



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ  
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ  
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Ανάπτυξη υβριδικών (οργανικών/ανόργανων)  
τρανζίστορ με την τεχνική απευθείας εγγραφής  
με laser**

---

**Διδακτορική Διατριβή**

**Μαρίνα Μακρύγιαννη**

**Αθήνα, 2017**





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ  
ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ανάπτυξη υβριδικών (οργανικών/ανόργανων) τρανζίστορ με την τεχνική  
απευθείας εγγραφής με laser

### ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Συμβουλευτική Επιτροπή : Δημήτριος Τσαμάκης

Ιωάννης Π. Ξανθάκης

Ιωάννα Ζεργιώτη

Εγκρίθηκε από την επταμελή εξεταστική επιτροπή την 21/12/2017.

.....

Δημήτριος Τσαμάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ιωάννης Π. Ξανθάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ιωάννα Ζεργιώτη

Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

.....

Δημήτριος Τσουκαλάς

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ευάγγελος Χριστοφόρου

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Ιωάννης Ράπτης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....

Σταύρος Χατζανδρούλης

Ερευνητής Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτος

.....  
Μαρίνα Μακρύγιαννη  
Διδάκτωρ Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Μαρίνα Μακρύγιαννη 2017.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου

## Πίνακας Περιεχομένων

Περίληψη.....	11
Abstract .....	13
Πίνακας Συντομογραφιών.....	15
1 Επισκόπηση τεχνικών εκτύπωσης για ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων .....	17
1.1 Εκτυπωμένα ηλεκτρονικά .....	17
1.2 Η τεχνική LIFT.....	18
1.2.1 Ιστορική Αναδρομή.....	18
1.2.2 Χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος με τεχνική LIFT .....	19
1.2.3 Αλληλεπίδραση παλμών laser με ύλη: .....	20
1.2.4 Χρονοεξαρτώμενη απεικόνιση της μεταφοράς υλικού με τη τεχνική LIFT ...	21
Συμπεράσματα.....	27
Αναφορές.....	28
2 Εκτύπωση με laser μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (metal NP inks).....	32
2.1 Επιλογή μελανιών.....	33
2.2 Θερμικές διαδικασίες μετά την εκτύπωση για τη δημιουργία αγώγιμων επαφών ..	34
2.3 Χρήση των μελανιών σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά .....	36
Συμπεράσματα.....	38
Αναφορές.....	39
3 Τρανζίστορ λεπτού υμενίου (Thin-Film Transistor - TFTs) .....	43
3.1 Ιστορική Αναδρομή.....	43
3.2 Αρχιτεκτονικές ενός OTFT: .....	44
3.3 Οργανικοί ημιαγωγοί.....	45
3.4 Αρχή λειτουργίας των Οργανικών Τρανζίστορ.....	47
3.4.1 Βασική λειτουργία ενός OTFT με ημιαγωγό τύπου p.....	47
3.4.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και εξαγωγή παραμέτρων .....	47
3.4.3 Επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής/υποδοχής και καναλιού .....	50
Συμπεράσματα.....	51
Αναφορές.....	52
4 Πειραματική διαδικασία.....	54
4.1 Διάταξη πειραμάτων LIFT στερεάς φάσης .....	54
4.1.1 Πηγή Laser .....	55
4.1.2 Οπτικά συστήματα .....	56

4.1.3	Επιλογή πυκνότητας ενέργειας.....	57
4.1.4	Επιλογή ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος .....	60
4.2	Διάταξη πειραμάτων LIFT υγρής φάσης.....	62
4.2.1	Πειράματα LIFT υγρής φάσης .....	62
4.2.2	Πειράματα χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης για LIFT υγρής φάσης. 62	
4.2.3	Προετοιμασία υποστρωμάτων δότη μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού .....	65
4.3	Οπτικές ιδιότητες υλικών .....	66
	Αναφορές.....	67
5	Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ κάτω πύλης και κάτω επαφών (BG-BC).....	69
5.1	Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ BG-BC με βάση τον οργανικό ημιαγωγό P3HT 69	
5.1.1	Μορφολογικός, δομικός και οπτικός χαρακτηρισμός λεπτών P3HT υμενίων πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser .....	69
5.1.2	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός εκτυπωμένων P3HT τρανζίστορ .....	72
5.1.3	Γήρανση των διατάξεων.....	73
5.2	Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ BG-BC με βάση τον οργανικό ημιαγωγό PQT-12 75	
5.2.1	Μορφολογικός, δομικός και οπτικός χαρακτηρισμός λεπτών PQT-12 υμενίων πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser .....	75
5.2.2	Μορφολογικός χαρακτηρισμός του SiO <sub>2</sub> οξειδίου πύλης .....	80
5.2.3	Εκτυπωμένες PQT-12 δομές πάνω σε TFT διατάξεις και μορφολογικός χαρακτηρισμός .....	81
5.2.4	Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός.....	82
	Συμπεράσματα.....	87
	Αναφορές.....	88
6	Εκτύπωση πολυστρωματικών δομών για ανάπτυξη τρανζίστορ πάνω πύλης.....	91
6.1	Εκτύπωση με LIFT μικρο-δομών τριών στρωμάτων .....	91
6.2	Εκτύπωση με LIFT μικρο-δομών τριών στρωμάτων πάνω σε S/D ηλεκτρόδια .....	92
	Συμπεράσματα.....	94
	Αναφορές.....	95
7	Χρονοεξαρτώμενη απεικόνιση της τεχνικής LIFT σε υγρή φάση .....	97
7.1	Χρονική εξέλιξη της φυσαλίδας ατμού .....	97
7.2	Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας στη δυναμική συμπεριφορά μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού .....	99
7.3	Μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στο χωρικό μέγεθος της εκτυπωμένης σταγόνας.....	105

7.3.1	Επίδραση της διαβροχής του υποστρώματος αποδέκτη στη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης.....	105
7.3.2	Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του παλμού στη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης.....	108
	Συμπεράσματα.....	110
	Αναφορές.....	111
8	Εκτύπωση με LIFT μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού (Cu NP inks).....	113
8.1	Προετοιμασία υποστρωμάτων δότη και πειραματική διάταξη.....	113
8.2	Επίδραση του υποστρώματος δότη στις εκτυπωμένες σταγόνες.....	113
8.3	Εκτύπωση με LIFT σύνθετων δομών.....	117
8.4	Πυροσυσσωμάτωση στις εκτυπωμένες δομές για δημιουργία αγωγίμων επαφών.....	119
8.5	Εφαρμογές.....	122
	Συμπεράσματα.....	124
	Αναφορές.....	125
9	Συμπεράσματα – Μελλοντικοί στόχοι.....	127
	Παράρτημα Α.....	130
	Παράρτημα Β.....	133





## Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής αφορά στο πεδίο των εκτυπωμένων ηλεκτρονικών. Τριμελής συμβουλευτική επιτροπή της παρούσας διατριβής αποτέλεσαν οι: Καθηγητής Δημήτριος Τσαμάκης, Καθηγητής Ιωάννης Ξανθάκης, Αν. Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη.

Κατά τη διάρκεια αυτής της διδακτορικής διατριβής είχα την ευκαιρία να συνεργαστώ με ένα μεγάλο αριθμό επιστημόνων οι οποίοι συνετέλεσαν στην διεξαγωγή της διατριβής.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου Καθηγητή ΕΜΠ Δημήτριο Τσαμάκη, ο οποίος μου ανέθεσε τη παρούσα διδακτορική διατριβή. Χωρίς την καθοδήγηση, και την στήριξη του δεν θα μπορούσε να είχε ολοκληρωθεί η διατριβή αυτή. Η ευρεία γνώση του στο πεδίο της Μικροηλεκτρονικής και ο λογικός τρόπος σκέψης του συνέδραμαν στην επίλυση τεχνικών προβλημάτων που οδήγησε στην ανάπτυξη λειτουργικών τρανζίστορ.

Επιπλέον, νοιώθω την ανάγκη να κάνω ειδική αναφορά στην Αν. Καθηγήτρια Ιωάννα Ζεργιώτη, η οποία με παρότρυνε να συνεχίσω τις σπουδές μου μετά την ολοκλήρωση του μεταπτυχιακού μου στο Διατμηματικό Πρόγραμμα «Μικροσυστήματα και Νανοδιατάξεις» του ΕΜΠ, και μου έδωσε πλήρη πρόσβαση όλα αυτά τα χρόνια στα εργαστήρια Laser και εφαρμογών του Τομέα Φυσικής. Επίσης, μου έδωσε την ευκαιρία να συνεργαστώ με άλλες ερευνητικές ομάδες του εξωτερικού. Οι γνώσεις της πάνω στη τεχνική εκτύπωσης με Laser (LIFT), συνέβαλαν στην επιτυχή έκβαση των πειραμάτων εκτύπωσης.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή Ιωάννη Ξανθάκη για τις επιστημονικές παρατηρήσεις που έθιζαν καίρια σημεία της εργασίας, και την υποστήριξη του διδακτορικού μου. Επιπρόσθετα, πέρα από τις ερευνητικές του συμβουλές, δε θα ξεχάσω ποτέ και τις φιλικές συζητήσεις μαζί του.

Τα μέλη της επταμελούς επιτροπής Καθηγητές Δημήτριο Τσουκαλά και Ιωάννη Ράπη, ευχαριστώ για τις συμβουλές, την βοήθεια και καθοδήγηση τους σε τεχνικά θέματα, στα πλαίσια των πειραμάτων που διεξήχθησαν για την παρούσα διδακτορική διατριβή, καθώς και για την πρόσβαση στα ερευνητικά τους εργαστήρια. Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή Ευάγγελο Χριστοφόρου που δέχτηκε να συμμετέχει στην επταμελή μου επιτροπή.

Τους ερευνητές Δρ. Σταύρο Χατζανδρούλη και Δρ. Βασιλική Τσούτη του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και νανοτεχνολογίας του Ε.Κ.Ε.Φ.Ε. Δημόκριτου καθώς και την υποψήφια διδάκτορα Μυρτώ Φιλιππίδου για την συνεργασία μας και την παροχή υβριδικών υποστρωμάτων στα πλαίσια της ανάπτυξης οργανικών (υβριδικών) τρανζίστορ.

Τον Αν. Καθηγητή Κωνσταντίνο Κορδάτο της σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ που μου έδωσε πρόσβαση στο εργαστήριο του και την Δρ. Αφροδίτη Ντζιούνη που βοήθησε κατά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης στα πλαίσια της ανάπτυξης αγώγιμων δομών χαλκού.

Τον Αν. Καθηγητή Sébastien Sanaur (Centre Microélectronique de Provence of the Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne) για τη συνεργασία μας και τις συμβουλές του κατά τη συγγραφή της δημοσίευσης του 2016 που αφορούσε την ανάπτυξη λειτουργικών οργανικών τρανζίστορ.

Τους ερευνητές Δρ. Philippe Delaporte, Δρ. Anne Patricia Alloncle, και Δρ. Ludovic Rapp του εργαστηρίου LP3 - Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (Marseille, France) για τη συνεργασία μας καθώς και τη πρόσβαση στο ερευνητικό τους εργαστήριο.

Τους συναδέλφους Δρ. Χρήστο Σαργέντη, Νίκο Μπρίλη και Λουκά Καστάνη από το εργαστήριο «Ηλεκτρονικών Υλικών και Νανοηλεκτρονικών Διατάξεων» των κύριων Τσαμάκη και Ξανθάκη, για τη συνεργασία μας και τις πολύτιμες συμβουλές τους.

Επίσης, θα ήθελα να αναφερθώ στους παλιούς και νέους συναδέλφους του Τομέα Φυσικής, Δρ. Χρήστο Μπουτόπουλο, Δρ. Ευάγγελο Σκοτάδη, Ιωάννη Καλπύρη, Μαρία Γιάμαλη, Δρ. Σπύρο Σταθόπουλο, Δρ. Παναγιώτη Μπούσουλα, Δρ. Ειρήνη Μιχελακάκη, Δρ. Παναγιώτη Κλώνο, Λάμπρο Πατσιούρα, Δρ. Emanuele Verreli, και Δρ. Ελίνα Σπυράτου, για τη συνεργασία μας και την παρέα μας, όλα αυτά τα χρόνια. Τους ευχαριστώ και τους εύχομαι κάθε προσωπική και επαγγελματική επιτυχία.

Τον Ιωάννη Θεοδωράκο και Αγαμέμνων Καλαϊτζή για τη συνδρομή τους στα πειράματα του κεφαλαίου 7. Τους Χριστίνα Κρύου, Σίμο Παπάζογλου, Δρ. Μαρία Μασσαούτη και Δρ. Φιλήμονα Ζαχαράτο για τη φιλική συνεργασία μας και τις χρήσιμες συμβουλές τους.

Ιδιαίτερη αναφορά θα ήθελα να κάνω στους συναδέλφους μου και φίλους μου, Κατερίνα Αργύρη για τις χρήσιμες διορθώσεις της κατά τη συγγραφή της εργασίας καθώς και τους Δρ. Μαριανέζα Χατζηπέτρου, Δρ. Μαριάνθη Παναγοπούλου, Δρ. Στέφανο Κουτσομπή, η συμπόρευση μας στο εργαστήριο έθεσε τη βάση της φιλίας μας, η οποία με τα χρόνια δυνάμωσε μέσα από τις κοινές μας αγωνίες, αναζητήσεις και ανησυχίες.

## Περίληψη

Η χρήση οργανικών υλικών σε ηλεκτρονικές διατάξεις παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον στις τεχνολογίες νέας γενιάς, γιατί συνδέεται με φθηνότερες παραγωγικές διαδικασίες, και παρέχει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν εύκαμπτα υποστρώματα. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή έγινε χρήση της τεχνικής απευθείας εγγραφής με laser (Laser Induced Forward Transfer - LIFT) για την εκτύπωση λεπτών υμενίων οργανικών ημιαγωγών καθώς και ανόργανων υλικών, σε στερεή ή υγρή φάση με τελικό στόχο την ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ.

Κατά την τεχνική LIFT μεταφέρεται μέρος ενός υλικού από ένα υπόστρωμα (δότη) σε ένα άλλο (αποδέκτη). Ειδικότερα, ο δότης ακτινοβολείται από ένα παλμό laser με αποτέλεσμα να δημιουργεί την ώθηση μέρους του υλικού προς τον αποδέκτη. Με αυτή τη τεχνική, σχηματίζονται δομές σε στερεά φάση με διαστάσεις που καθορίζονται από τη διάμετρο του παλμού του laser στον δότη.

Επιπλέον, η τεχνική είναι εφαρμόσιμη σε υγρά χαμηλού ιξώδους όσο και σε υγρά πολύ μεγάλου ιξώδους ( $> 100 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ), γνωστά και ως πάστες. Συνεπώς, μέσω της τεχνικής LIFT υγρής φάσης είναι δυνατή η εκτύπωση σύνθετων δομών από ένα μεγάλο εύρος διαλυμάτων και επιπλέον ελαχιστοποιείται η χρήση χημικών και τοξικών διαλυτών με αποτέλεσμα τη μείωση περιβαλλοντικών επιπτώσεων και του κόστους κατασκευής. Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες ιδιότητες των μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (metallic nanoparticle inks) είναι ότι τα μεταλλικά νανοσωματίδια εμφανίζουν δραστική μείωση στο σημείο τήξης τους και η ικανότητα τους αυτή προσφέρει τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με εύκαμπτα υποστρώματα.

Τα θέματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία μπορούν να χωριστούν σε δύο ενότητες.

Η πρώτη ενότητα αφορούσε στην χρήση της τεχνικής LIFT στερεάς φάσης με σκοπό την επιλεκτική εναπόθεση οργανικών ημιαγωγικών υλικών πάνω σε υβριδικά υποστρώματα (μεταλλικές επαφές/οξειδίο του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ) πάχους 100 ή 300 nm/ πυριτίο (Si) με προσμίξεις) για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ (OTFT) κάτω επαφών και κάτω πύλης. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκε η εκτύπωση μικροδομών ημιαγωγίου πολυμερικού υλικού: i) regioregular poly(3-hexylthiophene) γνωστό ως P3HT, ii) Poly(3,3'-didodecyl quarter thiophene) γνωστό ως PQT-12, iii) Poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) γνωστό ως PBTTT με τελικό στόχο να παρασκευασθούν λειτουργικά υβριδικά OTFT (οργανικά τρανζίστορ λεπτών υμενίων) όπου το εκτυπωμένο πολυμερές με laser θα λειτουργεί ως ενεργό κανάλι. Παρατηρήθηκε ότι χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIFT δεν προκαλείται κάποια καταστροφή στο υπόστρωμα ή στα ηλεκτρόδια. Τα λειτουργικά τρανζίστορ που παρασκευάστηκαν έφτασαν τιμές ευκινησίας έως  $2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Ακόμα μελετήθηκε η εκτύπωση πολυστρωματικών δομών που αποτελούνταν από μέταλλο/οργανικό διηλεκτρικό/οργανικό ημιαγωγό για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ πάνω πύλης. Στη συνέχεια, ακολούθησε μορφολογικός και ηλεκτρικός χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων διατάξεων για τον έλεγχο και επιβεβαίωση της λειτουργικότητάς τους.

Η δεύτερη ενότητα της διατριβής είχε ως αντικείμενο τη μελέτη εκτύπωσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (Χαλκού), μέσω της τεχνικής LIFT υγρής φάσης, πάνω σε

άκαμπτα υποστρώματα  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , καθώς και σε εύκαμπτα υποστρώματα με σκοπό τη δημιουργία ηλεκτροδίων πηγής και υποδοχής (Source/Drain) των οργανικών τρανζίστορ. Ειδικότερα, η διαδικασία μεταφοράς/εκτύπωσης με laser ενός υγρού περιλαμβάνει μια σειρά από ρευστομηχανικά φαινόμενα που περιγράφουν και επεξηγούν τη συμπεριφορά (εξέλιξη) του πίδακα υγρού και κατ' επέκταση τις συνθήκες της εκτύπωσης. Για τη μελέτη του μηχανισμού σχεδιάστηκαν πειράματα πλάγιας χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης με στόχο την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων για την ελεγχόμενη εκτύπωση τέτοιων μελανιών. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες κατά την εκτύπωση: i) της μη μεταφοράς στο υπόστρωμα αποδέκτη, ii) της εντοπισμένης εκτύπωσης σε σταγόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας, iii) της εκτύπωσης ακανόνιστων δομών.

Εν συνεχεία, εξετάστηκε η διαδικασία εκτύπωσης υγρών γραμμών μελανιών χαλκού με σκοπό τη βελτιστοποίηση της διακριτικής ικανότητας εκτύπωσης. Τέλος, στις εκτυπωμένες γραμμές ακολούθησε διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης για τη δημιουργία αγωγίμων δομών και η χαμηλότερη ειδική αντίσταση που μετρήθηκε ήταν περίπου 40 φορές της τιμής που δίνει ο προμηθευτής.

## Abstract

The use of organic materials in electronic devices represents the next generation of technology, enabling cheaper manufacturing process, and offering the capability to use flexible substrates. In this work, the printing of both thin film organic semiconductors and inorganic materials, in liquid or solid phase, was achieved by means of a direct-write method (Laser Induced Forward Transfer technique – LIFT), in order to fabricate organic thin film transistors (OTFT).

In LIFT, part of a material is transferred from one substrate (donor) onto another (receiver). More precisely, when the donor is irradiated with one pulse, the ejection and transfer of part of the material from the donor to the receiver takes place. With this method, precise patterns defined by the shape of the laser beam can be produced in solid phase.

In addition, LIFT technique allows a wide range of fluids to be transferred including low viscous fluids to highly viscous fluids, also known as pastes ( $> 100$  Pa.s). With this technique, it is possible to print complex structures from a wide range of solutions and the use of toxic solvents is minimized, resulting in reduced environmental impact and manufacturing costs. One of the most interesting properties of metallic nanoparticle inks is that metal NPs show a drastic reduction in their melting point which is crucial for their use with flexible substrates.

The research topics of this thesis can be divided into two sections.

In the first part, solid phase LIFT technique was used for the selective deposition of organic semiconductor materials on hybrid substrates (metallic contacts/silicon dioxide ( $\text{SiO}_2$ ) of 100 or 300 nm thicknesses/doped silicon (Si)) for the fabrication of Bottom Gate and Bottom Contact (BG-BC) organic transistors (OTFT). In particular, the printing of micro-patterns of semiconductive polymeric materials was tested including: i) regioregular poly (3-hexylthiophene) known as P3HT; ii) Poly (3,3'-didodecyl quarter thiophene) known as PQT-12; iii) Poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) known as PBTTT with aim to fabricate functioning hybrid OTFTs where the printed polymer will act as the active channel. It was found that by using the LIFT technique there is no apparent damage to the substrate or electrodes. The functional transistors yielded mobility values up to  $2.6 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{Vs}$ .

Moreover, the printing of multilayer patterns (metal / organic dielectric / organic semiconductor) was studied for the fabrication of Top Gate and Bottom Contact organic transistors. Subsequently, morphological and electrical characterization of the printed devices was carried out to test and confirm their functionality.

The second part of the thesis, focused on the study of the printing of metallic nanoparticle (Copper) inks, by means of liquid phase LIFT, on rigid  $\text{SiO}_2$  / Si, as well as flexible substrates for the formation of source and drain electrodes for organic transistors. More precisely, the laser transfer / printing process of a liquid comprises a series of fluid dynamics concepts that describe and illustrate the fluid jet behavior (evolution) and hence the printing conditions. High-speed and time-resolved shadowgraphic imaging experiments were performed in order to visualize the transfer mechanism and identify the optimal parameters for controlled printing of such inks. According to the experimental results, ejection/printing of inks can be

categorized into three main regimes: (i) non-transfer to the receiver substrate; (ii) localized high resolution droplet printing; (iii) printing of irregular structures.

Furthermore, printing of more complex patterns such as lines or interdigitated structures of copper ink was also examined in order to optimize printing resolution. Finally, a sintering process was conducted on the printed patterns in order to increase their conductivity, and the lowest specific resistance measured was about 40 times that of the value given by the supplier.

## Πίνακας Συντομογραφιών

AFM	Atomic Force Microscopy	Μικροσκόπιο Ατομικής δύναμης
Ag	Silver	Άργυρος
Au	Gold	Χρυσός
BA-LIFT	Blister actuated Laser-Induced Forward Transfer	Υποβοηθούμενη πρόσθια εκτύπωση υλικών με λέιζερ
BG-BC	Bottom Gate and Bottom Contact	Κάτω επαφών και κάτω πύλης
CA	Contact Angle	Γωνία Επαφής
Cu	Copper	Χαλκός
D	Drain	Υποδοχή
DRL	Dynamic Release Layer	Ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα
FET	Field-effect transistor	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
G	Gate	Πύλη
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital	Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
LIBT	Laser-Induced Backward Transfer	Οπίσθια εκτύπωση υλικών με λέιζερ
LIFT	Laser-Induced Forward Transfer	Πρόσθια εκτύπωση υλικών με λέιζερ
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital	Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό
MAPLE-DW	Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Write	Εκτύπωση με λέιζερ υλικών υπό μορφή σκόνης
MOSFET	Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor	Τρανζίστορ επίδρασης πεδίου Μετάλλου-Οξειδίου-Ημιαγωγού
NPs	Nanoparticles	Νανοδοματίδια
OFET	Organic field-effect transistor	Οργανικό τρανζίστορ επίδρασης πεδίου
OLED	Organic light-emitting diode	Οργανική διάταξη εκπομπής φωτός
OTFT	Organic thin-film transistor	Οργανικό τρανζίστορ λεπτού υμενίου
P3HT	Poly(3-hexylthiophene)	Πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο)
PEN	Polyethylene naphthalate	Ναφθαλικό Πολυαιθυλένιο
PET	Polyethylene terephthalate	Τερεφθαλικό Πολυαιθυλένιο
PI	Polyimide	Πολυιμίδιο
PQT-12	Poly(3,3"-didodecyl quarter thiophene)	Πολύ(δωδεκυλο-θειοφαίνιο)
Pt	Platinum	Πλατίνα
S	Source	Πηγή
SEM	Scanning Electron Microscopy	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης
TG-BC	Top Gate and Bottom Contact	Κάτω επαφών και πάνω πύλης
Ti	Titanium	Τιτάνιο
VOF	Volume of Fluid	
XRD	X-Ray Diffraction Analysis	Περιθλασίμετρο ακτίνων X



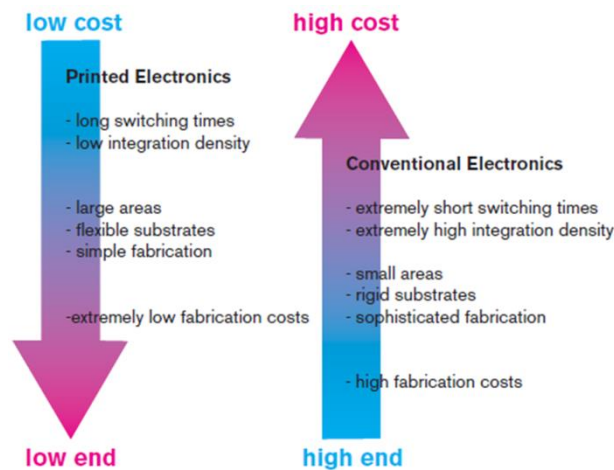


# 1 Επισκόπηση τεχνικών εκτύπωσης για ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων

## 1.1 Εκτυπωμένα ηλεκτρονικά

Ο όρος εκτυπωμένα ηλεκτρονικά (Printed Electronics) αναφέρεται σε ένα σύνολο τεχνολογιών εκτύπωσης που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ενός μεγάλου φάσματος ηλεκτρονικών διατάξεων αξιοποιώντας βιολογικά, οργανικά μέχρι και ανόργανα υλικά. Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον επικεντρώνεται γύρω από τεχνολογίες εκτύπωσης, όπως η φλεξογραφία, η μαλακή λιθογραφία, καθώς και σε τεχνικές άμεσης εκτύπωσης όπως η εκτύπωση επί της οθόνης (screen printing), ψεκασμού μελάνης (Inkjet), η μέθοδος της βαθυτυπίας (gravure printing), λόγω του χαμηλού κόστους τους και της δυνατότητας παρασκευής υψηλής πυκνότητας και μεγάλης επιφάνειας κάλυψης ηλεκτρονικών διατάξεων.

Οι τεχνολογίες άμεσης εκτύπωσης, μεταξύ άλλων και οι τεχνολογίες εκτύπωσης με λείζερ, παρέχουν τη δυνατότητα ανάπτυξης μιας νέας γενιάς ελαφριών, εύκαμπτων και χαμηλού κόστους οργανικών ηλεκτρονικών διατάξεων, οι οποίες έχουν τις ιδιότητες που παραδοσιακά συναντώνταν σε συμβατικά υλικά ημιαγωγών όπως το πυρίτιο (Διάγραμμα 1.1). Από τη μία, τα συμβατικά ηλεκτρονικά που βασίζονται στο πυρίτιο ξεπερνούν ακόμα σε εξαιρετικό βαθμό τον αριθμό και την απόδοση των οργανικών εκτυπωμένων ηλεκτρονικών (Διάγραμμα 1.2). Από την άλλη, οι τεχνολογίες εκτύπωσης παρέχουν τη δυνατότητα ανάπτυξης διατάξεων σε χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να μπορούν να χρησιμοποιούνται εύκαμπτα υποστρώματα όπως χαρτί ή πλαστικά φύλλα (π.χ. PET, PEN, PI).



Διάγραμμα 1.1: Σύγκριση μεταξύ των συμβατικών και των εκτυπωμένων ηλεκτρονικών. Οι δύο τεχνολογίες μπορούν να θεωρηθούν συμπληρωματικές. [1]



Source: IDTechEx

**Διάγραμμα 1.2:** Σύγκριση μεταξύ οργανικών και ανόργανων ηλεκτρονικών

Στην επόμενη ενότητα θα γίνει εκτενέστερη περιγραφή της τεχνικής εκτύπωσης που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα διδακτορική μελέτη, δηλαδή της τεχνικής εκτύπωσης με λέιζερ, ονομαζόμενη και LIFT (Laser-Induced Forward Transfer).

## 1.2 Η τεχνική LIFT

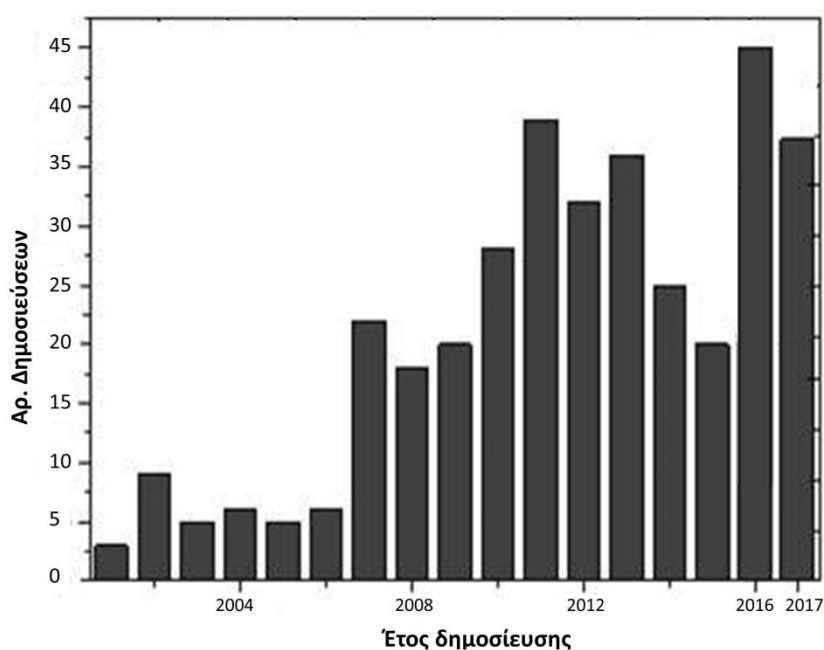
Σε αυτή την ενότητα θα γίνει αναλυτική περιγραφή της τεχνικής LIFT στερεάς και υγρής φάσης. Περιληπτικά, στην τεχνική LIFT, ένας διαφανής φορέας επικαλύπτεται με το υλικό προς εναπόθεση (υπόστρωμα δότης) και τοποθετείται παράλληλα, σε πολύ κοντινή απόσταση ( $\mu\text{m}$ ) ή σχεδόν σε επαφή (near contact) με ένα υπόστρωμα αποδέκτη. Στη συνέχεια, η δέσμη ενός παλμικού λέιζερ κατευθύνεται στη διεπιφάνεια φορέα/υλικού για να γίνει η μεταφορά του υλικού από τον δότη στον αποδέκτη. Η επιτυχία μιας τέτοιας μεταφοράς εξαρτάται από την επιλογή του laser (μήκος κύματος, πυκνότητα ενέργειας, μήκος παλμού...) και από τη δομή των υπόλοιπων εξαρτημάτων.

### 1.2.1 Ιστορική Αναδρομή

Η τεχνική LIFT, είναι μια τεχνική άμεσης εκτύπωσης με laser με δυνατότητα εναπόθεσης δομών σε υγρή ή στερεά φάση με υψηλή διακριτική ικανότητα. Η τεχνική εκτύπωσης με laser άρχισε να γίνεται γνωστή από τις αρχές της δεκαετίας του 70, γνωστή τότε ως διαδικασία μεταφοράς και εγγραφής υλικού (material transfer recording process), όπου το laser χρησιμοποιήθηκε για μεταφορά υλικού και εγγραφή εικόνας [2,3]. Η πρώτη καταγραφή δημοσίευσης με τον όρο LIFT, έγινε το 1986 από τους J. Bohandy et al. [4] για την εκτύπωση δομών χαλκού σε επιφάνειες πυριτίου. Η μελέτη αποτέλεσε την αρχή συστηματικών ερευνών σχετικά με το μηχανισμό μεταφοράς που συμβαίνει κατά την εκτύπωση με τη τεχνική LIFT. Ένα χρόνο αργότερα, η ίδια ομάδα [5] πρότεινε μια πιο ακριβή εξήγηση για το μηχανισμό εκτύπωσης χαλκού με το LIFT. Τα βασικά στάδια του μηχανισμού συνοψίζονται στα εξής: (i) η παλμική ακτινοβολία στον δότη οδηγεί σε θέρμανση και τήξη του χαλκού στη διεπιφάνεια χαλκού/διαφανούς υποστρώματος, (ii) η αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνει χώρα σε εντοπισμένη περιοχή του μετάλλου (στην ακτινοβολημένη περιοχή), (iii) ακολουθεί μια γρήγορη μεταβολή φάσης στο στρώμα χαλκού (τήξη μέρους του χαλκού) και αποκοπή του υγρού από τον δότη (iv) και τέλος το υγρό προωθείται στο υπόστρωμα αποδέκτη όπου

στερεοποιείται ξανά και δημιουργείται στερεή δομή. Γενικά, οι προϋποθέσεις που πρέπει να πληρούνται για την επίτευξη ομοιογενούς μεταφοράς υλικού με υψηλή διακριτική ικανότητα εκτύπωσης περιλαμβάνουν: i) το ελεγχόμενο πάχος και ομοιόμορφη επικάλυψη της επιφάνειας δότη από το υλικό προς εκτύπωση, ii) το διάκενο μεταξύ των υποστρωμάτων δότη/αποδέκτη πρέπει να διατηρείται σε μικρή απόσταση (δεκάδες έως εκατοντάδες μικρομέτρων) ή σε επαφή μεταξύ τους, iii) κατάλληλη επιλογή του laser (μήκος κύματος, πυκνότητα ενέργειας, μήκος παλμού...) για την επιτυχή εκτύπωση δομών (δομές με καθορισμένα όρια και παράλληλα διατήρηση των ιδιοτήτων του μεταφερόμενου υλικού).

Στα χρόνια που ακολούθησαν, το ενδιαφέρον γύρω από την εκτύπωση υλικών με τη τεχνική LIFT αυξήθηκε ραγδαία, ενώ έχουν αναφερθεί αρκετές δημοσιεύσεις σχετικά με την εκτύπωση με laser υλικών όπως οξειδία ( $Al_2O_3$  [6],  $In_2O_3$  [7],  $SnO_2$  [8]), πολυμερή [9], μελάνια νανοσωματιδίων [10], ακόμα και βιοϋλικά [11,12]. Τα πλεονεκτήματα της εκτύπωσης με λέιζερ συνοψίζονται στα ακόλουθα: (i) μπορεί να εφαρμοστεί σε υγρή ή στερεή φάση, (ii) σε συνθήκες δωματίου ή υπό κενό και (iii) δεν απαιτείται η χρήση μάσκας, όπως στην περίπτωση της λιθογραφίας, ή ακροφυσίου (εκτύπωση Inkjet). Επιπλέον, είναι μια γρήγορη τεχνική και έχει εύκολα ενσωματωθεί σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών (Διάγραμμα 1.3).

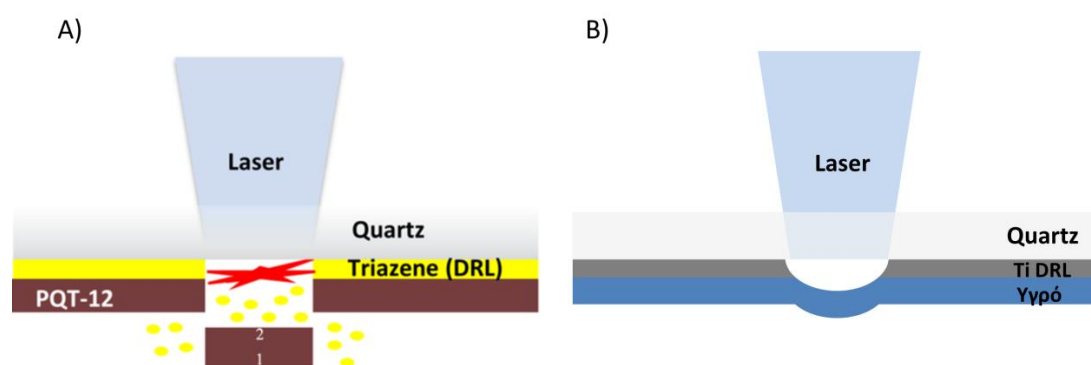


**Διάγραμμα 1.3:** Επισκόπηση δημοσιεύσεων που σχετίζονται με τη τεχνική LIFT. Τα δεδομένα ελήφθησαν από το Scopus 2017

### 1.2.2 Χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος με τεχνική LIFT

Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν παρουσιαστεί καινούργιοι όροι που περιγράφουν τεχνικές εκτύπωσης με λέιζερ οι οποίες όμως αποτελούν παραλλαγές της ίδιας της τεχνικής LIFT με ονομασίες όπως (DRL) LIFT [13,14,15,16], blister actuated laser-induced forward transfer (BA-LIFT) [17], Laser-Induced Backward Transfer (LIBT) [18] και Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation-Direct Write (MAPLE-DW) [19]. Η κύρια παραλλαγή σε αυτές τις τεχνικές είναι η εισαγωγή ενός ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος μεταξύ του διαφανούς φορέα και του υλικού προς εναπόθεση έτσι ώστε κατά την ακτινοβολήση του δότη να μην

επηρεάζεται το υλικό προς εναπόθεση (Διάγραμμα 1.4). Η πρώτη μελέτη που αφορούσε τη χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος (Dynamic Release Layer\_DRL) με τη τεχνική LIFT δημοσιεύτηκε το 1993 από τους Tolbert et al. [20]. Τα πιο κοινά ενδιάμεσα απορροφητικά στρώματα είναι είτε μεταλλικά στρώματα (όπως Ti, Au, Cr) [21] ή UV-φωτοευαίσθητα πολυμερή (όπως η τριαζίνη (triazene\_TP), ή φιλμ πολυϊμιδίου\_PI) [22,23]. Συγκεκριμένα, για τη μεταφορά ημιαγωγικών δομών επιλέγεται ως DRL ένα πολυμερικό στρώμα γιατί έχει την ιδιότητα να αποσυντίθεται καθώς δέχεται την ακτινοβολία λέιζερ [24] (Διάγραμμα 1.4A), ενώ με τη χρήση μεταλλικού DRL υπάρχει κίνδυνος να μεταφερθούν μεταλλικά νανοσωματίδια μαζί με το μεταφερόμενο ημιαγωγικό υλικό με αποτέλεσμα να επηρεάζονται οι ιδιότητες του [14].



