαλκού ( $Cu_2O$ ) κάτι που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της αγωγιμότητας της δομής λόγω απουσίας αγωγίμων δρόμων.<sup>[36]</sup>

Για την αποφυγή αυτού του σημαντικού προβλήματος έπρεπε οι τεχνικές συσσωμάτωσης που δοκιμάστηκαν να προσαρμοστούν κατάλληλα στις απαιτήσεις του μελανιού που

χρησιμοποιήθηκε. Στις παρακάτω υποενότητες περιγράφονται οι τρόποι συσσωμάτωσης που πραγματοποιήθηκαν.

### 2.6.1 Συσσωμάτωση με laser

Αρχικά δοκιμάσαμε να πετύχουμε συσσωμάτωση στο δείγμα μας χρησιμοποιώντας pico-second Nd:YAG laser που εκπέμπει στα 532nm με διάρκεια παλμού 8ps. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στη παρακάτω εικόνα (Figure 2.6.1.1) και είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για το Nd:YAG nano-second laser. Στα 532nm η απορρόφηση των νανοσωματιδίων χαλκού είναι περιορισμένη καθώς βρίσκεται αρκετά μακριά από την κορυφή που εμφανίζεται στα 340nm (Figure 2.3.3.1).



Figure 2.6.1.1: Διάταξη laser

Για την επίτευξη καλύτερων αποτελεσμάτων και την αποφυγή οξείδωσης των νανοσωματιδίων χρησιμοποιήθηκε ένα κελί κενού (Figure 2.6.1.2) ώστε η δομή μας να μην έρχεται σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Επιστρώθηκε απευθείας στο υπόστρωμα δέκτη ( $\text{SiO}_2$ ) το μελάνι νανοσωματιδίων (CI-002) και έπειτα τοποθετήθηκε στο κελί κενού.<sup>[37]</sup>



**Figure 2.6.1.2: Το κελί κενού που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματά μας**

Στη συνέχεια σαρώσαμε με τη δέσμη laser δομές με διαφορετικές ενέργειες και σε διαφορετικές συχνότητες σάρωσης κάθε φορά. Σημαντικό είναι ότι πρέπει να υπάρχει επικάλυψη των μεμονωμένων παλμών ώστε να επιτυγχάνεται συνέχεια στις συσσωματωμένες δομές. Στόχος ήταν η ταυτόχρονη εξάτμιση του διαλύτη και η συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων.<sup>[25][31]</sup>

Παράλληλα δοκιμάστηκε και συσσωμάτωση με χρήση nano-second laser που εκπέμπει στην αρμονική των 355nm. Σε αυτό το μήκος κύματος η απορρόφηση των νανοσωματιδίων είναι κοντά στο μέγιστο και αναμένεται το σύστημα μας να απορροφά ισχυρά (Figure 2.3.3.1).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρατίθενται στην ενότητα 3.2.1.

## **2.6.2 Συσσωμάτωση σε φούρνο κενού και φούρνο με παροχή αδρανών αερίων**

Για τη συσσωμάτωση στον φούρνο χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικοί φούρνοι. Ο ένας φούρνος βρίσκεται στο υπόγειο του Τομέα Φυσικής και ο δεύτερος στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του ΕΜΠ. Ο πρώτος φούρνος έχει τη δυνατότητα θέρμανσης υπό κενό, ενώ ο δεύτερος παρέχει αδρανές αέριο κατά τη διάρκεια της θέρμανσης.

Στον φούρνο του τομέα Φυσικής είναι προσαρμοσμένη μια αντλία κενού η οποία αφαιρεί τον αέρα από τον θάλαμο. Η διάταξη του φούρνου που βρίσκεται στο τμήμα Χημικών Μηχανικών φαίνεται στο παρακάτω σχέδιο (Figure 2.6.2.1).

Μέσα σε ένα σωλήνα πυριτίας τοποθετείται το δείγμα μας το οποίο είναι ακουμπισμένο σε έναν οργανομεταλλικό δειγματοφορέα. Ο σωλήνας περνά στο εσωτερικό ενός φούρνου και στη μία άκρη του υπάρχει συνεχής ροή αργού η οποία ελέγχεται με ένα ροόμετρο. Στην άλλη άκρη του σωλήνα υπάρχει ένας συμπυκνωτής ο οποίος ελέγχει την έξοδο του αερίου.

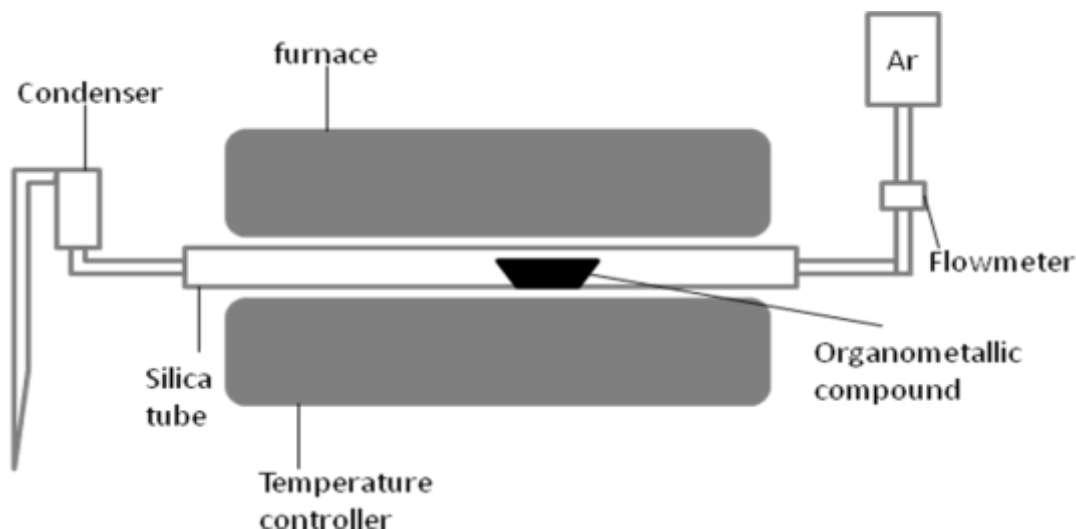


Figure 2.6.2.1: Διάταξη φούρνου που χρησιμοποιήθηκε με παροχή αργού

Αρχικά δοκιμάστηκαν διάφοροι τρόποι συσσωμάτωσης και στους δύο φούρνους με παροχή αδρανών αερίων αλλά και υπό συνθήκες κενού, σε διαφορετικές θερμοκρασίες καθώς και σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής στο φούρνο. Πιο συγκεκριμένα, σε φούρνο υπό κενό δοκιμάστηκε συσσωμάτωση στους  $100^{\circ}\text{C}$  και στους  $180^{\circ}\text{C}$  για μία ώρα. Στο φούρνο με παροχή αργού δοκιμάστηκε συσσωμάτωση στους  $110^{\circ}\text{C}$  καθώς και στους  $300^{\circ}\text{C}$  για μια ώρα.

Σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι με το πέρας της συσσωμάτωσης ακολουθούσε το κλείσιμο του φούρνου αλλά το δείγμα παρέμενε μέσα σε αυτόν (υπό ροή αργού ή κενό) μέχρι να έρθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σκοπός αυτού ήταν να αποφευχθεί η οξείδωση στη περίπτωση που το δείγμα ερχόταν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα όντας σε υψηλή θερμοκρασία.

## 2.7 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός δομών. Μετρήσεις (I-V)

Για τον χαρακτηρισμό των εκτυπωμένων δομών πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων, στο υπόγειο του Τομέα Φυσικής.

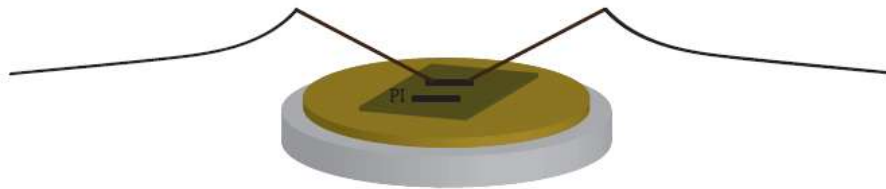


Figure 2.7.1: Σχηματική αναπαράσταση μέρους διάταξης για τις ηλεκτρικές μετρήσεις

Χρησιμοποιήθηκε η παραπάνω (Figure 2.7.1) διάταξη για τη μέτρηση της αγωγιμότητας με τη μέθοδο δύο σημείων. Τοποθετήθηκαν τα δείγματα στην ειδική βάση, όπου δύο ηλεκτρόδια ακούμπησαν στις δύο άκρες της δομής. Έπειτα εφαρμόστηκε ένα συγκεκριμένο εύρος τάσεων και μέσω ενός ειδικού λογισμικού καταγράφηκε το αντίστοιχο ρεύμα εξόδου στον Η/Υ.

Με αυτό τον τρόπο προέκυψαν οι χαρακτηριστικές καμπύλες που φαίνονται παρακάτω. Όπως θα δούμε στην ενότητα 3.2 τα δείγματά μας έχουν ωμική συμπεριφορά, δηλαδή υπακούουν στον νόμο του Ohm και έτσι είναι εύκολο να προσδιορίσουμε την αντίσταση των δομών που δημιουργήθηκαν από τον παρακάτω τύπο:

$$V = IR \rightarrow R = \frac{V}{I}$$

Equation 1

Επιπλέον μπορούμε να υπολογίσουμε και την ειδική αντίσταση των δομών γνωρίζοντας την διατομή (A) τους και το μήκος (l) στο οποίο έγινε η μέτρηση, με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

Equation 2

## 2.8 Χαρακτηρισμός μορφολογίας δομών. Χρήση AFM

Μελετήσαμε περαιτέρω τις δομές που δημιουργήθηκαν ως προς τη μορφολογία τους, ώστε να βεβαιωθούμε για τη συσσωμάτωση τους. Για την μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε το μικροσκόπιο ατομικής δύναμης που βρίσκεται στο υπόγειο του Τομέα Φυσικής.