**Διάγραμμα 1.4:** Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής DRL LIFT: A) DRL LIFT σε στερεά φάση όπου ο παλμός λέιζερ απορροφάται από το ενδιάμεσο πολυμερικό στρώμα τριαζίνης TP, αποσυντίθεται σε πτητικά σωματίδια παρέχοντας έτσι την ώθηση προς τα εμπρός για τη μεταφορά της ημιαγωγικής μικροδομής, B) DRL LIFT σε υγρή φάση όπου κατά την ακτινοβολία του δότη παράγεται μια φυσαλίδα ατμού που ωθεί το υπόλοιπο υγρό προς τα εμπρός.

### 1.2.3 Αλληλεπίδραση παλμών laser με ύλη:

Σε μακροσκοπική θεώρηση, κατά την αλληλεπίδραση ακτινοβολίας-ύλης, μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από το υλικό, ενώ το υπόλοιπο την διαπερνά. Η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας ( $I$ ) από ένα υλικό πάχους  $x$ , περιγράφεται από την σχέση Beer-Lambert:  $I = I_0 e^{-\alpha x}$ , όπου  $I_0$  η ένταση της εισερχόμενης ακτινοβολίας και  $\alpha$  ( $m^{-1}$ ) ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού, που εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Επιπλέον, το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας στο υλικό ( $\delta$ ), ορίζεται ως το βάθος για το οποίο η ένταση της ακτινοβολίας έχει μειωθεί κατά ένα παράγοντα  $1/e$  (στο 37%) από την εισερχόμενη ένταση. Έχουμε:  $\delta = \frac{1}{\alpha}$  (m).

### Ακτινοβολία με παλμούς χρονικής διάρκειας νανοσεκόντ

Στη περίπτωση που η διάρκεια παλμού του laser είναι κάποια ns ( $10^{-9}$  sec) τότε καθώς ακτινοβολείται ένα μέταλλο διεγείρονται ηλεκτρόνια σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες. Σε έναν καλό αγωγό ο μέσος ελεύθερος χρόνος μεταξύ των κρούσεων των ηλεκτρονίων είναι ίσος με  $10^{-14}$  έως  $10^{-13}$  sec. Επομένως για χρόνο  $10^{-9}$  sec θα είναι πολλαπλές οι συγκρούσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων καθώς και μεταξύ ηλεκτρονίων-φωτονίων του πλέγματος. Για το λόγο αυτό μπορεί να θεωρηθεί ότι η ακτινοβολία μετατρέπεται σε θερμότητα εντός του όγκου που έχει απορροφηθεί [25].

## Ακτινοβολήση με παλμούς διάρκειας πικοσεκόντ

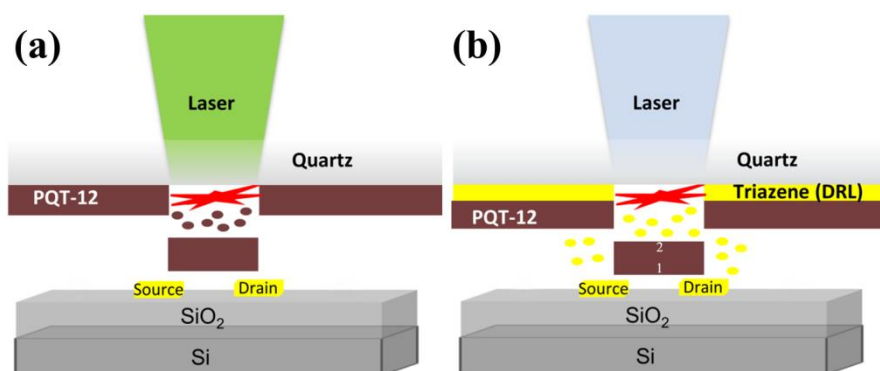
Στη περίπτωση που η διάρκεια παλμού του laser είναι κάποια ps ( $10^{-12}$  sec), τότε η διάρκειά του βρίσκεται ανάμεσα στη θερμική επαναφορά των ηλεκτρονίων (electron cooling time) και του χρόνου θέρμανσης του πλέγματος. Σημειώνεται ότι μόλις ακτινοβοληθεί το μέταλλο, τα ηλεκτρόνια αρχίζουν και ψύχονται λόγω της μεταφοράς ενέργειας στο πλέγμα και της θερμικής αγωγιμότητας στο συμπαγές μέταλλο. Στη περίπτωση λοιπόν βραχέων παλμών (ps) η θερμοκρασία στο πλέγμα είναι μικρότερη της θερμοκρασίας ηλεκτρονίων και κατά συνέπεια μπορεί να θεωρηθεί αμελητέο [26].

### 1.2.4 Χρονοεξαρτώμενη απεικόνιση της μεταφοράς υλικού με τη τεχνική LIFT

Η τεχνική LIFT μπορεί να χωριστεί σε δύο βασικές κατηγορίες: 1) στη τεχνική LIFT στερεάς φάσης όπου το υλικό προ εκτύπωση στο δότη είναι στερεό και 2) στη τεχνική LIFT υγρής φάσης όπου το υλικό στο δότη είναι υγρό.

#### Τεχνική LIFT στερεάς φάσης

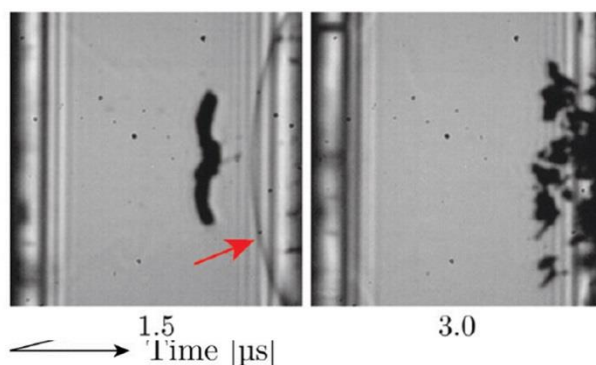
Συνοπτικά, στην τεχνική LIFT στερεάς φάσης, εναποτίθεται ένα στερεό υλικό πάχους έως 1  $\mu\text{m}$  πάνω στο διαφανή φορέα για το σχηματισμό του υποστρώματος δότη. Στη συνέχεια τοποθετείται παράλληλα και πολύ κοντά με το υπόστρωμα αποδέκτη ( $< 100 \mu\text{m}$ ). Καθώς απορροφάται η ακτινοβολία από το υλικό, στη διεπιφάνεια υλικού/διαφανούς φορέα, δημιουργούνται τοπικά θερμικά και μηχανικά φαινόμενα με συνέπεια την αποκόλληση και εκτύπωση μέρους του υλικού στον αποδέκτη (Διάγραμμα 1.5). Η εκτύπωση στερεών υλικών είναι μια αρκετά ευαίσθητη διαδικασία και είναι χρήσιμη η μελέτη της συμπεριφοράς του υλικού κατά την ακτινοβολήση και μεταφοράς του μέσω τεχνικών πλάγιας απεικόνισης.



Διάγραμμα 1.5: Σχηματική αναπαράσταση της τεχνικής LIFT σε στερεά φάση: (a) χωρίς τη χρήση DRL, όπου ο παλμός λέιζερ απορροφάται από το ημιαγώγιμο οργανικό υλικό με αποτέλεσμα την αποκοπή και τη μεταφορά μιας μικροδομής προς τον αποδέκτη. (b) Χρησιμοποιώντας ένα ενδιάμεσο στρώμα.

Μία από τις πρώτες μελέτες γύρω από το μηχανισμό LIFT στερεάς φάσης, αφορούσε την απεικόνιση της εκτύπωσης βιοϋλικών όπως δομές ενζύμων χρησιμοποιώντας παλμούς laser διάρκειας 500 fs και ns στα 248 nm [27]. Η σύγκριση της εκτύπωσης με παλμούς διαφορετικής χρονικής διάρκειας έδειξε ότι με fs παλμούς το μεταφερόμενο κομμάτι είναι αρκετά κατευθυντικό επιτρέποντας υψηλή διακριτική ικανότητα εκτύπωσης, εν αντιθέσει με τους ns παλμούς. Μια άλλη ομάδα [28] χρησιμοποίησε τη τεχνική χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης για να παρατηρήσει τη μεταφορά ενός πολυμερικού υλικού, της τριαζίνης. Μέσω μιας σειράς εικόνων παρατηρήθηκε η μεταφορά μιας μικρο-δομής όπου αρχικά καθώς

αποκολλάται από το δότη έχει ένα καλά καθορισμένο σχήμα, όμως στη συνέχεια καθώς συνεχίζει να ταξιδεύει, παραμορφώνεται και χάνει το αρχικό της σχήμα. Σε πολλές περιπτώσεις, το LIFT στερεάς φάσης οδηγεί σε τήξη και αποσύνθεση του υλικού κατά τη μεταφορά του ή σε εκτυπωμένη δομή με ρωγμές και κενά στην επιφάνεια της. Για να αποφευχθεί το παραπάνω προτείνεται η χρήση στρώματος DRL για την προστασία από την ακτινοβολία του προς μεταφορά υλικού. Ειδικότερα, η χρήση τριαζίνης ως DRL έχει δείξει πολλά υποσχόμενα αποτελέσματα στη μεταφορά οργανικών ημιαγωγών και μεταλλικών δομών [22]. Ένας άλλος λόγος που μπορεί να προκαλέσει την αποσύνθεση της μεταφερόμενης δομής είναι η ύπαρξη ενός ακουστικού κύματος το οποίο προπορεύεται της δομής. Πειράματα χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης από τους Fardel et al. [29] έδειξαν ότι στη περίπτωση που το διάκενο δότη/αποδέκτη ήταν μικρότερο των 500  $\mu\text{m}$  τότε το ακουστικό κύμα φτάνει πρώτο στον αποδέκτη και ανακλάται πίσω προς τη μεταφερόμενη δομή. Η σύγκρουση αυτή μπορεί να προκαλέσει την αποσύνθεση της δομής πριν φτάσει στον αποδέκτη (Εικόνα 1.1). Τέλος, παράμετροι όπως συνθήκες πίεσης ή απόσταση διάκενου δότη/αποδέκτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην επιτυχία της εκτύπωσης. Σε μελέτη του Shaw-Stewart et al. [30] παρατηρήθηκε ότι μειώνοντας την πίεση (εξασθενώντας έτσι την εξέλιξη του ακουστικού κύματος) και για διάκενα δότη/αποδέκτη μέχρι 30  $\mu\text{m}$ , είναι επιτυχής η εκτύπωση διστρωματικής δομής μεταλλικού/οργανικού υλικού με τετραγωνικό σχήμα και διαστάσεων 500x500  $\mu\text{m}^2$ .



Εικόνα 1.1: Ανάκλαση του ακουστικού κύματος από τον αποδέκτη προς τη μεταφερόμενη δομή, με αποτέλεσμα την αποσύνθεσή της πριν φτάσει στον αποδέκτη [29].

### Τεχνική LIFT υγρής φάσης

Στη τεχνική LIFT υγρής φάσης, όπου το υλικό στο δότη είναι υγρό, η θερμοκρασία κατά την ακτινοβολή αυξάνεται τοπικά (στη διεπιφάνεια υγρού/διαφανούς φορέα) πάνω από τη θερμοκρασία βρασμού του υγρού, με αποτέλεσμα τη δημιουργία φυσαλίδας ατμού (vapor bubble). Η φυσαλίδα διαστέλλεται μετατοπίζοντας την διεπιφάνεια υγρού-αέρα και το υγρό ρέει στα άκρα της φυσαλίδας. Κατά τη διαστολή της φυσαλίδας, οι εγκλωβισμένοι ατμοί ψύχονται και η εσωτερική πίεση μειώνεται έως ότου εξισωθεί με την εξωτερική περιβαλλοντική πίεση. Το μέγεθος της φυσαλίδας φτάνει ένα μέγιστο ύψος όπου και αρχίζει η εκτόνωση της (κατάρρευση φυσαλίδας) και ταυτόχρονα σχηματίζεται πίδακας που ταξιδεύει προς τον αποδέκτη [31].

Η δυναμική εξέλιξη της φυσαλίδας, περιγράφεται σύμφωνα με την εξίσωση Rayleigh-Plesset [32,33], όπου  $R(t)$  η ακτίνα της φυσαλίδας,  $p_i(t)$  η πίεση στο εσωτερικό της

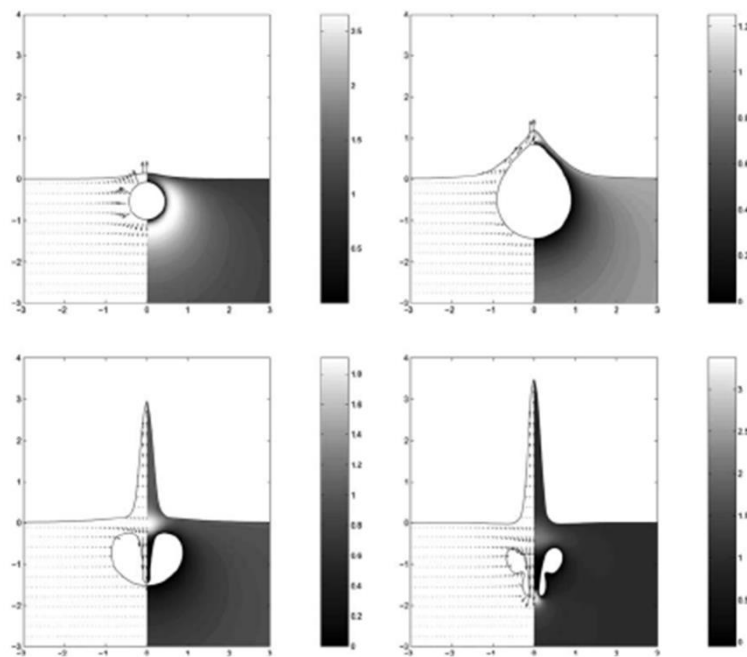
φουσαλίδας, και  $p_{\infty}(t)$  η εξωτερική περιβαλλοντική πίεση,  $\rho$  η πυκνότητα του υγρού,  $\gamma$  και  $\mu$  είναι η επιφανειακή πυκνότητα και το ιξώδες του υγρού αντίστοιχα [34].

$$R\ddot{R} + \frac{3}{2}(\dot{R})^2 = \frac{1}{\rho} \left( p_i - p_{\infty} - \frac{2\gamma}{R} - \frac{4\mu}{R}\dot{R} \right)$$

Επιπλέον ορίζεται μια ακτίνα ισορροπίας της φουσαλίδας  $R_0$  για δεδομένες πιέσεις  $p_i$  και  $p_{\infty}$ :

$$R_0 = \frac{2\gamma}{p_i - p_{\infty}}$$

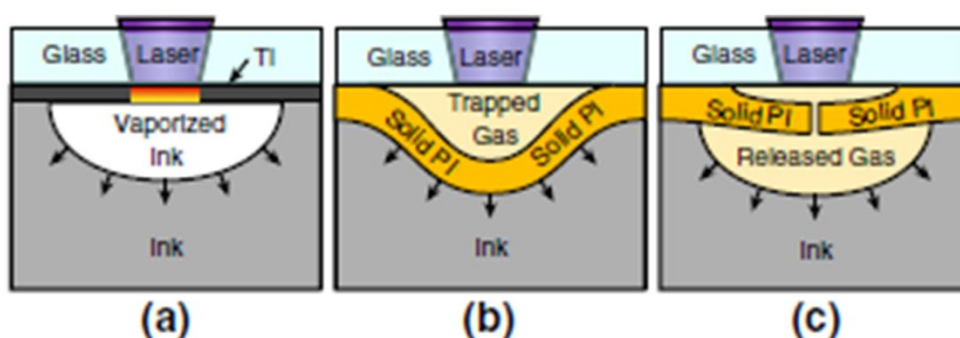
Μια φουσαλίδα αυτής της ακτίνας θα παραμείνει σε κατάσταση ηρεμίας, αν και πρέπει να σημειωθεί ότι αυτή η ισορροπία είναι ασταθής. Στη συνέχεια, η διαστολή της φουσαλίδας και η δημιουργία του πίδακα αποτυπώνεται καλύτερα από τους Pearson et al. [35], οι οποίοι μέσω μαθηματικών μοντέλων υπολογισμού αποτύπωσαν την διόγκωση της φουσαλίδας και τη μετέπειτα ταυτόχρονη δημιουργία δύο συμμετρικών πιδάκων, ένας που κατευθύνεται προς την ελεύθερη επιφάνεια του περιβάλλοντος χώρου και ο δεύτερος προς το εσωτερικό της φουσαλίδας (Διάγραμμα 1.6). Τέλος, η φουσαλίδα θα καταρρεύσει όταν η εσωτερική πίεση της εξισωθεί με την εξωτερική πίεση.



**Διάγραμμα 1.6: Μηχανισμός εξέλιξης της φουσαλίδας [35]**

Μία από τις αρχικές μελέτες που προσπάθησαν να διερευνήσουν το μηχανισμό εκτύπωσης ενός διαλύματος νανο-σκόνης υψηλού ιξώδους έγινε μέσω της τεχνικής χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης [36]. Για τη μελέτη αυτή χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser στα 355 nm σε διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας παλμού στο δότη. Σε μία μεταγενέστερη μελέτη, καταγράφηκαν μια σειρά στιγμιότυπων με την ίδια τεχνική που αφορούσε στην εκτύπωση πρωτεϊνικών διαλυμάτων [37] με τη τεχνική LIFT. Για την εκτύπωση των πρωτεϊνικών διαλυμάτων από δότη με DRL σε γυάλινα υποστρώματα αποδέκτη, χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser ( $\tau = 30$  ns) στα 355 nm. Συνδυάζοντας τα

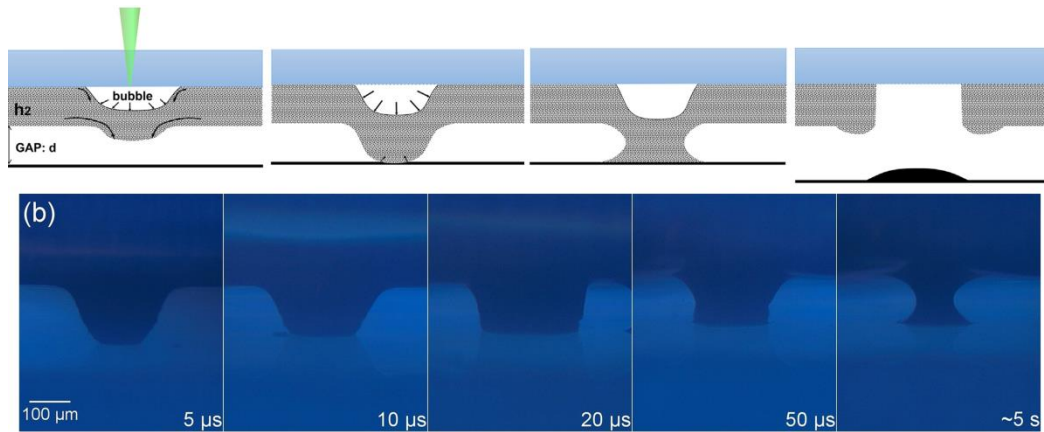
πειραματικά με αποτελέσματα προσομοίωσης θεωρήθηκε ότι κατά την ακτινοβολήση στον δότη το μεταλλικό DRL θερμαίνεται με αποτέλεσμα να εξατμιστεί μέρος του διαλύματος που βρίσκεται πάνω από την ακτινοβολημένη περιοχή και να προκαλέσει την ώθηση για τη μεταφορά του υπόλοιπου διαλύματος προς τον αποδέκτη. Ωστόσο η συγκεκριμένη μελέτη δεν εμβαθύνει επαρκώς στο μηχανισμό μεταφοράς και εκτύπωσης του διαλύματος. Λίγα χρόνια μετά μια άλλη δημοσίευση εξέτασε τη συμπεριφορά του πίδακα, από αλγινικό διάλυμα, καθώς φτάνει στον αποδέκτη και τον τρόπο που εκτυπώνονται σταγόνες σε άκαμπτα υποστρώματα αποδέκτη [38]. Καθώς προσκρούει η άκρη του πίδακα στο υπόστρωμα αποδέκτη, το υγρό αρχίζει και συσσωρεύεται στη θέση πρόσκρουσης σχηματίζοντας μια σταγόνα, η οποία παίρνει τη τελική της μορφή (έρχεται σε ισορροπία) μετά από μερικά  $\mu\text{sec}$  [39]. Αξίζει να σημειωθεί ότι όταν στο δότη χρησιμοποιείται πολυμερικό (πολυιμίδιο) DRL (BA-LIFT) τότε κατά την ακτινοβολήση η ενέργεια της δέσμης απορροφάται από το λεπτό στρώμα πολυιμιδίου (PI) με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θύλακα αερίου, υψηλής πίεσης που περικλείει σωματίδια του αποσυντιθέμενου πολυιμιδίου [40]. Αν η πυκνότητα ενέργειας του παλμού στο δότη είναι επαρκώς χαμηλή, τότε ο θύλακας είναι περιορισμένος εντός του φιλμ πολυιμιδίου και καθώς διογκώνεται μετατοπίζει το υγρό, με αποτέλεσμα η μηχανική ώθηση να επιτρέψει την χωρική εξέλιξη του πίδακα προς τον αποδέκτη. Από την άλλη στην ίδια μελέτη παρατήρησαν ότι όταν το DRL στο δότη ήταν μεταλλικό, τότε η φυσαλίδα ατμού που δημιουργείται οφείλεται κυρίως στην εξάχνωση του υγρού πάνω από την ακτινοβολημένη περιοχή (Διάγραμμα 1.7).



**Διάγραμμα 1.7:** Μηχανισμός εκτύπωσης με LIFT ενός υγρού. (a) Απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης από το Ti-DRL με αποτέλεσμα την εξάχνωση μέρους του υγρού που βρίσκεται πάνω από το θερμό κομμάτι του τιτανίου και τη δημιουργία φυσαλίδας ατμού, (b) Απορρόφηση της ενέργειας της δέσμης από το PI-DRL και δημιουργία θύλακα αερίων εντός του DRL, (c) πάνω από μια πυκνότητα ενέργειας του παλμού στον δότη, το πολυιμίδιο σπάει και ελευθερώνει στο υγρό τα αέρια που περικλείονταν στον θύλακα [40].

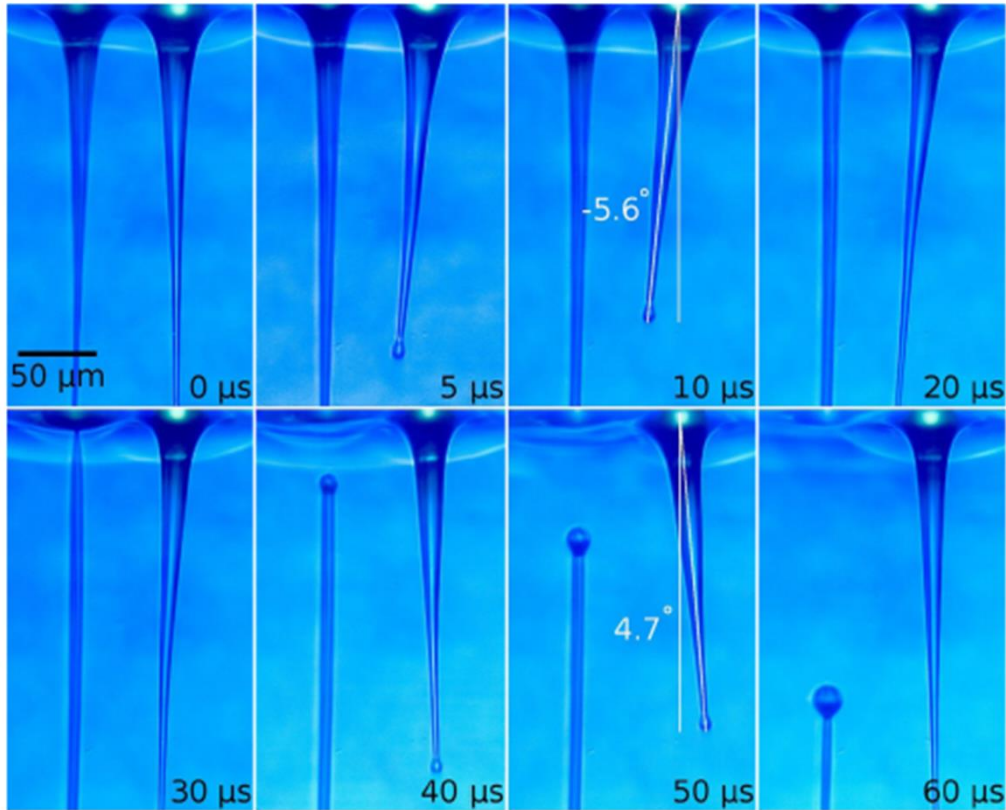
Τα τελευταία χρόνια έχει μελετηθεί και ο μηχανισμός εκτύπωσης πιο σύνθετων διαλυμάτων, όπως είναι τα μελάνια νανοσωματιδίων αργύρου (Ag NP) ή μελανιών πολύ μεγάλου ιξώδους, γνωστά και ως πάστες [41]. Ειδικότερα, όσον αφορά την εκτύπωση παστών ( $> 500 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) ο μηχανισμός μεταφοράς μοιάζει με αυτόν της τεχνικής LIFT στερεάς φάσης. Στην περίπτωση που το ακτινοβολημένο κομμάτι της πάστας ταξιδεύει με πολύ αργή ταχύτητα ( $< 1 \text{ m/s}$ ), τότε η εκτύπωση του πάνω στο υπόστρωμα αποδέκτη θα είναι ομαλή, χωρίς να καταστρέφεται κατά την πρόσκρουση. Πρόσφατα οι D. Munoz-Martin et al. [42] μελέτησαν τη συμπεριφορά πάστας με τιμή ιξώδους 280-400  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  αλλάζοντας την απόσταση του διάκενου δότη/αποδέκτη και το πάχος της πάστας στον δότη. Παρατήρησαν ότι όταν το πάχος της πάστας στο δότη είναι αρκετά μεγάλο και ανάλογο του διάκενου δότη/αποδέκτη τότε δημιουργείται μια υγρή “γέφυρα” μεταξύ δότη και αποδέκτη που θα καταρρεύσει μόνο στην περίπτωση που αφαιρεθεί ο αποδέκτης (Εικόνα 1.2).





**Εικόνα 1.2:** Μηχανισμός εκτύπωσης πάστας όταν το πάχος της στον δότη είναι ανάλογο του διάκενου δότη αποδέκτη [42].

Ακόμα, εξετάστηκε ο μηχανισμός εκτύπωσης μελανιού Ag NP καθώς ακτινοβολείται από διαδοχικούς παλμούς σε κοντινή απόσταση μεταξύ τους έχοντας ρυθμίσει των ρυθμό επανάληψης παλμών στα 500 kHz [43]. Παρατηρήθηκε ότι όταν η απόσταση μεταξύ των παλμών ήταν ίση ή μικρότερη από 20  $\mu\text{m}$ , τότε οι φυσαλίδες ατμού, που δημιουργούνται από τους διαδοχικούς παλμούς, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους επηρεάζοντας την εξέλιξη των πιδάκων όπως και τη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης. Μια άλλη ενδιαφέρουσα συμπεριφορά της εξέλιξης διαδοχικών πιδάκων είναι ότι ανάλογα με την απόσταση μεταξύ των παλμών και της χρονικής στιγμής που καταγράφεται η εικόνα, κάθε διαδοχικός πίδακας έχει τη τάση να γέρνει προς ή να απομακρύνεται από τον προηγούμενο πίδακα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 1.3 [44].



Εικόνα 1.3: Στιγμιότυπα χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης της συμπεριφοράς εξέλιξης διαδοχικών πιδάκων που δημιουργούνται από τη σειριακή παλμική ακτινοβολή στο δότη. Σημειώνεται ότι ο πίδακας δεξιά σχηματίζεται μετά των πρώτο (αριστερά). Η ενέργεια του κάθε παλμού στον δότη ήταν 5.6  $\mu\text{J}$ , και η απόσταση μεταξύ των παλμών ρυθμίστηκε στα 65  $\mu\text{m}$  [44].

Στη συνέχεια της εργασίας θα παρουσιαστεί η μελέτη που πραγματοποιήθηκε για τη καταγραφή εξέλιξης του πίδακα μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού, όπου η κατανόηση του φαινομένου μεταφοράς και εκτύπωσης θα χρησιμεύσει στον προσδιορισμό βέλτιστων παραμέτρων επεξεργασίας με τη τεχνική LIFT με σκοπό την επιτυχή εκτύπωση διαστάτων δομών για ηλεκτρονικές εφαρμογές.

## **Συμπεράσματα**

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση της έρευνας που έχει διεξαχθεί στην τεχνική εκτύπωσης με laser, LIFT, για εφαρμογές σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά.

Εν συνεχεία στα πλαίσια της βιβλιογραφικής μελέτης γίνεται επεξήγηση των μηχανισμών που επικρατούν κατά την εκτύπωση ξεχωριστά για στερεά και υγρά. Ειδικότερα η εκτύπωση στερεών υλικών είναι μια αρκετά ευαίσθητη διαδικασία καθώς υπάρχει πιθανότητα η μεταφερόμενη δομή να καταστραφεί ή αποσυντεθεί πριν φτάσει στο υπόστρωμα αποδέκτη και για το λόγο αυτό γίνεται αναφορά σε δημοσιεύσεις που αφορούν τη μελέτη της συμπεριφοράς μιας στερεάς δομής κατά την ακτινοβολή και μεταφοράς της μέσω τεχνικών πλάγιας απεικόνισης. Ο μηχανισμός εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT υγρής φάσης διαφέρει σε σχέση με αυτόν της στερεάς φάσης και γι' αυτό παρατίθενται διάφορες μελέτες πλάγιας απεικόνισης της εκτύπωσης υγρών με την πιο πρόσφατη πριν ένα χρόνο.

## Αναφορές.

---

- [1] Coatanéa, E., Kantola, V., Kulovesi, J., Lahti, L., Lin, R., & Zavodchikova, M. (2009). Printed electronics, now and future. In Y. Neuvo, & S. Ylönen (Eds.), *Bit bang rays to the future*. (pp. 63-102). Helsinki, Finland: Helsinki University Print.
- [2] R. S. Braudy, "Laser writing", *Proc. IEEE*, **57**, 1771–1772 (1969)
- [3] M. L. Levene, R. D. Scott, and B. W. Siryj, "Material transfer recording", *Appl. Opt.* **9**, 2260–2265 (1970)
- [4] J. Bohandy, B. Kim, F. J. Adrian, "Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser", *J. Appl. Phys.* **60**, 1538 (1986)
- [5] F. J. Adrian, J. Bohandy, B. F. Kim, A. N. Jette, and P. Thompson, "A study of the mechanism of metal deposition by the laser induced forward transfer process", *J. Vac. Sci. Technol. B* **5**, 1490 (1987)
- [6] J. A. Greer, T. E. Parker, "Laser-Induced Forward Transfer Of Metal Oxides To Trim The Frequency Of Surface Acoustic Wave Resonator Devices", in *SPIE Proceedings* **998**, 113–125 (1988)
- [7] I. Zergioti, S. Mailis, N. A. Vainos, P. Papakonstantinou, C. Kalpouzos, C. P. Grigoropoulos, C. Fotakis, "Microdeposition of metal and oxide structures using ultrashort laser pulses", *Appl. Phys. A* **66**, 579 (1998)
- [8] T. Mattle, A. Hintennach, T. Lippert, A. Wokaun, "Laser induced forward transfer of SnO<sub>2</sub> for sensing applications using different precursors systems", *Appl. Phys. A* **110**, 309-316 (2013)
- [9] V. Tsouti, C. Boutopoulos, D. Goustouridis, I. Zergioti, P. Normand, D. Tsoukalas, S. Chatzandroulis, "A chemical sensor microarray realized by laser printing of polymers", *Sensors and Actuators B* **150**, 148–153 (2010)
- [10] M. Makrygianni, I. Kalpyris, C. Boutopoulos, I. Zergioti, "Laser Induced Forward Transfer of Ag Nanoparticles Ink Deposition and Characterization", *Appl. Surf. Sci.* **297**, 40–44 (2014)
- [11] P. Serra, M. Colina, J. M. Fernandez-Pradas, L. Sevilla, and J. L. Morenza, "Preparation of functional DNA microarrays through laser-induced forward transfer", *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1639-1641 (2004)
- [12] G. Tsekenis, M. Chatzipetrou, J. Tanner, S. Chatzandroulis, D. Thanos, D. Tsoukalas, I. Zergioti, "Surface functionalization studies and direct laser printing of oligonucleotides toward the fabrication of a micromembrane DNA capacitive biosensor", *Sensors and Actuators B* **175**, 123–131 (2012)
- [13] C. B. Arnold, P. Serra, and A. Pique, "Laser Direct-Write Techniques for printing of complex materials", *MRS Bull.*, **32**, 23-31 (2007)
- [14] L. Rapp, C. Cibert, A. P. Alloncle, P. Delaporte, "Characterization of organic material microstructures transferred by laser in nanosecond and picosecond regimes", *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5439–5443 (2009)
- [15] T. Mito, T. Tsujita, H. Masuhara, N. Hayashi and K. Suzuki, "Hollowing and Transfer of Polymethyl Methacrylate Film Propelled by Laser Ablation of Triazeno Polymer Film", *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, L805–L806 (2001)

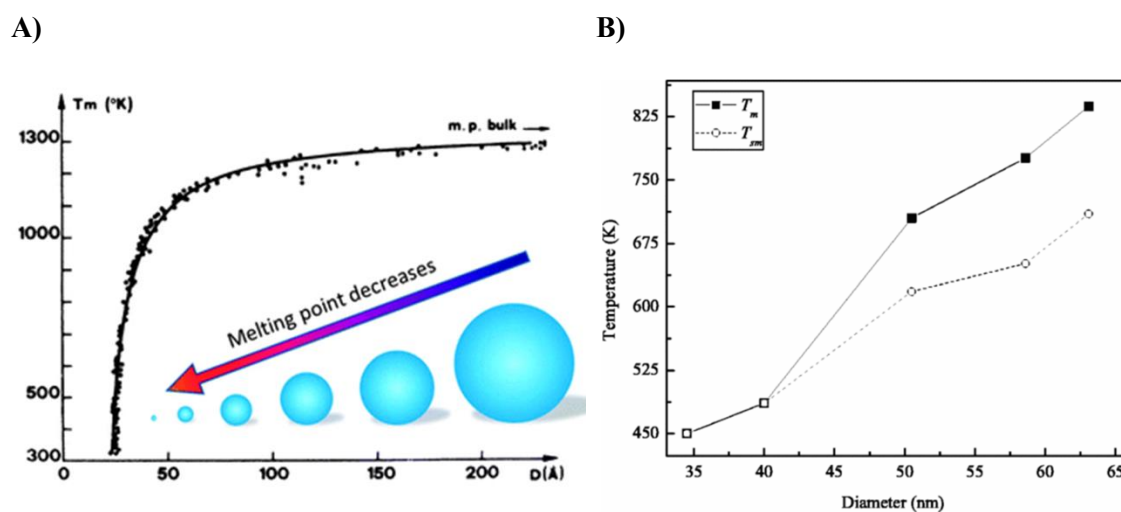
- 
- [16] R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, A. Wokaun, "Laser forward transfer using a sacrificial layer: Influence of the material properties", *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1322–1326 (2007)
- [17] N. T. Kattamis, N. D. McDaniel, S. Bernhard, C. B. Arnold, "Ambient laser direct-write printing of a patterned organo-metallic electroluminescent device", *Organic Electronics* **12**, 1152–1158 (2011)
- [18] A. I. Kuznetsov, J. Koch, and B. N. Chichkov, "Laser-induced backward transfer of gold nanodroplets", *Optics Express* **17** (21), 18820-18825 (2009)
- [19] D. B. Chrisey, A. Pique, J. Fitz-Gerald, R. C. Y. Auyeung, R. A. McGill, H. D. Wu, M. Duignan, "New approach to laser direct writing active and passive mesoscopic circuit elements", *App. Surf. Sci.* **154–155**, 593–600 (2000)
- [20] W. A. Tolbert, I. Y. S. Lee, M. M. Doxtader, E. W. Ellis, and D. D. Dlott, "High-speed color imaging by laser ablation transfer with a dynamic release layer: fundamental mechanisms", *J. Imaging. Sci. Tech.* **37**, 411 (1993)
- [21] L. Rapp, C. Cibert, S. Nénon, A.P. Alloncle, M. Nagel, T. Lippert, C. Vidélot-Ackermann, F. Fages, P. Delaporte, Improvement in semiconductor laser printing using a sacrificial protecting layer for organic thin-film transistors fabrication, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5245 (2011)
- [22] R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, A. Wokaun, Laser forward transfer using a sacrificial layer: Influence of the material properties, *Appl. Surf. Sci.* **254**, 1322–1326 (2007)
- [23] M.S. Brown, N.T. Kattamis, and C.B. Arnold, Time-resolved study of polyimide absorption layers for blister-actuated laser-induced forward transfer, *J. Appl. Phys.* **107**, 083103 (2010)
- [24] M. Nagel, R. Fardel, P. Feurer, M. Häberli, F.A. Nüesch, T. Lippert, A. Wokaun, Aryltriazene photopolymer thin films as sacrificial release layers for laser-assisted forward transfer systems: study of photoablative decomposition and transfer behavior *Appl Phys A* **92**, 781-789 (2008)
- [25] J. F. Ready, "Effects Due to Absorption of Laser Radiation," *Journal of Applied Physics* **36**, 462–468 (1965)
- [26] B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. von Alvensleben, and A. Tünnermann, "Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids," *Appl. Phys. A* **63**, 109–115 (1996)
- [27] I. Zergioti, A. Karaiskou, D. G. Papazoglou, C. Fotakis, M. Kapsetaki, and D. Kafetzopoulos, "Time-resolved schlieren study of sub-picosecond and nanosecond laser transfer of biomaterials", *Appl. Surf. Sci.* **247**, 584–589 (2005)
- [28] R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, A. Wokaun, "Shadowgraphy investigation of laser-induced forward transfer: Front side and back side ablation of the triazene polymer sacrificial layer", *Appl. Surf. Sci.* **255**, 5430–5434 (2009)
- [29] R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, and A. Wokaun, "Laser-Induced Forward Transfer of Organic LED Building Blocks Studied by Time-Resolved Shadowgraphy", *J. Phys. Chem. C* **114**, 5617–5636 (2010)