Το AFM στηρίζεται σε μια τεχνική σάρωσης για να παράγει τρισδιάστατες εικόνες των επιφανειών πολύ υψηλής ανάλυσης. Αρχικά μια ακίδα σαρώνει το δείγμα, ενώ λόγω των ανωμαλιών της επιφάνειας ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις οι οποίες αναγκάζουν τον πρόβολο να λυγίζει. Οι δυνάμεις που ασκούνται είναι διαφόρων ειδών: Van der Waals, ηλεκτροστατικές, μαγνητικές, κ.α.. Λόγω της κάμψης του προβόλου, η δέσμη laser που προσπίπτει σε αυτόν εκτρέπεται και η ανάκλασή της ανιχνεύεται από μια φωτοδίοδο και καταγράφεται υπό τη μορφή τάσης. Με αυτόν τον τρόπο καταγράφεται η κίνηση της ακίδας η οποία σχετίζεται άμεσα με την μορφολογία της επιφάνειας που μελετάται. Στη διαδικασία μέτρησης, το δείγμα μελετάται με τέτοιο τρόπο ώστε οποιαδήποτε μετακίνηση του βραχίονα να μην προκαλεί δονήσεις.

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές AFM, οι κυριότερες είναι δύο. Η μέθοδος επαφής (contact mode) και η μέθοδος περιοδικής επαφής (tapping mode). Στη μέθοδο επαφής, η ακίδα είναι σε επαφή με το δείγμα καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης. Στη μέθοδο περιοδικής επαφής η τοπογραφία της επιφάνειας επιτυγχάνεται προκαλώντας ελαφριές δονήσεις, σταθερής συχνότητας, στην ακίδα κατά τη διάρκεια της μέτρησης. Με τη μεταβολή του πλάτους ταλάντωσης που ανιχνεύεται μέσω της δέσμης laser, ο πιεζοκρύσταλλος κινείται ανάλογα ώστε να επαναφέρει το πλάτος ταλάντωσης της ακίδας στην τιμή που έχει καθοριστεί αρχικά. Έτσι σταθεροποιείται η δύναμη ακίδας-δείγματος και καταγράφεται η μορφολογία της επιφάνειας. Η τελευταία μέθοδος βρίσκει εφαρμογή κυρίως σε υλικά με μαλακές επιφάνειες.<sup>[38]</sup>

Για τον χαρακτηρισμό των δομών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος tapping mode. Η ακίδα που χρησιμοποιήθηκε είχε τα εξής χαρακτηριστικά: Model: RTESPA-CP, Part MPP-11123-10, cantilever: T=3,75 $\mu$ m, L=125 $\mu$ m, W=35 $\mu$ m, tip radius: 8nm. Οι συχνότητες που εφαρμόστηκαν ήταν f=2Hz και f=3Hz.

## 2.9 Στοιχειομετρικός χαρακτηρισμός. Χρήση XRD

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, κατά τη συσσωμάτωση αντιμετωπίστηκε το πρόβλημα της οξείδωσης των δομών. Για να εντοπίσουμε υπό ποιες συνθήκες έχουμε παρουσία οξειδίων στις δομές, μελετήσαμε στοιχειομετρικά κάποια δείγματα που είχαν συσσωματωθεί με διαφορετικούς τρόπους καθώς και δείγματα που δεν είχαν συσσωματωθεί και είχε αφαιρεθεί ο διαλύτης ώστε να εντοπίσουμε σε ποια στάδια έχουμε παρουσία οξειδίων χαλκού.

Με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ (XRD) μπορούμε να κάνουμε ταυτοποίηση υλικού με μέτρηση της κρυσταλλικότητας. Οι ακτίνες Χ μπορούν να συμπεριφερθούν σαν δημιουργοί απεικόνισης της κρυσταλλικής δομής όταν περιθλώνται σε έναν κρύσταλλο. Όταν πέσουν σε ένα επίπεδο ατόμων με συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης, θα διαπεράσουν τα στρώματα των ατόμων και θα δώσουν την απεικόνισή τους με βάση την ανάκλαση που προκύπτει από τα διάφορα πλεγματικά επίπεδα.<sup>[39]</sup>

Η συσκευή αποτελείται από μια πηγή ακτίνων Χ, έναν δειγματοφορέα και έναν ανιχνευτή. Το δείγμα τοποθετείται πάνω στον δειγματοφορέα μέσα σε ένα ειδικό θάλαμο (Figure 2.9.1) και αρχίζει να περιστρέφεται με τη βοήθεια ενός γωνιόμετρου με σταθερό ρυθμό. Κατά την περιστροφή του δείγματος, δημιουργείται συνεχώς καινούργια γωνία πρόσπτωσης των ακτίνων Χ. Η δέσμη που περιθλάται, συλλέγεται μέσω του ανιχνευτή και αναλύεται, δίνοντας το τελικό φάσμα περίθλασης, το οποίο αποτυπώνεται στον Η/Υ. Από το φάσμα περίθλασης εξάγεται η κρυσταλλική μορφή του στερεού υλικού.

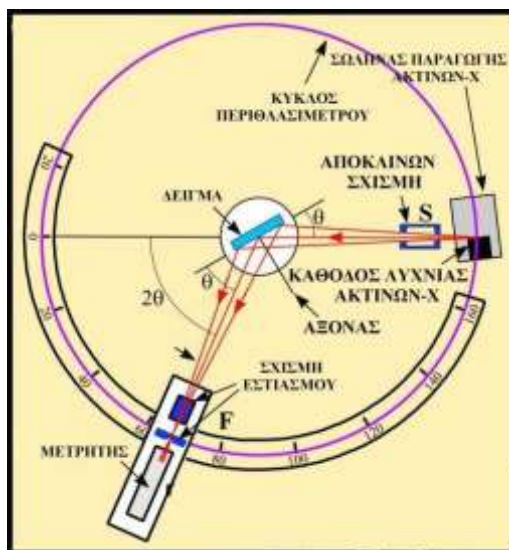


Figure 2.9.1: Σχηματική αναπαράσταση XRD

## Κεφάλαιο 3<sup>ο</sup> - Αποτελέσματα -σχολιασμός

### 3.1 Διερεύνηση κατάλληλων συνθηκών για την εκτύπωση

Μετά από έναν αριθμό δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν για τον εντοπισμό των βέλτιστων συνθηκών εκτύπωσης, σε διάφορες επικαλύψεις και πυκνότητες ενέργειας, καταλήξαμε στα παρακάτω αποτελέσματα.

Παρατηρήθηκε μετά από κάποια πειράματα ότι για το πρώτο μελάνι (CI-002) τα βέλτιστα αποτελέσματα τα πήραμε χρησιμοποιώντας υπόστρωμα δότη με DRL, ενώ για το δεύτερο μελάνι (CI-004) πήραμε ικανοποιητικά αποτελέσματα και στην περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε δότη χωρίς DRL. Αυτό ίσως οφείλεται στους διαφορετικούς διαλύτες του κάθε μελανιού.

Οι παρακάτω φωτογραφίες πάρθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο του εργαστηρίου laser του τομέα Φυσικής και βλέπουμε πως επηρεάζεται η μορφολογία της σταγόνας καθώς αυξάνουμε την πυκνότητα ενέργειας.

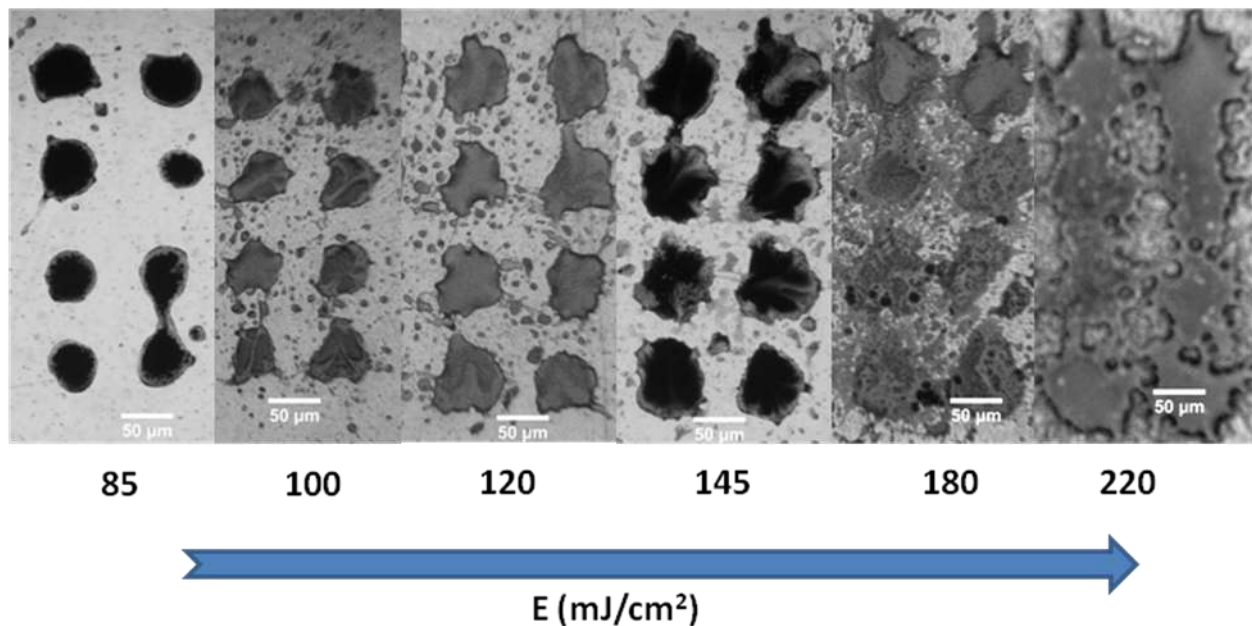


Figure 3.1.1: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα PI σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, χωρίς DRL, μελάνι CI-004.