- 
- [30] J. Shaw-Stewart, B. Chu, T. Lippert, Y. Maniglio, M. Nagel, F. Nüesch, A. Wokaun, “Improved laser-induced forward transfer of organic semiconductor thin films by reducing the environmental pressure and controlling the substrate–substrate gap width”, *Appl Phys A* **105**, 713–722 (2011)
- [31] M. Duocastella, J. M. Fernández-Pradas, J. L. Morenza, and P. Serra, “Time-resolved imaging of the laser forward transfer of liquids.”, *J. Appl. Phys.* **106**, 084907 (2009)
- [32] L. Rayleigh, “On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity”, *Philos. Mag.* **34**, 94–98 (1917)
- [33] M. S. Plesset, “The dynamics of cavitation bubbles”, *Trans. ASME: J. Appl. Mech.* **16**, 277–282, (1949)
- [34] M. S. Plesset, A. Prosperetti, “Bubble dynamics and cavitation”, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **9**, 145–185 (1977)
- [35] A. Pearson, E. Cox, J. R. Blake, S. R. Otto, “Bubble interactions near a free surface”, *Engineering Analysis with Boundary Elements* **28**, 295–313 (2004)
- [36] D. Young, R. C. Y. Auyeung, A. Piqué, D. B. Chrisey, and D. D. Dlott, “Plume and jetting regimes in a laser based forward transfer process as observed by time-resolved optical microscopy”, *Appl. Surf. Sci.* **181**, 197–198 (2002)
- [37] J. A. Barron, H. D. Young, D. D. Dlott, M. M. Darfler, D. B. Krizman, and B. R. Ringeisen, “Printing of protein microarrays via a capillary-free fluid jetting mechanism”, *Proteomics* **5**, 4138 (2005)
- [38] C. Unger, M. Gruene, L. Koch, J. Koch, B. N. Chichkov, “Time-resolved imaging of hydrogel printing via laser-induced forward transfer.”, *Appl. Phys. A* **103**, 271–277 (2010)
- [39] M. Duocastella, J.M. Fernández-Pradas, J.L. Morenza, P. Serra, “Sessile droplet formation in the laser-induced forward transfer of liquids: A time-resolved imaging study”, *Thin Solid Films* **518**, 5321–5325 (2010)
- [40] M. S. Brown, N. T. Kattamis, C. B. Arnold, “Time-resolved dynamics of laser-induced micro-jets from thin liquid films”, *Microfluid. Nanofluid.* **11**, 199–207 (2011)
- [41] S. A. Mathews, R. C. Y. Auyeung, H. Kim, N. A. Charipar, and A. Piqué, “High-speed video study of laser-induced forward transfer of silver nano-suspensions”, *J. Appl. Phys.* **114**, 064910 (2013)
- [42] D. Munoz-Martin, C.F. Brasz, Y. Chen, M. Morales, C.B. Arnold, C. Molpeceres, “Laser-induced forward transfer of high-viscosity silver pastes”, *Applied Surface Science* **366**, 389-396 (2016)
- [43] E. Biver, L. Rapp, A. P. Alloncle, P. Delaporte, “Multi-jets formation using laser forward transfer”, *Appl Surf Sci* **302**, 153–158 (2014)
- [44] C. F. Brasz, J. H. Yang, C. B. Arnold, “Tilting of adjacent laser-induced liquid jets”, *Microfluid. Nanofluid.* DOI 10.1007/s10404-014-1429-4 (2014)



## 2 Εκτύπωση με laser μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (metal NP inks)

Τα τελευταία χρόνια, έχει εκδηλωθεί μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από την επεξεργασία μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (metallic nanoparticle inks) για την χρήση τους σε εφαρμογές ηλεκτρονικών διατάξεων. Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις είναι ότι τα μεταλλικά NPs εμφανίζουν μια δραστική μείωση στο σημείο τήξης τους λόγω της μεγάλης αναλογίας εμβαδού επιφάνειας προς τον όγκο τους, όπως απεικονίζεται και στο Διάγραμμα 2.1A. Για παράδειγμα, η θερμοκρασία τήξης ( $T_m$ ) νανοσωματιδίων χρυσού (gold NPs) με διαμέτρους μικρότερες των 5 nm είναι μεταξύ 300 και 500 °C, θερμοκρασίες πολύ χαμηλότερες από αυτή του συμπαγούς μετάλλου χρυσού που είναι  $T_m = 1064.18$  °C. Ένα άλλο παράδειγμα αφορά στα νανοσωματίδια αργύρου (silver NPs) με διάμετρο 3 nm τα οποία εμφανίζουν θερμοκρασία τήξης στους 150 °C, θερμοκρασία πολύ χαμηλότερη από αυτή του συμπαγούς μετάλλου αργύρου που είναι ίση με  $T_m = 960$  °C [1, 2]. Τέλος στο Διάγραμμα 2.1B απεικονίζεται και η εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης με τη διάμετρο νανοσωματιδίων χαλκού [3]. Επομένως η ικανότητα των νανοσωματιδίων για πυροσυσσωμάτωση (sintering) σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με εύκαμπτα υποστρώματα. Επιπλέον, τα πυροσυσσωματωμένα μελάνια μεταλλικών NP παρουσιάζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα συγκρίσιμη με αυτή του συμπαγούς μετάλλου [4, 5].



Διάγραμμα 2.1 A) Εξάρτηση της θερμοκρασίας τήξης με τη διάμετρο νανοσωματιδίων χρυσού [6,1], B) Εξάρτηση θερμοκρασίας τήξης με τη διάμετρο νανοσωματιδίων χαλκού [3].

Μία από τις πιο διαδεδομένες τεχνικές άμεσης εκτύπωσης για τον σχηματισμό αγωγικών δομών είναι η τεχνική εκτύπωσης ψεκασμού μελάνης (Inkjet) [7, 8, 9]. Ωστόσο, στην παραπάνω τεχνική δεν χρησιμοποιούνται μελάνια με υψηλό ιξώδες, όπως για παράδειγμα μελάνια με μεγάλη συγκέντρωση νανοσωματιδίων, γιατί δεν είναι δυνατή η προώθηση του υγρού μέσα από το ακροφύσιο [10]. Πρακτικά, αναφέρεται ότι για σταθερή και επαναλήψιμη παραγωγή σταγόνων εκτυπώσιμων υγρών μέσω αυτής της τεχνικής πρέπει να τηρείται η συνθήκη  $1 < Z < 10$ , όπου  $Z$  το αντίστροφο του αριθμού Ohnesorge  $Oh$  ( $Z = 1/Oh = \sqrt{\rho \sigma d / \mu}$  με  $\rho$ ,  $\sigma$ ,  $\mu$  και  $d$  πυκνότητα, επιφανειακή τάση του υγρού, ιξώδες και χαρακτηριστικό μέγεθος,



αντίστοιχα [11]. Αντίθετα, η τεχνική LIFT παρέχει τη δυνατότητα εκτύπωσης ενός μεγάλου εύρους μελανιών και παστών (inks and pastes) χωρίς τον περιορισμό τεχνικών κατά τις οποίες χρησιμοποιείται ακροφύσιο.

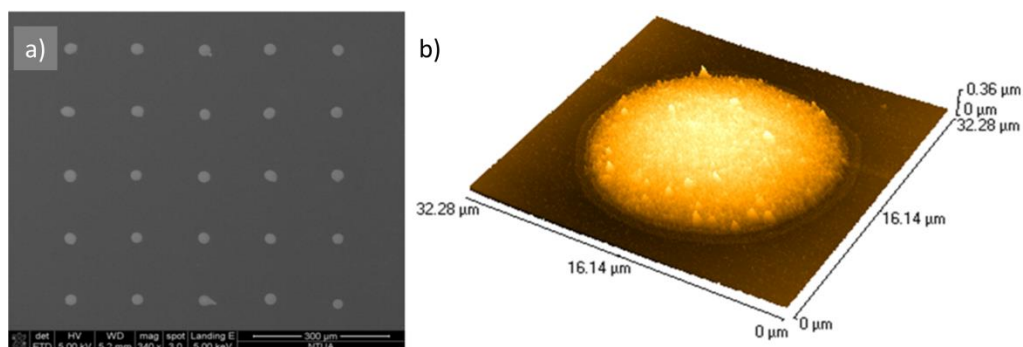
## 2.1 Επιλογή μελανιών

Τα μελάνια νανοσωματιδίων βασίζονται στη διασπορά ανόργανων αγωγίμων νανοσωματιδίων σε μη αγωγίμο φορέα όπως νερό ή οργανικό διαλύτη (π.χ. αλκοόλες). Γενικά τα εκτυπώσιμα μελάνια αποτελούνται από νανοσωματίδια διαμέτρου 1 έως 100 nm. Τα εν λόγω νανοσωματίδια είναι συνήθως είτε άργυρος είτε χρυσός.

Εδώ και αρκετά χρόνια είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση νανοσωματιδίων αργύρου (NPs) σε αγωγίμα μελάνια και η εκτύπωση τους μέσω της τεχνικής LIFT [12]. Σε παλαιότερη μελέτη των Rapp et al. παρουσιάστηκαν αποτελέσματα εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT μελανιών με 20 wt % περιεκτικότητα σε άργυρο, διάμετρο νανοσωματιδίων μικρότερη των 100 nm και τιμή ιξώδους  $\sim 12$  cP [13]. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser με διάρκεια παλμού 50 ps, μήκος κύματος στα 355 nm και μελετήθηκε η επίδραση της απόστασης δότη-αποδέκτη στην διακριτική ικανότητα εκτύπωσης. Παρατηρήθηκε ότι οι εκτυπωμένες σταγόνες, από δότη χωρίς ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα, είχαν ακανόνιστη μορφή για διάκενο μεγαλύτερο των 100  $\mu\text{m}$ . Ωστόσο, όταν ο δότης περιείχε και μεταλλικό ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα (Ti-DRL), η εκτύπωση κυκλικών και επαναλήψιμων σταγόνων ήταν εφικτή για μεγαλύτερο διάκενο έως και 400  $\mu\text{m}$ . Στην ίδια μελέτη παρουσιάστηκε και η εκτύπωση του μελανιού για το σχηματισμό γραμμών πλάτους 20  $\mu\text{m}$  και πάχους 80 nm, οι οποίες, μετά την θερμική επεξεργασία στο φούρνο για 20 min στους 150 °C, εμφάνισαν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα με την ειδική αντίσταση να είναι 5 φορές αυτή του συμπαγούς μετάλλου αργύρου. Αντίστοιχη μελέτη δημοσιεύτηκε από την ομάδα μας [M. Makrygianni et al. 2014, 14] όπου εκτυπώθηκε μελάνι NP αργύρου με τη τεχνική LIFT από δύο ειδών υποστρωμάτων δότη (με και χωρίς Ti-DRL) σε άκαμπτα ( $\text{SiO}_2/\text{Si}$ ) καθώς και σε εύκαμπτα (πολυιμίδιο) υποστρώματα αποδέκτη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 2.1. Χρησιμοποιώντας ένα ns Nd:YAG laser στα 266 nm ( $\tau = 10$  ns) εκτυπώθηκαν κυκλικές και ομοιόμορφες σταγόνες αργύρου με τις βέλτιστες συνθήκες για την περίπτωση που ο δότης δεν είχε DRL να επιλέγονται για πυκνότητες ενέργειας παλμού από 60 έως 80  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , και για τη δεύτερη όπου χρησιμοποιήθηκε Ti-DRL να επιλέγονται για μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας από 100 έως 250  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Επιπλέον οι εκτυπωμένες δομές εμφάνισαν σχετικά χαμηλή ειδική αντίσταση, σχεδόν έντεκα φορές αυτή του συμπαγούς μετάλλου, για αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες πυροσυσσωμάτωσης 100–150 °C.

Η τεχνική LIFT δεν χρησιμοποιεί ακροφύσιο με αποτέλεσμα να γίνεται εφικτή η εκτύπωση μελανιών νανοσωματιδίων πολύ μεγάλου ιξώδους, γνωστά και ως πάστες. Οι Duocastella et al. [15] χρησιμοποίησαν μελάνι αργύρου με αρχικό ιξώδες  $\sim 14$  cP, και αφού επιστρώθηκε στα υποστρώματα δότη θερμάνθηκε στους 50°C για 5 min ώστε η τελική τιμή του ιξώδους του να είναι μεγαλύτερη (200 cP). Στη συνέχεια με ένα Nd:YVO<sub>4</sub> παλμικό laser ( $\lambda = 266$  nm,  $\tau = 20$  ns) εκτύπωσαν δομές με ελεγχόμενο μέγεθος και σχήμα (ίδιο με τη διάμετρο του παλμού στο υπόστρωμα δότη). Πάστες πολύ μεγαλύτερου ιξώδους  $\sim 120\,000$  cP εκτυπώθηκαν με τη τεχνική LIFT [16] με σκοπό να σχηματίσουν ηλεκτρικές διασυνδέσεις αργύρου (silver interconnects) πλάτους από 8 έως 75  $\mu\text{m}$  πάνω σε γυαλί, πυρίτιο, πολυιμίδιο ακόμα και πάνω σε ανισόπεδες επιφάνειες. Οι εν λόγω πάστες είχαν συγκέντρωση αργύρου

80-85 wt %, διάμετρο νανοσωματιδίων μικρότερη από 15 nm και το laser που χρησιμοποιήθηκε ήταν ένα παλμικό Nd:YVO<sub>4</sub> laser ( $\lambda = 355$  nm,  $\tau = 30$  ns).



**Εικόνα 2.1** a) Εικόνα SEM εκτυπωμένων σταγόνων μελανιού Ag NP στις βέλτιστες συνθήκες χρησιμοποιώντας Nd:YAG laser στα 266 nm, b) Μορφολογικός χαρακτηρισμός AFM [14]

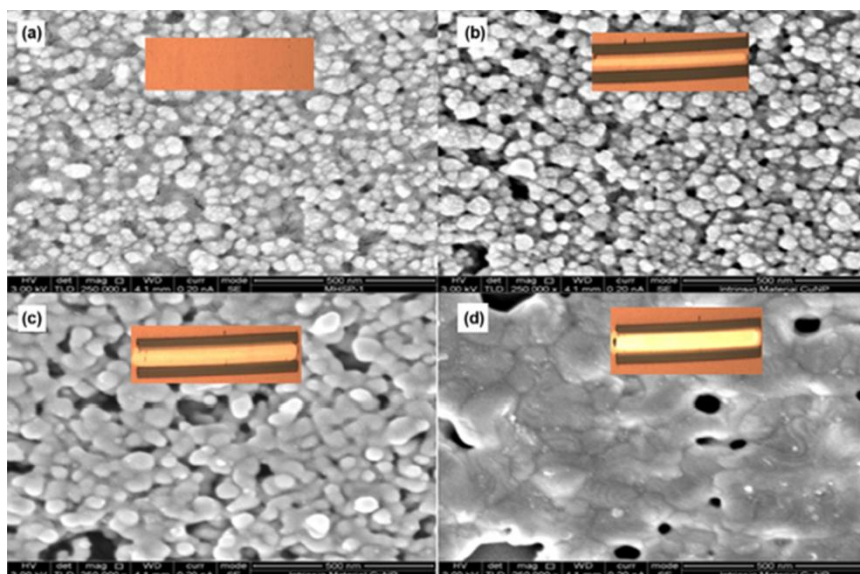
Ο χαλκός (Cu) είναι ένα συνηθισμένο μέταλλο στην ηλεκτρονική, χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χρυσός, ο οποίος εμφανίζει πολύ υψηλή αγωγιμότητα (μόνο 6% λιγότερο από τον άργυρο). Για το λόγο αυτό, μελάνια NPs χαλκού προτείνονται για εφαρμογές σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά. Ωστόσο, ένα σοβαρό μειονέκτημα για την ευρεία χρήση ενός τέτοιου μελανιού είναι ότι τα νανοσωματίδια χαλκού οξειδώνονται εύκολα στον αέρα υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες περιβάλλοντος. Ειδικότερα, ο χαλκός όταν έρθει σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα καλύπτεται αρχικά από το οξειδίο του, το οποίο, με το διοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε ανθρακικό χαλκό, προσδίδοντάς του πρασινωπό χρώμα.

Τελευταία έχει εκδηλωθεί μεγάλο ενδιαφέρον γύρω από μια νέα κατηγορία μελανιών με βάση το γραφένιο στο πεδίο της ηλεκτρονικής. Η σημαντικότητα του γραφενίου οφείλεται στις πολλαπλές τεχνολογικές εφαρμογές που μπορεί να έχει λόγω του ότι παρουσιάζει εξαιρετική ηλεκτρική αγωγιμότητα και μοναδικές θερμικές και μηχανικές ιδιότητες. Το 2014 παρουσιάστηκε από την ομάδα μας [S. Parazoglou et al. 2014, 17] για πρώτη φορά η εκτύπωση με laser δομών γραφενίου πάνω σε διαφορετικά υποστρώματα (SiO<sub>2</sub>/Si, καθώς και στο εύκαμπτο υπόστρωμα PEN). Χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser στα 266 nm ( $\tau = 10$  ns) και εκτυπώθηκαν σταγόνες γραφενίου για πυκνότητες ενέργειας παλμού στον δότη από 140 έως 500 mJ/cm<sup>2</sup>. Στην συνέχεια ακολούθησε θερμική διαδικασία, όπου τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 300 °C για 2 h. Τέλος, ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός στις εκτυπωμένες δομές έδωσε τιμές αγωγιμότητας της τάξης του 1 S/m και τιμές αντίστασης ~ 800 kΩ. Συγκριτικά, η αγωγιμότητα δομών γραφενίου που εκτυπώθηκαν με την τεχνική inkjet σε γυάλινα υποστρώματα ήταν ελάχιστα υψηλότερη με τιμή ~ 30 S/m [18].

## 2.2 Θερμικές διαδικασίες μετά την εκτύπωση για τη δημιουργία αγωγίων επαφών

Η εκτύπωση μελανιών νανοσωματιδίων οδηγεί σε δομές με πολύ χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητο να προστεθεί μια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης για τη βελτίωση της αγωγιμότητας. Αυτή η διαδικασία συνίσταται αρχικά στην εξάτμιση των διαλυτών από τις εκτυπωμένες δομές και, δεύτερον, στην μερική

τήξη και σύντηξη των γειτονικών νανοσωματιδίων για τον σχηματισμό μιας αγωγίμης διαδρομής (Εικόνα 2.2).



**Εικόνα 2.2:** Εικόνες SEM της διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης μελανιού NP χαλκού σε διάφορα στάδια a) Αρχικό στάδιο πριν τη πυροσυσσωμάτωση, b) Μερική αφαίρεση του οργανικού διαλύτη ( $\rho = \sim \times 100$  bulk), c) Αρχικό στάδιο της σύντηξης νανοσωματιδίων ( $\rho = \sim \times 10$  bulk), d) σχηματισμό αγωγίμης διαδρομής ( $\rho = \sim \times 3$  bulk). [27]

Η συνηθέστερη τεχνική πυροσυσσωμάτωσης είναι η θέρμανση σε φούρνους. Έχουν ήδη παρουσιαστεί πολυάριθμες μελέτες που συνδυάζουν την τεχνική LIFT και τη θέρμανση σε φούρνο για την εκτύπωση αγωγίμων δομών που παρουσιάζουν ειδική αντίσταση κοντά σε εκείνη του συμπαγούς μετάλλου [13,14,16]. Ωστόσο η τεχνική της πυροσυσσωμάτωσης σε φούρνο εμφανίζει μια σειρά από μειονεκτήματα που απαριθμούνται παρακάτω: α) η θερμική επεξεργασία/κατεργασία δεν γίνεται εντοπισμένα αλλά σε όλο το δείγμα και ενδεχομένως το υπόστρωμα να υποστεί αλλοιώσεις, β) είναι μία χρονοβόρα διαδικασία και δεν συνιστάται για την πυροσυσσωμάτωση νανοσωματιδίων χαλκού αφού για να αποφευχθεί η οξείδωση τους πρέπει να είναι γρήγορη η θερμική διαδικασία [19]. Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται πιο εξειδικευμένες τεχνικές πυροσυσσωμάτωσης όπως πυροσυσσωμάτωση με εφαρμογή τάσης [20], με μικροκύματα [21], και με λυχνίες έκλαμψης [22]. Τα τελευταία χρόνια, η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης με laser χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο επειδή είναι μια γρήγορη διαδικασία, η περιοχή που επηρεάζεται από τη θερμότητα είναι μικρότερη και επομένως ελαχιστοποιείται η αλλοίωση στο υπόστρωμα. Πρώτη δημοσίευση για τη πυροσυσσωμάτωση με laser έγινε από τους Bieri et al. [23] όπου χρησιμοποίησαν ένα laser συνεχούς λειτουργίας (CW laser) για την πυροσυσσωμάτωση μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ένα χρόνο μετά, η ίδια ομάδα χρησιμοποίησε ένα laser αργού στα 514 nm για να ακτινοβολήσει εκτυπωμένες δομές μέσω της τεχνικής inkjet, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό αγωγών μικρομετρικών διαστάσεων ειδικής αντίστασης κοντά σε αυτή του συμπαγούς μετάλλου χρυσού [24]. Σε πιο πρόσφατη δημοσίευση [25] παρουσιάστηκε η πυροσυσσωμάτωση μελανιών μέσω ενός παλμικού laser υπέρ-βραχέων παλμών. Συγκεκριμένα, μελάνι NP αργύρου επιστρωμένο σε υποστρώματα γυαλιού και πυριτίου ακτινοβολήθηκε από ένα laser Τιτανίου:σαπφείρου (Ti-sapphire laser) στα 780 nm και διάρκεια παλμού κάτω από 100 fs για την επιλεκτική και εντοπισμένη τήξη των νανοσωματιδίων. Παρατηρήθηκε ότι με παλμικά laser υπέρ-βραχέων παλμών περιορίζεται και μειώνεται το θερμικό φαινόμενο με

αποτελεσμα να είναι εφικτή η δημιουργία μεταλλικών νανο-δομών μικρότερων διαστάσεων του μήκους κύματος του laser. Το κύριο μειονέκτημα των παλμικών laser έναντι των CW είναι ο ρυθμός επανάληψης παλμών. Οι μεμονωμένοι παλμοί πρέπει να αλληλεπικαλύπτονται μεταξύ τους για να αποκτήσουν ενιαίες συσσωματωμένες δομές και ως εκ τούτου, η μέγιστη ταχύτητα πυροσυσσωμάτωσης είναι περιορισμένη [26]. Επιπλέον, όταν η επικάλυψη των παλμών είναι μικρή, η δομή μπορεί να περικλείει περιοχές που δεν είναι ή είναι μερικώς συσσωματωμένες και ενδεχομένως να οδηγήσει σε δομές με πολύ μεγάλη ειδική αντίσταση ή ακόμα και σε ανοιχτά κυκλώματα.

Ειδικότερα, η τεχνική LIFT και η τεχνική πυροσυσσωμάτωσης με laser έχουν συνδυαστεί σε προηγούμενη μελέτη για την εκτύπωση μελανίων NP αργύρου και παστών για τον σχηματισμό αγωγίμων γραμμών πάνω σε υποστρώματα πυριτίου και πολυιμιδίου [12]. Οι σχηματισμένες γραμμές είχαν τιμές ειδικής αντίστασης έως 5 φορές αυτή του συμπαγούς μετάλλου αργύρου και η μορφολογία της επιφάνειας τους ήταν ομαλότερη από αυτή των γραμμών που πυροσυσσωματώθηκαν στον φούρνο.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η τεχνική πυροσυσσωμάτωσης με laser είναι μια γρήγορη διαδικασία και όταν χρησιμοποιούνται ένα laser με υψηλό ρυθμό επανάληψης παλμών (high repetition laser) σε συνδυασμό με ένα γρήγορο σύστημα σάρωσης (scanning system), τότε ο χρόνος πυροσυσσωμάτωσης περιορίζεται σε μερικά μιλισεκόντ (milliseconds). Είναι μία τεχνική που προτείνεται για την πυροσυσσωμάτωση του χαλκού, δεδομένου ότι ο χαλκός οξειδώνεται γρήγορα. Η ομάδα των Zenou et. al. [27], χρησιμοποίησε ένα CW laser στα 532nm για τη πυροσυσσωμάτωση μελανιού NP χαλκού που είχε επιστρωθεί σε υποστρώματα γυαλιού. Πραγματοποίησαν αγωγίμες δομές ειδικής αντίστασης 2-3 φορές αυτή του συμπαγούς μετάλλου χαλκού για σύντομους χρόνους έκθεσης και πυκνότητες ενέργειας παλμού από 30 έως 50 J/cm<sup>2</sup>.

### 2.3 Χρήση των μελανίων σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά

Οι τεχνικές άμεσης εκτύπωσης με laser παρέχουν τη δυνατότητα να εκτυπωθούν σύνθετες δομές από ένα μεγάλο εύρος διαλυμάτων. Επιπλέον, η χρήση τοξικών διαλυτών είναι ελάχιστη, με αποτέλεσμα να μειώνονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το κόστος κατασκευής. Ειδικότερα, η τεχνική LIFT έχει την ικανότητα να εκτυπώνει ηλεκτρόδια σε οργανικά υλικά χωρίς να βλάπτει τα υποκείμενα στρώματα. Την τελευταία δεκαετία, η διαδικασία LIFT χρησιμοποιήθηκε ευρέως για την κατασκευή λειτουργικών ηλεκτρονικών διατάξεων, όπως τα οργανικά τρανζίστορ OTFTs [28,29], οργανικές διατάξεις εκπομπής φωτός OLEDs [30] και μικρομπαταρίες [31, 32]. Για παράδειγμα, έχουν χρησιμοποιηθεί μελάνια NP αργύρου για την εκτύπωση και τον σχηματισμό επαφών πύλης, πηγής και υποδοχής σε οργανικά τρανζίστορ [33]. Τα ηλεκτρόδια εκτυπώθηκαν με ένα παλμικό laser Nd:YVO<sub>4</sub> ( $\lambda = 355$  nm,  $\tau = 30$  ns) και η ευκινησία των τρανζίστορ ήταν 0.11 cm<sup>2</sup>/Vs. Σε μια άλλη μελέτη εκτυπώθηκαν τα ηλεκτρόδια πηγής (S) και υποδοχής (D) καθώς και ο οργανικός ημιαγωγός με αποτέλεσμα την ανάπτυξη λειτουργικών οργανικών τρανζίστορ [34]. Επιπλέον, η τεχνική LIFT έχει χρησιμοποιηθεί για την εκτύπωση πολυστρωματικών δομών. Διατάξεις OLED, αναπτύχθηκαν επιτυχώς με αυτόν τον τρόπο, όπου οι πολυστρωματικές δομές περικλείουν την κάθοδο αλουμινίου και το μπλε/πράσινο/κόκκινο πολυμερές εκπομπής φωτός (LEP) [35]. Μια επισκόπηση σχετικά με τη χρήση μελανίων για την ανάπτυξη εκτυπωμένων ηλεκτρονικών περιγράφεται στον Πίνακα 2.1 με χρονολογική σειρά.

**Πίνακας 2.1: Σύνοψη εκτυπωμένων μελανιών με την τεχνική LIFT για ανάπτυξη ηλεκτρονικών διατάξεων**

Εκτυπωμένο υλικό	Υπόστρωμα	Διάσταση δομής (μm)	Πηγή laser (λ)	Εφαρμογή	Χρονολογία	Αναφορά
<b>Μεταλλικές επαφές</b>	Si και γυαλί	120	Ti:sapphire (775 nm, διάρκεια παλμού από 0.1 έως 8 ps)	Wire bonding	Bahnisch (2000)	[36]
<b>Μελάνια και πάστες NP αργύρου</b>	πολυιμίδιο	πλάτος 11-20	Nd:YVO <sub>4</sub> (355 nm, 30ns)	Εύκαμπτα ηλεκτρονικά	Auyeung (2007)	[12]
<b>Πάστα αργύρου</b>	γυαλί, Si και πολυιμίδιο	πλάτος (8–75), ύψος (1–10)	Nd:YVO <sub>4</sub> (355 nm, 30 ns)	Αγώγιμες επαφές για διατάξεις MEMS	Wang (2010)	[16]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	γυαλί	5-25	Nd:YVO <sub>4</sub> (355 nm, 30ns)	OTFT	Kim (2010)	[33]
<b>Πάστες NP αργύρου</b>	Si	4	Nd:YVO <sub>4</sub> (355 nm, 30 ns)	Επιδιόρθωση κυκλωμάτων	Auyeung (2011)	[37]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	SiO <sub>2</sub> /Si	25	Nd:YAG (355 nm, 50 ps)	Conductive patterns	Rapp (2011)	[13]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	γυαλί	12, 30, 70	Nd:YVO <sub>4</sub> (266 nm, 20 ns)	Μικροηλεκτρονικές διατάξεις	Duocastella (2012)	[15]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	PEN και Si/SiO <sub>2</sub>	50	Nd:YAG (266 nm, 10 ns)	Αγώγιμες επαφές	Boutopoulos (2014)	[38]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	Si	16	Yb: YAG (343 nm, 30 ps)	Αγώγιμες επαφές	Rapp (2014)	[39]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	Si	16	Fiber (343 nm, 30 ps)	metallic interconnections	Biver (2014)	[40]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	Πολυιμίδιο, SiO <sub>2</sub> /Si	25	Nd:YAG (266 nm, 10 ns)	Εύκαμπτα ηλεκτρονικά	Makrygianni (2014)	[14]
<b>Γραφένιο</b>	Si/SiO <sub>2</sub> και εύκαμπτα υποστρώματα	180-200	Nd:YAG (266 nm, 10 ns)	Οργανικά ηλεκτρονικά	Papazoglou (2014)	[17]
<b>άργυρος, οργανικοί ημιαγωγοί</b>	Si/SiO <sub>2</sub>	350	Nd:YAG (355 nm, 50 ps)	OTFT	Constantinescu (2015)	[41]
<b>Μελάνια NP αργύρου</b>	Πολυιμίδιο	70 μm πλάτος, 2 mm μήκος	Nd:YAG (266 nm, 10 ns)	Εύκαμπτα ηλεκτρονικά	F.Zacharatos (2016)	[42]

## **Συμπεράσματα**

Συνοψίζοντας, εδώ και τουλάχιστον μια δεκαετία τα μελάνια μεταλλικών νανοσωματιδίων χρησιμοποιούνται ευρέως σε εφαρμογές εκτυπώσιμων ηλεκτρονικών διατάξεων χάρη στο χαμηλό κόστος τους και της υψηλής ηλεκτρικής αγωγιμότητας που μπορεί να επιτευχθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες επεξεργασίας.

Το πιο διαδεδομένο μελάνι μέχρι τώρα είναι αυτό με νανοσωματίδια αργύρου. Ωστόσο, τελευταία το ενδιαφέρον έχει στραφεί και σε μελάνια με νανοσωματίδια χαλκού, καθώς είναι χαμηλότερου κόστους σε σχέση με το μελάνι αργύρου. Από την άλλη, χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση όσον αφορά τη θερμική επεξεργασία του ώστε να αποφευχθεί η οξείδωση των νανοσωματιδίων χαλκού.