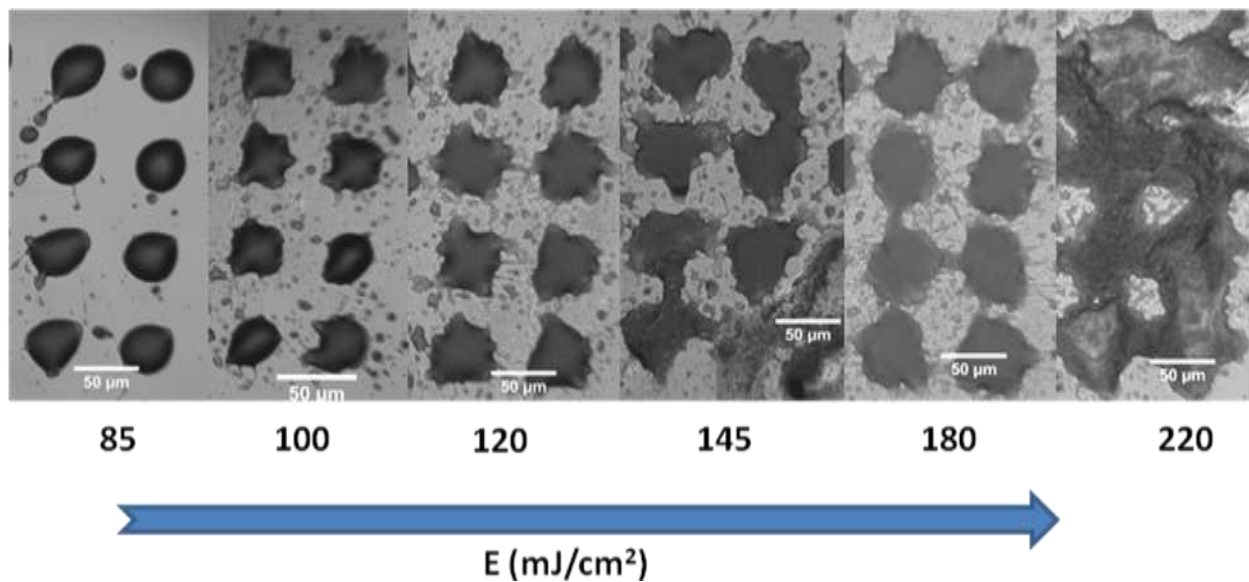


Figure 3.1.2: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, χωρίς DRL, μελάνι CI-004.

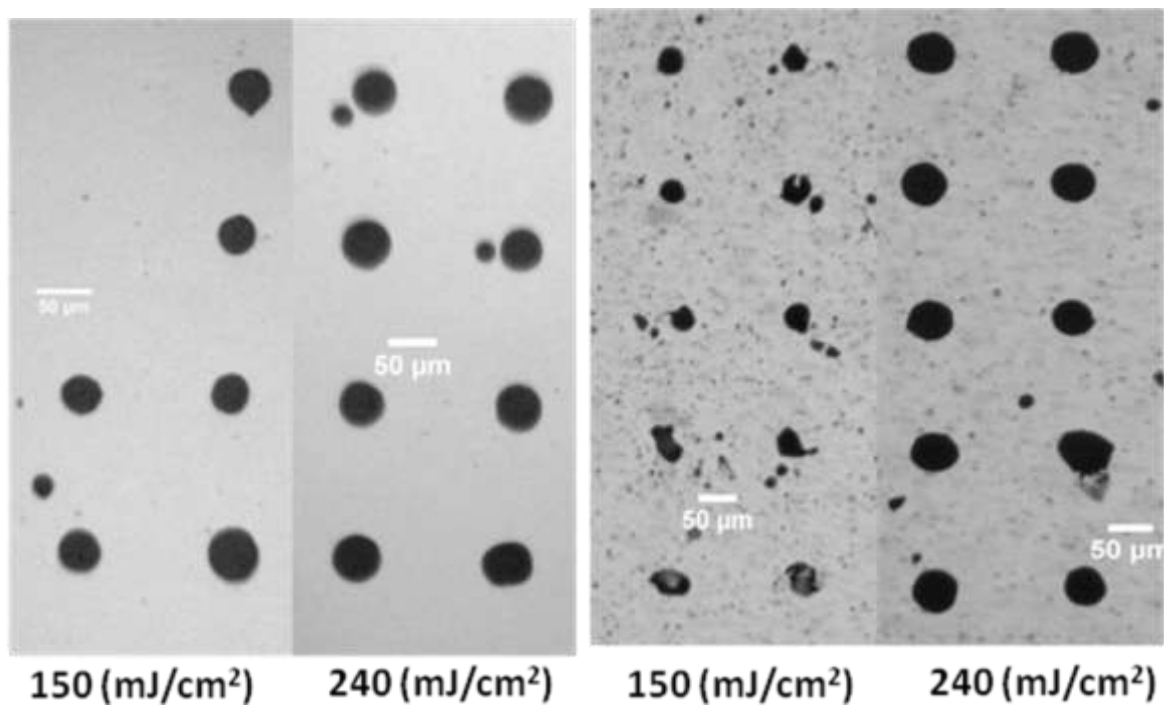


Figure 3.1.3: τυπωμένες σταγόνες σε υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  και PI αντίστοιχα σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, με DRL, μελάνι CI-002.

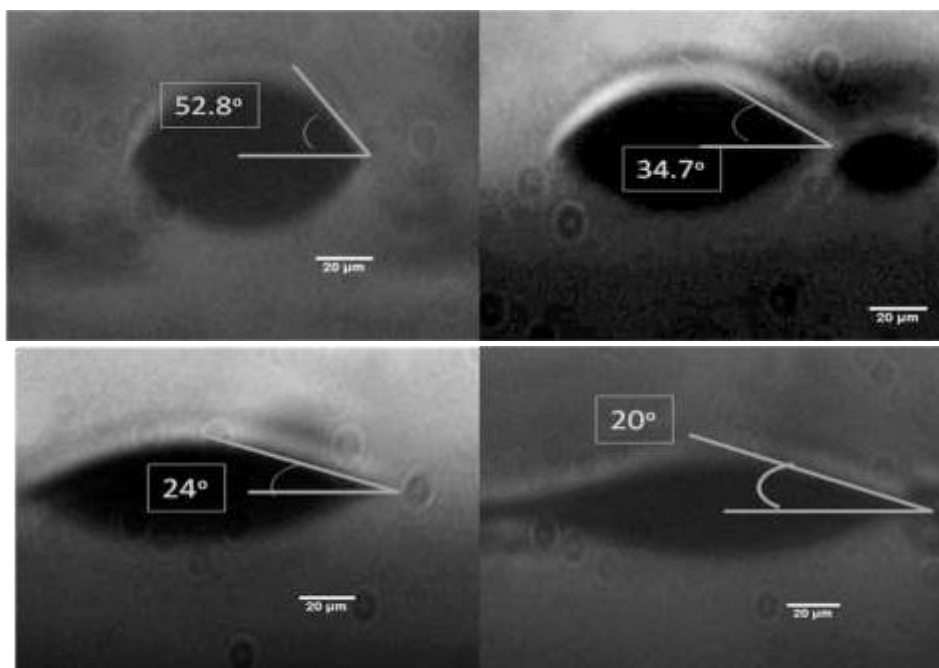
Παρατηρήσαμε ότι με την χρήση DRL το εύρος των πυκνοτήτων ενέργειας με το οποίο είχαμε ικανοποιητικά αποτελέσματα εκτύπωσης ήταν μεγαλύτερο από αυτό της περίπτωσης που δε χρησιμοποιήσαμε DRL. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το DRL απορροφάει μέρος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

Πιο αναλυτικά, στις περιπτώσεις που δεν έχει χρησιμοποιηθεί DRL (Figure 3.1.1, Figure 3.1.2), βλέπουμε ότι με τη χρήση πυκνοτήτων ενέργειας μεγαλύτερων των  $145\text{mJ}/\text{cm}^2$  οι δομές (σταγόνες στη προκειμένη περίπτωση) συνενώνονται και το σχήμα που αποτυπώνεται απέχει από αυτό που έχουμε ορίσει στη μάσκα. Σε πυκνότητες ενέργειας από  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$  έως  $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ , οι δομές είναι καλά καθορισμένες σε μερική συμφωνία με το σχήμα της μάσκας και καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας έχουμε έντονη εμφάνιση σταγόνων 'δορυφόρων'. Σε πυκνότητες ενέργειας μικρότερες των  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$  δεν επιτυγχάνεται εκτύπωσης.

Στις περιπτώσεις όπου χρησιμοποιούμε DRL (Figure 3.1.3) το εύρος των πυκνοτήτων ενέργειας με ικανοποιητικά αποτελέσματα είναι από  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  έως και  $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας οι δομές έχουν αρκετές σταγόνες 'δορυφόρους' με αποτέλεσμα να συνενώνονται, ενώ σε μικρότερες δεν είναι επιτυχής η τύπωσή τους.

Από τις φωτογραφίες Figure 3.1.2 και Figure 3.1.3 παρατηρούμε πως καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας αυξάνονται και οι σταγόνες 'δορυφόροι' οι οποίες είναι ανεπιθύμητες διότι προκαλούν την συνένωση των δομών και ουσιαστικά χαλούν την ομοιομορφία της δομής.

Παράλληλα σε διάφορες πυκνότητες ενέργειας, για το μελάνι CI-002 μελετήσαμε την γωνία επαφής σε υπόστρωμα πολυιμιδίου.



**Figure 3.1.4: μέτρηση γωνίας επαφής CI-002-PI για 100,150, 240 και 350mJ/cm<sup>2</sup>**

Στη φωτογραφία Figure 3.1.4 έχουμε προσδιορίσει τη γωνία επαφής για τέσσερις διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας. Για τα 100, 150, 240 και 350 mJ/cm<sup>2</sup>. Εφόσον η γωνία επαφής είναι μικρότερη από 90° και σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.3 μπορούμε να πούμε ότι η επιφάνειά μας έχει καλή διαβροχή σε όλες τις περιπτώσεις. Παρατηρήσαμε επίσης, ότι καθώς αυξάνει η πυκνότητα ενέργειας μικραίνει η γωνία επαφής, δηλαδή απλώνει περισσότερο η σταγόνα. Οι βέλτιστες συνθήκες εκτύπωσης με βάση τη γωνία επαφής είναι με πυκνότητες ενέργειας από 150 έως 240 mJ/cm<sup>2</sup> όπου ούτε ‘μαζεύει’ πολύ η σταγόνα, ούτε ‘απλώνει’.

Όσον αφορά τις επικαλύψεις των δομών, τα αποτελέσματα των δοκιμών ήταν παρόμοια για όλα τα υποστρώματα και για τα δύο μελάνια, χρησιμοποιώντας πυκνότητες ενέργειας γύρω στα 250 mJ/cm<sup>2</sup> στη περίπτωση που είχαμε DRL και γύρω στα 90 mJ/cm<sup>2</sup> όταν δεν χρησιμοποιούσαμε. Η βέλτιστη επικάλυψη λοιπόν βρέθηκε ότι ήταν στο 30%. Παρακάτω βλέπουμε μια αντιπροσωπευτική φωτογραφία (Figure 3.1.5) με επικαλύψεις 10%, 20% και 30%.

Επίσης, σημαντικό είναι να αναφέρουμε ότι αυξάνοντας τη χρησιμοποιούμενη πυκνότητα ενέργειας επιτυγχάνονται δομές αποδεκτές με μικρότερες επικαλύψεις (π.χ. 10%). Βέβαια οι δομές αυτές έχουν περισσότερες σταγόνες ‘δορυφόρους’, κάτι που μας αποτρέπει να χρησιμοποιήσουμε αυτό τον συνδυασμό διότι θα απαιτούσε περαιτέρω επεξεργασία του δείγματος για τον καθαρισμό αυτών (όπως για παράδειγμα laser ablation).

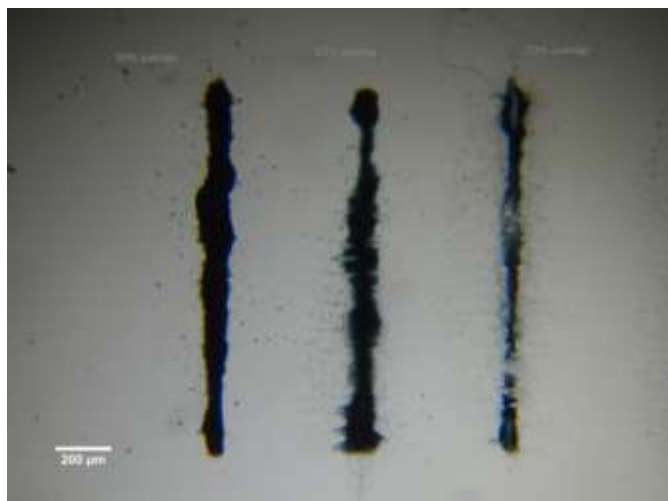


Figure 3.1.5: τυπωμένες δομές σε υπόστρωμα SiO<sub>2</sub> στα 85 mJ/cm<sup>2</sup>

Τέλος, όσον αφορά στα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν, οι μορφολογικές διαφορές που προέκυψαν κατά την εκτύπωση στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε SiO<sub>2</sub> και στη περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε PI ήταν μικρές. Επιλέξαμε όμως να δώσουμε περισσότερη βαρύτητα στα πειράματα με υπόστρωμα PI καθώς αυτό προσφέρει και ένα τεχνολογικό ενδιαφέρον λόγω της ευκαμπτότητάς του.

Για την μεταβολή της πυκνότητας ενέργειας μεταβάλαμε κάθε φορά τη θέση του εξασθενητή. Καθώς στρέφεται ο εξασθενητής μεγαλώνει η γωνία που σχηματίζει με τον άξονα διάδοσης της δέσμης, μειώνεται η ένταση της διερχόμενης ακτινοβολίας και έτσι μειώνεται και η πυκνότητα ενέργειας. Για τον υπολογισμό των πυκνοτήτων ενέργειας που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητη η γνώση της διατομής της δέσμης (spot size) που χρησιμοποιήθηκε. Επίσης με τη βοήθεια ενός ενεργόμετρου και ενός παλμογράφου μετρήθηκε η τάση εξόδου της δέσμης και με τον παρακάτω τύπο υπολογίστηκε κάθε φορά η χρησιμοποιούμενη πυκνότητα ενέργειας.

$$F = \frac{\Delta V}{1480 \cdot A} \frac{mJ}{cm^2}$$

Equation 3

Όπου 1480 είναι σταθερά η οποία εξαρτάται από το ενεργόμετρο και A το εμβαδόν της επιφάνειας της προσπίπτουσας δέσμης.

### 3.2 Ηλεκτρικές μετρήσεις I-V

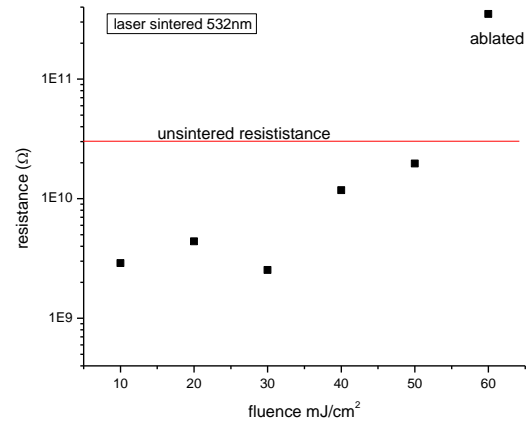
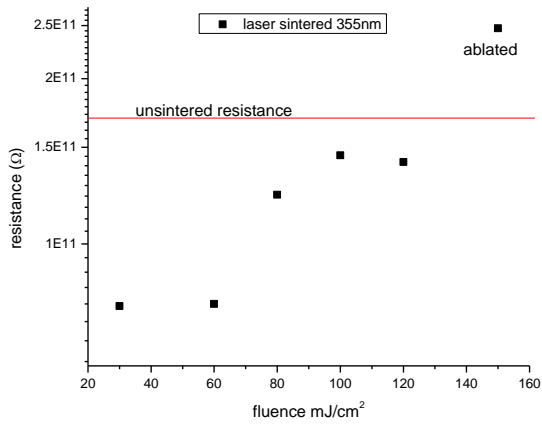
Στον παρακάτω πίνακα (Table 3.2-1) φαίνονται οι διάφορες αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις που μετρήθηκαν στις δομές που συσσωματώθηκαν με διαφορετικό τρόπο.

Τρόπος συσσωμάτωσης	Αντίσταση ( $\Omega$ )	Ειδική αντίσταση( $\Omega\text{cm}$ )
Συσσωμάτωση με laser (355nm) σε quartz	7.71E+10	-
Συσσωμάτωση σε φούρνο, 180° C σε SiO <sub>2</sub>	4.94E+09	5.07E+04
Συσσωμάτωση σε φούρνο με παροχή αργού, 300° C σε PI	5.62E+01	<b>4.06E-04</b>
Συσσωμάτωση με laser (532nm) σε quartz	2.53E+09	-
Μη συσσωματωμένο δείγμα	1.70E+11	-
Νανοδομές χαλκού (CI-002)		8.7E-06
Νανοδομές χαλκού (CI-004)		13-15E-06
Bulk Cu		1.68E-06

Table 3.2-1: Αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις που μετρήθηκαν

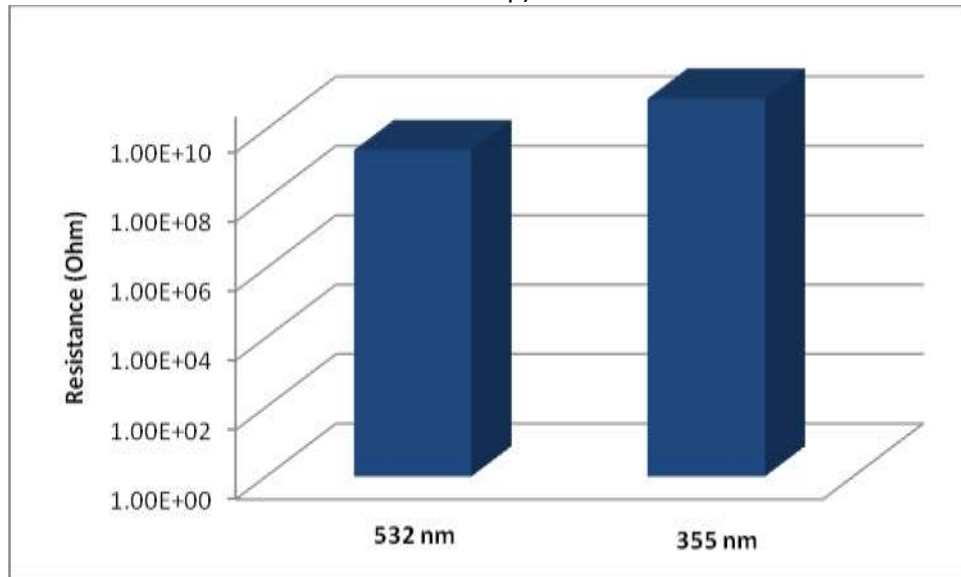
### 3.2.1 δείγματα συσσωματωμένα με laser

Στα παρακάτω διαγράμματα αντίστασης συναρτήσεως της πυκνότητας ενέργειας, βλέπουμε τα αποτελέσματα των ηλεκτρικών μετρήσεων για τα δείγματα που ακτινοβολήθηκαν με laser στα 355nm και στα 532nm με σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους ακτινοβολήσεως (επικάλυψη παλμών, συχνότητα, spot size) .



α)

β)



γ)

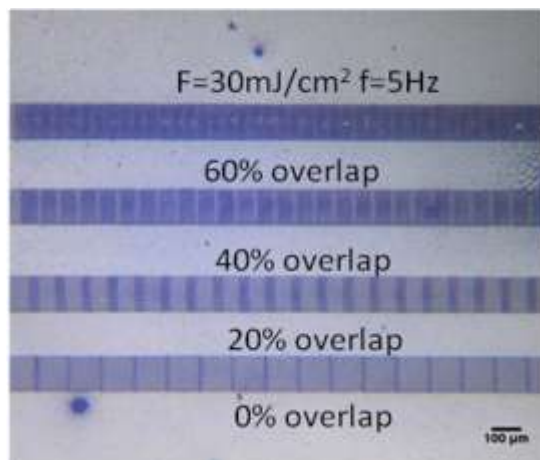
Figure 3.2.1.1: α) και β) διαγράμματα αντίστασης-πυκνότητας ενέργειας για συσσωμάτωση στα 355nm και 532nm αντίστοιχα, γ) σύγκριση τιμών ελαχίστων αντιστάσεων.

Η κόκκινη γραμμή στα διαγράμματα α) και β) (Figure 3.2.1.1), υποδεικνύει την αντίσταση που μετρήθηκε για δομή μελανιού που δεν είχε συσσωματωθεί.