## Αναφορές.

- 
- [1] P. Buffat, J. P. Borel, "Size effect on the melting temperature of gold particles", *Phys. Rev. A* **13**, 2287 (1976)
- [2] I. Shyjumon , M. Gopinadhan , O. Ivanova , M. Quasz , H. Wulff , C. A. Helm , R. Hippler, "Structural deformation, melting point and lattice parameter studies of size selected silver clusters", *Eur. Phys. J. D*, **37**, 409-415 (2006)
- [3] O. A. Yeshchenko, I. Dmitruk, A. Alexeenko, A. M. Dmytruk, "Size-dependent melting of spherical copper nanoparticles embedded in a silica matrix", *Phys. Rev. B*. **75** 085434 (2007)
- [4] W. Cuia, W. Lua, Y. Zhanga, G. Lina, T. Weib, L. Jiang, "Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **358**, pp. 35–41 (2010)
- [5] D. Kim and J. Moon, "Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (11), J30-J33 (2005)
- [6] C. Yang, C. P. Wong and M. M. F. Yuen, "Printed electrically conductive composites: conductive filler designs and surface engineering", *J. Mater. Chem. C* **1**, 4052-4069 (2013).
- [7] S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, A. Kamyshny, "Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks", *Chem. Mater.* **15**, 2208-2217 (2003)
- [8] J. Perelaer, A. W. M. de Laat, C. E. Hendriksa and U. S. Schubert, "Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation", *J. Mater. Chem.* **18**, pp. 3209–3215 (2008)
- [9] B. K. Park, D. Kim, S. Jeong, J. Moon, J. S. Kim, "Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing", *Thin Solid Films* **515**, 7706–7711 (2007)
- [10] T. M. Liou, C. Y. Chan, K. C. Shih, "Effects of actuating waveform, ink property, and nozzle size on piezoelectrically driven inkjet droplets.", *Microfluid. Nanofluid.* **8**, 575–586 (2010)
- [11] B. Derby, "Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution", *Ann. Rev. Mater. Res.* **40**, 395-414 (2010)
- [12] R. C. Y. Auyeung, H. Kim, S. A. Mathews and A. Piqué, "Laser Direct-Write of Metallic Nanoparticle Inks", *J. Laser Micro/Nanoen.* **2**(1) (2007)
- [13] L. Rapp, J. Ailuno, A.P. Alloncle and P. Delaporte, "Pulsed-laser printing of silver nanoparticles ink: control of morphological properties", *Opt. Express* **19**, 21563-21574 (2011)
- [14] M. Makrygianni, I. Kalpyris, C. Boutopoulos, I. Zergioti, "Laser Induced Forward Transfer of Ag Nanoparticles Ink Deposition and Characterization", *Appl. Surf. Sci.* **297**, 40–44 (2014)
- [15] M. Duocastella, H. Kim, P. Serra, A. Piqué, "Optimization of laser printing of nanoparticle suspensions for microelectronic applications", *Appl. Phys. A* **106**, 471–478 (2012)
- [16] J. Wang, R. C. Y. Auyeung, H. Kim, N. A. Charipar, and A. Piqué, "Three-Dimensional Printing of Interconnects by Laser Direct-Write of Silver Nanopastes", *Adv. Mater.* **22**, 4462–4466 (2010)
- [17] S. Papazoglou, Y. S. Raptis, S. Chatzandroulis, I. Zergioti, "A study on the pulsed laser printing of liquid phase exfoliated graphene for organic electronics", *Appl. Phys. A.* **117**, 301–306 (2014)

- 
- [18] F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, G.-W. Hsieh, S. Jung, F. Bonaccorso, Ph. J. Paul, D. Chu, A. C. Ferrari, "Inkjet-Printed Graphene Electronics", *ACS Nano* **6**, 2992–3006 (2012)
- [19] M. Joo, B. Lee, S. Jeong, M. Lee, "Comparative studies on thermal and laser sintering for highly conductive Cu films printable on plastic substrate", *Thin Solid Films* **520**, 2878–2883 (2012)
- [20] M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanperä, M. Suhonen, H. Seppä, "Electrical sintering of nanoparticle structures", *Nanotechnology* **19**, 175201 (2008)
- [21] J. Perelaer, M. Klokkenburg, C. E. Hendriks, U. S. Schubert, "Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates.", *Adv. Mater.* **21**, pp. 4830-4834 (2009)
- [22] S. J. Joo, H. J. Hwang and H. S. Kim, "Highly conductive copper nano/microparticles ink via flash light sintering for printed electronics", *Nanotechnology* **25**, 265601 (2014)
- [23] N. R. Bieri, J. Chung, S. E. Haferl, D. Poulikakos, and C. P. Grigoropoulos, "Microstructuring by printing and laser curing of nanoparticle solutions", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3529-3531 (2003)
- [24] J. Chung, S. H. Ko, N. R. Bieri, C. P. Grigoropoulos, D. Poulikakos, "Conductor microstructures by laser curing of printed gold nanoparticle ink", *Appl. Phys. Lett.* **84**, 801 (2004)
- [25] Y. Son, J. Yeo, H. Moon, T. W. Lim, K. H. Nam, S. Yoo, C. P. Grigoropoulos, D. Yang, and S. H. Ko, "Nanoscale Electronics: Digital Fabrication by Direct Femtosecond Laser Processing of Metal Nanoparticles.", *Adv. Mater.* **23**, 3176–3181 (2011)
- [26] T. Kumpulainen, J. Pekkanen, J. Valkama, J. Laakso, R. Tuokko, M. Mantysalo, "Low temperature nanoparticle sintering with continuous wave and pulse lasers", *Opt. & Laser Tech.* **43**, 570–576 (2011)
- [27] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar and Z. Kotler, "Laser sintering of copper nanoparticles", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 025501 (2014)
- [28] L. Rapp, F. Serein-Spirau, J.-P. Lere-Porte, A. P. Alloncle, P. Delaporte, F. Fages, C. Videlot-Ackermann, "Laser printing of air-stable high performing organic thin film transistors", *Organic Electronics* **13**, 2035–2041 (2012)
- [29] L. Rapp, S. Nenon, A. P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, P. Delaporte, "Multilayer Laser Printing for Organic Thin Film Transistors", *Appl. Surf. Sci.* **257**, 5152–5155 (2011)
- [30] R. Fardel, M. Nagel, F. Nuesch, T. Lippert, and A. Wokaun, "Fabrication of organic light-emitting diode pixels by laser-assisted forward transfer", *Appl. Phys. Lett.* **91**, 061103 (2007)
- [31] H. Kim, R. C. Y. Auyeung, A. Piqué, "Laser-printed thick-film electrodes for solid-state rechargeable Li-ion microbatteries", *Journal of Power Sources* **165**, 413–419 (2007)
- [32] H. Kim, J. Proell, R. Kohler, W. Pflöging, A. Piqué, "Laser-Printed and Processed LiCoO<sub>2</sub> Cathode Thick Films for Li-Ion Microbatteries", *JLMN* **7**, 3 (2012)
- [33] H. Kim, R. C. Y. Auyeung, S. H. Lee, A. L. Huston, A. Piqué, "Laser-printed interdigitated Ag electrodes for organic thin film transistors", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 085101 (2010)

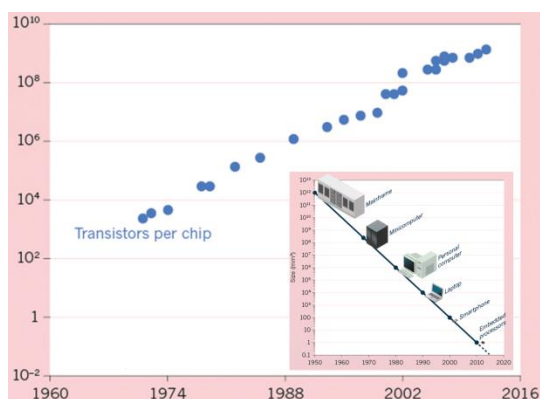


- 
- [34] L. Rapp, A. K. Diallo, A. P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, F. Fages, P. Delaporte, "Pulsed-laser printing of organic thin-film transistors", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 171109 (2009)
- [35] J. S. Stewart, T. Lippert, M. Nagel, F. Nuesch, and A. Wokaun, "Red-green-blue polymer light-emitting diode pixels printed by optimized laser-induced forward transfer", *Appl. Phys. Lett.* **100**, 203303 (2012)
- [36] R. Bahnisch, W. Gross, and A. Menschig, "Single-shot, high repetition rate metallic pattern transfer" *Micro-electron. Eng.* **50**, 541–546 (2000)
- [37] R. C. Y. Auyeung, H. Kim, N. A. Charipar, A. J. Birnbaum, S. A. Mathews, A. Piqué, "Laser forward transfer based on a spatial light modulator", *Appl. Phys. A* **102**, 21–26 (2011)
- [38] C. 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.* **16**, 493-500 (2014)
- [39] L. Rapp, E. Biver, A. P. Alloncle and P. Delaporte, "High-Speed Laser Printing of Silver Nanoparticles Ink", *JLMN-Journ. of Las. Mic./Nanoengin.* **9**(1) (2014)
- [40] E. Biver, L. Rapp, A. P. Alloncle, P. Delaporte, "Multi-jets formation using laser forward transfer", *Appl Surf Sci* **302**, 153–158 (2014)
- [41] C. Constantinescu, A. K. Diallo, L. Rapp, P. Cremillieu, R. Mazurczyk, F. Serein-Spirau, J. P. Lère-Porte, P. Delaporte, A. P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, "Laser-induced forward transfer of multi-layered structures for OTFT applications", *Appl. Surf. Sci. Appl. Surf. Sci.* **336**, 11-15 (2015)
- [42] 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", *Appl. Surf. Sci.* **374**, 117–123 (2016)

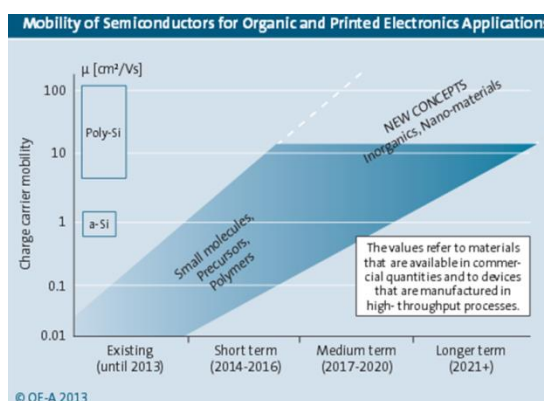


### 3 Τρανζίστορ λεπτού υμενίου (Thin-Film Transistor - TFTs)

Σήμερα, η εκμετάλλευση τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Field Effect Transistor) ή FET και ειδικά των τρανζίστορ δομής Μετάλλου-Οξειδίου-Ημιαγωγού (MOSFET) είναι κυρίαρχη σε ολοκληρωμένα κυκλώματα πολύ μεγάλης κλίμακας (VLSI: Very Large Scale Integration). Η ευρεία χρήση του MOSFET οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι καταναλώνει πολύ μικρή ισχύ λόγω του μονωτικού στρώματος που παρεμβάλλεται μεταξύ πύλης και καναλιού, στη δυνατότητα κατασκευής με διεργασία επίπεδης διαστρωμάτωσης υλικών (planar process) και στις πολύ μικρές φυσικές διαστάσεις του (Διάγραμμα 3.1). Τα οργανικά τρανζίστορ επίδρασης πεδίου (Organic Field Effect Transistor, OFET), θεωρούνται πλέον μία υποσχόμενη λύση συγκρινόμενα με τα πιο παραδοσιακά τρανζίστορ που στηρίζονται στα ανόργανα υλικά (Si/GaAs). Η λειτουργία τους και τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά τους είναι παρόμοια με αυτά των τυπικών τρανζίστορ MOSFET. Όταν το χρησιμοποιούμενο οργανικό φιλμ είναι λεπτό (πάχους μερικών μm έως nm), τα FET αυτά είναι γνωστά και ως Οργανικά Τρανζίστορ Λεπού Υμενίου (OTFT).



**Διάγραμμα 3.1:** Τις τελευταίες πέντε δεκαετίες, ο αριθμός των τρανζίστορ ανά μικροεπεξεργαστή τσιπ διπλασιάζεται σχεδόν ανά δύο χρόνια σε συμφωνία με το νόμο του Moore. Ένθετη εικόνα: Καθώς η υπολογιστική ισχύς αυξάνεται και το μέγεθος των υπολογιστών μειώνεται, μια νέα κατηγορία συσκευών εμφανίζεται ανά δεκαετία [1].



**Διάγραμμα 3.2:** Ευκινησία φορέων για οργανικά και εκτυπωμένα ηλεκτρονικά. Οι τιμές του άμορφου (a-Si) και πολυκρυσταλλικού πυριτίου (poly-Si) δίνονται για σύγκριση.

#### 3.1 Ιστορική Αναδρομή

Μία από τις πρώτες μελέτες σχετικά με οργανικά υλικά για τη σύνθεση του οργανικού καναλιού ενός τρανζίστορ αφορούσε στη μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων της ένωσης φθαλοκυανίνης χαλκού ( $\alpha$ -copper phthalocyanine) που παρουσιάστηκε από τους Heilmeyer και Zanonι το 1964 [2]. Το 1977, οι Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa και οι συνεργάτες τους κατάφεραν να εισάγουν προσμίξεις στο πολυακετυλένιο προσδίδοντάς του ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως των  $10^3 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , αναπτύσσοντας τον κλάδο της χημείας που αφορά στα αγωγά πολυμερή (το 2000 τους απενεμήθη το Nobel χημείας). Ωστόσο, ο τομέας των οργανικών τρανζίστορ λεπτού υμενίου (OTFT) άρχισε ουσιαστικά να αναπτύσσεται στα τέλη της δεκαετίας του 80.

Τα πρώτα οργανικά τρανζίστορ παρουσίαζαν σημαντικά προβλήματα όσον αφορά τα χαρακτηριστικά τους όπως η ευκινησία φορέων στο κανάλι, συγκρινόμενα με τα πιο παραδοσιακά

και περισσότερο χρησιμοποιούμενα τρανζίστορ με βάση τα ανόργανα υλικά. Το 1986, οι Tsumura et al. [3], ανέπτυξαν το πρώτο τρανζίστορ με βάση το πολυθειοφαίνιο για αγωγίμο κανάλι με ευκινησία φορέων  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  και λόγο on/off κοντά στην τιμή  $10^3$ . Στα τέλη της δεκαετίας του 90 οι Lin et al. [4] ανέπτυξαν οργανικό τρανζίστορ με βάση το πεντακένιο με ευκινησία φορέων  $1.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , λόγο on/off  $\sim 10^8$ , και κλίση υποκατωφλίου  $< 1.6 \text{ V/decade}$  συγκρίσιμων χαρακτηριστικών με αυτών ενός τρανζίστορ άμορφου υδρογονομένου πυριτίου (a-Si:H).

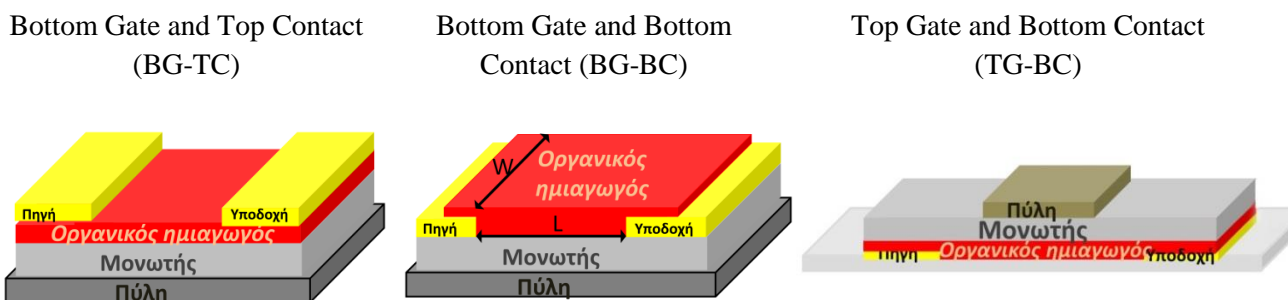
Περίληπτικά, τα οργανικά τρανζίστορ πλεονεκτούν έναντι των ανόργανων στο ότι:

- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκαμπτα (πλαστικά) υποστρώματα,
- Κατασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες (60 - 120 °C),
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν τεχνικές εναπόθεσης χαμηλότερου κόστους όπως επίστρωση δια περιστροφής (spin-coating), εκτύπωσης και τεχνικές εξάχνωσης.

Παρόλο που η διάρκεια ζωής τέτοιων διατάξεων είναι σχετικά μικρή, μπορούν να προτιμηθούν επειδή είναι πιο αναλώσιμες και αντικαθίστανται πιο εύκολα.

### 3.2 Αρχιτεκτονικές ενός OTFT:

Στα οργανικά τρανζίστορ, ένα ημιαγωγίμο οργανικό υλικό τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια τη πηγή (Source) και την υποδοχή (Drain) διαμορφώνοντας το αγωγίμο κανάλι. Ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, η πύλη (Gate), είναι απομονωμένο από τον ημιαγωγό μέσω του μονωτή. Στα OTFT διακρίνονται τρεις βασικές αρχιτεκτονικές όπως απεικονίζονται στο Διάγραμμα 3.3. Στη περίπτωση των αρχιτεκτονικών κάτω πύλης (Bottom Gate) διακρίνεται είτε η επιλογή της αρχιτεκτονικής κάτω πύλης και πάνω επαφών (Bottom Gate and Top Contact) όπου τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής τοποθετούνται στην πάνω πλευρά του οργανικού ημιαγωγού ενώ στην από κάτω η πύλη, ή η επιλογή της κάτω πύλης και κάτω επαφών (Bottom Gate and Bottom Contact) όπου και τα τρία ηλεκτρόδια βρίσκονται κάτω από τον ημιαγωγό, ο οποίος και εναποτίθεται τελευταίος κατά τον σχηματισμό του OTFT. Η BG-BC αρχιτεκτονική πλεονεκτεί έναντι των υπολοίπων καθώς είναι μεγαλύτερη η διεπιφάνεια πύλης ή υποδοχής και μονωτή και επιπλέον είναι ευκολότερη η παραγωγή τέτοιων δομών. Τέλος στην αρχιτεκτονική πάνω πύλης και κάτω επαφών η πύλη τοποθετείται στην πάνω πλευρά του ημιαγωγού αλλά τα άλλα δύο ηλεκτρόδια κάτω από αυτόν. Στην κάτω μεριά (κάτω από τα ηλεκτρόδια S/D και του ημιαγωγού) μπορεί να βρισκεται ένα υπόστρωμα βάσης.



Διάγραμμα 3.3: Οι τρεις βασικές αρχιτεκτονικές των OTFT

### 3.3 Οργανικοί ημιαγωγοί

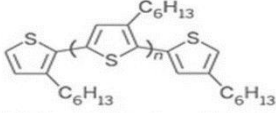
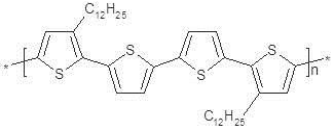
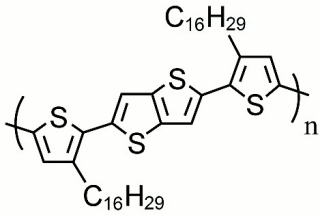
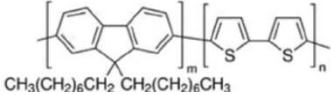
Τα οργανικά τρανζίστορ, μπορούν να βασιστούν σε συζευγμένα (conjugated) πολυμερή, σε ολιγομερή και άλλα μόρια για τη διαμόρφωση του αγωγίμου καναλιού. Τα τελευταία χρόνια, το πολυθειοφαίνιο και τα παράγωγα του ανήκουν στην οικογένεια πολυμερών που έχουν μελετηθεί εκτενέστερα για ημιαγωγίμες και οπτικές εφαρμογές χάρη στην εύκολη επεξεργασία και διαλυτότητα τους.

Κατ' αντιστοιχία με τη Ζώνη Σθένους και τη Ζώνη Αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς έτσι και στους οργανικούς παρατηρείται ότι η κατειλημμένη ζώνη αντιστοιχεί στο Υψηλότερο Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Highest Occupied Molecular Orbital ή HOMO) και η μη-κατειλημμένη ζώνη αντιστοιχεί στο Χαμηλότερο Μη-Κατειλημμένο Μοριακό Τροχιακό (Lowest Unoccupied Molecular Orbital ή LUMO) του πολυμερούς. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των Ενεργειακών Επιπέδων HOMO και LUMO ορίζεται ως το Ενεργειακό Χάσμα του Πολυμερούς Eg (Band gap). Η τιμή του συνήθως κυμαίνεται μεταξύ  $1,5 \leq E \leq 4\text{eV}$ .

Υπάρχουν δύο κύριες κατηγορίες οργανικών ημιαγωγών, οι οργανικοί ημιαγωγοί τύπου p, που άγουν θετικά φορτία (οπές) και οι οργανικοί ημιαγωγοί τύπου n, που άγουν μόνο ηλεκτρόνια. Η αναζήτηση υψηλής αποδόσεως οργανικών ημιαγωγών τύπου n, που δεν επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, ήταν πάντα ένας δύσκολος στόχος. Για το λόγο αυτό, τέτοιοι ημιαγωγοί, έναντι των τύπου p, χρησιμοποιούνται λιγότερο. Η πλειονότητα των ημιαγωγών τύπου n είναι βασισμένοι στα ολιγοθειοφαίνια (oligothiophenes). Προηγούμενη μελέτη από την ομάδα του Schols et. al [5], δημοσίευσε υψηλής απόδοσης οργανικό τρανζίστορ με ημιαγωγό τύπου n, το DFHCO-4T, και ηλεκτρόδια χρυσού με ευκινησία φορέων  $4.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Συγκριτικά, οργανικά τρανζίστορ που χρησιμοποιούν οργανικούς ημιαγωγούς τύπου p παρουσιάζουν καλύτερη λειτουργία και χαρακτηριστικά. Όταν το δυναμικό ιονισμού ενός τέτοιου ημιαγωγού είναι χαμηλό τότε μπορεί να παρουσιαστούν προβλήματα στη λειτουργικότητα του τρανζίστορ λόγω περιβαλλοντικών παραγόντων όπως το οξυγόνο. Αντιθέτως, για υψηλό δυναμικό ιονισμού (5.5 eV), τα χαρακτηριστικά των τρανζίστορ είναι βέλτιστα με υψηλό λόγω ρεύματος και μεγάλη ευκινησία. Τα τελευταία χρόνια έχουν κατασκευαστεί οργανικά τρανζίστορ με ημιαγωγό τύπου p (διαλυτά επεξεργάσιμο) με πολύ υψηλή απόδοση. Η ομάδα του Ong et al. [6], ανέπτυξε ένα ημιαγωγό πολυμερές (high molecular-weight DPP-DTT-based polymer) και κατασκεύασε οργανικά τρανζίστορ με ευκινησία έως  $10.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , λόγω ρεύματος  $\geq 10^6$  και με μεγάλη διάρκεια ζωής. Μία άλλη μελέτη από την ομάδα του Bao et al. [7], παρουσίασε ένα νέο συζευγμένο πολυμερές (isoindigo-based conjugated polymer) και κατασκεύασε οργανικά τρανζίστορ με ευκινησία έως  $2.48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Στον Πίνακα 3.1, δίνονται οι χημικοί τύποι και τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων τρανζίστορ ορισμένων πολυμερικών ημιαγωγών τύπου p.

**Πίνακας 3.1:** Χημικοί τύποι ορισμένων πολυμερικών p-τύπου ημιαγωγών και τα χαρακτηριστικά των αντίστοιχων οργανικών τρανζίστορ.

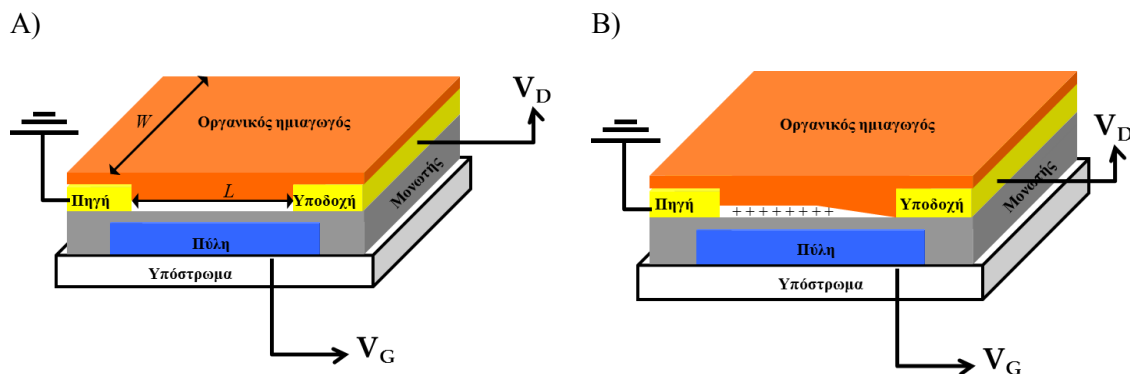
Ημιαγωγός	Χημικός τύπος	Ευκνησία (cm <sup>2</sup> /Vs)	Λόγος I <sub>on</sub> /I <sub>off</sub>
Πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), P3HT		10 <sup>-5</sup> - 0.1	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>6</sup>
Poly(3,3'-didodecyl quarter thiophene), PQT-12		0.14	-10 <sup>7</sup>
Poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene), PBTTT		<1	-10 <sup>7</sup>
Πολύ[9,9-διοκτυλοφθορο-διθειοφαίνιο], F8T2		10 <sup>-5</sup> - 0.02	10 <sup>2</sup> - 10 <sup>6</sup>

Τέλος, στα οργανικά τρανζίστορ με οργανικούς ημιαγωγούς τύπου p, οι τάσεις που εφαρμόζονται είναι αρνητικές ενώ στα αντίστοιχα με ημιαγωγούς τύπου n εφαρμόζονται θετικές τάσεις.

### 3.4 Αρχή λειτουργίας των Οργανικών Τρανζίστορ

#### 3.4.1 Βασική λειτουργία ενός OTFT με ημιαγωγό τύπου p

Όταν δεν εφαρμόζεται τάση στην υποδοχή,  $V_D = 0$ , και για μία δεδομένη τάση  $V_G$ , γίνεται συσσώρευση φορέων και ένα αγώγιμο κανάλι ανοίγει στη διεπιφάνεια οξειδίου πύλης/ημιαγωγού (Διάγραμμα 3.4A). Καθώς εφαρμόζεται τάση στην υποδοχή  $V_G < V_D < 0$  τότε το ρεύμα αυξάνεται γραμμικά (γραμμική περιοχή). Όταν  $V_D = V_G - V_T$ , το κανάλι κοντά στην υποδοχή μειώνεται (pinch-off) όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 3.4B. Για  $V_D < V_G < 0$ , το ρεύμα δεν αυξάνει καθώς οι φορείς δεν φτάνουν στην υποδοχή (περιοχή κορεσμού).



Διάγραμμα 3.4: Α)  $V_D = 0, V_G < 0$  δημιουργία αγώγιμου καναλιού στη διεπιφάνεια οξειδίου πύλης/ημιαγωγού; Β)  $|V_D| \sim |V_G - V_T|$  περιοχή στραγγαλισμού του καναλιού κοντά στην υποδοχή (pinch-off)

#### 3.4.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός και εξαγωγή παραμέτρων

Η αρχή λειτουργίας ενός ιδανικού οργανικού τρανζίστορ μπορεί να περιγραφεί ποιοτικά αν τεθούν μια σειρά από ιδανικές συνθήκες:

- ✓ Το πάχος της διάταξης είναι μικρό σε σχέση με το μήκος του καναλιού
- ✓ Τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής διαμορφώνουν ιδανικές επαφές με τον ημιαγωγό χωρίς να εμφανίζονται αντιστάσεις επαφής
- ✓ Ο οργανικός ημιαγωγός δεν περιέχει παγίδες

Στην πραγματικότητα καμία από τις παραπάνω συνθήκες δεν επαληθεύεται στη πλειονότητα των οργανικών τρανζίστορ. Κατά τις ηλεκτρικές μετρήσεις λαμβάνονται δύο χαρακτηριστικές καμπύλες (i) οι χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου  $I_{DS} = f(V_{DS})$  για σταθερή  $V_{GS}$ , και (ii) οι χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς  $I_{DS} = f(V_{GS})$  για σταθερή  $V_{DS}$ . Πιο αναλυτικά, σε έναν ημιαγωγό τύπου p, διακρίνονται από τη χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς (Διάγραμμα 3.5(β)) τρεις περιοχές. Η πρώτη περιοχή, για  $V_{GS} > 0$ , αντιστοιχεί στη κατάσταση off όπου το μετρούμενο ρεύμα της υποδοχής παίρνει πολύ χαμηλές τιμές, σχεδόν σταθερές. Στη συνέχεια για αρνητικές τιμές του  $V_{GS}$ , το ρεύμα  $I_{DS}$  αυξάνει σημαντικά, γεγονός που οφείλεται στη σημαντική αύξηση της πυκνότητας φορτίων. Στη τρίτη περιοχή, για πολύ αρνητικές τιμές της  $V_{GS}$ , το ρεύμα  $I_{DS}$  σταθεροποιείται και παρατηρείται κορεσμός.

### a) Γραμμική περιοχή

Για χαμηλές τιμές της  $V_{DS}$  ( $|V_{DS}| \ll |V_{GS} - V_T|$ ), το ρεύμα  $I_{DS}$  συνδέεται με τις τάσεις  $V_{DS}$  και  $V_{GS}$  με τη σχέση (1) της γραμμικής περιοχής. Το ρεύμα αυξάνει γραμμικά με τη τάση  $V_{DS}$ .

$$I_{DS} = \frac{W}{L} C_i \mu (V_{GS} - V_T) V_{DS} \quad (1)$$

Από τη σχέση (1) προκύπτει η τιμή της διαγωγιμότητας που επιτρέπει τον υπολογισμό της ευκινησίας:

$$g_m = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS} \rightarrow 0} = \frac{W C_i \mu V_{DS}}{L} \quad (2)$$

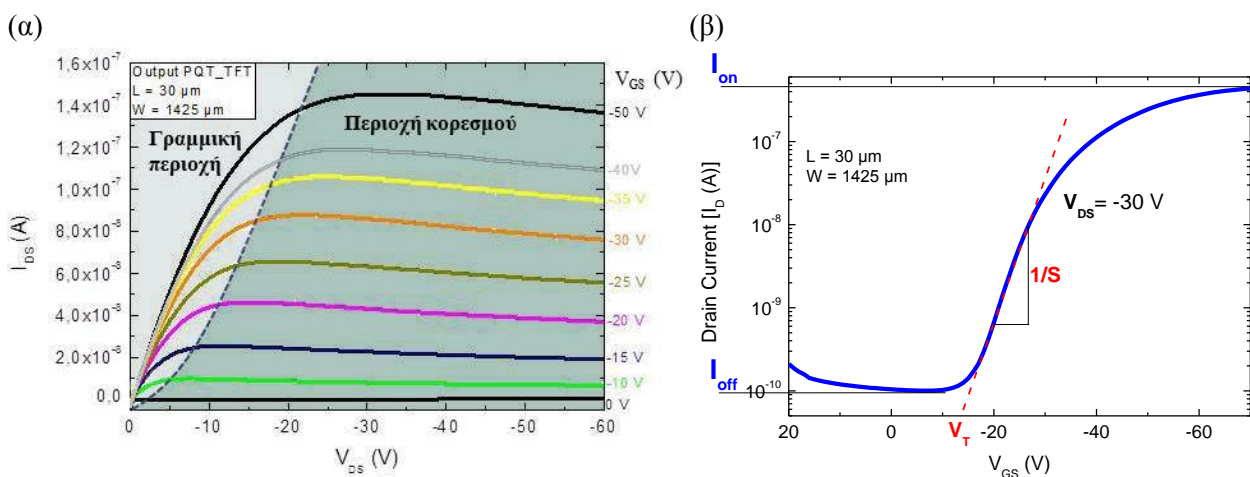
### b) Περιοχή κορεσμού

Για  $V_{DS} = V_{GS} - V_T$ , το κανάλι μειώνεται (pinch-off). Σε αυτή τη περιοχή, περιοχή στραγγαλισμού του καναλιού κοντά στην υποδοχή, όσο κι αν αυξηθεί η εφαρμοζόμενη τάση  $V_{DS}$  δεν αυξάνεται το ρεύμα  $I_{DS}$ . Αντικαθιστώντας το  $V_{DS} = V_{GS} - V_T$  στη σχέση (1), λαμβάνουμε τη (3) που περιγράφει τις ηλεκτρικές χαρακτηριστικές του τρανζίστορ στη περιοχή κορεσμού:

$$I_{DSsat} = \frac{W}{2L} C_i \mu (V_{GS} - V_T)^2 \quad (3)$$

Όπου η διαγωγιμότητα βρίσκεται από τη (4):

$$g_m = \left( \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}} = \frac{W C_i \mu}{L} (V_{GS} - V_T) \quad (4)$$



Διάγραμμα 3.5: Τυπικές χαρακτηριστικές καμπύλες (α) εξόδου και (β) μεταφοράς ενός οργανικού τρανζίστορ



### c) Εξαγωγή παραμέτρων

**Ευκινησία.** Η ευκινησία φορέων μπορεί να υπολογιστεί με δύο τρόπους ανάλογα τη περιοχή λειτουργίας που λαμβάνεται υπόψη. Η τιμή της ευκινησίας υπολογίζεται μέσω της διαγωγιμότητας είτε από τη σχέση (2) στη γραμμική περιοχή, ή από τη (4) στη περιοχή κορεσμού.

Στη γραμμική περιοχή αρκεί να υπολογιστεί η κλίση του γραμμικού τμήματος της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς  $I_{DS}$  σαν συνάρτηση της  $V_{GS}$ :

$$\mu = g_m \frac{L}{W C_i} \frac{1}{V_{DS}} \quad (5)$$

Στη περιοχή κορεσμού, η ευκινησία προσδιορίζεται από τη κλίση του γραμμικού τμήματος της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς  $|I_{DS}|^{1/2}$  σαν συνάρτηση της  $V_{GS}$ :

$$\mu = \frac{2L}{W C_i} \frac{1}{V_{DS}} \left( \frac{\partial I_{DS}^{1/2}}{\partial V_{GS}} \right)_{V_{DS}} \quad (6)$$

Έχουν παρατηρηθεί αποκλίσεις μεταξύ των δύο υπολογισμών της ευκινησίας, με τη τιμή της ευκινησίας στη γραμμική περιοχή συνήθως να είναι μικρότερη.

**Τάση κατωφλίου.** Στα οργανικά τρανζίστορ, η τάση κατωφλίου ορίζεται ως η τιμή  $V_{GS}$  όπου καλύπτονται όλες οι παγίδες στη διεπιφάνεια του οξειδίου πύλης/ημιαγωγού. Η τάση κατωφλίου  $V_T$  μπορεί να εξαχθεί από τη τομή της προέκτασης της κλίσης του γραμμικού τμήματος της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς, με τον οριζόντιο άξονα των τάσεων (Διάγραμμα 3.5β).

**Λόγος ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$ .** Ο λόγος ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$  αποτελεί μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους του τρανζίστορ. Αντιστοιχεί στο λόγο των ρευμάτων όταν η τάση  $V_{GS}$  μεταβαίνει από τη κατάσταση on στη κατάσταση off. Τα ρεύματα  $I_{on}$  και  $I_{off}$  αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο και χαμηλότερο ρεύμα της χαρακτηριστικής καμπύλης μεταφοράς  $\log(I_{DS})$  σαν συνάρτηση της  $V_{GS}$ .

**Κλίση υποκατωφλίου (S).** Η παράμετρος S, δίνει πληροφορίες για τη ταχύτητα μεταγωγής του τρανζίστορ. Βρίσκεται από την (7):

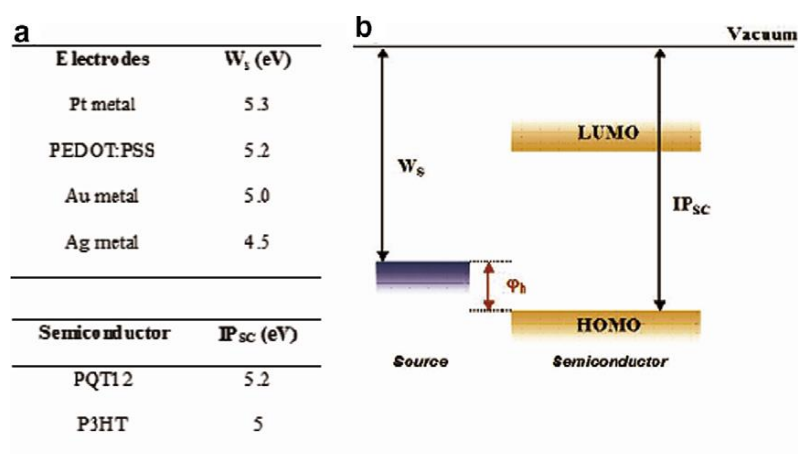
$$S = \frac{\partial V_{GS}}{\partial (\log I_D)} \quad (7)$$

Πειραματικά εξάγεται από τη χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς  $\log(I_{DS})$  σαν συνάρτηση της  $V_{GS}$  (Διάγραμμα 3.5β). Στα κλασικά MOSFET, η τιμή της S είναι 60 mV/decade και σχετίζεται με τη θερμική τάση. Ωστόσο, στα οργανικά τρανζίστορ η κλίση υποκατωφλίου παίρνει τιμές πολλές φορές και μεγαλύτερες από 5 V/decade. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της S στα οργανικά τρανζίστορ μπορεί να αυξηθεί λόγω εκτεταμένης έκθεσης των οργανικών τρανζίστορ σε συνθήκες περιβάλλοντος (π.χ. κατά τη διάρκεια του ηλεκτρικού χαρακτηρισμού) [8].

### 3.4.3 Επαφή μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής/υποδοχής και καναλιού

Η αποτελεσματικότητα της έγχυσης φορέων φορτίου από τις μεταλλικές επαφές στο κανάλι επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του οργανικού τρανζίστορ. Για το λόγο αυτό, είναι αναγκαίο να προσδιοριστούν οι παράγοντες που περιορίζουν την έγχυση ώστε να βελτιστοποιηθεί η απόδοση τέτοιων διατάξεων.

Μια αρκετά καλή προσέγγιση, της επαφής μετάλλου/οργανικού ημιαγωγού είναι η επαφή Schottky, όπου κρίσιμα χαρακτηριστικά είναι το δυναμικό ιονισμού του ημιαγωγού ( $IP_{sc}$ ) και το έργο εξόδου  $W_s$  του ηλεκτροδίου της πηγής. Το ύψος του φράγματος δυναμικού στο εγγύον ηλεκτρόδιο (έγχυση οπών στη περίπτωση του Διάγραμμα 3.6),  $\phi_h = IP_{sc} - W_s$ , προσδιορίζει την αποτελεσματικότητα της έγχυσης φορέων. Για παράδειγμα, το δυναμικό ιονισμού, μεταξύ των ημιαγωγών P3HT και PQT-12, διαφέρει κατά 0.2 eV και επιλέγοντας το χρυσό ως ηλεκτρόδιο πηγής/υποδοχής τότε το ύψος του φράγματος στη πηγή είναι κατά 0.2 eV υψηλότερο στη περίπτωση του PQT-12. Με αποτέλεσμα, η αντίσταση επαφής μεταξύ Au και PQT-12 να είναι μεγαλύτερη από αυτή μεταξύ Au και P3HT.



Διάγραμμα 3.6: (a) Έργο εξόδου  $W_s$  και δυναμικό ιονισμού  $IP_{sc}$  μετάλλων και οργανικών ημιαγωγών που θα χρησιμοποιηθούν κατά τη πειραματική διαδικασία, (b) ύψος φράγματος δυναμικού  $\phi_h$  στην επαφή μετάλλου/ημιαγωγού [9].

Τέλος, για τη βελτιστοποίηση της έγχυσης φορέων, χρειάζεται να επιλεχθούν κατάλληλα τα ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής έτσι ώστε το έργο εξόδου τους να είναι προσαρμοσμένο στη θέση HOMO ή LUMO του ημιαγωγού. Γενικά, μειωμένο φράγμα δυναμικού οδηγεί σε καλύτερη έγχυση φορέων. Η πλειονότητα των οργανικών ημιαγωγών τύπου p παρουσιάζουν δυναμικό ιονισμού μεταξύ 4.4 και 5.4 eV με αποτέλεσμα να προτιμούνται μέταλλα ή οργανικοί αγωγοί με υψηλό έργο εξόδου.

## Συμπεράσματα

Περίληπτικά, τα επιθυμητά χαρακτηριστικά που πρέπει να περιλαμβάνει ένα βέλτιστο OTFT είναι συνήθως η αυξημένη ευκινησία επίδρασης πεδίου (field-effect mobility), μεγάλο λόγο ρεύματος on/off (on/off drain current ratio), χαμηλό ρεύμα διαρροής (leakage current), ελάχιστη μεταβολή της τάσης κατωφλίου (minimal threshold voltage shift), απότομη κλίση υποκατωφλίου (subthreshold slope) και μικρή αντίσταση επαφής (contact resistance). Τα παραπάνω χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον

Πίνακας 3.2. Σε γενικές γραμμές η απόδοση ενός OTFT καθορίζεται από δύο βασικούς μηχανισμούς:

- Μεταφορά φορέων φορτίου (σχετίζεται με την ευκινησία  $\mu_{FET}$ ) στο ημιαγώγιμο στρώμα, η οποία εξαρτάται από την ποιότητα του ημιαγώγιμου στρώματος και από τη διεπιφάνεια μονωτή/ημιαγωγού.
- Έγχυση φορέων φορτίου από τις επαφές στον ημιαγωγό (συνεισφορά της αντίστασης επαφής  $R_C$ ), που εξαρτάται από το φράγμα δυναμικού της διεπιφάνειας μετάλλου/ημιαγωγού.