Η διαφορά στην τάξη μεγέθους των αντιστάσεων των δύο αυτών αποτελεσμάτων, οφείλεται στη διαφορετική απορρόφηση του χαλκού στα 532nm και στα 355nm. Το γεγονός ότι έχουμε μικρότερη απορρόφηση στα 532nm (Figure 2.3.3.1) συνεπάγεται λιγότερες αλληλεπιδράσεις φωτονίων-ύλης και άρα μεγαλύτερο βάθος διείσδυσης της θερμότητας.

Οι αντιστάσεις που πήραμε και από τους δύο τρόπους συσσωμάτωσης μας δείχνουν ότι οι δομές δεν είναι αγώγιμες και άρα δεν έχουμε καταφέρει να τις συσσωματώσουμε. Σύμφωνα με αυτά που αναφέρθηκαν και στην ενότητα 2.6, οι αντιστάσεις που μετρήθηκαν ανήκουν στην κατάσταση όπου έχουμε αποδόμηση αλλά και υψηλή αντίσταση λόγω οξειδωσης των δομών. Το 'παράθυρο' εκείνο στο οποίο θα μπορούσαμε να έχουμε αγώγιμες δομές, μπορεί να επιτευχθεί είτε με χρήση διαφορετικής δέσμης laser, με μικρότερη απορρόφηση από τα νανοσωματίδια (π.χ. IR), είτε με CW laser.<sup>[33]</sup> Και στις δύο περιπτώσεις η παροχή κάποιου αδρανούς αέριου κατά τη διάρκεια της συσσωμάτωσης μπορεί να επιφέρει ακόμη καλύτερα αποτελέσματα καθώς μπορεί να αποτρέψει την οξείδωση πιο αποτελεσματικά από ότι το κελί κενού που χρησιμοποιήθηκε.

A)



B)

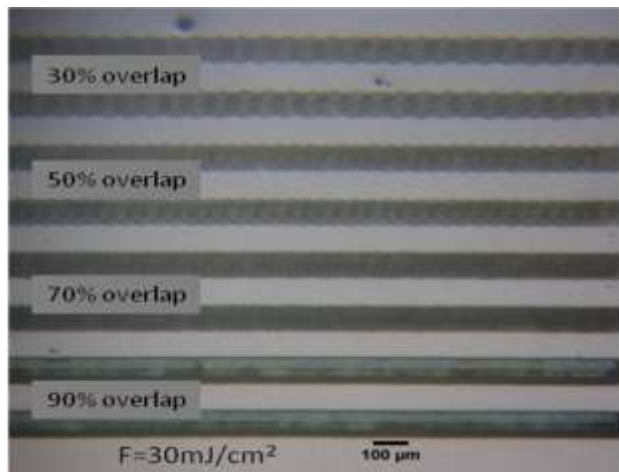


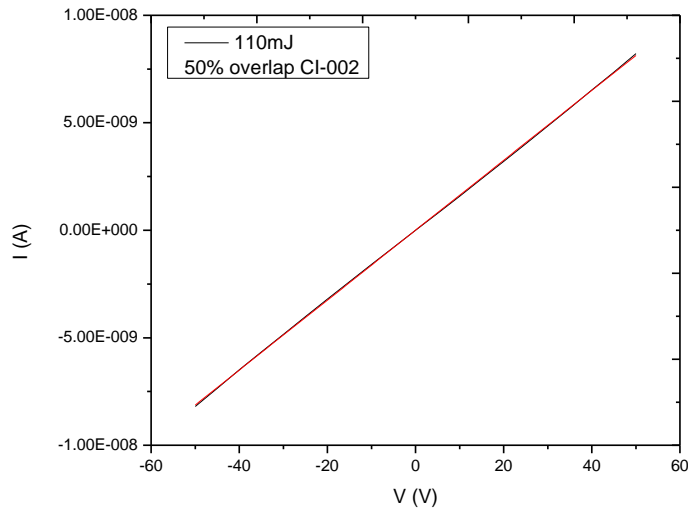
Figure 3.2.1.2: εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των δομών που συσσωματώθηκαν με laser, α) 532nm και β) 355nm.

Στις παραπάνω εικόνες βλέπουμε φωτογραφίες που πάρθηκαν με το οπτικό μικροσκόπιο. Φαίνονται οι περιοχές που ακτινοβολήθηκαν για τη δημιουργία αγώγιμων δομών με χρήση διαφορετικών επικαλύψεων σε συγκεκριμένη πυκνότητα ενέργειας.

### 3.2.2 δείγματα συσσωματωμένα σε φούρνο

Αρχικά, τυπώθηκαν δομές, παρόμοιες με αυτές που φαίνονται στη φωτογραφία Figure 3.1.5 και με τα δύο μελάνια (CI-002, CI-004), σύμφωνα με τη διερεύνηση των συνθηκών που έγινε. Για τις δομές αυτές έγινε προσπάθεια συσσωμάτωσης στο φούρνο κενού του τομέα Φυσικής. Η ιδιαιτερότητα του φούρνου αυτού είναι ότι δε μπορεί να ξεπεράσει τους 180° C. Δοκιμάστηκε λοιπόν η συσσωμάτωση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Πρώτα στους 100° και στη συνέχεια στους 180° C. Τα δείγματα παρέμειναν στις παραπάνω θερμοκρασίες για περίπου μία ώρα και στη συνέχεια παρέμειναν στον φούρνο υπό συνθήκες κενού, έως ότου έρθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα I-V που δημιουργήθηκαν από τα δεδομένα των μετρήσεων και οι αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις που μετρήθηκαν.

A)

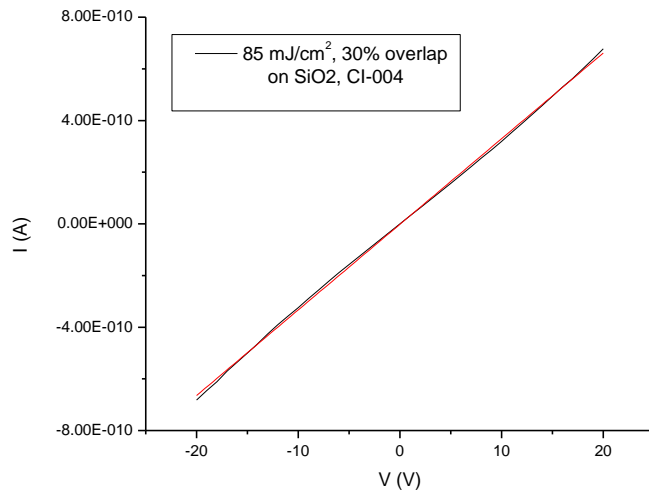


$$R=4.94 \times 10^9 \Omega$$

$$\rho=5.07 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$$



B)



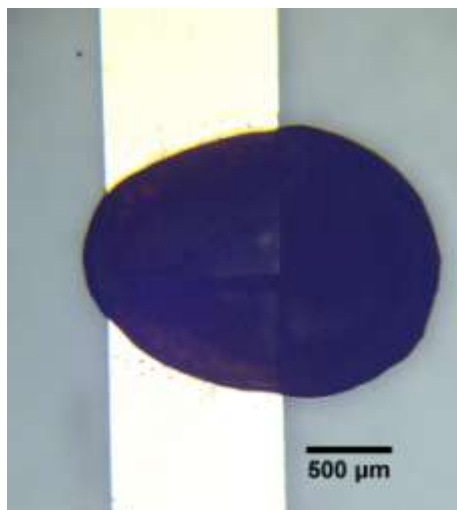
$$R=1.5 \times 10^{10} \Omega$$
$$\rho=1.48 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$$

**Figure 3.2.2.1: διαγράμματα I-V για το μελάνι CI-002 (A) και για το μελάνι CI-004 (B) με τις αντίστοιχες αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις.**

Από τις μετρούμενες αντιστάσεις και ειδικές αντιστάσεις, είναι φανερό ότι τα δείγματά μας δεν συσσωματώθηκαν επιτυχώς. Η ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου φούρνου να μην μπορεί να πιάσει υψηλότερες θερμοκρασίες απέτρεψε την απομάκρυνση των οξειδίων από τις δομές. Μπορούμε να θεωρήσουμε ότι οι συγκεκριμένες δομές βρίσκονται στο στάδιο εκείνο της συσσωμάτωσης κατά το οποίο έχει εξατμιστεί ο διαλύτης και τα νανοσωματίδια έχουν έρθει σε επαφή. Απαιτείται όμως περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας ώστε να συσσωματωθούν πλήρως.

Για να έχουμε μια εικόνα της αγωγιμότητας που περιμέναμε ετοιμάσαμε ένα δείγμα αναφοράς. Στάξαμε με πιπέτα μια σταγόνα από το μελάνι σε ηλεκτρόδια χρυσού όπως φαίνεται στην παρακάτω φωτογραφία. Έπειτα τοποθετήσαμε το δείγμα σε φούρνο με παροχή αργού για μία ώρα στους 300° C.

A)



B)

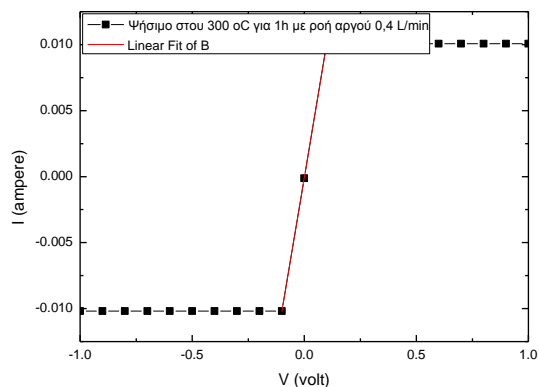


Figure 3.2.2.2: φωτογραφία της σταγόνας από οπτικό μικροσκόπιο (A), διάγραμμα I-V (B)

Η αντίσταση που μετρήθηκε από το δείγμα αυτό είναι ίση με  $9.87 \Omega$ . Για παράδειγμα, ένα χάλκινο σύρμα διαμέτρου ενός χιλιοστού και μήκους ενός μέτρου στο οποίο επιβάλλεται τάση ενός volt στα άκρα του έχει αντίσταση =  $0.0216\Omega$  <sup>[40]</sup>.