**Πίνακας 3.2: Επιθυμητά χαρακτηριστικά για καλή λειτουργία ενός OTFT**

Επιθυμητά χαρακτηριστικά	Περιγραφή
Αυξημένη ευκινησία επίδρασης πεδίου $\mu_{FET}$	Καθορίζεται από τη ποιότητα, τη κρυσταλλικότητα, τη μικροδομή του ημιαγώγιμου στρώματος. Επηρεάζεται από την ύπαρξη ατελειών στον ημιαγωγό και στις διεπιφάνειες. Επηρεάζει την ταχύτητα μεταγωγής (switching speed) του τρανζίστορ.
Μεγάλο λόγο on/off ( $I_{on}/I_{off}$ )	Εξαρτάται από την ποιότητα του ημιαγώγιμου και μονωτικού στρώματος. Εξασφαλίζεται όταν το ρεύμα διαρροής στη κατάσταση off είναι ελάχιστο και το ρεύμα της υποδοχής στη περιοχή αγωγής $I_{on}$ είναι μέγιστο.
Χαμηλή τάση κατωφλίου ( $V_T$ ) και ελάχιστη μεταβολή της ( $\Delta V_T$ )	Όταν η $V_T$ είναι χαμηλή τότε οι εφαρμοζόμενες τάσεις για τη λειτουργία του τρανζίστορ είναι μικρότερες. Η μεταβολή $\Delta V_T$ οφείλεται στη δημιουργία ατελειών στο ημιαγώγιμο στρώμα όταν εφαρμόζεται τάση στην πύλη. Ελεγχόμενη μεταβολή $\Delta V_T$ είναι σημαντική για λόγους σταθερότητας της λειτουργίας του τρανζίστορ.
Απότομη κλίση υποκατωφλίου (S)	Το μέγεθος της υποκατώφλιας κλίσης (V/dec) είναι σημαντικό για τη λειτουργία του τρανζίστορ ως διακόπτη.
Μικρό ρεύμα διαρροής	Ρεύμα διαρροής λόγω οξειδίου πύλης προκαλεί προβλήματα στη λειτουργία του τρανζίστορ.
Μικρή αντίσταση επαφής $R_C$	Όταν η αντίσταση επαφής είναι μεγάλη τότε επηρεάζεται η ταχύτητα μεταγωγής και η έγχυση φορέων από τις επαφές στον ημιαγωγό περιορίζεται.

## Αναφορές.

---

- [1] M. Mitchell Waldrop, “The chips are down for Moore’s law”, *Nature* 530, 144–147 (2016)
- [2] G. H. Heilmeyer, L. A. Zanonì, Surface studies of  $\alpha$ -copper phthalocyanine films, *J Phys Chem Solids* 25, 603–611 (1964)
- [3] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando, “Macromolecular electronic device: Field-effect transistor with a polythiophene thin film”, *Appl. Phys. Lett.* 49 (18), 1986
- [4] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics, *IEEE Electron Device Lett* 18, 606–608 (1997)
- [5] S. Schols, L.V. Willigenburg, R. Müller, D. Bode, M. Debucquoy, S.D. Jonge, J. Genoe, P. Heremans, S. Lu, and A. Facchetti, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 263303.
- [6] J. Li, Y. Zhao, H.S. Tan, Y. Guo, C.-A. Di, G. Yu, Y. Liu, M. Lin, S.H. Lim, Y. Zhou, H. Su, and B.S. Ong, “A stable solution-processed polymer semiconductor with record high-mobility for printed transistors”, *Sci. Rep.* 2 (2012) 754.
- [7] J. Mei, D.H. Kim, A.L. Ayzner, M.F. Toney, and Z. Bao, “Siloxane-Terminated Solubilizing Side Chains: Bringing Conjugated Polymer Backbones Closer and Boosting Hole Mobilities in Thin-Film Transistors”, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 20130.
- [8] T. N. Ng, M. L. Chabinyç, R. A. Street, A. Salleo, “Bias Stress Effects in Organic Thin Film Transistors”, 2007 IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings. 45th Annual, Phoenix, AZ, 2007, pp. 243-247.
- [9] M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, “Inkjet-printed polymer thin-film transistors: Enhancing performances by contact resistances engineering”, *Org. Electron.* 9 (2008) 1093–1100.



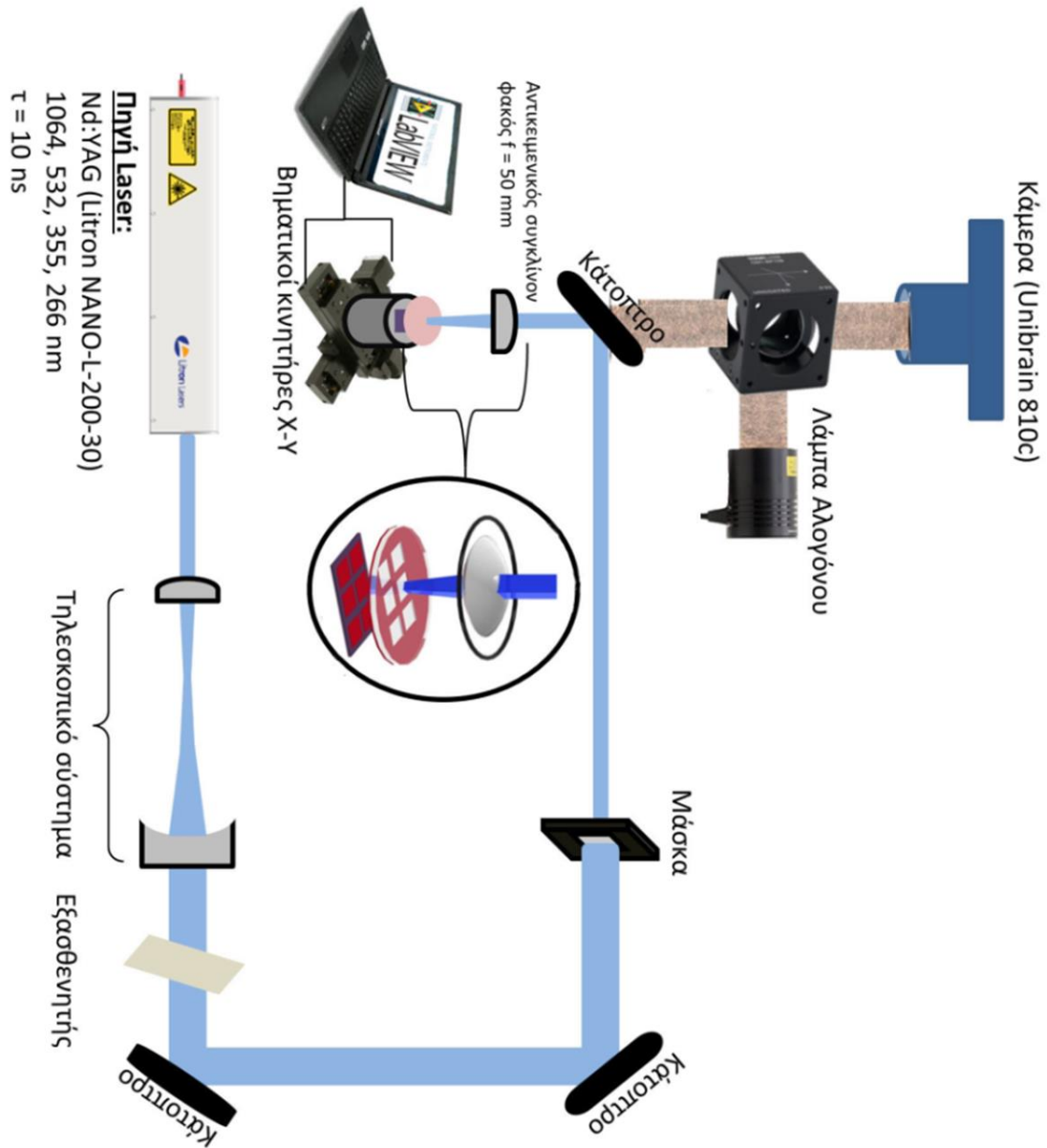
## 4 Πειραματική διαδικασία

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται λεπτομερώς οι πειραματικές διατάξεις και οι πηγές laser που χρησιμοποιήθηκαν για τα πειράματα με τη τεχνική LIFT. Επιπλέον, θα αναφερθούν περιληπτικά οι διαδικασίες προετοιμασίας των υποστρωμάτων δότη που χρησιμοποιήθηκαν είτε κατά το LIFT στερεής φάσης είτε για υγρής.

Εισαγωγικά, αξίζει να σημειωθεί ότι στο πλαίσιο αυτής της εργασίας, διερευνώνται πειραματικά διάφορες πτυχές της διαδικασίας LIFT με αποτέλεσμα να σχεδιαστούν και χρησιμοποιηθούν διαφορετικές πειραματικές διατάξεις.

### 4.1 Διάταξη πειραμάτων LIFT στερεάς φάσης

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε ένας αυτοματοποιημένος σταθμός μικρομηχανικής κατάλληλος για μικροεναπόθεση υλικών σε στερεά φάση με χρήση laser. Ο σταθμός εναπόθεσης αποτελείται από μία πηγή laser, ένα κελί στήριξης των υποστρωμάτων δότη/αποδέκτη η κίνηση του οποίου είναι ελεγχόμενη από βηματικούς κινητήρες X-Y (STANDA 8MT175-50) με διακριτική ικανότητα 0.31  $\mu\text{m}$ , έναν υπολογιστή με λογισμικό LabVIEW και κάποια οπτικά συστήματα. Στο Διάγραμμα 4.1 παρουσιάζεται ένα σχεδιάγραμμα του σταθμού που βρίσκεται στο εργαστήριο laser του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Επιπλέον, η απεικόνιση της πειραματικής διαδικασίας σε πραγματικό χρόνο ήταν εφικτή μέσω ενός αντεστραμμένου μικροσκοπίου, όπου μία CCD κάμερα σε συνδυασμό με έναν αχρωματικό φακό τοποθετούνται στον άξονα διάδοσης της δέσμης και μια λάμπα αλογόνου (Thorlabs QTH10) φωτίζει το υπόστρωμα δότη.



**Διάγραμμα 4.1:** Σχηματική απεικόνιση της διάταξης μικροεναπόθεσης υλικών με χρήση laser που βρίσκεται στο εργαστήριο Laser του τομέα Φυσικής, ΣΕΜΦΕ.

#### 4.1.1 Πηγή Laser

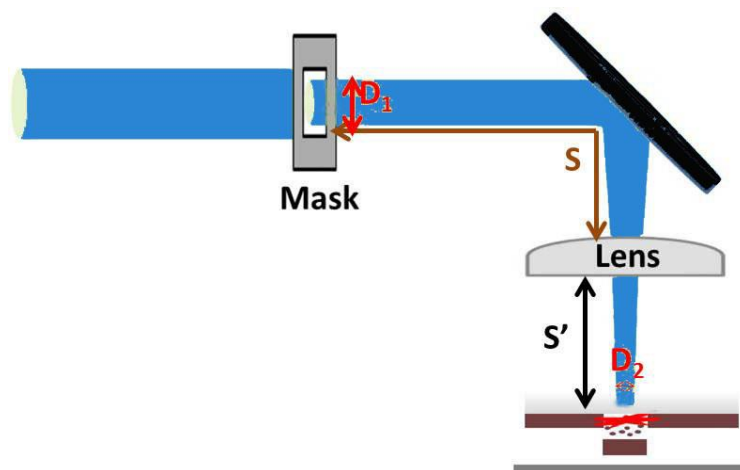
Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα Nd:YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet) laser της εταιρίας Litron Lasers (NANO-L-200-30) με μέγιστη ενέργεια εξόδου 200 mJ για το μήκος κύματος 1064 nm της βασικής αρμονικής. Το συγκεκριμένο laser παρέχει τη δυνατότητα εκπομπής της δεύτερης, τρίτης και τέταρτης αρμονικής (532 nm, 355 nm, 266 nm). Η πλειονότητα των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με την τρίτη και τέταρτη αρμονική όπου η επιλογή έγινε βάση του υλικού προς εναπόθεση. Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά της πειραματικής διαδικασίας εναπόθεσης των οργανικών ημιαγωγών προς εκτύπωση.

Πίνακας 4.1: Σύνοψη της πειραματικής διαδικασίας εναπόθεσης των οργανικών ημιαγωγών P3HT και PQT-12

Υλικό προς εναπόθεση	Χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος στο δότη	Μήκος κύματος (nm)	Εύρος πυκνότητας ενέργειας κατάλληλο για εκτύπωση
P3HT	-	266	100 έως 300 mJ/cm <sup>2</sup>
PQT-12	Triazene	355	60 έως 120 mJ/cm <sup>2</sup>
PBTTT	Triazene	355	90 έως 330 mJ/cm <sup>2</sup>

#### 4.1.2 Οπτικά συστήματα

Η δέσμη οδηγείται μέσα από ένα σύστημα φακών που δρα ως τηλεσκόπιο, ενός αποκλίνοντος ( $f = -100$  mm) και ενός συγκλίνοντος ( $f = +200$  mm) φακού σε απόσταση μεταξύ τους ίση με 100 mm, μεγεθύνοντας την διάμετρο της δέσμης κατά 2 φορές. Στη συνέχεια, η μεγεθυμένη δέσμη οδηγείται μέσω μιας σειράς κατόπτρων πάνω σε μια μεταβλητή μάσκα ώστε να επιλεγεί μια ομοιογενής περιοχή της δέσμης (όσον αφορά στην ενέργεια).



Διάγραμμα 4.2: Οπτικό σύστημα απεικόνισης στο υπόστρωμα δότη.

Η προβολή του ανοίγματος της μεταβλητής μάσκας γίνεται μέσω ενός συγκλίνοντος φακού ( $f = +50$  mm), δηλαδή του αντικειμενικού φακού (Διάγραμμα 4.2). Η δέσμη προβάλλεται στο σημείο απεικόνισης στη επιφάνεια του δότη (διαφανούς φορέα/υλικού προς εναπόθεση) σύμφωνα με τη σχέση:

$$S = f * \frac{M + 1}{M}$$

Όπου  $f$  η εστιακή απόσταση του φακού και  $M$  ο παράγοντας μεγέθυνσης/σμίκρυνσης:



$$M = \frac{\text{Image size } (D_2)}{\text{Object size } (D_1)}$$

Η απόσταση μεταξύ του αντικειμενικού φακού με το υπόστρωμα δότη προσδιορίζεται από τη παρακάτω σχέση:

$$S' = M * S$$

Τυπικές συνθήκες απεικόνισης που χρησιμοποιήθηκαν στη πειραματική διαδικασία εκτύπωσης των οργανικών ημιαγωγών με τη τεχνική LIFT παρουσιάζονται στο Πίνακα 4.2:

**Πίνακας 4.2: Παράδειγμα συνθηκών απεικόνισης**

Ανοιγμα μάσκας $D_1$ (μm)	Μέγεθος απεικόνισης $D_2$ (μm)	M	f (mm)	S (mm)	S' (mm)
1380 (τετράγωνο)	250	0,18	50	326	59.06
993.6 (τετράγωνο)	180	0,18	50	326	59.06

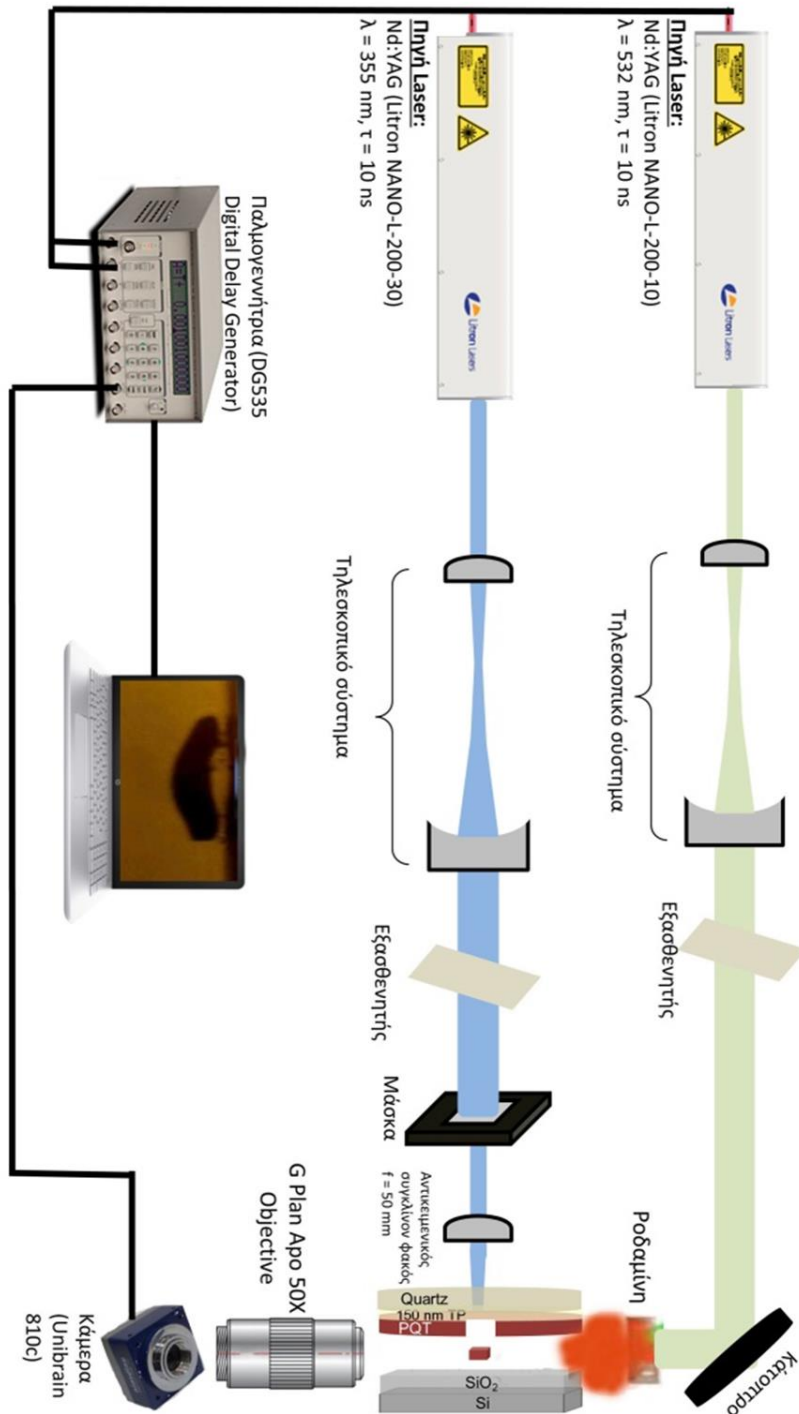
Τέλος, ένας εξασθενητής (attenuator) της δέσμης προσαρμοσμένος σε περιστροφική βάση, παρείχε τη δυνατότητα να ρυθμίζεται η πυκνότητα ενέργειας.

#### 4.1.3 Επιλογή πυκνότητας ενέργειας

Μία παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην επιτυχημένη εκτύπωση ενός στερεού υλικού είναι η κατάλληλη επιλογή πυκνότητας ενέργειας κατά τη πειραματική διαδικασία. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι σε χαμηλές πυκνότητες ενέργειας η μεταφορά και εκτύπωση του υλικού είναι σχετικά ομαλή και ήπια διαδικασία ενώ σε μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας, μαζί με το κομμάτι προς εναπόθεση, αποκολλούνται επιπλέον περιφερειακά κομμάτια (σωματίδια) και υπάρχει κίνδυνος καταστροφής του υλικού κατά την εκτύπωση του στο υπόστρωμα.

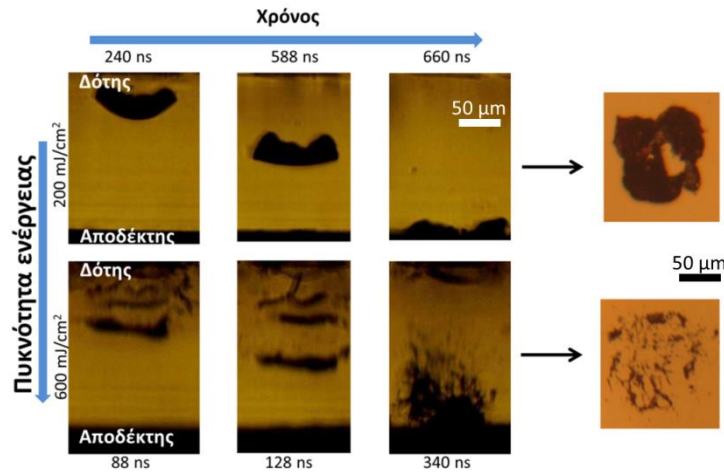
Με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της εκτύπωσης με LIFT υλικών σε στερεά φάση, αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Laser του τομέα φυσικής μια διάταξη χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 4.3. Η εν λόγω διάταξη, περιλαμβάνει τη χρήση δύο πηγών laser (παλμικά ns ND:YAG) [1] επειδή η χρονική διάρκεια της μεταφοράς και εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT είναι πολύ γρήγορη (μερικών ns έως μερικών μs) και η κάμερα που χρησιμοποιείται για τη καταγραφή του φαινομένου (Unibrain 810c) δεν έχει τη δυνατότητα μιας τόσο γρήγορης καταγραφής. Το πρώτο laser Nd:YAG (Litron NANO-L-200-30) χρησιμοποιείται για τη μικροεναπόθεση με LIFT υλικών σε στερεά φάση. Το δεύτερο laser Nd:YAG (Litron NANO-L-200-10) ακτινοβολεί στο ορατό (532 nm) μια χρωστική τη ροδαμίνη (Rhodamine 6G, LC5900) για να φωτίσει στη συνέχεια το μηχανισμό εκτύπωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ροδαμίνη έχει μέγιστο απορρόφησης στα 530 nm (στην αιθανόλη) και το φως εκπέμπεται κατά την αποδιέγερση της στα 566 nm [2]. Ο λόγος που χρησιμοποιείται η ροδαμίνη είναι για την αποφυγή φαινομένων περίθλασης και την καλύτερη ποιότητα της εικόνας που καταγράφεται. Στη συνέχεια το φως περνάει μέσα από το διάκενο μεταξύ δότη και αποδέκτη και συλλέγεται από έναν προσοφθάλμιο φακό (Edmund G Plan Apo 50X) που το οδηγεί στην κάμερα (Unibrain 810c). Τα δύο laser με τη κάμερα συγχρονίζονται μέσω μιας παλμογεννήτριας (Stanford Research Systems DG535 Digital

Delay Pulse Generator). Επιπλέον, για τον ακριβή προσδιορισμό του χρόνου που αντιστοιχεί σε στιγμιότυπο που καταγράφεται, ένα μέρος της κάθε δέσμης εκτρέπεται και οδηγείται σε δύο φωτοδιόδους (DET10A/M - Si Detector, 200-1100 nm, ThorLabs) που συνδέονται σε έναν παλμογράφο. Το σήμα του laser που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση αντιστοιχεί στον χρόνο  $t = 0$ . Το σήμα του δεύτερου laser, που χρησιμοποιείται για να φωτίσει το φαινόμενο, έρχεται κάποια στιγμή μετά το πρώτο. Η διαφορά τους δίνει και τον ακριβή χρόνο του κάθε στιγμιότυπου.



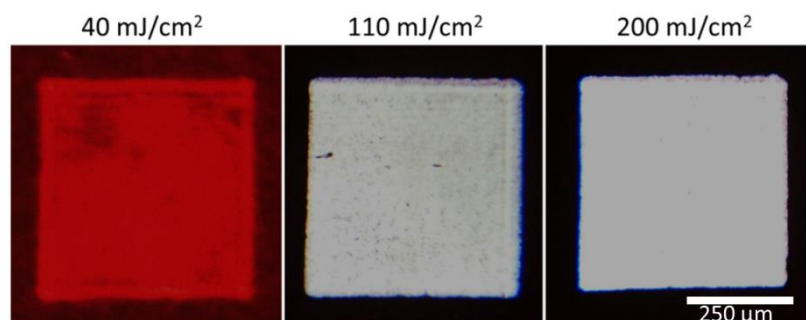
**Διάγραμμα 4.3:** Διάταξη χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης (Εργαστήριο Laser του τομέα φυσικής ΕΜΠ) για την καταγραφή του μηχανισμού εκτόπωσης με laser υλικών σε στερεά φάση.

Το γεγονός αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και στην Εικόνα 4.1 που αναφέρεται σε ένα παράδειγμα πλάγιας χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης της διαδικασίας εκτόπωσης με laser κάνοντας χρήση της διάταξης του Διάγραμμα 4.3.



**Εικόνα 4.1:** Παράδειγμα πλάγιας χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης της διαδικασίας εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT στερεάς φάσης χρησιμοποιώντας τη διάταξη του διαγράμματος 4.3. Η κλίμακα είναι ίδια για τα έξι στιγμιότυπα της μεταφερόμενης δομής από πλάγια απεικόνιση. Στη δεξιά μεριά παρουσιάζονται εικόνες μικροσκοπίου του εκτυπωμένου υλικού για 200 και 600 mJ/cm<sup>2</sup>, αντίστοιχα.

Γενικά, προσδιορίστηκε ένα εύρος πυκνότητας ενεργειών βέλτιστης μεταφοράς και εκτύπωσης, ξεχωριστά σε κάθε υλικό προς εναπόθεση. Συγκεκριμένα, η εκτύπωση του PQT-12 ήταν δυνατή για πολύ χαμηλές πυκνότητες ενέργειας (<150 mJ/cm<sup>2</sup>). Παρατηρώντας το υπόστρωμα δότη του PQT-12 με το οπτικό μικροσκόπιο μπορεί κανείς να διακρίνει τρεις περιπτώσεις (Εικόνα 4.2). Στην πρώτη περίπτωση, η επιλεγμένη πυκνότητα ενέργειας δεν αρκεί για να αποκολληθεί το υλικό. Η διεπιφάνεια του δότη ακτινοβολείται αλλά το υλικό παραμένει στην ίδια θέση (40 mJ/cm<sup>2</sup>). Στη δεύτερη περίπτωση, η πυκνότητα ενέργειας έχει αυξηθεί στα 110 mJ/cm<sup>2</sup>, το υλικό έχει αποκολληθεί από τον δότη αλλά μία λεπτή στρώση του έχει παραμείνει στη θέση του. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτή η περιοχή, όπου δεν αποκολλάται όλο το υλικό, είναι και η βέλτιστη περιοχή εκτύπωσης. Σε μεγαλύτερη πυκνότητα ενέργειας, τρίτη περίπτωση, το υλικό έχει αποκολληθεί εξ' ολοκλήρου από τον δότη. Συνήθως σε αυτή τη περιοχή παρατηρούνται επιπλέον περιφερειακά εκτυπωμένα σωματίδια και υπάρχει κίνδυνος η εκτυπωμένη δομή να έχει καταστραφεί.

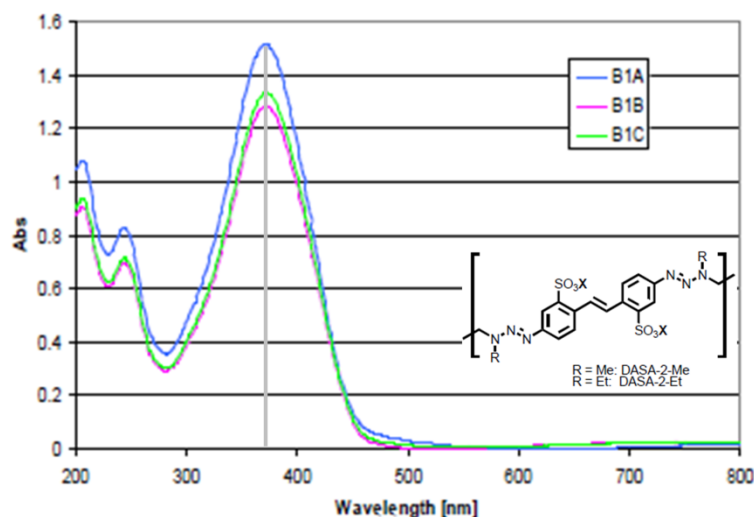


**Εικόνα 4.2:** Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του υποστρώματος δότη του PQT-12 σε τρεις περιπτώσεις ακτινοβολήσης: Για 40 mJ/cm<sup>2</sup> το υλικό που ακτινοβολείται δεν αποκολλάται από τον δότη (το κόκκινο χρώμα αντιστοιχεί στο χρώμα του ημιαγωγού PQT-12), στα 110 mJ/cm<sup>2</sup> μέρος του ημιαγωγού που έχει ακτινοβοληθεί αποκολλάται από τον δότη, στα 200 mJ/cm<sup>2</sup> το υλικό στο δότη αποκολλάται εξ' ολοκλήρου.

#### 4.1.4 Επιλογή ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος

Για τη μεταφορά οργανικών ημιαγωγικών υλικών είναι αρκετά διαδεδομένη η χρήση ενός ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος, του λεγόμενου DRL, μεταξύ του διαφανούς φορέα και του υλικού προς εναπόθεση έτσι ώστε κατά την ακτινοβολήση του δότη να μην

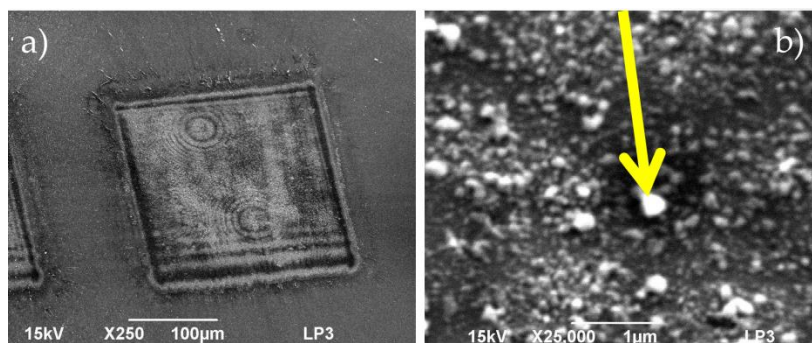
επηρεάζεται το υλικό προς εναπόθεση. Η χρήση UV-φωτοευαίσθητων πολυμερών, όπως η τριαζίνη, ως DRL, έχει εξεταστεί λεπτομερώς από προηγούμενες μελέτες που έχουν δείξει ότι έχει την ιδιότητα να αποσυντίθεται καθώς δέχεται την ακτινοβολία laser. Παρουσιάζει κορυφή απορρόφησης ~ 270 nm (Διάγραμμα 4.4) και εμφανίζει ελάχιστη διαλυτότητα στο διγλωροβενζόλιο (o-DCB) και στο τετραϋδροφουράνιο (THF), ιδιότητα απαραίτητη για την επίστρωση του PQT-12.



**Διάγραμμα 4.4:** Φάσμα απορρόφησης της τριαζίνης. Η σύνθεση της τριαζίνης και οι μετρήσεις απορρόφησης πραγματοποιήθηκαν στο Empa Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (Ελβετία) από τους ερευνητές Δρ. Matthias Nagel και Δρ. Ylenia Maniglio.

Ένα άλλο είδος DRL είναι τα μεταλλικά DRL όπως το τιτάνιο. Κατά την πειραματική μελέτη εξετάστηκε το ενδεχόμενο χρήσης Ti DRL για την εκτύπωση του οργανικού ημιαγωγού P3HT. Ωστόσο, μέσω απεικόνισης SEM, διαπιστώθηκε ότι πάνω στην επιφάνεια του εκτυπωμένου υλικού εμφανίζονται και νανοσωματίδια τιτανίου με κίνδυνο να επηρεάσουν τις ιδιότητες του ημιαγωγού (Εικόνα 4.3).

Γενικά, το P3HT εμφανίζει μία κύρια κορυφή στα 443 nm και μία στα ~260 nm [3]. Για την εκτύπωση του με laser επιλέχθηκε να μην χρησιμοποιηθεί DRL στο υπόστρωμα δότη και τα πειράματα LIFT να διεξαχθούν στην τέταρτη αρμονική της πηγής laser.



**Εικόνα 4.3:** Εικόνα SEM (a) μια εκτυπωμένης δομής P3HT με χρήση μεταλλικού Ti DRL. (b) Μεγέθυνση στην επιφάνεια της δομής όπου εμφανίζονται νανοσωματίδια Ti.

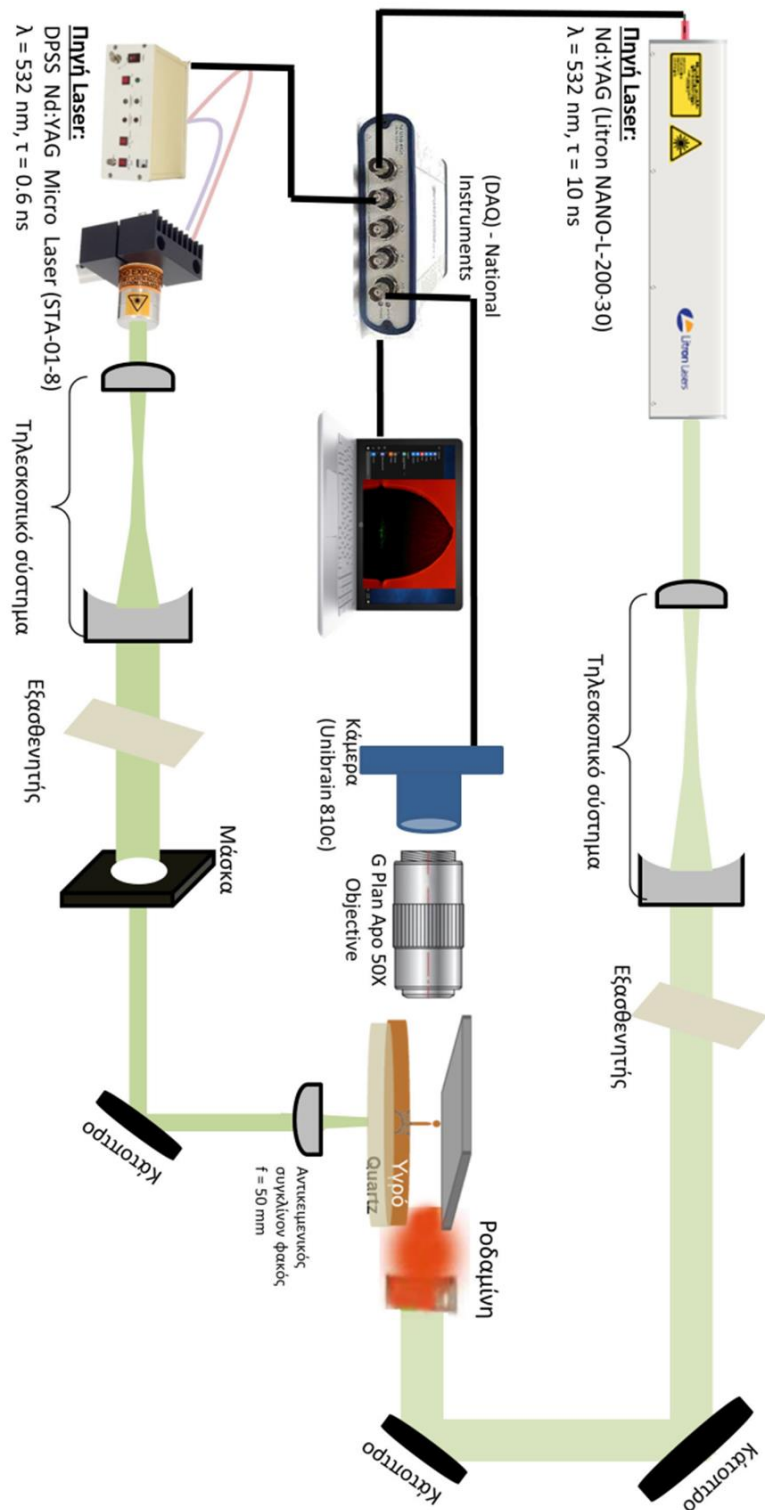
## **4.2 Διάταξη πειραμάτων LIFT υγρής φάσης**

### **4.2.1 Πειράματα LIFT υγρής φάσης**

Για την εκτύπωση υγρών μέσω της τεχνικής LIFT, χρησιμοποιήθηκε ένα Nd:YAG laser (NANO-L-200-30) με διάρκεια παλμού 10 ns, ενέργεια εξόδου 110 και 40 mJ για τα μήκη κύματος 532 και 355 nm, αντίστοιχα και ένα Nd:YAG laser (STA-01-8) με διάρκεια παλμού 0.6 ns. Τα πειράματα εκτύπωσης των μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού διεξάγονται στα 355 nm με το πρώτο laser και στα 532 nm με το δεύτερο. Η διάταξη για τα πειράματα LIFT υγρής φάσης είναι μια παραλλαγή της διάταξης που παρουσιάστηκε στη ενότητα Διάταξη πειραμάτων LIFT στερεάς φάσης στο Διάγραμμα 4.1. Η διάμετρος της δέσμης που ακτινοβολεί τον δότη ορίζεται στα 50 μm μέσω μιας κυκλικής μάσκας και η εκτύπωση από τον δότη προς τον αποδέκτη γίνεται σε κατεύθυνση αντίθετα αυτής της βαρύτητας.

### **4.2.2 Πειράματα χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης για LIFT υγρής φάσης**

Για τα πειράματα LIFT υγρής φάσης μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικές πηγές laser και για το λόγο αυτό δημιουργήθηκε και μία δεύτερη διάταξη χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης για τη καταγραφή της εξέλιξης του πίδακα που σχηματίζεται κατά την εκτύπωση υγρής φάσης πλάγιας απεικόνισης, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 4.5. Η πρώτη διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης είναι παρόμοια με αυτή του Διάγραμμα 4.3 που περιγράφηκε λεπτομερώς στην ενότητα Επιλογή πυκνότητας ενέργειας. Η δεύτερη διάταξη είναι μια παραλλαγή της πρώτης όπου ένα Nd:YAG laser (STA-01-8) [4] χρησιμοποιήθηκε στα 532 nm για την εκτύπωση σταγόνων των μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού και ένα δεύτερο Nd:YAG laser (NANO-L-200-30) χρησιμοποιήθηκε για τον φωτισμό του φαινομένου. Τα δύο laser με τη κάμερα συγχρονίζονταν μέσω του λογισμικού LabVIEW και του συστήματος απόκτησης δεδομένων DAQ (NI 9402, National Instruments). Όλα τα πειράματα LIFT και απεικόνισης πραγματοποιήθηκαν σε κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος θερμοκρασίας και πίεσης.



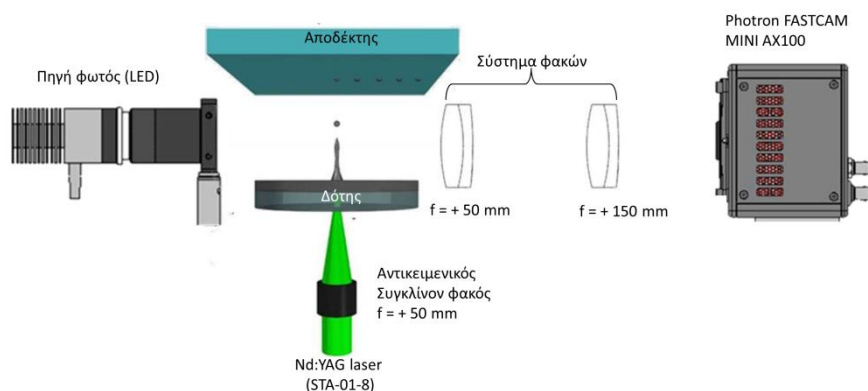
**Διάγραμμα 4.5:** Δεύτερη διάταξη στο εργαστήριο Laser του τομέα φυσικής ΕΜΠ χρονοεξαρτώμενης πλάγιας απεικόνισης για την καταγραφή του μηχανισμού εκτόπισης με laser υλικών σε υγρή φάση.

Συγκεντρωτικά στον Πίνακα 4.3 αναφέρονται όλες οι πηγές laser και η χρήση τους για το σύνολο των πειραμάτων που θα παρουσιαστούν στην παρούσα εργασία για το LIFT υγρής φάσης και τα πειράματα πλάγιας απεικόνισης.

**Πίνακας 4.3:** Πηγές Laser που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα LIFT και πλάγιας απεικόνισης των μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού

	Litron Nd:YAG NANO-L-200-30	DPSS Nd:YAG Micro Laser (STA-01-8)	Litron Nd:YAG NANO-L-200-10
Μήκος κύματος που χρησιμοποιήθηκε (nm)	355	532	532
	532		
Χρόνος Παλμού (ns)	10	0.6	10
Λόγος χρήσης του	LIFT @ 355 nm	LIFT	Φωτισμός
	Φωτισμός @ 532 nm		

Συμπληρωματικά έγιναν και κάποια πειράματα πλάγιας απεικόνισης με μια κάμερα υψηλής ταχύτητας καταγραφής (Photron FASTCAM MINI AX100) με δυνατότητα καταγραφής από 4000 έως 540000 εικόνες/sec (fps), και ανάλυση από 1024x1024 έως 128x16 pixel. Για την μεγέθυνση και απεικόνιση του φαινομένου κατά την εκτύπωση υγρών μέσω ης τεχνικής LIFT, χρησιμοποιήθηκαν δύο συγκλίνοντες φακοί (+ 150 και + 50 mm), οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε απόσταση 240 mm μεταξύ τους, ενώ ο πρώτος φακός τοποθετήθηκε σε απόσταση 150 mm από τη κάμερα και ο δεύτερος στα 53 mm από τον δότη μεγεθύνοντας το είδωλο κατά 3 φορές (Διάγραμμα 4.6). Το laser που χρησιμοποιήθηκε για την εκτύπωση του μελανιού νανοσωματιδίων χαλκού (CI-004) στα 532 nm είναι το Nd:YAG laser (STA-01-8). Το σύστημα ελέγχεται μέσω του λογισμικού LabVIEW και του συστήματος απόκτησης δεδομένων DAQ. Η ταχύτητα καταγραφής είναι στα 170 000 fps και ακολούθως τα βίντεο αποθηκεύονται και επεξεργάζονται μέσω του προγράμματος PFV. Κάθε εικόνα διαφέρει από την προηγούμενη κατά 5.882  $\mu$ s. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στα συγκεκριμένα πειράματα δεν έγινε χρήση δεύτερου laser για να φωτίσει το φαινόμενο.



**Διάγραμμα 4.6:** Διάταξη πλάγιας απεικόνισης (Εργαστήριο Laser του τομέα φυσικής ΕΜΠ), με κάμερα υψηλής ταχύτητας καταγραφής.



### 4.2.3 Προετοιμασία υποστρωμάτων δότη μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού

Τρεις διαφορετικοί τρόποι προετοιμασίας των υποστρωμάτων δότη χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα LIFT υγρής φάσης. Στον πρώτο, το μελάνι χαλκού επιστρώθηκε μέσω της τεχνικής δια-περιστροφής (spin-coating) πάνω στο διαφανή φορέα (δισκίο χαλαζία από την εταιρία UQG Optics διαμέτρου 25 mm και πάχους 1mm) για τον σχηματισμό λεπτού στρώματος πάχους ~ 5 μm. Στον δεύτερο τρόπο, το μελάνι επιστρώθηκε μέσω μια μικρομετρικής λεπίδας (SH1117/100, Sheen Instruments) πάνω στον φορέα για σχηματισμό παχύτερου στρώματος χαλκού (~10-15 μm). Τέλος, προετοιμάστηκε και μια τρίτη κατηγορία υποστρωμάτων δότη όπου έγινε χρήση ενδιάμεσου μεταλλικού απορροφητικού στρώματος (Dynamic Release Layer, DRL) μεταξύ του στρώματος χαλκού και του διαφανούς φορέα. Στον Πίνακα 4.4 περιλαμβάνονται οι συνθήκες προετοιμασίας των υποστρωμάτων δότη υγρής φάσης.

Πίνακας 4.4: Συνθήκες προετοιμασίας υποστρωμάτων δότη υγρής φάσης

Υλικό προς εναπόθεση	Χρήση ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος στο δότη	Τεχνική επίστρωσης του μελανιού	Πάχος επίστρωσης (μm)	Μήκος κύματος (nm)
Cu NP ink (CI-002)	40 nm Ti	spin-coating	5	355
Cu NP ink (CI-002)	-	spin-coating	5	355
Cu NP ink (CI-002)	-	doctor blade	10-15	532
Cu NP ink (CI-004)	-	doctor blade	10-15	532

### 4.3 Οπτικές ιδιότητες υλικών

Όταν η ακτινοβολία Laser προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού, τότε ένα μέρος της ανακλάται και το υπόλοιπο μέρος διέρχεται στο υλικό. Η ανακλαστικότητα  $R$  δίνεται από τη σχέση:  $R = \frac{(1-n)^2+k^2}{(1+n)^2+k^2}$ , όπου  $n$  ο δείκτης διάθλασης ενός υλικού και  $k$  ο συντελεστής απόσβεσης.

Ο συντελεστής απορρόφησης  $\alpha$  δίνεται από τη σχέση:  $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ , όπου  $k$  ο συντελεστής απόσβεσης και  $\lambda$  το μήκος κύματος είτε υπολογίζεται από τα φάσματα απορρόφησης από τη σχέση Beer-Lambert στο αντίστοιχο μήκος κύματος:  $\alpha = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \frac{1}{x}$ , όπου  $x$  το πάχος του υλικού και  $\frac{I}{I_0}$  ο λόγος της διερχόμενης έντασης της ακτινοβολίας προς την εισερχόμενη.

Τέλος το βάθος διείσδυσης της ακτινοβολίας, όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, υπολογίζεται από τη σχέση  $1/\alpha$ .

**Πίνακας 4.5: Οπτικές ιδιότητες των υλικών που έρχονται σε απευθείας επαφή με την ακτινοβολία**

Υλικό	Μήκος κύματος (nm)	Συντελεστής απορρόφησης ( $\text{cm}^{-1}$ )	Βάθος διείσδυσης (nm)	Ανακλαστικότητα
Τιτάνιο (DRL)	266	$9.62 \cdot 10^5$	10.4	0,45
	355	$1.02 \cdot 10^6$	9.8	0.55
Τριαζίνη	355	$1.45 \cdot 10^5$	69.1	0.17
P3HT	266	$4.37 \cdot 10^4$	229	0.05
Cu NP ink	355	$1.98 \cdot 10^5$	50	0.47
	532	$1.80 \cdot 10^5$	55.5	0.52

## **Αναφορές.**

---

[1] [http://www.litronlasers.com/pages/nano\\_1.html](http://www.litronlasers.com/pages/nano_1.html)

[2] <http://www.chem.ucla.edu/~craigim/pdfmanuals/catalogs/Lamdachrome-laser-dyes.pdf>

[3] [http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/al\\_uv-vis\\_445703.pdf](http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_uv-vis_445703.pdf)

[4] [http://www.standa.lt/files/STA-01%20\\_%2020150204.pdf](http://www.standa.lt/files/STA-01%20_%2020150204.pdf)



## 5 Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ κάτω πύλης και κάτω επαφών (BG-BC).

### 5.1 Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ BG-BC με βάση τον οργανικό ημιαγωγό P3HT

Μεταξύ των οργανικών ημιαγωγών, το πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), P3HT, έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ. Πρόκειται για έναν οργανικό ημιαγωγό επεξεργάσιμο σε μορφή διαλύματος (solution-processable). Είναι εμπορικά διαθέσιμος και τα τρανζίστορ με βάση το P3HT εμφανίζουν σχετικά υψηλή ευκινησία με τιμές  $> 0.1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Οι διάφοροι διαλύτες παράγουν P3HT υμένια. Έχει βρεθεί ότι η ευκινησία του P3HT διαφέρει έως και δύο τάξεις μεγέθους ανάλογα με το διαλύτη που χρησιμοποιείται, με το χλωροφόρμιο να δίνει την μεγαλύτερη ευκινησία. Στην παρούσα μελέτη, μία εκτενής ανάλυση πραγματοποιήθηκε ώστε να προσδιοριστούν οι καθοριστικές παράμετροι για τη βελτίωση της ευκινησίας των τρανζίστορ με βάση το P3HT.

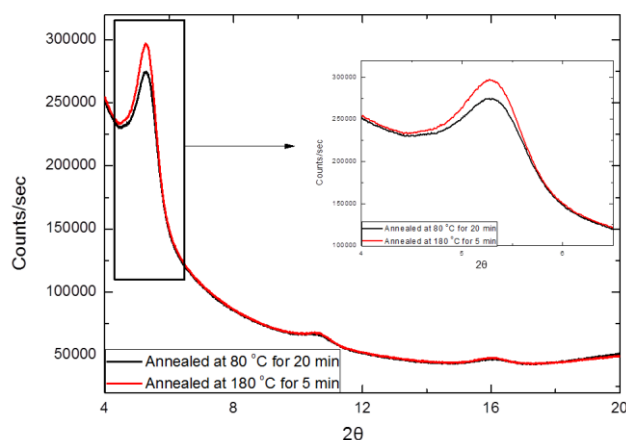
#### 5.1.1 Μορφολογικός, δομικός και οπτικός χαρακτηρισμός λεπτών P3HT υμενίων πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser

Η προμήθεια του P3HT έγινε από την Aldrich Co. με κωδικό 445703 σε μορφή σκόνης, και μοριακού βάρους MW (MW  $\approx 87,000$ ). Στη συνέχεια προετοιμάστηκαν διαλύματα με συγκέντρωση 2 wt% P3HT σε χλωροφόρμιο. Το διάλυμα φιλτραρίστηκε εισάγοντας το σε σύριγγα και τοποθετώντας στην άκρη της ένα φίλτρο από τεφλόν (PTFE) με διάμετρο πόρων 0.2  $\mu\text{m}$ . Τέλος το διάλυμα επιστρώθηκε σε υποστρώματα χαλαζία με σκοπό να χρησιμοποιηθούν ως υποστρώματα δότες.

Συγκεκριμένα για το δομικό χαρακτηρισμό που πραγματοποιήθηκε με το περιθλασίμετρο ακτίνων X PANalytical XPert PRO (XRD) του τομέα φυσικής της ΣΕΜΦΕ, προετοιμάστηκαν δύο υποστρώματα και θερμάνθηκαν στους 80 και 180 °C για 20 και 5 min αντιστοίχως. Το γωνιακό εύρος εξέτασης των υμενίων, μετρούμενο σε γωνία 2 $\theta$ , ήταν από 4 έως 20° και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επί της επιφάνειας του υμενίου ήταν σταθερή στις 0.5°. Τα πάχη των υμενίων μετρήθηκαν με το προφιλόμετρο (Veeco Dektak 150, με ακτίνα της άκρης της βελόνας 12.5  $\mu\text{m}$ ) του τομέα φυσικής της ΣΕΜΦΕ, γύρω στα 300 nm και για τα δύο υποστρώματα.

Στο Διάγραμμα 5.1 παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα ακτίνων X των υμενίων P3HT των δύο υποστρωμάτων. Τα διαγράμματα και στις δύο περιπτώσεις παρουσιάζουν κύρια κορυφή για 2 $\theta = 5.28^\circ$ . Η ανάλυση της κύριας κορυφής έγινε με το λογισμικό XPert HighScore όπου και προσδιορίστηκε η κρυσταλλικότητα του P3HT. Η τιμή της κρυσταλλικότητας ορίζεται από το εμβαδόν της κορυφής δηλαδή ως το γινόμενο του μεγίστου και του πλάτους της κορυφής [1,2]. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές της κρυσταλλικότητας των P3HT υποστρωμάτων όπου παρατηρήθηκε εξάρτηση της κρυσταλλικότητας από τη θερμοκρασία ανόπτησης που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των υμενίων. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του P3HT υμενίου που διαμορφώθηκε στη μεγαλύτερη θερμοκρασία ανόπτησης (180 °C) η κρυσταλλικότητα αυξήθηκε. Επιπλέον, και στις δύο περιπτώσεις υποστρωμάτων παρατηρήθηκαν δύο κορυφές για 2 $\theta = 10.70^\circ$  και 16.03° που είναι μια ένδειξη ότι οι φυλλοειδείς άξονες εντός της ανθρακικής αλυσίδας έχουν

προσανατολισμό κάθετο προς το υπόστρωμα (lamellae oriented normal to the substrate) [3]. Τέλος, βελτιωμένη δομή παρουσιάζει το P3HT υμένιο που διαμορφώθηκε με τη μεγαλύτερη θερμοκρασία ανόπτησης.

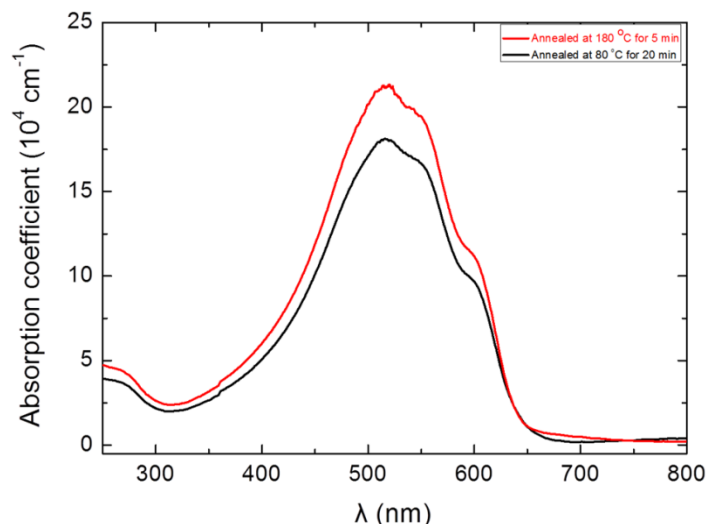


**Διάγραμμα 5.1** Ακτινοδιαγράμματα ακτινών X των υμενίων P3HT επιστρωμένα σε υποστρώματα χαλαζία και θερμαινόμενα στους 80 (μαύρη καμπύλη) και 180 °C (κόκκινη καμπύλη).

**Πίνακας 5.1:** Κρυσταλλικότητα των P3HT υποστρωμάτων – εξάρτηση από τη θερμοκρασία ανόπτησης

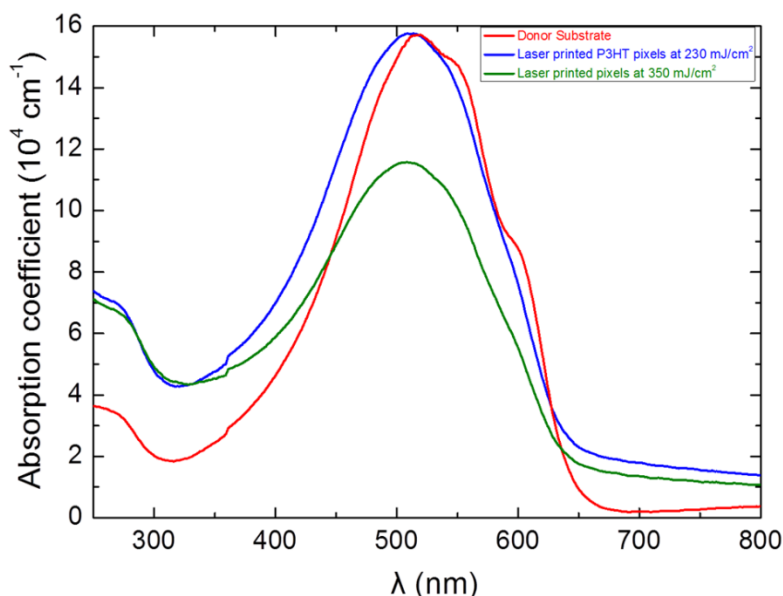
Θερμοκρασία Ανόπτησης (°C)	Ύψος κορυφής (counts/s)	Πλάτος κορυφής (°)	Κρυσταλλικότητα P3HT (a.u.)
80	93319	0.512	47749
180	113511	0.472	53577

Στη συνέχεια τα δείγματα μελετήθηκαν με οπτικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιώντας το UV–vis φασματοόμετρο διπλής δέσμης (2100 Shimadzu) του ινστιτούτου επιστήμης υλικών στο Δημόκριτο. Τα φάσματα απορρόφησης του Διάγραμμα 5.2 εμφανίζουν κορυφή απορρόφησης στα 517 nm, με το συντελεστή απορρόφησης να αυξάνεται για P3HT υμένια που δημιουργήθηκαν μετά από ανόπτηση στους 180 °C. Συγκρίνοντας τα ακτινοδιαγράμματα με το διάγραμμα απορρόφησης μπορεί κανείς να υποθέσει ότι η κρυσταλλικότητα των υμενίων συσχετίζεται με τα φάσματα απορρόφησης [1]. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω αποτελέσματα, η πειραματική μελέτη συνεχίστηκε μόνο με το υπόστρωμα δότη στις συνθήκες θερμοκρασίας ανόπτησης 180 °C.



**Διάγραμμα 5.2:** Φάσματα απορρόφησης των P3HT υμενίων που διαμορφώθηκαν με θερμοκρασία ανόπτησης 80 (μαύρη καμπύλη) και 180 °C (κόκκινη καμπύλη).

Φάσματα απορρόφησης ελήφθησαν και για δείγματα εκτυπωμένων P3HT μικρο-δομών. Για το λόγο αυτό ετοιμάστηκαν δύο δείγματα. Η πρώτη μικρο-δομή πάχους 230 nm εκτυπώθηκε με πυκνότητα ενέργειας  $230 \text{ mJ/cm}^2$  πάνω σε υποστρώμα χαλαζία και η δεύτερη πάχους 250 nm με πυκνότητα ενέργειας  $350 \text{ mJ/cm}^2$ . Τα φάσματα εμφανίζουν κορυφές στα 510, 508 και 520 nm για τις μικρο-δομές εκτυπωμένες στα 230,  $250 \text{ mJ/cm}^2$  και του υμενίου επιστρωμένου στο δότη, αντίστοιχα. Μελετώντας τη κύρια κορυφή και των τριών δειγμάτων στο Διάγραμμα 5.3 διαπιστώνεται μια μικρή μπλε μετατόπιση (blue-shift) των φασμάτων των εκτυπωμένων μικρο-δομών ως προς αυτό του υποστρώματος δότη. Παλαιότερες μελέτες, έχουν αναδείξει τον συσχετισμό μεταξύ της διατάραξης τμήματος της αλυσίδας και των φασμάτων απορρόφησης [4,5]. Συνεπώς, εκτιμάται ότι η μπλε μετατόπιση οφείλεται στη διατάραξη τμημάτων της αλυσίδας. Τέλος, η εκτυπωμένη μικρο-δομή με πυκνότητα ενέργειας  $350 \text{ mJ/cm}^2$  εμφανίζει μικρότερο συντελεστή απορρόφησης.



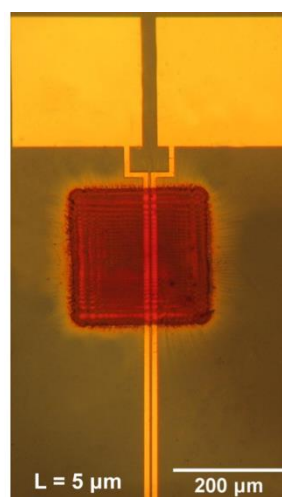
**Διάγραμμα 5.3:** Φάσματα απορρόφησης για εκτυπωμένες μικρο-δομές στα 230 (μπλε καμπύλη), 250 (πράσινη)  $\text{mJ/cm}^2$  και του υποστρώματος δότη (κόκκινη καμπύλη), αντίστοιχα.

### 5.1.2 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός εκτυπωμένων P3HT τρανζίστορ

Η τεχνική LIFT χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή οργανικών TFT με βάση τον οργανικό ημιαγωγό P3HT. Ειδικότερα, νοθευμένα p+ δισκία πυριτίου Si χρησιμοποιήθηκαν ως επαφή πύλης. Ακολούθως αναπτύχθηκε με ξηρή οξείδωση μονωτικό στρώμα διοξειδίου του πυριτίου SiO<sub>2</sub> (100nm). Τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής που εναποτέθηκαν επάνω στο μονωτικό στρώμα SiO<sub>2</sub> αποτελούνται από χρυσό Au πάχους 60nm. Για την καλύτερη πρόσφυση του Au, μεταξύ των ηλεκτροδίων και του μονωτή υπάρχει ένα πολύ λεπτό στρώμα από τιτάνιο Ti (10nm). Επισημαίνεται ότι τα υποστρώματα με τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ετοιμάστηκαν στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δ».

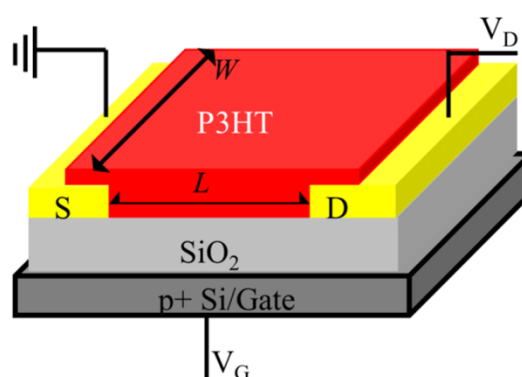
Στη συνέχεια στο εργαστήριο LASER του τομέα Φυσικής, εκτυπώθηκαν μικρο-δομές P3HT πάνω στα ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής με πυκνότητα ενέργειας 230mJ/cm<sup>2</sup>. Οι δομές αυτές έχουν τετραγωνική μορφή και μεγέθους 250×250 μm<sup>2</sup>. Επιπλέον, μετά την εκτύπωση οι μικρο-δομές εξετάστηκαν με τη χρήση οπτικού μικροσκοπίου όπου δεν παρατηρήθηκαν περιφερειακά της δομής επιπλέον σωματίδια (debris), και οι ακμές της κάθε μίας δομής είναι καλά καθορισμένες. Στην Εικόνα 5.1 δίνεται ένα παράδειγμα ενός εκτυπωμένου P3HT-TFT.

α)



Εικόνα 5.1: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου ενός εκτυπωμένου TFT με αγωγό κανάλι το P3HT με μήκος καναλιού  $L = 5 \mu\text{m}$  και πλάτος  $W = 250 \mu\text{m}$ .

β)



Διάγραμμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση του P3HT σε υβριδικό TFT με δομή BG-BC.

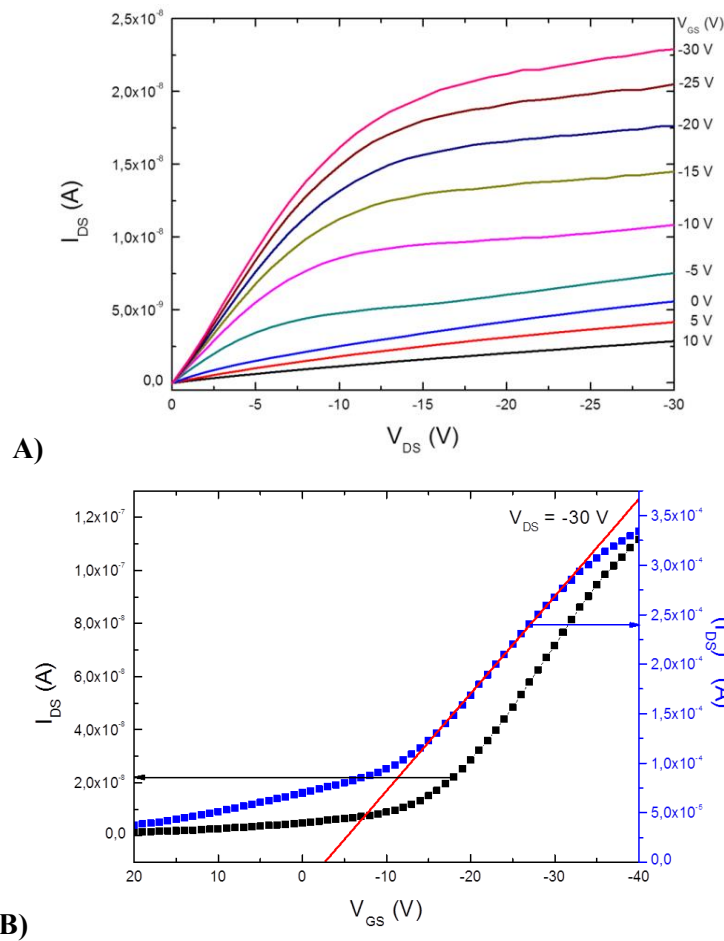
Ακολούθως, σε όλες τις εκτυπωμένες διατάξεις P3HT-TFT πραγματοποιήθηκαν ηλεκτρικές μετρήσεις ώστε να εξεταστεί η λειτουργικότητά τους. Για τη λήψη των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μία ειδική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων του τομέα Φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν πάνω σε μια μεταλλική βάση, που θα χρησιμοποιηθεί ως ηλεκτρόδιο πύλης, και δύο ακίδες τοποθετήθηκαν πάνω στις επαφές χρυσού, με τη πρώτη ως ηλεκτρόδιο πηγής και τη δεύτερη ως ηλεκτρόδιο υποδοχής. Οι ακίδες και η βάση συνδέθηκαν με το όργανο μέτρησης (HP4140B pico-amprometer), το οποίο με τη σειρά του είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή και οι μετρήσεις ελέγχονται μέσω του προγράμματος LabView™ της National Instruments. Η σχηματική αναπαράσταση της διάταξης περιγράφεται στο Διάγραμμα 5.4. Οι διατάξεις που μετρήθηκαν αποτελούνται από σταθερό πλάτος καναλιού  $W = 250 \mu\text{m}$ , ενώ το μήκος καναλιού διέφερε από διάταξη σε διάταξη με τιμές 5 ή 10 μm. Οι χαρακτηριστικές εξόδου και μεταφοράς ενός



P3HT-TFT με μήκος καναλιού  $L = 10 \mu\text{m}$  και πλάτος  $W = 250 \mu\text{m}$  απεικονίζονται στο Διάγραμμα 5.5. Οι τιμές της ευκινησίας και της τάσης κατωφλίου υπολογίστηκαν από τη σχέση:

$$I_{DS} = \mu C_i \frac{W}{2L} (V_{GS} - V_T)^2$$

Όπου  $\mu$  η ευκινησία,  $L$  το μήκος του καναλιού,  $W$  το πλάτος του καναλιού,  $C_i$  η χωρητικότητα του οξειδίου πύλης ανά μονάδα μέτρησης και  $V_T$  η τάση κατωφλίου. Η τιμή της ευκινησίας που προκύπτει είναι  $\mu = 2.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , της τάσης κατωφλίου  $V_T = -3\text{V}$  και του λόγου ρεύματος  $I_{on}/I_{off} = 10$  έως 100. Ο χαμηλός λόγος ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$  μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι όλες οι μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος.



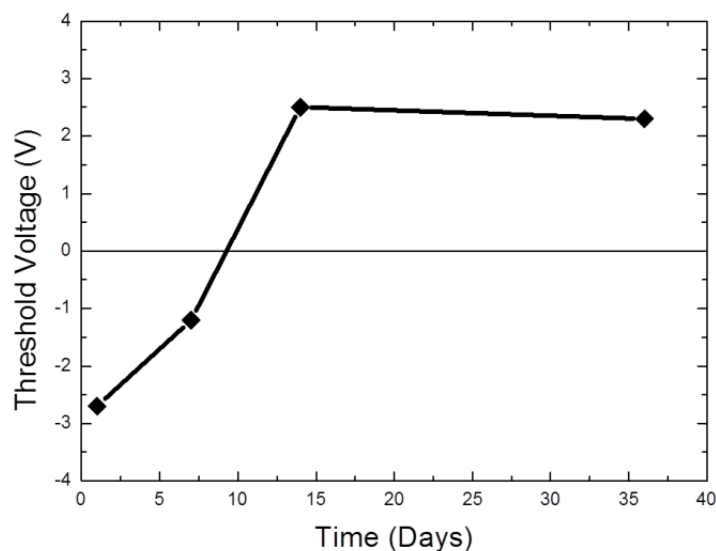
**Διάγραμμα 5.5:** Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός P3HT-TFT με μήκος καναλιού  $L = 10 \mu\text{m}$  και πλάτος  $W = 250 \mu\text{m}$ . (A) Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου μεταβάλλοντας τη τάση πύλης  $V_{GS}$  από 10 έως -30 V με βήμα 5 V. (B) Χαρακτηριστική καμπύλη μεταφοράς για τάση  $V_{DS} = -30 \text{ V}$ .

### 5.1.3 Γήρανση των διατάξεων

Οι ηλεκτρικές μετρήσεις των εκτυπωμένων P3HT τρανζίστορ αποκαλύπτουν ότι οι διατάξεις επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, πιθανώς λόγω της επαφής τους με το οξυγόνο του αέρα, γεγονός που έχει αναδειχθεί και σε παλαιότερες μελέτες [6,7]. Οι διατάξεις αποθηκεύτηκαν σε δοχείο κενού έτσι ώστε να εξεταστεί περαιτέρω η σταθερότητα με το χρόνο τέτοιων διατάξεων. Ηλεκτρικές μετρήσεις επαναλήφθηκαν σε όλες τις διατάξεις

για διάστημα 36 ημερών. Στο Διάγραμμα 5.6 η μετατόπιση της τάσης κατωφλίου προς τις θετικές τιμές με τη πάροδο των ημερών είναι φανερή (Μέρα 14:  $V_T = 2.5$  V).

Η μετατόπιση του  $V_T$  προς τις θετικές τιμές μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία οξυγόνου που επηρεάζει τις ιδιότητες του P3HT υμενίου, καθώς και στην εκτύπωση αλλά και στο γεγονός ότι όλες οι ηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν σε συνθήκες περιβάλλοντος [8,9]. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τιμή της τάσης κατωφλίου από την ημέρα 15 φτάνει σε κορεσμό. Τέλος, η ευκινησία των P3HT-TFTs μειώνεται με το χρόνο και μετά από 36 μέρες έχει μειωθεί κατά μία τάξη μεγέθους.



**Διάγραμμα 5.6:** Τάση κατωφλίου των P3HT-TFT διατάξεων για διάστημα 36 ημερών.

## 5.2 Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ BG-BC με βάση τον οργανικό ημιαγωγό PQT-12

Η προμήθεια του PQT-12 έγινε από την American Dye Source, Inc. σε μορφή σκόνης, και μοριακού βάρους MW ( $MW \approx 15,000-30,000$ ). Αρχικά, πραγματοποιήθηκε μορφολογικός και δομικός χαρακτηρισμός των PQT-12 υμενίων πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser. Συγκεκριμένα, ο δομικός χαρακτηρισμός των υμενίων κρίνεται σκόπιμος γιατί έχει διαπιστωθεί ότι η ευκινησία φορέων περιορίζεται από τα άμορφα τμήματα των ημιαγωγικών συζευγμένων πολυμερών σε σχέση με την υψηλή κρυσταλλικότητα που παρουσιάζουν οι συμβατικοί ημιαγωγοί. Στη συνέχεια, παρασκευάστηκαν διατάξεις PQT-12 TFTs με οξειδίο πύλης 100 και 300 nm και εξετάστηκε η απόδοση τους.

### 5.2.1 Μορφολογικός, δομικός και οπτικός χαρακτηρισμός λεπτών PQT-12 υμενίων πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser

Ο οργανικός ημιαγωγός Poly(3,3'-didodecyl quarter thiophene), PQT-12 είναι ένα υλικό επεξεργάσιμο σε μορφή διαλύματος (solution-based). Το PQT-12 παρουσιάζει υψηλή διαλυτότητα στο διγλωροβενζόλιο (o-DCB) με θερμοκρασία βρασμού  $T_b = 180.5 \text{ }^\circ\text{C}$ , χλωροβενζόλιο με  $T_b = 131^\circ\text{C}$ , τολουόλιο με  $T_b = 111 \text{ }^\circ\text{C}$ , και στο τετραϋδροφουράνιο (THF) με  $T_b = 66 \text{ }^\circ\text{C}$ . Οι διάφοροι διαλύτες παράγουν PQT-12 υμένια και ανάλογα με το διαλύτη τα παραγόμενα υμένια μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετική μοριακή δόμηση (molecular ordering). Σύμφωνα με μελέτη των Chang et al. [10], χρησιμοποιώντας διαλύτες με υψηλό σημείο βρασμού παράγονται υμένια με μεγαλύτερη ευκινησία.

Στην παρούσα μελέτη, προετοιμάστηκαν τρία είδη διαλυμάτων, με σταθερή συγκέντρωση διαλύματος (1.2wt% PQT-12), ώστε να μελετηθεί η επιρροή των διαλυτών στη δομή του πολυμερούς. Στο πρώτο διάλυμα το PQT-12 διαλύθηκε σε o-DCB, στο δεύτερο σε 1:1 o-DCB και THF, και στο τρίτο σε τολουόλιο. Στη συνέχεια, το κάθε ένα από αυτά επιστρώθηκε σε τρία διαφορετικά υποστρώματα χαλαζία και θερμάνθηκαν στους  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  για 30 min. Συγκεκριμένα, προηγούμενες μελέτες [11] έχουν δείξει ότι ο ημιαγωγός PQT-12 έχει δύο θερμοκρασίες μετάβασης από την υγρή στη κρυσταλλική φάση στους  $\sim 120$  και  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , όπου κοντά σε αυτές γίνεται καλύτερη μοριακή αναδιάθρωση των PQT-12 μορίων, και με βάση αυτό επιλέχθηκε και η θερμοκρασία θέρμανσης για τη δημιουργία των υμενίων.