Τέλος, τυπώθηκαν δομές με το μελάνι CI-002, στα  $200\text{mJ}/\text{cm}^2$  με 30% επικάλυψη σε υπόστρωμα πολυιμιδίου. Οι δομές φαίνονται στη φωτογραφία (Figure 3.2.2.3). Εκεί βλέπουμε και το διάγραμμα διατομής της μίας δομής όπως το έχουμε πάρει από τη μέτρηση στο προφιλόμετρο. Τις συγκεκριμένες δομές, τις συσσωματώσαμε στον φούρνο των Χημικών Μηχανικών στους  $300^\circ \text{C}$  για μία ώρα με παροχή αργού.

Επόμενο βήμα ήταν να ελέγξουμε εάν έχουν συσσωματωθεί επιτυχώς, δηλαδή αν ήταν αγώγιμες. Οι αντιστάσεις καθώς και οι ειδικές αντιστάσεις που λάβαμε για τις δομές αυτές φαίνονται στο παρακάτω πίνακα (Table 3.2-1).

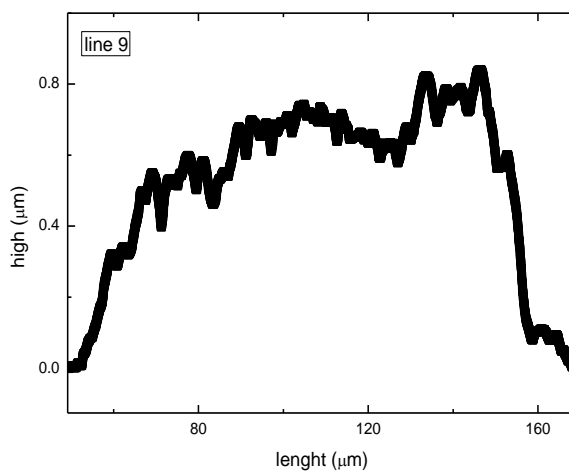
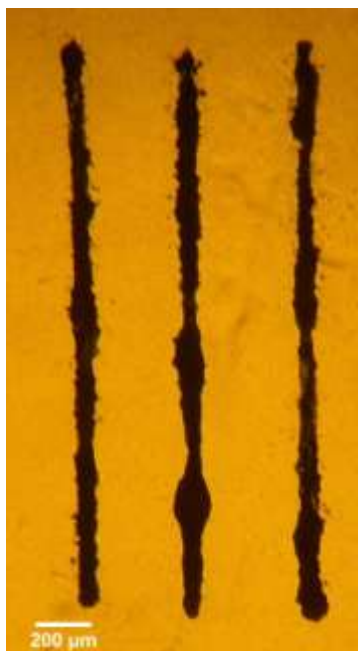


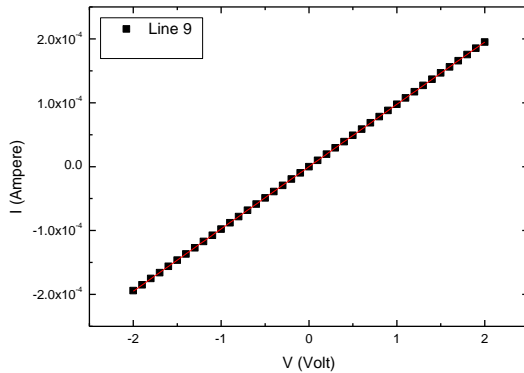
Figure 3.2.2.3: φωτογραφία των δομών που τυπώθηκαν και διάγραμμα από τα δεδομένα του προφιλόμετρου

Στα διαγράμματα (Figure 3.2.2.4) βλέπουμε τις χαρακτηριστικές καμπύλες που λάβαμε από τις μετρήσεις I-V. Από αυτά τα διαγράμματα προσδιορίστηκε η αντίσταση των δομών. Για τον υπολογισμό της ειδικής αντίστασης τοποθετήθηκαν οι δομές στο προφιλόμετρο του τομέα Φυσικής άπου και μετρήθηκε η διατομή τους. Επίσης στο οπτικό μικροσκόπιο μετρήσαμε την ακριβή απόσταση (l) στην οποία έγινε η μέτρηση και με βάση τον τύπο που αναφέρθηκε στην ενότητα 2.5 έγινε ο υπολογισμός. Τα δεδομένα που λάβαμε από το προφιλόμετρο φαίνονται στην φωτογραφία 2 και στον πίνακα 1.

	Resistance ( $\Omega$ )	Length ( $\mu\text{m}$ )	Cross section ( $\mu\text{m}^2$ )	Resistivity ( $\Omega \text{ cm}$ )
Line 8	840.34	8.00E+02	80.23	8.43E-03
Line 9	<b>56.24</b>	7.80E+02	56.34	<b>4.06E-04</b>

Table 3.2.2-1: αποτελέσματα ηλεκτρικών μετρήσεων για δύο διαφορετικές δομές

A)



B)

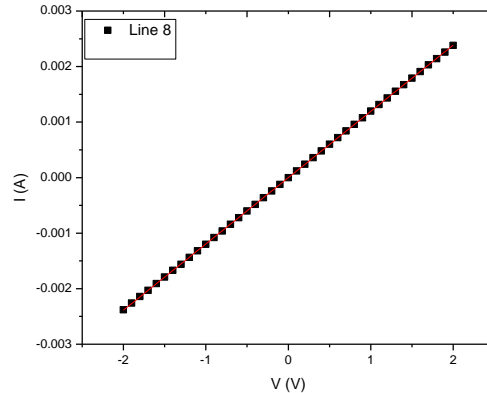


Figure 3.2.2.4: χαρακτηριστικές καμπύλες I-V για τις δομές line 9 (A) και line 8 (B)

Η τιμή της αντίστασης των δομών αυτών ήταν συγκρίσιμη με αυτή του δείγματος αναφοράς που μετρήθηκε παραπάνω.

Η ελάχιστη ειδική αντίσταση που καταφέραμε να επιτύχουμε με τις δομές που δημιουργήσαμε, είναι αυτή της line 9 που είναι ίση με  $4.06 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ . Η ειδική αντίσταση του bulk Cu είναι ίση με  $1.68 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$  και η ειδική αντίσταση του μελανιού σύμφωνα με τις προδιαγραφές είναι  $8.7 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ . Καταφέραμε λοιπόν, να δημιουργήσουμε δομές με ειδική αντίσταση  $\sim 240$  φορές μεγαλύτερη του bulk χαλκού και  $\sim 46$  φορές μεγαλύτερη των προδιαγραφών του μελανιού.

Στο παρακάτω ιστόγραμμα φαίνονται συγκεντρωμένες οι καλύτερες αντιστάσεις που επιτεύχθηκαν σε κάθε δοκιμή.

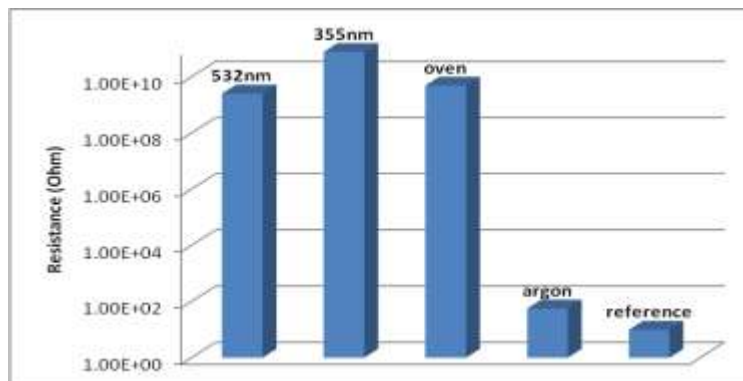
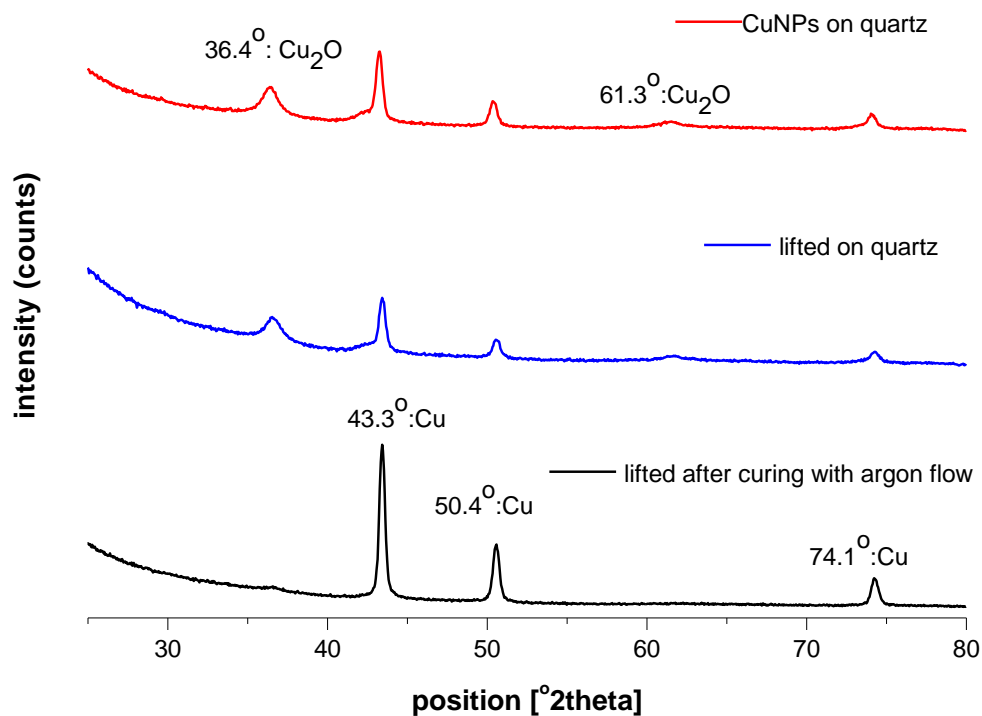


Figure 3.2.2.5: Σύγκριση αντιστάσεων που λάβαμε με την εκάστοτε μέθοδο συσσωμάτωσης.

### 3.3 XRD

Στη παρακάτω εικόνα (Figure 3.3.1) βρίσκονται τα φάσματα που πάρθηκαν από τις μετρήσεις XRD. Μετρήσαμε τρία φάσματα ένα για κάθε στάδιο. Το πρώτο αντιστοιχεί στο φάσμα που πάρθηκε από το μελάνι, το οποίο τοποθετήθηκε με πιπέτα πάνω στο υπόστρωμα χαλαζία, χωρίς να συσσωματωθεί, απλά εξατμίστηκε ο διαλύτης σύμφωνα με τις προδιαγραφές του μελανιού (μία ώρα στους 50° C σε φούρνο κενού). Το δεύτερο αντιστοιχεί σε δείγμα το οποίο δημιουργήθηκε πάνω σε quartz με τη μέθοδο LIFT και κατόπιν απομακρύνθηκε ο διαλύτης του με τον ίδιο τρόπο. Τέλος το τρίτο αντιστοιχεί σε δείγμα το οποίο δημιουργήθηκε σε υπόστρωμα χαλαζία με τη μέθοδο LIFT και στη συνέχεια έγινε συσσωμάτωση σε φούρνο με παροχή αργού στους 300° C για μία ώρα. Στη συνέχεια έγινε η ταυτοποίηση των κορυφών των φασμάτων. Και τα τρία δείγματα δημιουργήθηκαν με το μελάνι CI-002. Το πάχος των δειγμάτων που δημιουργήθηκαν με LIFT ήταν περίπου ίσο με 400nm ενώ αυτό που επιστρώθηκε με λεπίδα περίπου ίσο με 20μm.

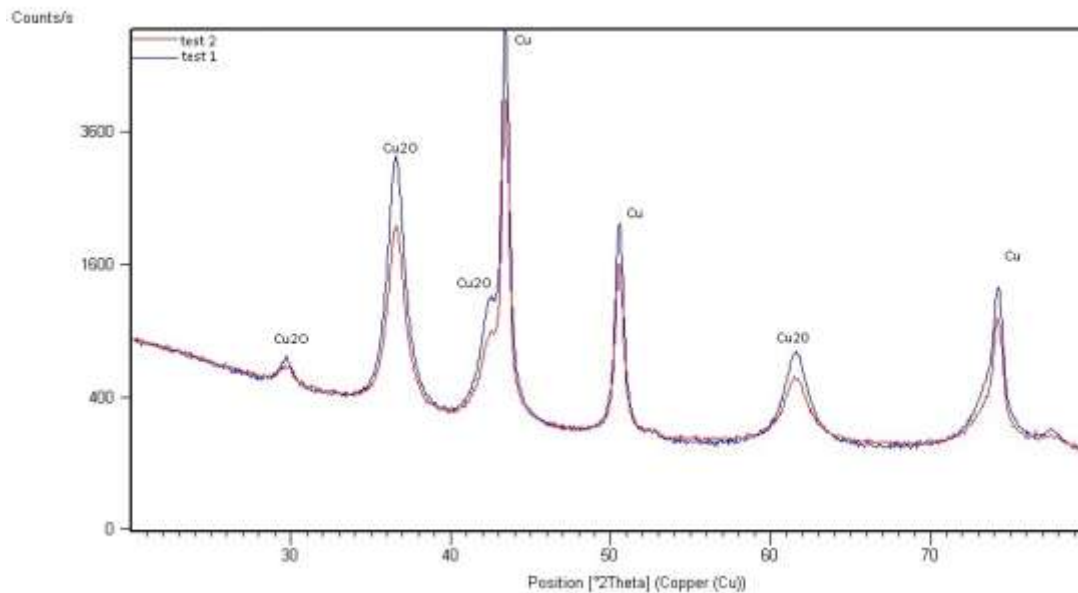


**Figure 3.3.1: Φάσματα XRD για το μελάνι CI-002. Σταγόνα σε quartz, lifted σε quartz και lifted σε quartz συσσωματωμένο σε φούρνο με παροχή αργού.**

Παρατηρούμε πως τα δείγματα τα οποία δεν έχουν συσσωματωθεί εμφανίζουν κορυφές που αντιστοιχούν σε οξειδίο του χαλκού ( $36.4^\circ$  και  $61.3^\circ$ ). Το δείγμα όμως που συσσωματώθηκε σε φούρνο με παροχή αργού παρουσιάζει κορυφές που αντιστοιχούν στον χαλκό ( $43.3^\circ$ ,  $50.3^\circ$  και  $74.1^\circ$ ) και έχουν εξαλειφθεί οι κορυφές που αντιστοιχούν στο  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Παρατηρούμε επίσης, ότι οι κορυφές έχουν διαφορετικό ύψος σε κάθε δείγμα. Αυτό οφείλεται στην κρυσταλλικότητα του κάθε δείγματος και στο πάχος του.

Πήραμε ακόμη φάσματα XRD για τα δύο δείγματα που συσσωματώθηκαν στον φούρνο κενού με τον τρόπο που αναφέρθηκε στην ενότητα 3.2. (το ένα στους  $180^\circ$  και το άλλο στους  $100^\circ$  για μία ώρα). Τα φάσματα φαίνονται στην παρακάτω εικόνα.



**Figure 3.3.2: Φάσματα XRD για συσσωμάτωση σε φούρνο κενού. Test 1:  $180^\circ$  C/1h, Test 2:  $100^\circ$  C/1h**

Παρατηρούμε πως και στις δύο περιπτώσεις έχουμε παρουσία οξειδίου του χαλκού. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στο ότι η χρησιμοποιούμενη θερμοκρασία δεν ήταν ικανή ώστε να γίνει επιτυχής συσσωμάτωση των νανοσωματιδίων, είτε στην πιθανή παρουσία οξυγόνου στον φούρνο λόγω ανεπαρκούς κενού.<sup>[41]</sup>

### 3.4 AFM

Παρακάτω βλέπουμε εικόνες που πάρθηκαν από μια δομή που δημιουργήθηκε με το μελάνι CI-004 με 10% επικάλυψη και πυκνότητα ενέργειας  $85\text{mJ}/\text{cm}^2$  (Figure 3.4.1). Από τα δεδομένα που λήφθηκαν μπορεί να υπολογιστεί μέσω του ιδιικού προγράμματος DIR το πάχος της δομής. Αυτό που παρατηρούμε είναι ότι ακόμη και σε αυτή την επικάλυψη, με το συγκεκριμένο μελάνι υπήρχε ομοιομορφία στη δομή (απουσία coffee ring effect).

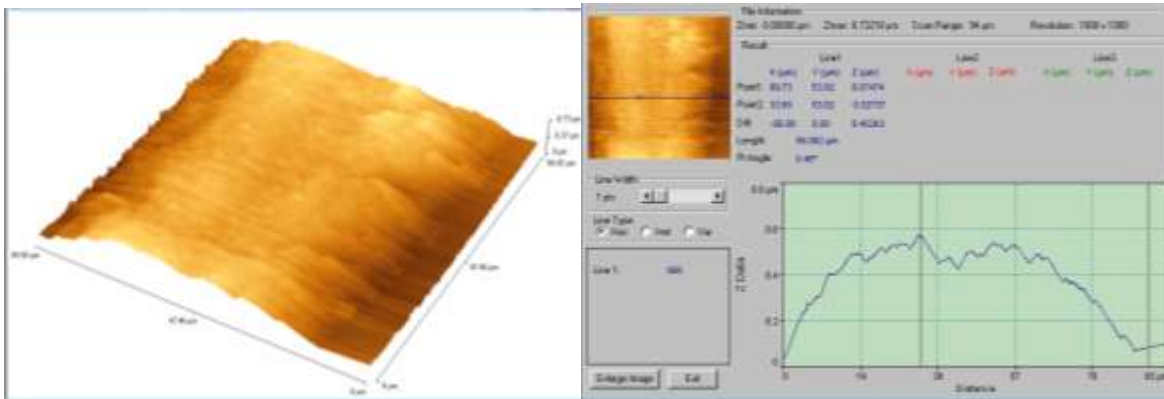


Figure 3.4.1: 3D απεικόνιση μέρους της μορφολογίας της δομής και επιμέρους στοιχεία.

Στην εικόνα Figure 3.4.2 βλέπουμε μια δισδιάστατη απεικόνιση του εσωτερικού της δομής που δημιουργήθηκε με 30% επικάλυψη και πυκνότητα ενέργειας  $85\text{mJ}/\text{cm}^2$  αλλά και του ορίου της.

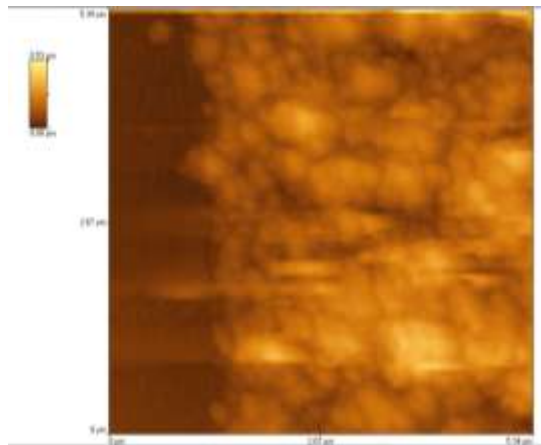


Figure 3.4.2: 2D απεικόνιση εσωτερικού της δομής και του ορίου της.

Για τη συγκεκριμένη δομή έγινε συσσωμάτωση σε φούρνο κενού στους 180° C. Η αντίσταση που μετρήσαμε ήταν αρκετά μεγάλη οπότε δεν έγινε πλήρης συσσωμάτωση. Αυτό φαίνεται και από την παραπάνω εικόνα. Βλέπουμε ότι έχουν μεν δημιουργηθεί κάποια συσσωματώματα (agglomerations) μεταξύ των νανοσωματιδίων, αλλά δεν έχουμε φτάσει στο σημείο δημιουργίας λαιμού μεταξύ αυτών και στην πλήρη συσσωμάτωσή τους.

Όσον αφορά στη μορφολογία της δομής, τα όρια της είναι καλά καθορισμένα και οι σταγόνες 'δορυφόροι' είναι ελάχιστες.



## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> – Συμπεράσματα – Μελλοντικές προτάσεις

### 4.1 Συμπεράσματα

Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν οι συνθήκες για την εκτύπωση δομών με τη μέθοδο LIFT και δοκιμάστηκαν τρεις τρόποι συσσωμάτωσης των δομών που παράχθηκαν με μελάνια νανοσωματιδίων χαλκού. Δοκιμάστηκε συσσωμάτωση με laser, σε φούρνο κενού και σε φούρνο με παροχή αδρανούς αερίου.