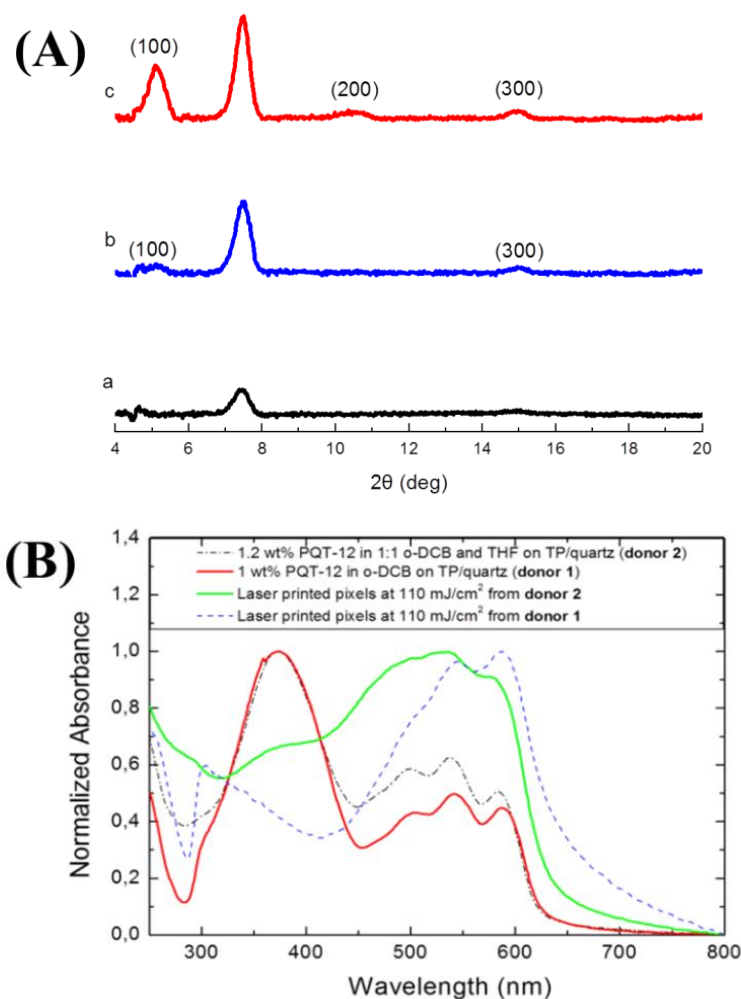
Ο δομικός χαρακτηρισμός έγινε κάνοντας χρήση του XRD του τομέα φυσικής της SEMΦΕ. Το γωνιακό εύρος εξέτασης των υμενίων, μετρούμενο σε γωνία  $2\theta$ , ήταν από  $4$  έως  $20^\circ$  και η γωνία πρόσπτωσης της ακτινοβολίας επί της επιφάνειας του υμενίου ήταν σταθερή στις  $0.5^\circ$ .

Στο Διάγραμμα 5.7(A) παρουσιάζονται τα ακτινοδιαγράμματα ακτινών X των υμενίων PQT-12 που προετοιμάστηκαν από τα τρία διαφορετικά διαλύματα. Τα διαγράμματα και στις τρεις περιπτώσεις παρουσιάζουν κύρια κορυφή για  $2\theta = 7.4^\circ$  που αντιστοιχεί σε  $12 \text{ \AA}$  διαστήματος επιπέδων d (d-spacing). Ειδικότερα, το ακτινοδιάγραμμα στη περίπτωση του υμενίου που αναπτύχθηκε από διάλυμα 1.2wt% PQT-12 σε o-DCB (Διάγραμμα 5.7(Ac)) παρουσιάζει κορυφές στις  $5.1^\circ$  προσανατολισμού (100) που αντιστοιχεί σε  $18 \text{ \AA}$  απόστασης μεταξύ των αλυσίδων,  $10.5^\circ$  προσανατολισμού (200) και  $15.0^\circ$  προσανατολισμού (300) που δείχνει τη δημιουργία π-σύζευξης φυλλοειδών δομών (lamellar  $\pi$ -stacking structures) με προσανατολισμό των φυλλοειδών αξόνων κάθετο προς το υπόστρωμα [12]. Η χαμηλότερη

κρυσταλλικότητα στο δείγμα από διάλυμα 1.2wt% PQT-12 σε τολουόλιο (Διάγραμμα 5.7(Aa)) μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το τολουόλιο έχει χαμηλότερη θερμοκρασία βρασμού 111 °C σε σχέση με του ο-DCB (180.5 °C) με αποτέλεσμα ταχύτερο ρυθμό εξάτμισης και μικρότερο περιθώριο στα μόρια να αυτό-αναδιαρθρωθούν.

Για τον οπτικό χαρακτηρισμό χρησιμοποιήθηκε το UV–vis φασματοόμετρο του ινστιτούτου επιστήμης υλικών στο Δημόκριτο. Φάσματα απορρόφησης ελήφθησαν για δείγματα πριν και μετά την εκτύπωση τους με laser. Συγκεκριμένα, στο υπόστρωμα δότη 1 (**donor 1**) επιστρώθηκε (1000 rpm/20 s) μικρό-ποσότητα διαλύματος 1 wt% PQT-12 σε ο-DCB πάνω σε υπόστρωμα TP/Χαλαζία. Στο υπόστρωμα δότη 2 (**donor 2**) επιστρώθηκε μικρό-ποσότητα διαλύματος 1.2 wt% PQT-12 σε 1:1 ο-DCB και THF πάνω σε υπόστρωμα TP/Χαλαζία. Ειδικά για τη προετοιμασία του δότη 2 παρατηρήθηκε ότι όταν στο διάλυμα γίνει μίξη για παράδειγμα ενός διαλύτη με υψηλό σημείο βρασμού (ο-DCB) και ενός άλλου πιο πτητικού (THF) τότε η επίστρωση του PQT-12 πάνω στο TP είναι πιο ομοιόμορφη. Τέλος και οι δύο δότες θερμάνθηκαν στους 120 °C για 30 λεπτά και τα πάχη των υμενίων που μετρήθηκαν με προφιλόμετρο ήταν 300 nm και 400 nm για τον δότη 1 και 2 αντίστοιχα.

Στο Διάγραμμα 5.7(B) παρουσιάζονται τα φάσματα απορρόφησης των PQT-12 υμενίων του δότη 1 και 2 καθώς και των εκτυπωμένων μικρο-δομών για τους αντίστοιχους δότες με πυκνότητα ενέργειας 110 mJ/cm<sup>2</sup>. Η κυρίαρχη κορυφή στα φάσματα των δοτών είναι στα 374 nm που αντιστοιχεί στη κύρια κορυφή απορρόφησης της τριαζίνης (TP). Μετά την εκτύπωση η κορυφή αυτή έχει εξαφανιστεί, γεγονός που επιβεβαιώνει την υπόθεση ότι το στρώμα TP αποσυντίθεται καθώς δέχεται την ακτινοβολία λέιζερ. Συγκρίνοντας τα φάσματα απορρόφησης των εκτυπωμένων μικρο-δομών παρατηρείται ότι η κυρίαρχη κορυφή των δομών που εκτυπώθηκαν από τον δότη 1 είναι ελάχιστα στενότερη και μετατοπισμένη προς το ερυθρό  $\lambda_{max} = 586 \text{ nm}$ , γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε καλύτερη τάξη των ανθρακικών ατόμων εντός της πολυμερικής αλυσίδας [13,14].



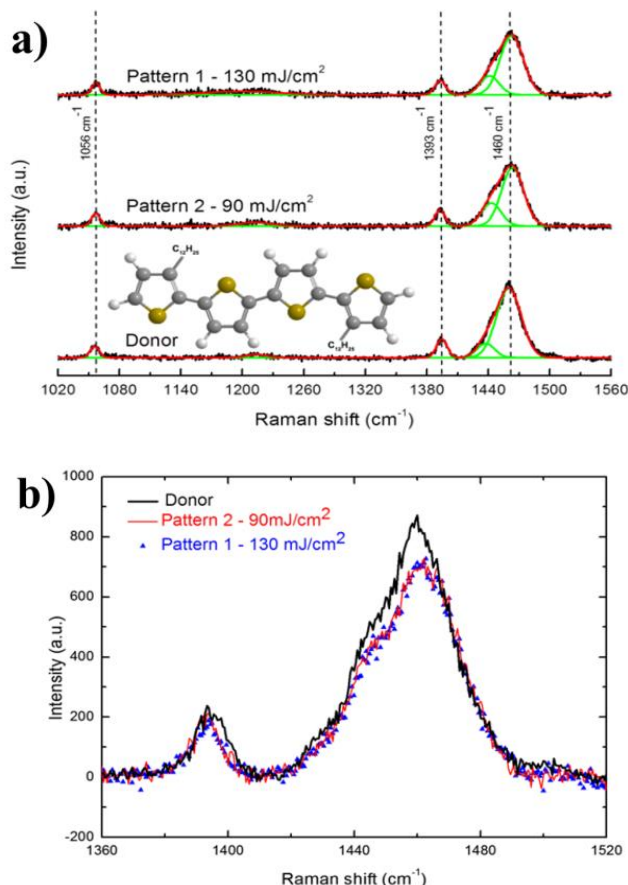
**Διάγραμμα 5.7:** (A) Παράθεση των ακτινοδιαγραμμάτων ακτίνων X των υμενίων PQT-12 που παράχθηκαν από τα διαλύματα (a) 1.2wt% PQT-12 σε τολουόλιο, (b) 1.2wt% PQT-12 σε 1:1 o-DCB και THF, και (c) 1.2wt% PQT-12 σε o-DCB; (B) Φάσματα απορρόφησης PQT-12 υμενίων πριν και μετά την εκτόπωση με laser.

Επιπλέον, για την περαιτέρω μελέτη της ποιότητας του PQT-12 υμενίου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Raman. Οι μετρήσεις φασματοσκοπίας Raman έλαβαν χώρα στο εργαστήριο micro-Raman του Τομέα Φυσικής (T64000-JY) με τη χρήση ενός laser αργού. Για όλες τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε η φασματική γραμμή 514.5 nm και ισχύ ~ 0.25 mW. Στις συγκεκριμένες μετρήσεις εξετάστηκαν δομές PQT-12 πριν και μετά την αλληλεπίδραση με το laser, δηλαδή στις εκτυπωμένες μικρο-δομές. Τρία δείγματα προετοιμάστηκαν και μετρήθηκαν όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.8, το πρώτο αφορούσε στο υπόστρωμα δότη (επίστρωση διαλύματος 1.2 wt% PQT-12 σε o-DCB σε TP/Χαλαζία) και το δεύτερο και τρίτο δείγμα αφορούσε στις εκτυπωμένες μικρο-δομές σε χαλαζία με πυκνότητα ενέργειας 90 και 130 mJ/cm<sup>2</sup> αντίστοιχα.

Όπως παρατηρούμε στο Διάγραμμα 5.8a, το φάσμα του PQT-12 χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη τριών κορυφών στα 1460 cm<sup>-1</sup> (κύρια κορυφή), 1393 cm<sup>-1</sup> και 1056 cm<sup>-1</sup> που μπορούν να αποδοθούν σε συμμετρικές δονήσεις διπλού δεσμού άνθρακα (C=C symmetrical stretching), δονήσεις απλού δεσμού (ring C-C stretching) και δονήσεις κάμψης (C-H bending vibrations), αντίστοιχα [15]. Η προσαρμογή (fitting) της κύριας κορυφής στα 1460 cm<sup>-1</sup> που πραγματοποιήθηκε έγινε με τη χρήση δύο Γκαουσιανών κορυφών καθώς έχει αναφερθεί ότι τα συζυγή πολυμερή έχουν γκαουσιανή μορφή [16]. Ο πρώτος κλάδος

εντοπίζεται στους  $1441\text{ cm}^{-1}$  και  $1443\text{ cm}^{-1}$  και παρουσιάζεται με τη μορφή “ώμου” ενώ ο δεύτερος να βρίσκεται στους  $1463\text{ cm}^{-1}$  και  $1464\text{ cm}^{-1}$ , όσον αφορά στις εκτυπωμένες μικρο-δομές με πυκνότητα ενέργειας  $130$  και  $90\text{ mJ/cm}^2$ , αντίστοιχα. Το πλάτος της κορυφής στο μισό του μέγιστου ύψους της (full width at half maximum, FWHM) κυμαίνεται μεταξύ  $21$  και  $27\text{ cm}^{-1}$ . Επιπλέον, δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες μετατοπίσεις στις κορυφές ή και διεύρυνση τους, όπως απεικονίζεται στο Διάγραμμα 5.8b, γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το πολυμερές PQT-12 δείχνει ανθεκτικότητα στους περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως υγρασία και οξυγόνο. Η υπόθεση αυτή μπορεί να ενισχυθεί και από το γεγονός ότι οι κορυφές για δείγματα με παρόμοιο πάχος υμενίου (Δομή 1 και 2 του Διάγραμμα 5.8b) δεν μεταβάλλονται σε ένταση και παράλληλα δεν εμφανίζονται καινούργιες κορυφές στα φάσματα. Παλαιότερες μελέτες έχουν δείξει ότι η μεταβολή σε ένταση της κορυφής Raman εξαρτάται από το πάχος του λεπτού στρώματος, από τα άμορφα τμήματα των πολυμερών ή από το προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων [17,15].

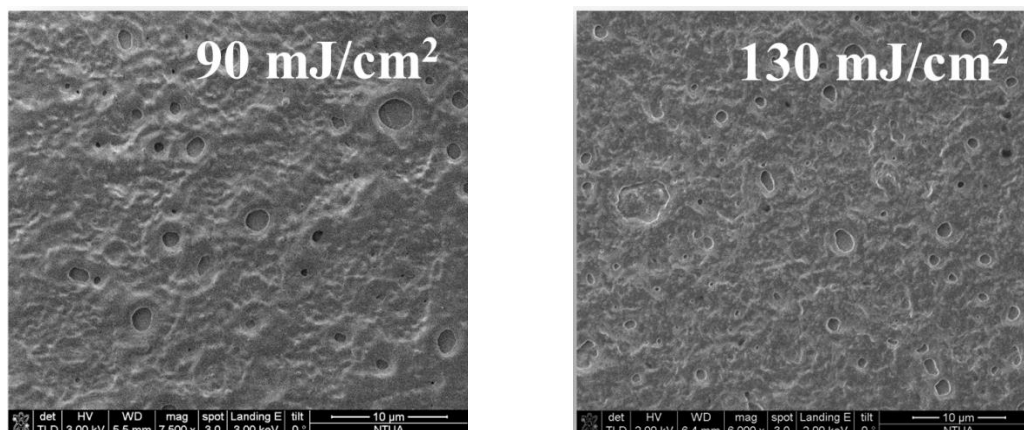
Τέλος, οι αμελητέες μεταβολές της θέσης και του FWHM των κορυφών, όσον αφορά στα δείγματα των εκτυπωμένων μικρο-δομών σε χαλαζία (Δομή 1 και 2 με πυκνότητα ενέργειας  $130$  και  $90\text{ mJ/cm}^2$  αντίστοιχα), είναι μια ισχυρή ένδειξη της συγκρίσιμης ποιότητας και ομοιογένειας του υμενίου.



**Διάγραμμα 5.8:**φάσματα RAMAN (a) εκτυπωμένων μικρο-δομών από επιστρωμένο PQT-12 στο υπόστρωμα δότη (ένθετη εικόνα: χημικός τύπος του PQT-12); (b) Επιλογή των κύριων κορυφών στα  $1393$  και  $1460\text{ cm}^{-1}$ .

Η μορφολογία των δειγμάτων εξετάστηκε και με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (FESEM Nova NanoSEM 230), του τομέα φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Η ανάλυση SEM

επιβεβαιώνει τη διαπίστωση ότι οι δύο εξεταζόμενες μικρο-δομές, ίδιου πάχους, έχουν συγκρίσιμη επιφανειακή μορφολογία, όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.2.

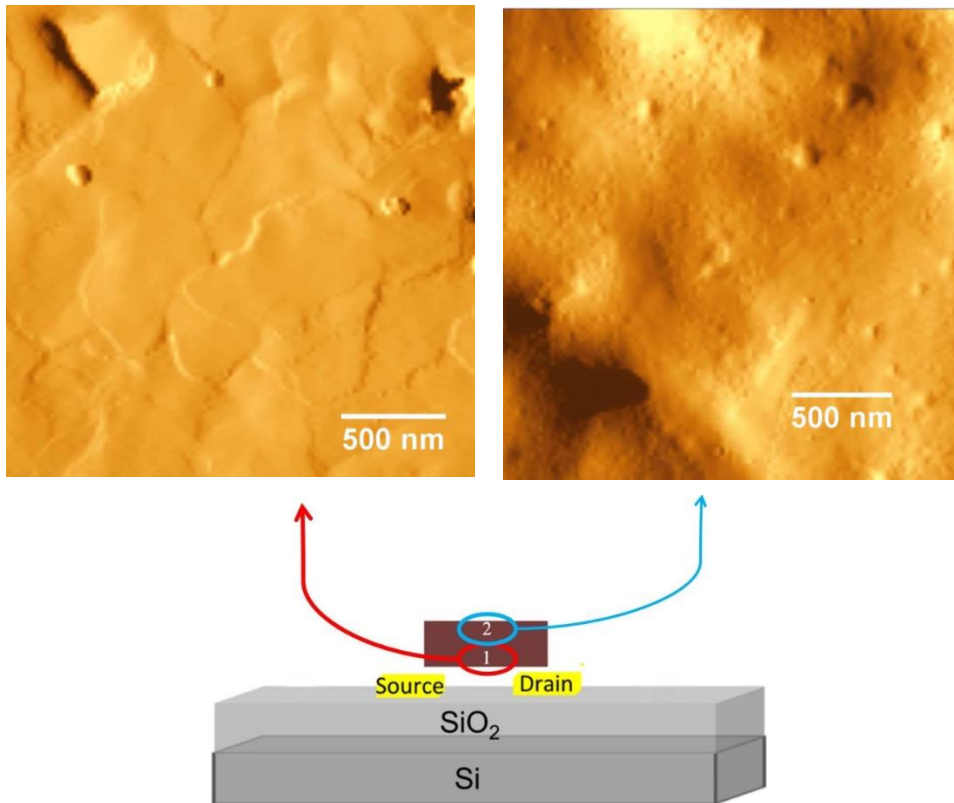


**Εικόνα 5.2:** Εικόνες SEM της επιφάνειας εκτυπωμένων μικρο-δομών PQT-12, ίδιου πάχους, με πυκνότητα ενέργειας 90 και 130 mJ/cm<sup>2</sup>, αντίστοιχα.

Η επιφανειακή μορφολογία του λεπτού PQT-12 φιλμ στο υπόστρωμα δότη πριν την εκτύπωση καθώς και η μικρο-δομή μετά την εκτύπωση εξετάστηκε και με μικροσκοπία ατομικής δύναμης (Veeco diInnova), του τομέα φυσικής της ΣΕΜΦΕ. Οι αιχμηρές ακμές των μικρο-κρυστάλλων στην επιφάνεια του επιστρωμένου λεπτού PQT-12 φιλμ υποδηλώνουν ότι το φιλμ αποτελείται από ορθά δομημένους κρυστάλλους (Εικόνα 5.3a). Μετά την εκτύπωση με laser η απεικόνιση AFM έδειξε ότι το φιλμ λαμβάνει μία δομή υπό μορφή κονδύλων (isotropic nodule-like), όπως φαίνεται στην Εικόνα 5.3b. Ωστόσο, οι εικόνες του AFM πριν και μετά την εκτύπωση δεν αντιστοιχούν στις ίδιες επιφάνειες του φιλμ. Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα της Εικόνα 5.3, πριν την εκτύπωση χαρακτηρίστηκε η επιφάνεια 1 ενώ μετά την εκτύπωση η επιφάνεια 2. Το AFM εξετάζει μόνο επιφανειακή μορφολογία με αποτέλεσμα να μην είναι δυνατό να συγκριθεί απευθείας η ίδια μεριά πριν και μετά την εκτύπωση. Τέλος η τραχύτητα RMS πριν την εκτύπωση υπολογίστηκε στα 45 nm και μετά στα 60 nm.

a)

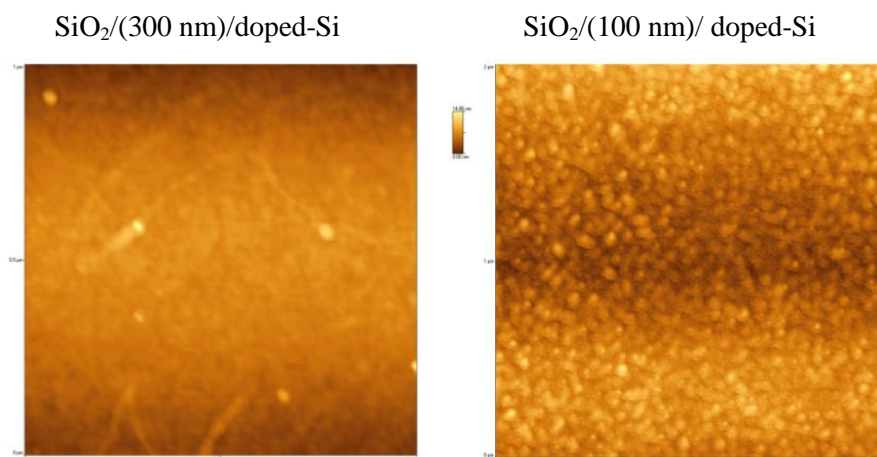
b)



Εικόνα 5.3: Εικόνες AFM α) του επιστρωμένου λεπτού PQT-12 φιλμ στο υπόστρωμα δότη, β) των εκτυπωμένων μικρο-δομών με πυκνότητα ενέργειας  $90 \text{ mJ/cm}^2$  στο υπόστρωμα αποδέκτη.

### 5.2.2 Μορφολογικός χαρακτηρισμός του $\text{SiO}_2$ οξειδίου πύλης

Οι ιδιότητες της επιφάνειας του κάθε οξειδίου πύλης που χρησιμοποιήθηκε ως μονωτικό στρώμα στα PQT-12 τρανζίστορ εξετάστηκαν με μικροσκοπία AFM όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 5.4. Η τραχύτητα RMS του οξειδίου πάχους 300 nm εκτιμήθηκε στα 1.2 nm ενώ η τιμή της τραχύτητας για οξείδιο πάχους 100 nm αυξήθηκε στα 2.2 nm.



Εικόνα 5.4: Εικόνες AFM της επιφάνειας του  $\text{SiO}_2$  οξειδίου πύλης πάχους 300 και 100 nm αντίστοιχα

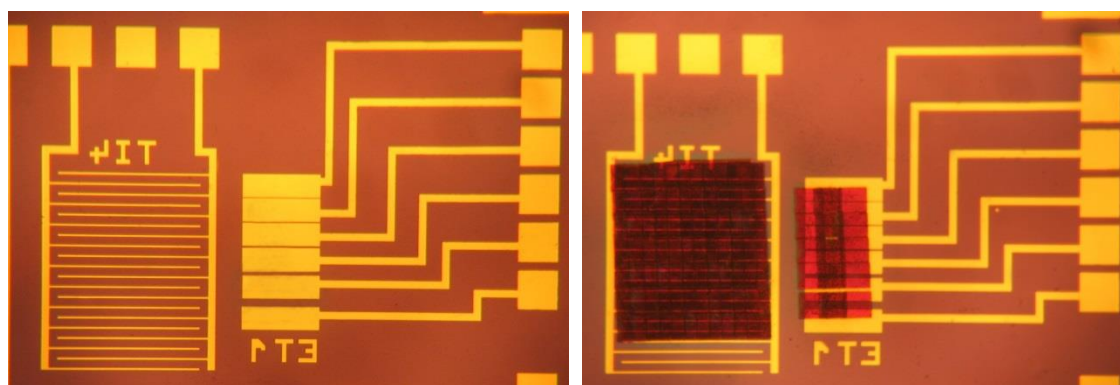


### 5.2.3 Εκτυπωμένες PQT-12 δομές πάνω σε TFT διατάξεις και μορφολογικός χαρακτηρισμός

Η τεχνική LIFT, παρέχει τη δυνατότητα να πραγματοποιηθεί η εκτύπωση υλικών τόσο σε υγρή όσο και σε στερεά φάση. Συγκεκριμένα, στη περίπτωση της τεχνικής LIFT σε στερεά φάση το μέγεθος και το σχήμα του μεταφερόμενου υλικού καθορίζεται από το μέγεθος και σχήμα του προσπίπτοντος laser σποτ στη διεπιφάνεια φορέα/υλικού του δότη.

Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης ενός OTFT, μία σημαντική παράμετρος που απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή είναι να επιτευχθεί καλή ομοιομορφία του εκτυπωμένου με laser ημιαγώγιμου υμενίου ώστε να αποφευχθούν τυχόν ατέλειες στο αγωγίμο κανάλι. Στην τεχνική LIFT, σε στερεά φάση, ο κύριος παράγοντας που συμβάλει στην καλή εκτύπωση τέτοιων μικρο-δομών είναι η κατάλληλη επιλογή της πυκνότητας ενέργειας.

Στην παρούσα μελέτη, πριν γίνει χρήση της τεχνικής LIFT, και οι δύο τύποι υποστρωμάτων TFT (Au ή Pt S&D ηλεκτροδίων/SiO<sub>2</sub>/Si) υποβλήθηκαν σε μία ενδεδειγμένη διαδικασία καθαρισμού με απιονισμένο νερό, ακετόνη και αιθανόλη σε λουτρό υπερήχων επί 10 λεπτά το καθένα και στη συνέχεια απομάκρυνση της υγρασίας με άζωτο. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, οι χαμηλότερες πυκνότητες ενέργειας στις οποίες καθίσταται ικανή η μεταφορά και εκτύπωση PQT-12 μικρο-δομών είναι 40 με 50 mJ/cm<sup>2</sup>. Ωστόσο, σε ένα εύρος πυκνοτήτων από 60 έως 120 mJ/cm<sup>2</sup>, παρατηρήθηκε ότι οι εκτυπωμένες μικρο-δομές κρατάνε το τετραγωνικό σχήμα της μάσκας, έχουν καλά καθορισμένες ακμές και αποφεύγεται η παρουσία περιφερειακά της δομής επιπλέον σωματιδίων (debris). Επιπλέον, δεν προκλήθηκε οποιαδήποτε καταστροφή στα ηλεκτρόδια ή στο υπόστρωμα αποδέκτη όπως παρατηρήθηκε μέσω του μορφολογικού χαρακτηρισμού των διατάξεων πριν και μετά την εκτύπωση (Εικόνα 5.5).

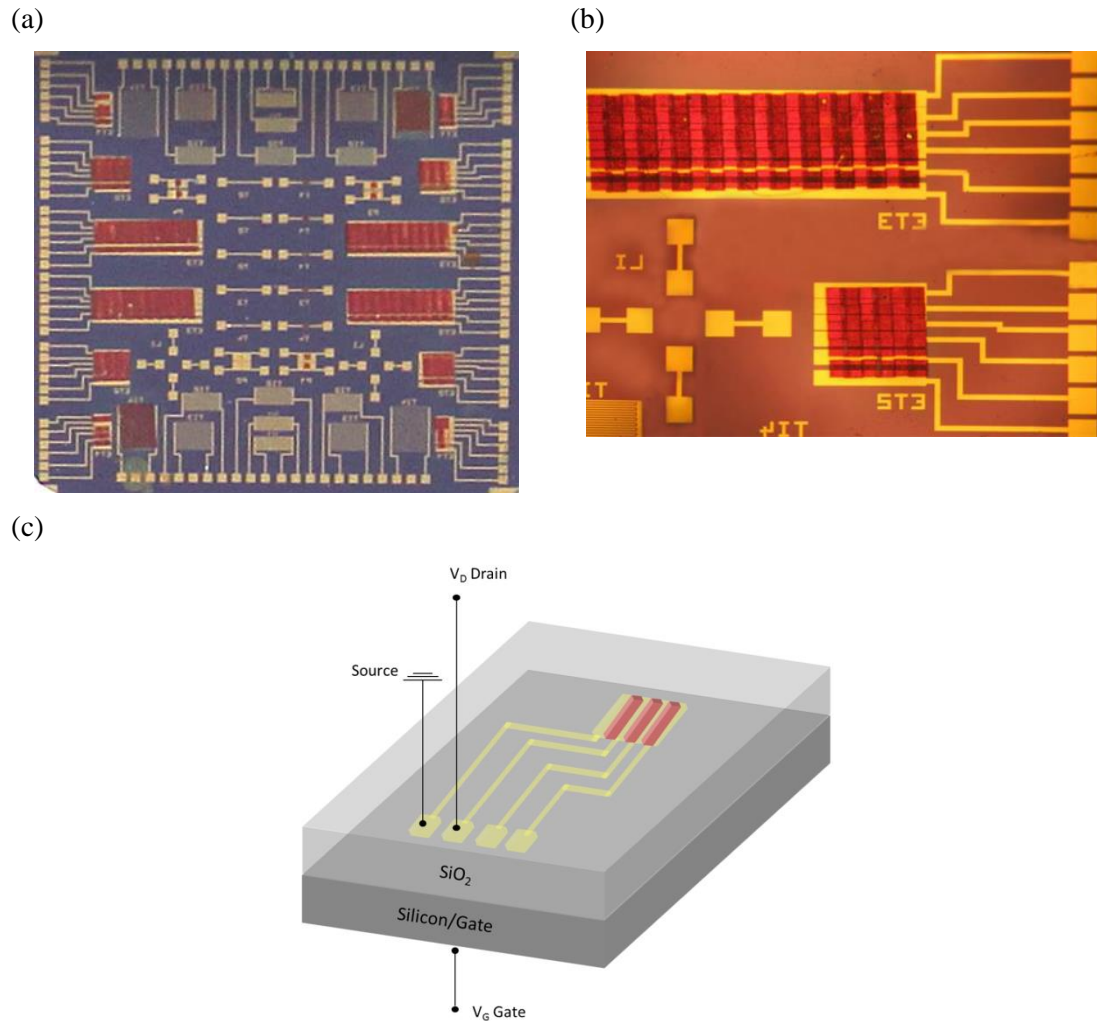


Εικόνα 5.5: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των διατάξεων πριν και μετά την εκτύπωση

Κάθε τετραγωνική PQT-12 δομή εκτυπώθηκε με πυκνότητα ενέργειας στα 110 mJ/cm<sup>2</sup>, οι διαστάσεις των οποίων ήταν 180×180 μm<sup>2</sup> και πάχους 280 nm. Το αγωγίμο κανάλι διαμορφώθηκε αντιπαραθέτοντας την κάθε δομή με 10% επικάλυψη (18 μm επικάλυψης) όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.6b.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι χρησιμοποιώντας πολύ χαμηλές πυκνότητες ενέργειας (π.χ. 110 mJ/cm<sup>2</sup>) για την εκτύπωση PQT-12 μικρο-δομών δεν προκαλείται καταστροφή στα ηλεκτρόδια, και οι δομές διατηρούν το σχήμα τους κατά τη μεταφορά. Συνεπώς, η τεχνική LIFT σε στερεά φάση, μπορεί να θεωρηθεί μια αξιόπιστη τεχνική εκτύπωσης μεγάλων

περιοχών (large area printing) με ένα καλά καθορισμένο τρόπο, χωρίς να απαιτούνται πολύπλοκες και χρονοβόρες διαδικασίες.



Εικόνα 5.6: Εικόνες από οπτικό μικροσκόπιο των PQT-12 OTFTs (PQT-12 εκτυπωμένων μικρο-δομών πάνω σε Pt ηλεκτρόδια) με αυξανόμενη μεγέθυνση (a) ολόκληρου του τσιπ, (b) μικρότερων περιοχών και (c) Σχηματική αναπαράσταση του παρασκευασμένου OTFT με τις ανάλογες εφαρμοζόμενες τάσεις.

#### 5.2.4 Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός

Στις λειτουργικές παρασκευασμένες διατάξεις PQT-12 OTFTs εξετάστηκαν πληθώρα παραμέτρων στη περιοχή κορεσμού του τρανζίστορ. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε σε μία ειδική διάταξη ηλεκτρικών μετρήσεων του τομέα ηλεκτρομαγνητικών Εφαρμογών Ηλεκτροοπτικής και Ηλεκτρονικών Υλικών, της ΣΗΜΜΥ καθώς και του τομέα εύκαμπτων ηλεκτρονικών του πανεπιστημίου Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, στη Γαλλία. Οι τιμές της ευκινήσιας και της τάσης κατωφλίου υπολογίστηκαν από τη σχέση (9).

Στο Διάγραμμα 5.9 παραθέτονται οι χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου και μεταφοράς των παρασκευασμένων PQT-12 OTFTs: (i) για τις διατάξεις με το παχύτερο οξείδιο πύλης (Διάγραμμα 5.9(a) and (b)) και (ii) για τις διατάξεις με το λεπτότερο (Διάγραμμα 5.9(c) and (d)). Στη περίπτωση των διατάξεων με το λεπτότερο οξείδιο πύλης (100 nm), το ρεύμα πύλης

είναι μερικές εκατοντάδες pA για  $V_{GS} = 0$  V και αυξάνει σε μερικά nA για  $V_{GS} = -40$  V, το οποίο είναι μικρότερο του ρεύματος της υποδοχής (20 nA) για ίδια τάση πύλης. Στη περίπτωση των διατάξεων με παχύτερο οξειδίο πύλης (300 nm), το ρεύμα πύλης είναι τάξης μεγέθους μερικών εκατοντάδων nA ενώ το ρεύμα της υποδοχής είναι τάξης μεγέθους μερικών  $\mu$ A για  $V_{GS} = -80$  V. Στην τελευταία περίπτωση, η διαφορά του ρεύματος ενισχύθηκε περαιτέρω σε σχέση με τη πρώτη περίπτωση.

Από τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 5.9b και d προσδιορίστηκε επίσης και η κλίση υποκατωφλίου  $S$ . Η τιμή της είναι η αντίστροφη τιμή της κλίσης της γραμμικής προσαρμογής (linear fit) του  $\log(I_{DS})$  σαν συνάρτηση της τάσης πύλης  $V_{GS}$ . Οι λόγοι ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$  προσδιορίστηκαν από το ελάχιστο ρεύμα της υποδοχής στη κατάσταση off και το μέγιστο ρεύμα στη κατάσταση on. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι όσον αφορά στα OTFTs με ημιαγώγιμο κανάλι το πολυθειοφαίνιο, όταν αυτά εκτεθούν σε περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως αέρας, υγρασία ακόμα και στο φως μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση του ρεύματος στη κατάσταση off και της κλίσης υποκατωφλίου [18]. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα η χαμηλότερη κλίση υποκατωφλίου προσδιορίστηκε στα 12 V/dec. Ωστόσο, όταν οι ηλεκτρικές μετρήσεις έγιναν υπό συνθήκες χαμηλών πιέσεων τότε παρατηρήθηκε μικρή βελτίωση της  $S$  με την τιμή της να πέφτει στα 15 V/decade (Διάγραμμα 5.9d-ένθετο διάγραμμα). Τα OTFTs με 300 nm πάχους οξειδίου πύλης έδωσαν τιμή ευκινησίας  $(2.6 \pm 1.3) \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ενώ τα OTFTs με 100 nm πάχους οξειδίου πύλης έδωσαν μικρότερη τιμή ευκινησίας στα  $(2.7 \pm 0.7) \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ . Οι λόγοι ρεύματος  $I_{on}/I_{off}$  κυμαίνονται από  $1.0 \times 10^1$ , για διατάξεις με 300 nm πάχους  $\text{SiO}_2$ , έως  $1.0 \times 10^2$ , για διατάξεις με 100 nm πάχους  $\text{SiO}_2$ , και τάση κατωφλίου  $V_T$  στα 1.7 V.

Τέλος, η αντίσταση επαφής (ή παρασιτική αντίσταση) υπολογίστηκε με τη βοήθεια του μοντέλου μεταφοράς γραμμής (transfer line method TLM), με σκοπό να αναλυθεί περαιτέρω η απόδοση των εκτυπωμένων διατάξεων. Στη γραμμική περιοχή, η συνολική αντίσταση της διάταξης  $R_{on}$  είναι το άθροισμα της αντίστασης του καναλιού  $R_{CH}$  και της παρασιτικής αντίστασης  $R_p$  [19] και δίνεται από τη σχέση (10):

$$R_{on} = \left( \frac{\partial V_{DS}}{\partial I_{DS}} \right)_{V_G, V_{DS} \rightarrow 0} = R_{CH} + R_p = \frac{L}{W \mu_i C_i (V_{GS} - V_{T,i})} + R_p \quad (10)$$

Όπου  $\mu_i$  και  $V_{T,i}$  η ενδογενής ευκινησία και τάση κατωφλίου, αντίστοιχα. Για μία σταθερή  $V_{GS}$ , η κλίση της γραμμικής προσαρμογής της γραφικής παράστασης του παραγοντοποιημένου πλάτους της συνολικής αντίστασης (width-normalized overall resistance) ( $R_{on} \times W$ ) σαν συνάρτηση του  $L$ , δίνει πληροφορία για την αντίσταση  $R_{CH}$  (ανάλογη της αντίστασης φύλλου  $R_{sheet} = R_{ch} W/L$ ) και η τομή της γραμμικής προσαρμογής με τον άξονα των  $y$  για  $L=0$  αντιστοιχεί στο παραγοντοποιημένο πλάτος της παρασιτικής αντίστασης  $R_p$ . Για τη γραφική παράσταση  $R_{on} \times W$  σαν συνάρτηση του  $L$ , χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από διατάξεις με μήκη καναλιού 10, 20 και 40  $\mu\text{m}$  αποτελούμενες από ηλεκτρόδια Au πηγής/υποδοχής (Διάγραμμα 5.9e, τετραγωνικά σημεία) και μια σειρά από διατάξεις με μήκη καναλιού 40 και 75  $\mu\text{m}$  αποτελούμενες από ηλεκτρόδια Pt πηγής/υποδοχής (Διάγραμμα 5.9e, σημεία σε σχήμα αστεριού). Οι τιμές που υπολογίστηκαν και για τους δύο τύπους OTFTs συνοψίζονται στον Πίνακα 5.2.