Καταλήξαμε στο ότι, ανάλογα με το χρησιμοποιούμενο υπόστρωμα δότη (με ή χωρίς DRL) έχουμε και διαφορετικό εύρος πυκνοτήτων ενέργειας που μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούμε υπόστρωμα με DRL οι βέλτιστες πυκνότητες ενέργειας είναι μεταξύ  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$  και  $240\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Στην περίπτωση όμως που δεν χρησιμοποιήσουμε υπόστρωμα με DRL το εύρος των πυκνοτήτων ενέργειας κυμαίνεται μεταξύ  $80\text{mJ}/\text{cm}^2$  και  $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Η επικάλυψη που μας δίνει το καλύτερο αποτέλεσμα ως προς τη μορφολογία της δομής για αυτές τις πυκνότητες ενέργειας είναι στο 30%. Τέλος οι διαφορές στα δύο υποστρώματα ήταν μικρές, κάτι που δεν μας έκανε να αποκλείσουμε κάποιο από τα δύο.

Ως προς τη συσσωμάτωση, καταφέραμε να υπερνικήσουμε το εμπόδιο της οξειδωσης του χαλκού με τη χρήση φούρνου με παροχή αδρανούς αερίου. Η καλύτερη τιμή της ειδικής αντίστασης που επιτύχαμε ήταν  $4.06 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  η οποία ήταν μόλις 46 φορές μεγαλύτερη αυτής των προδιαγραφών του μελανιού και 240 φορές μεγαλύτερη αυτής του συμπαγούς χαλκού.

Το ότι δεν καταφέραμε να συσσωματώσουμε τις δομές με τις άλλες δύο μεθόδους δε τις καθιστά ακατάλληλες. Αξίζει να γίνουν προσπάθειες μελλοντικά στην επίτευξη συσσωμάτωσης με laser καθώς θα μειωθεί κατά πολύ ο χρόνος συσσωμάτωσης και ιδανικά η όλη διαδικασία θα γίνεται σε δύο στάδια χωρίς την ανάγκη μεταφοράς της δομής σε άλλο χώρο. Θα έχουμε εκτύπωση των δομών και συσσωμάτωσή τους στην ίδια διάταξη.

Αξίζει ακόμη να μελετηθεί η συμπεριφορά άλλων υλικών, όπως ημιαγωγών, αγωγίμων πολυμερών και οξειδίων μετάλλων, στην εκτύπωση με τη μέθοδο LIFT ώστε να εξερευνηθούν τα όρια της μεθόδου καθότι, την τελευταία δεκαετία, η ζήτηση για εφαρμογές όπως ευέλικτες οθόνες και αισθητήρες, φορητά συστήματα παρακολούθησης της υγείας και ηλιακές κυψέλες χαμηλού κόστους, είναι αυξημένη (Figure 4.1).



Figure 4.1: Εφαρμογές εκτυπωμένων ηλεκτρονικών

- 
- <sup>1</sup> *I.Zergioti*, LaserMicroFab-Laser Digital Micro-Nano fabrication for Organic Electronics and Sensor applications, (2012).
- <sup>2</sup> *T.Adcock, D.Fenner*, Traditional Technology Addresses Today's Smaller, Lower Cost Requirements, [www.henkel.com/electronics](http://www.henkel.com/electronics), (2010)
- <sup>3</sup> *A.Karwa*, Printing Studies with Conductive Inks and Exploration of New Conductive Polymer Compositions, (2006)
- <sup>4</sup> *Y.Zhang, C.Liu, D.C.Whalley*, proceedings in conference: Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP) (2009)
- <sup>5</sup> *K.Yeong*, Inkjet Printing: Microfluidics for the Nanoscale, Presented at Nanomaterials, (2010)
- <sup>6</sup> *A.Sridhar, T.Blaudeck, R.R.Baumann*, Inkjet Printing as a Key Enabling Technology for Printed Electronics Material Matters Volume 6 Article 1 (2011)
- <sup>7</sup> Professional Prepress, Printing & Publishing, Printing Processes, pages 108-109
- <sup>8</sup> Speedball, Screen Printing Instruction Booklet, [www.speedballart.com](http://www.speedballart.com)
- <sup>9</sup> <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-fabrication/lc-printing/lc-gravure.html>
- <sup>10</sup> <http://www.pneac.org/printprocesses/gravure/>
- <sup>11</sup> *M.Makrygianni, S.Papazoglou, I.Zergioti*, DIRECT LASER PRINTING FOR ORGANIC ELECTRONICS, Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering. (2015)
- <sup>12</sup> *A.Pique, et al.*, A novel laser transfer process for direct writing of electronic and sensor materials proceeding in 5<sup>th</sup> International Conference on laser Ablation, Appl. Phys. A 69 [Suppl.], S279–S284 (1999)
- <sup>13</sup> *F.Zacharatos, M.Makrygianni, R.Geremia, E. Biver, D.Karnakis, S.Leyder, D.Puerto, P.Delaporte, I.Zergioti*, Laser Direct Write micro-fabrication of large area electronics on flexible substrates, Applied Surface Science (2015)
- <sup>14</sup> *C.B.Arnold, P.Serra, A.Pique*, Laser Direct-Write Techniques for Printing of Complex Materials, MRS BULLETIN, VOLUME 32, (2007)
- <sup>15</sup> *M.Duocastella, P.Serra, H.Kim, A.Pique*, Optimization of laser printing of nanoparticle suspensions for microelectronic applications Appl Phys A (2012) 106:471–478
- <sup>16</sup> The History of Laser Forward Transfer Techniques, Chapter 2, p.:10-39
- <sup>17</sup> *M.Dragomir*, Metallic Nanoparticles, Doctoral study
- <sup>18</sup> *Oleg A. Yeshchenko, Igor M. Dmitruk, Alexandr A. Alexeenko, and Andriy M. Dmytruk* Phys. Rev. B **75**, 085434 – 2007
- <sup>19</sup> *Ph.Buffat, J-P.Borel*, Size effect on the melting temperature of gold particles, physical review A, volume 13, number 6, p. 2287-2298, June 1976.

- 
- <sup>20</sup> <http://arxiv.org/pdf/cond-mat/0701276.pdf>
- <sup>21</sup> *Ch.Boutopoulos, I.Kalpyris, E.Serpetzoglou, I.Zergioti*, Laser-induced forward transfer of silver nanoparticle ink: time-resolved imaging of the jetting dynamics and correlation with the printing quality, *Microfluid Nanofluid* (2014) 16:493–500
- <sup>22</sup> *D.G.Gromov, S.A.Gavrilov*, *Thermodynamics - Physical Chemistry of Aqueous Systems* (2011), Chapter 7
- <sup>23</sup> *P.Rima, K.M.Apurba*, Photoluminescence from SWCNT/Cu Hybrid Nanostructure Synthesized by a Soft Chemical Route, *ISRN Optics* (2012)
- <sup>24</sup> *Y.Yuan, T.R.Lee*, *Surface Science Techniques*, Springer Series in Surface Sciences 51, (2013)
- <sup>25</sup> *M.Zenou, O.Ermak, A.Saar, Z.Kotler*, Laser sintering of copper nanoparticles, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014)
- <sup>26</sup> *Z.Yang*, Nanoparticle Inks for Printed Electronics, [www.nanomastech.com](http://www.nanomastech.com)
- <sup>27</sup> *M.L.Allen, M.Aronniemi, T.Mattila, A.Alastalo, K.Ojanpera, M.Suhonen, H.Seppa*. Electrical sintering of nanoparticles structures, *Nanotechnology* 2008, 19, p 175201.
- <sup>28</sup> *J.Perelaer, M.Klokkenburg, C.E.Hendriks, U.S.Schubert*. *Adv. Mater.* 2009, 21, pp 4830–4834.
- <sup>29</sup> *S.J.Joo, H.J.Hwang, H.S.Kim*. *Nanotechnology* 2014, 25, p 265601.
- <sup>30</sup> *N.R.Bieri, J.Chung, S.E.Haferl, D.Poulikakos, C.P.Grigoropoulos*. Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions, *Appl. Phys. Lett.* 2003, 82, pp 3529–3531.
- <sup>31</sup> *D.Lee, F.Allen, H.K.Park, C.P.Grigoropoulos*, Laser-Induced Reductive Sintering of Nickel Oxide Nanoparticles under Ambient Conditions, *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, (2015)
- <sup>32</sup> *M.Joo, B.Lee, S.Jeong, M.Lee*, Laser sintering of Cu paste film printed on polyimide substrate *Applied Surface Science* 258 (2011) 521– 524
- <sup>33</sup> *A.I.Kuznetsov, R.Kiyan, B.N.Chichkov*. Laser fabrication of 2D and 3D metal nanoparticle structures and arrays, *Opt. Express* 2010, 18 (20), p 21198.
- <sup>34</sup> *J.Niittynen, E.Sowade, H.Kang, R.R.Baumann, M.Mantysalo*, Comparison of laser and intense pulsed light sintering (IPL) for inkjet-printed copper nanoparticle layers *SCIENTIFIC REPORTS*, 5 : 8832, (2015)
- <sup>35</sup> *D.Bauerle*, *Laser Processing and Chemistry*, Fourth Edition, Springer, Pages: 270-273
- <sup>36</sup> *A.Lekatou*, Εισαγωγή στη Διάβρωση και Προστασία των Μετάλλων, pages: 37-31
- <sup>37</sup> *I.Theodorakos, F.Zaxharatos, R.Geremia, D.Karnakis, I.Zergioti*, Selective laser sintering of Ag nanoparticles ink for applications inflexible electronics, *Applied Surface Science Volume 336* (2015) Pages 157–162
- <sup>38</sup> [www.physics.ntua.gr/pdf\\_doc\\_files/seminario\\_fysikhs.../lkarios.pps](http://www.physics.ntua.gr/pdf_doc_files/seminario_fysikhs.../lkarios.pps)
- <sup>39</sup> Πανεπιστήμιο Κρήτης, Περίθλαση Ακτίνων Χ, Διάλεξη 5<sup>η</sup>

---

<sup>40</sup> <http://www.metal.ntua.gr/uploads/3584/526/ex01.pdf>

<sup>41</sup> *E. Yu, L. Piao, S. Kim*, Bull. Korean Chem. Soc. 2011, Vol. 32, No. 11