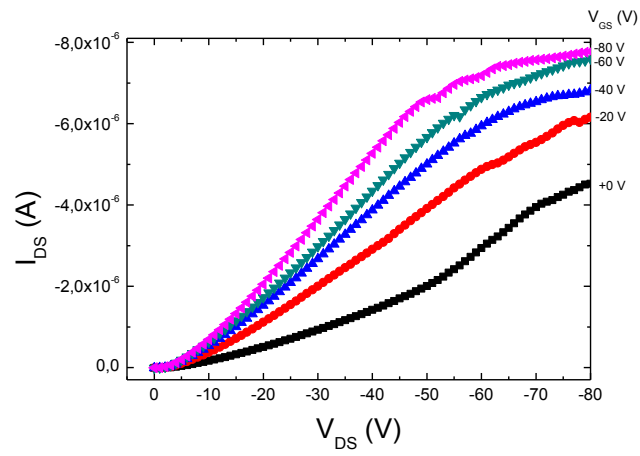
Παρατηρήθηκε ότι για PQT-12 OTFTs με ηλεκτρόδια από πλατίνα (Pt πηγής/υποδοχής), η τιμή της ευκινησίας τους ήταν μεγαλύτερη. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη

μικρότερη παρασιτική αντίσταση που μετρήθηκε για τέτοιες διατάξεις. Επιπλέον, όσον αφορά σε όλες τις εκτυπωμένες διατάξεις, παρατηρήθηκε ότι η παρασιτική αντίσταση  $R_p$  κυριαρχεί της αντίστασης καναλιού  $R_{CH}$  με αποτέλεσμα η απόδοση των διατάξεων να περιορίζεται από τις επαφές (contact limited). Η παραπάνω διαπίστωση παρουσιάζεται και στο Διάγραμμα 5.9f συγκεκριμένα για τα τρανζίστορ με ηλεκτρόδια από χρυσό. Ειδικότερα, οι βελτιωμένες αποδόσεις των PQT-12 OTFTs με ηλεκτρόδια από πλατίνα, αποδίδονται στο γεγονός ότι η πλατίνα έχει μεγαλύτερο έργο εξόδου από το χρυσό (0.3 eV διαφορά) με αποτέλεσμα καλύτερη έγχυση φορέων στο πολυμερές (PQT-12) [20].

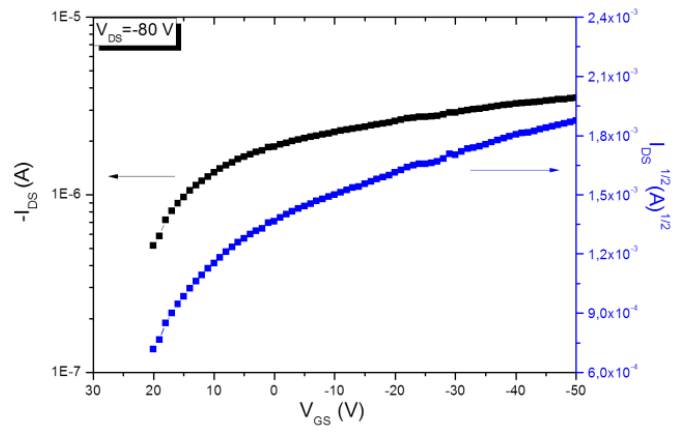
Συγκριτικά, παρουσιάζονται και αποτελέσματα από διατάξεις PQT-12 TFTs με ηλεκτρόδια χρυσού ή πλατίνας (ηλεκτρόδια Pt και Au πηγής/υποδοχής/SiO<sub>2</sub>/(300 nm)/Si υποστρώματα) όπου το πολυμερές εκτυπώθηκε με Inkjet. Οι μέσες τιμές ευκινησίας που υπολογίστηκαν είναι  $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  και  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , για ηλεκτρόδια Pt και Au αντίστοιχα, παρασιτική αντίσταση  $R_p = 0.73$  και  $7.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  για  $V_{GS} = -40 \text{ V}$ . Η τιμή  $R_p$  είναι παρόμοια με τη τιμή των διατάξεων οι οποίες αποτελούνται από Pt ηλεκτρόδια που παρασκευάστηκαν εκτυπώνοντας το πολυμερές με LIFT. Στη περίπτωση των διατάξεων με ηλεκτρόδια χρυσού η τιμή  $R_p$  είναι μικρότερη. Ως εκ τούτου, συμπεραίνουμε ότι χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIFT δεν προκαλείται κάποια καταστροφή στο υπόστρωμα ή στα ηλεκτρόδια.

Τέλος, τα ηλεκτρικά χαρακτηριστικά που υπολογίστηκαν στα παρασκευασμένα OTFTs με LIFT συμφωνούν με προηγούμενες πειραματικές μελέτες. Ειδικότερα όσον αφορά τη μείωση της τιμής της αντίστασης επαφής επιλέγοντας κατάλληλη μεταλλική επαφή ανάλογα με το έργο εξόδου της, την αύξηση της τιμής της ευκινησίας και της εξάρτησης της τιμής της τάσης κατωφλίου ανάλογα με το πάχος του οξειδίου πύλης.

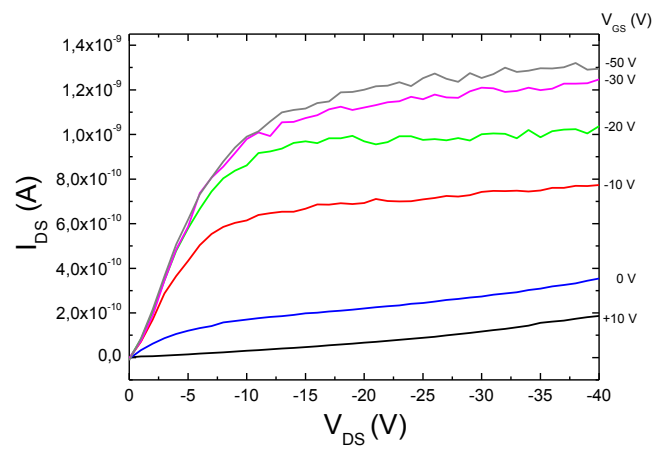
(a)



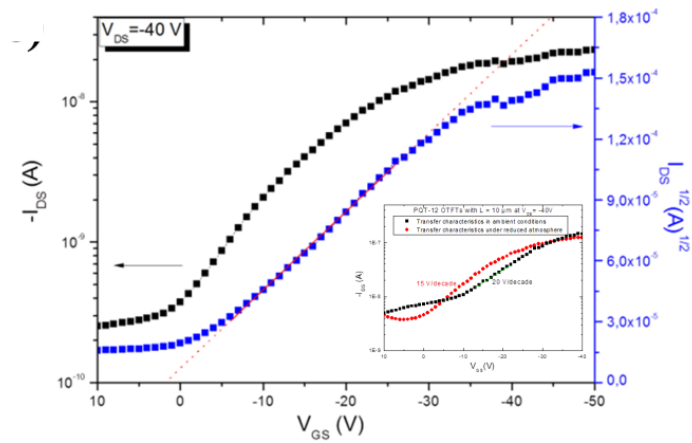
(b)



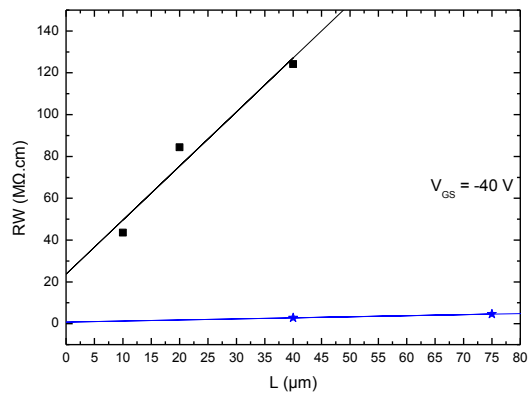
(c)



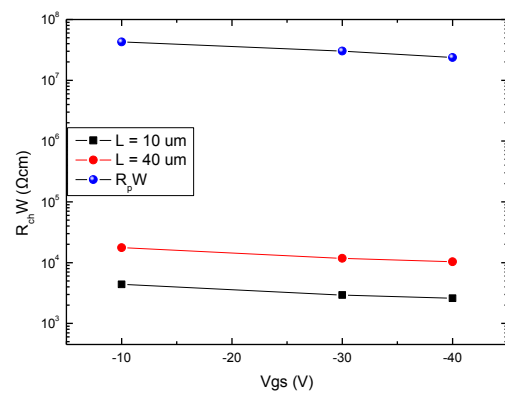
(d)



(e)



(f)



**Διάγραμμα 5.9:** Χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου και μεταφοράς των PQT-12 TFT διατάξεων με οξειδίο πύλης (a)&(b) πάχους 300 nm και οξειδίο πύλης (c)&(d) πάχους 100 nm; (e) Διάγραμμα συνολικής αντίστασης ( $R_{on} \times W$ ) σαν συνάρτηση του  $L$ ; (f) Παρασιτική αντίσταση  $R_p$  και αντίσταση καναλιού  $R_{CH}$  για διαφορετικά μήκη καναλιού σαν συνάρτηση της  $V_{GS}$ .

**Πίνακας 5.2:** Χαρακτηριστικά των εκτυπωμένων με LIFT PQT-12 TFTs

LIFT printed semiconductor	PQT-12	PQT-12
Source/Drain Electrodes	Pt	Au
Thickness of SiO <sub>2</sub>	300	100
$\mu_{sat}$ (cm <sup>2</sup> /Vs)	$2.6 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-4}$
$I_{ON}/I_{OFF}$	$1.0 \times 10^1$	$1.0 \times 10^2$
$V_T$ (V)	27	1.7
$R_p$ (MΩ.cm) at $V_{GS} = -40$ V	0.80	23.7
$S$ (V/decade)	39	20

## Συμπεράσματα.

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκαν μια σειρά από οργανικούς ημιαγωγούς με σκοπό να διαμορφώσουν το αγώγιμο κανάλι υβριδικών τρανζίστορ. Η τεχνική LIFT παρείχε τη δυνατότητα να εκτυπωθούν οργανικές μικρο-δομές σε στερεά φάση πάνω στα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής με ελεγχόμενες συνθήκες (α) η μεταφορά γίνεται εντοπισμένα και (β) οι δομές εμφανίζουν σαφές σχήμα (τετραγωνικό).

Η σύγκριση μεταξύ των χαρακτηριστικών των εκτυπωμένων με LIFT διατάξεων PQT-12 TFTs και αυτών των εκτυπωμένων με άλλη τεχνική (Inkjet) PQT-12 TFTs έδειξε ότι χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIFT δεν προκαλείται κάποια καταστροφή στο υπόστρωμα ή στα ηλεκτρόδια. Επιπλέον οι διατάξεις PQT-12 TFTs με ηλεκτρόδια από πλατίνα έδωσαν μικρότερη αντίσταση επαφής σε σχέση με τις διατάξεις με ηλεκτρόδια χρυσού. Επομένως, καλύτερη απόδοση συσχετίζεται με (i) καλύτερη κρυσταλλικότητα του υμενίου PQT-12 που διαμορφώθηκε από διαλύτη υψηλής θερμοκρασίας βρασμού, (2) μικρότερη αντίσταση επαφής από Pt ηλεκτρόδια φτάνοντας σε τιμές ευκινησίας έως  $2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Χρήση της τεχνικής LIFT έγινε και για τις διατάξεις P3HT TFTs φτάνοντας σε τιμές ευκινησίας έως  $2.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  και λόγο ρεύματος on/off από 10 έως 100. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός επαναλήφθηκε σε διάστημα 36 ημερών όπου διαπιστώθηκε ότι οι διατάξεις επηρεάζονται από περιβαλλοντικούς παράγοντες, πιθανώς λόγω της επαφής τους με το οξυγόνο του αέρα.

Οι αποδόσεις των οργανικών τρανζίστορ θα μπορούσαν να βελτιωθούν αν η εκτύπωση του ημιαγωγού γινόταν σε προστατευμένο περιβάλλον (glovebox) καθώς και όλος ο χαρακτηρισμός γινόταν κάτω από συνθήκες χαμηλής πίεσης. Επιπλέον η χημική τροποποίηση της επιφάνειας του οξειδίου πύλης έχει αναφερθεί ότι συνεισφέρει στη βελτίωση της λειτουργίας τέτοιων διατάξεων. Τέλος, για να προστατευτούν τα οργανικά τρανζίστορ από περιβαλλοντικούς παράγοντες, μπορεί να προστεθεί ένα στρώμα κάλυψης πάνω από τον οργανικό ημιαγωγό για την ενθυλάκωση (encapsulation) τέτοιων διατάξεων. Στο παρελθόν, έχουν χρησιμοποιηθεί υμένια από φωτοευαίσθητο πολυμερές (photoresist), ή από παραφίνη σαν στρώματα κάλυψης (passivation layers) λόγω της χαμηλής διαπερατότητας τους σε υγρασία και μέτριας διαπερατότητας σε αέρια, ακόμα και διηλεκτρικά πολυμερικά υλικά, όπως το πολυ(μεθακρυλικό μεθύλιο) (PMMA) και το πολυστυρένιο (PS).

## Αναφορές.

---

- [1] U. Zhokhavets, T. Erb, G. Gobsch, M. Al-Ibrahim, O. Ambacher, "Relation between absorption and crystallinity of poly(3-hexylthiophene)/fullerene films for plastic solar cells", *Chem. Phys. Lett.* 418, 347–350 (2006)
- [2] M. Makrygianni, E. Verrelli, N. Boukos, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas, I. Zergioti, "Laser printing and characterization of semiconducting polymers for organic electronics", *Appl. Phys. A* 110, 559-563 (2013)
- [3] Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. C. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C-S Ha, M. Ree, "A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells", *Nature Materials* 5, 197 - 203 (2006)
- [4] J. L. Bredas, R. Silbey, D. S. Boudreaux and R. R. Chance, "Chain-length dependence of electronic and electrochemical properties of conjugated systems: polyacetylene, polyphenylene, polythiophene, and polypyrrole", *J. Am. Chem. Soc.* 105, 6555 (1983)
- [5] R. J. Kline, M. D. McGehee, E. N. Kadnikova, J. Liu, J. M. J. Frechet, M. F. Toney, "Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight", *Macromolecules* 38, No. 8 (2005)
- [6] S.C. Wang, J.C. Lou, B.L. Liou, R.X. Lin, C.F. Yeh, "Process Improvement and Reliability Characteristics of Spin-On Poly-3-hexylthiophene Thin-Film Transistor", *J. Electrochem. Soc.* 152, G50-G56 (2005)
- [7] B. Lim, K.J. Baeg, H.G. Jeong, J. Jo, H. Kim, J.W. Park, Y.Y. Noh, D. Vak, J.H. Park, J.W. Park, D.Y. Kim, "A New Poly(thienylenevinylene) Derivative with High Mobility and Oxidative Stability for Organic Thin-Film Transistors and Solar Cells", *Adv. Mater.* 21, 2808–2814 (2009)
- [8] H. Sirringhaus, "Device Physics of Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors", *Adv. Mater.* 17, 2411 (2005)
- [9] H. Sirringhaus, N. Tessler, D. S. Thomas, P. J. Brown, R. H. Friend, "High-mobility conjugated polymer field-effect transistors", *Adv. Solid State Phys.* 39, pp. 101–110 (1999)
- [10] J.F. Chang, B. Sun, D.W. Breiby, M.M. Nielsen, T.I. Solling, M. Giles, I. McCulloch, H. Sirringhaus, Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene)transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents, *Chem. Mater.* 16 (2004) 4772–4776.
- [11] Y. Wu, P. Liu, B.S. Ong, T. Srikumar, N. Zhao, G. Botton, S. Zhu, Controlled orientation of liquid-crystalline polythiophene semiconductors for high-performance organic thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 142102.
- [12] B.S. Ong, Y. Wu, Y. Li, Organic semiconductors based on polythiophene and indolo[3,2-b]carbazole, in: H. Klauk (Ed.), *Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006, pp. 75–107.
- [13] P. Pingel, A. Zen, D. Neher, I. Lieberwirth, G. Wegner, S. Allard, U. Scherf, Unexpectedly high field-effect mobility of a soluble, low molecular weight oligoquaterthiophene fraction, *Appl. Phys. A* 95 (2013) 67–72.



- 
- [14] Y.-K. Lan, C.-I. Huang, A theoretical study of the charge transfer behavior of the highly regioregular poly-3-hexylthiophene in the ordered state, *J. Phys.Chem. B* 112 (2008) 14857–14862.
- [15] R.K. Pandey, A.K. Singh, C. Upadhyay, R. Prakash, Molecular self-ordering and charge transport in layer by layer deposited poly (3,3''-dialkylquarterthiophene) films formed by Langmuir-Schaefer technique, *J.Appl. Phys.* 116 (2014) 094311.
- [16] P.J. Brown, D.S. Thomas, A. Köhler, J.S. Wilson, J.-S. Kim, C.M. Ramsdale, H.Sirringhaus, R.H. Friend, Effect of interchain interactions on the absorption and emission of poly (3-hexylthiophene), *Phys. Rev. B* 67 (2003) 064203.
- [17] Q. Bao, Y. Gan, J. Li, C.M. Li, Ex and In situ confocal Raman studies of organic thin film and its on-working transistors, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 19718–19726.
- [18] M. L. Chabinyc, F. Endicott, B. D. Vogt, D. M. DeLongchamp, E. K. Lin, Y. Wu, P. Liu and B. S. Ong, Effects of humidity on unencapsulated poly(thiophene) thin-film transistors, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 113514
- [19] D. R. Gamota, P. Brazis, K. Kalyanasundaram, J. Zhang, *Printed Organic and Molecular Electronics*, Kluwer Academic, Norwell, MA, USA 2004.
- [20] M. Barret, S. Sanaur, P. Collot, Inkjet-printed polymer thin-film transistors: Enhancing performances by contact resistances engineering, *Org. Electron.* 9 (2008) 1093–1100.



## 6 Εκτύπωση πολυστρωματικών δομών για ανάπτυξη τρανζίστορ πάνω πύλης

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζεται η εκτύπωση με τη τεχνική LIFT πολυστρωματικών μικρο-δομών πάνω σε υποστρώματα από S&D ηλεκτρόδια/SiO<sub>2</sub>/Si, με σκοπό να εκτυπωθούν ταυτόχρονα, με ένα παλμό laser, οι μικρο-δομές αποτελούμενες από το ηλεκτρόδιο πύλης/οξειδίο πύλης/ημιαγωγό κανάλι για οργανικά τρανζίστορ πάνω πύλης.

### 6.1 Εκτύπωση με LIFT μικρο-δομών τριών στρωμάτων

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, προετοιμάστηκαν υποστρώματα δότες με την βοήθεια της επίστρωσης δια-περιστροφής. Πιο συγκεκριμένα, σε υπόστρωμα 210nm TP/Χαλαζία εναποτέθηκε μέσω θερμικής εξάτμισης ένα λεπτό στρώμα αλουμινίου πάχους 100 nm. Στη συνέχεια, με τη μέθοδο δια περιστροφής (spin-coating) επιστρώθηκε λεπτό στρώμα Poly(methyl methacrylate) (PMMA) πάχους 220 nm που θα χρησιμοποιηθεί ως οξειδίο πύλης. Το στρώμα δημιουργήθηκε από διάλυμα 6 %wt PMMA σε anisole και μετά την επίστρωση θερμάνθηκε στους 120 °C για 30 min ώστε να εξατμιστεί ο διαλύτης. Συγκεκριμένα, το PMMA επιλέγεται για οξειδίο πύλης στα οργανικά τρανζίστορ γιατί έχει διηλεκτρική σταθερά κοντά σε αυτή του SiO<sub>2</sub> [1]. Τέλος, επιστρώθηκε λεπτό στρώμα P3HT πάχους 400 nm από διάλυμα με συγκέντρωση 2 wt% P3HT σε χλωροφόρμιο.

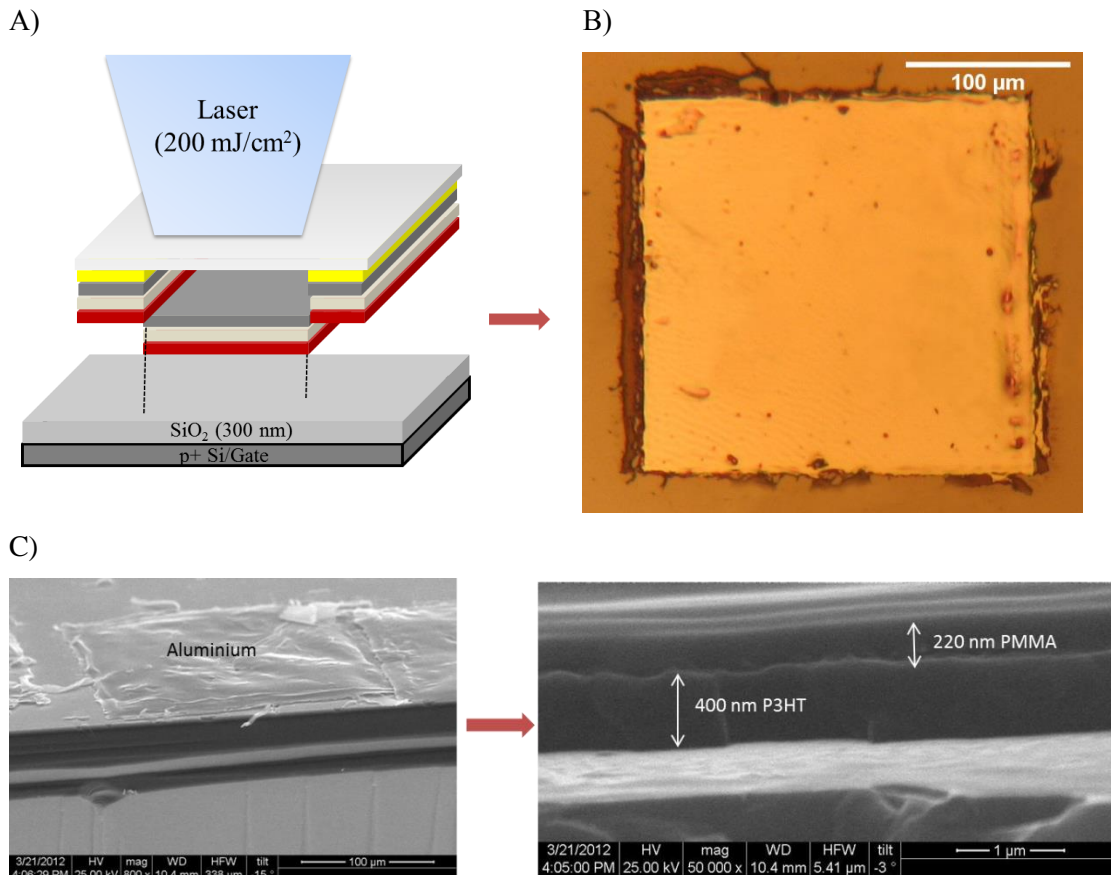
Ένα κομμάτι του υποστρώματος δότη ακτινοβολήθηκε με χαμηλή πυκνότητα ενέργειας (< 200 mJ/cm<sup>2</sup>) και εκτυπώθηκε στο υπόστρωμα αποδέκτη (Εικόνα 6.1A). Η μορφολογία των δειγμάτων εξετάστηκε με οπτικό και με μικροσκόπιο SEM. Στην Εικόνα 6.1B φαίνεται η εκτυπωμένη πολυστρωματική μικρο-δομή διαστάσεων 200x200 μm<sup>2</sup>. Παρατηρείται ένα “ξεφλούδισμα” στις ακμές της (οφείλεται πιθανώς στο ξεφλούδισμα του P3HT, λόγω χρώματος) και ένα μικρό φούσκωμα του στρώματος αλουμινίου. Με απεικόνιση SEM της τομής της εκτυπωμένης μικρο-δομής διακρίνονται τα τρία εκτυπωμένα στρώματα την δομής (Εικόνα 6.1C).

Η ανάπτυξη της ταυτόχρονης εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT στερεάς φάσης, πολλαπλών στρωμάτων (οργανικών, ανόργανων υλικών), θα οδηγήσει στην αισθητή μείωση του χρόνου παρασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων (όπως τα τρανζίστορ) και επιπλέον θα δώσει τη δυνατότητα να μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκαμπτα υποστρώματα αποδέκτη καθώς δεν θα χρειάζεται η διαδικασία ανόπτησης μετά την εκτύπωση. Η τεχνική πολυστρωματικής εκτύπωσης με laser είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο. Παρακάτω παραθέτονται μια σειρά από παραμέτρους που χρειάζεται να μελετηθούν περαιτέρω:

- Το ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα στο υπόστρωμα δότη είναι απαραίτητο για να προστατευτεί το ηλεκτρόδιο πύλης που ακτινοβολείται πρώτα κατά την εκτύπωση με laser.
- Η πρόσφυση μεταξύ του Αλουμινίου και του PMMA είναι μικρή με κίνδυνο να αποκολληθούν κατά την μεταφορά.
- Η προετοιμασία του υποστρώματος δότη γίνεται περίπλοκη γιατί πρέπει να ληφθούν υπόψη αρκετοί παράμετροι. Τα υλικά που θα επιλεγθούν για τη πολυστρωματική δομή θα πρέπει να έχουν χημική συμβατότητα (solvent orthogonality) και

θερμодυναμική συμβατότητα (περιορισμοί από τη θερμοκρασία ανόπτησης για τη δημιουργία του κάθε στρώματος ξεχωριστά).

- Το πάχος της πολυστρωματικής δομής δεν πρέπει να ξεπερνά κάποιες εκατοντάδες νανομέτρων ώστε να είναι εφικτή η εκτύπωση μια τέτοιας δομής με καλή διακριτική ικανότητα.



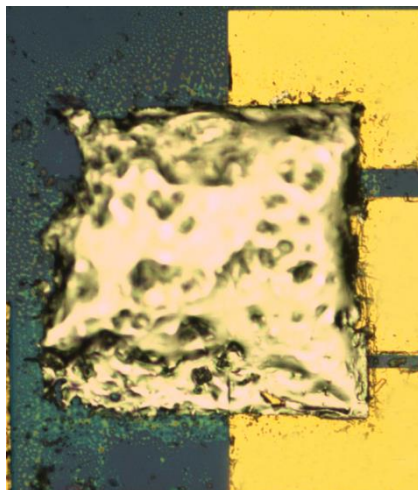
Εικόνα 6.1 Α) Εκτύπωση με laser πολυστρωματικής μικρο-δομής, Β) Εικόνα μικροσκοπίου της εκτυπωμένης μικρο-δομής, Γ) Εικόνα SEM της τομής με αλουμίνιο ηλεκτρόδιο πύλης, PMMA οξειδίου πύλης και P3HT οργανικό ημιαγωγό.

## 6.2 Εκτύπωση με LIFT μικρο-δομών τριών στρωμάτων πάνω σε S/D ηλεκτρόδια

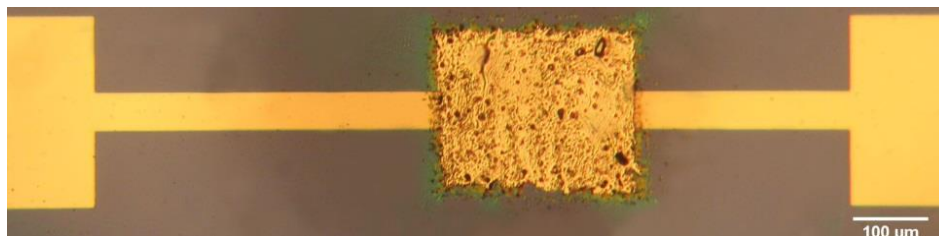
Στη συνέχεια, επιχειρήθηκε η εκτύπωση πολυστρωματικών μικρο-δομών πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού για την ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ πάνω πύλης. Ο οργανικός ημιαγωγός που επιστρώθηκε στο υπόστρωμα δότη ήταν 1 %wt PQT-12 σε o-DCB ώστε να μειωθεί η θερμοκρασία ανόπτησης (125 °C). Οι διατάξεις που παρασκευάστηκαν είχαν μήκος καναλιού  $L = 12 \mu\text{m}$  και πλάτος  $W = 270 \mu\text{m}$  (Εικόνα 6.2α) και  $L = 27$  και  $12 \mu\text{m}$ ,  $W = 310 \mu\text{m}$  (Εικόνα 6.2β). Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός πραγματοποιήθηκε στον τομέα εύκαμπτων ηλεκτρονικών του πανεπιστημίου Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, στη Γαλλία. Ωστόσο, οι μετρήσεις έδειξαν ότι τα τρανζίστορ που δημιουργήθηκαν δεν ήταν λειτουργήσιμα. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι κάποιο από τα στρώματα υπέστη κάποια αποδόμηση κατά τη μεταφορά.

Για πρώτη φορά, μια ομάδα στη Γαλλία δημοσίευσε παρόμοια μελέτη, όπου παρουσιάζονται λειτουργήσιμα οργανικά τρανζίστορ [2]. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός έδωσε τιμή ευκινησίας  $4 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ ,  $V_T = -10 \text{ V}$ ,  $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} \sim 10^4\text{--}10^5$  και κλίση υποκατωφλίου (S)  $\sim 14\text{--}18 \text{ V/decade}$ . Στην περίπτωση τους, η πολυστρωματική δομή αποτελείται από diPhAc-3T οργανικό ημιαγωγό, Py-C οξείδιο πύλης και Ag ηλεκτρόδιο πύλης. Η επιτυχημένη και ταυτόχρονη εκτύπωση με μόνο μία ακτινοβόληση πολλών στρωμάτων για τη δημιουργία οργανικών τρανζίστορ θα μειώσει αρκετά το χρόνο παρασκευής τους.

α)



β)



**Εικόνα 6.2:** Εκτύπωση με laser πολυστρωματικής μικρο-δομής με PQT-12 οργανικό ημιαγωγό πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού α)  $L = 12 \mu\text{m}$ ,  $W = 270 \mu\text{m}$ , β)  $L = 27$  και  $12 \mu\text{m}$ ,  $W = 310 \mu\text{m}$

## **Συμπεράσματα.**

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάστηκε η μελέτη εκτύπωσης πολυστρωματικών δομών με τη τεχνική LIFT στερεάς φάσης με στόχο την ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ πάνω πύλης.

Οι πολυστρωματικές μικρο-δομές αποτελούνται από το ηλεκτρόδιο πύλης/οξειδίο πύλης/και οργανικό ημιαγωγό και εκτυπώθηκαν πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού. Ο μορφολογικός χαρακτηρισμός με απεικόνιση SEM της τομής μιας τέτοιας εκτυπωμένης πολυστρωματικής δομής, με ένα μόνο παλμό, επιβεβαιώνει τη παρουσία των τριών στρωμάτων της δομής.

Από τις ηλεκτρικές μετρήσεις διαπιστώθηκε ότι τα τρανζίστορ που δημιουργήθηκαν δεν ήταν λειτουργικά και πιθανώς να οφείλεται σε φθορά κάποιου στρώματος κατά τη μεταφορά προς το υπόστρωμα αποδέκτη.

## **Αναφορές.**

---

[1] Zhenan Bao, Jason Locklin, “Organic Field-Effect Transistors”, CRC Press, May 17, 2007.

[2] C. Constantinescu, A.K. Diallo, L. Rapp, P. Cremillieu, R. Mazurczyk, F. Serein-Spirau, J.P. Lère-Porte, P. Delaporte, A.P. Alloncle, C. Videlot-Ackermann, “Laser-induced forward transfer of multi-layered structures for OTFT applications, Applied Surface Science 336 (2015) 11–15.



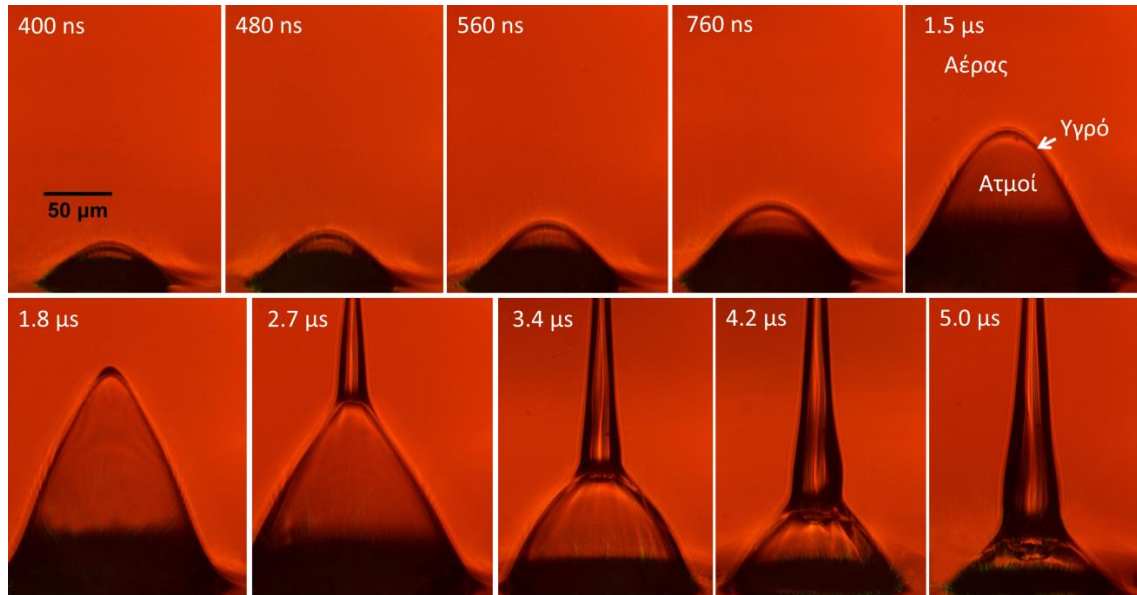


## 7 Χρονοεξαρτώμενη απεικόνιση της τεχνικής LIFT σε υγρή φάση

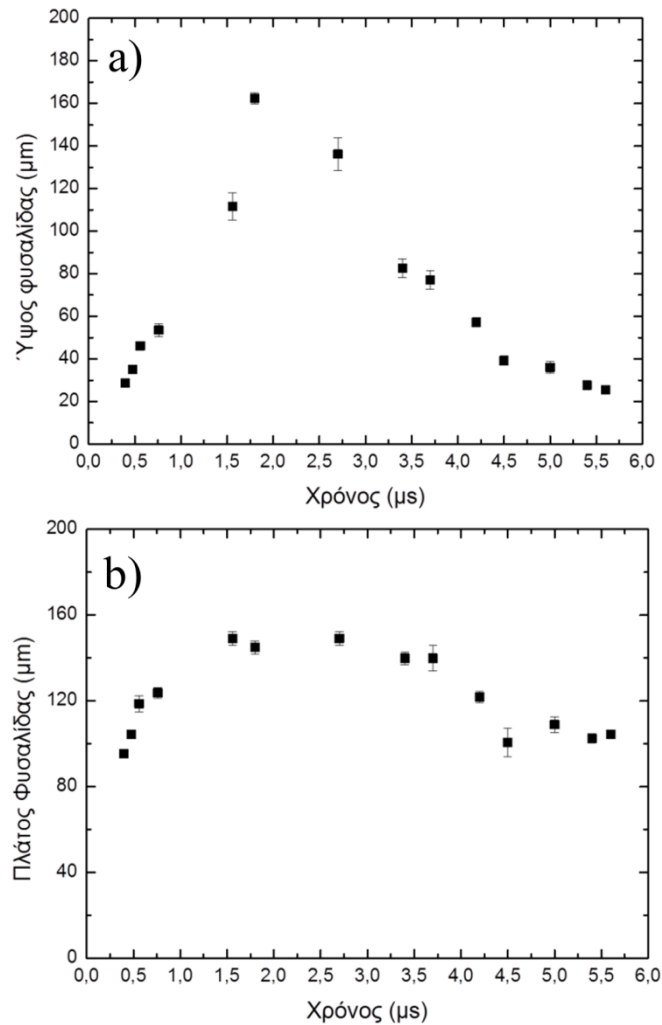
Η διαδικασία μεταφοράς/εκτύπωσης με laser ενός υγρού περιλαμβάνει μια σειρά από ρευστομηχανικά φαινόμενα που περιγράφουν και επεξηγούν τη συμπεριφορά (εξέλιξη) του πίδακα υγρού και κατ' επέκταση τις συνθήκες της εκτύπωσης. Από τα πειραματικά αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν σε αυτό το κεφάλαιο θα γίνει μια πρώτη παρατήρηση και κατανόηση του μηχανισμού μεταφοράς/εκτύπωσης μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού.

### 7.1 Χρονική εξέλιξη της φυσαλίδας ατμού

Για την καλύτερη κατανόηση της μεταφοράς και εκτύπωσης υγρών με τη τεχνική LIFT πραγματοποιήθηκαν πειράματα πλάγιας απεικόνισης με μεγάλη μεγέθυνση επιτρέποντας την ανάλυση της αρχικής φυσαλίδας που με τη σειρά της επιτρέπει τη δημιουργία πίδακα υγρού (Κεφάλαιο 4, Ενότητα 4.2.2, Διάγραμμα 4.5). Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο υγρό (κυανοακρυλική κόλλα) με τα εξής χαρακτηριστικά: ιξώδες  $\sim 30-50$  cP, πυκνότητα  $\sim 1.06$  g/cm<sup>3</sup> και επιφανειακή τάση  $\sim 34$  mN/m [1]. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε το πρότυπο υγρό είναι γιατί δεν είναι δυνατή η απεικόνιση της φυσαλίδας μέσα σε μεταλλικό μελάνι νανοσωματιδίων καθώς σκιάζεται από το μελάνι. Στη συνέχεια, ένα στρώμα του πρότυπου υγρού πάχους 5  $\mu\text{m}$  επιστρώθηκε πάνω σε 60 nm χρυσού (Au-DRL) όπου σε συνδυασμό με τον διαφανή φορέα (χαλαζίας) σχηματίστηκε το υπόστρωμα δότη. Κατά την ακτινοβολήση του υποστρώματος δότη, αυξάνεται τοπικά η θερμοκρασία στη διεπιφάνεια διαφανούς φορέα/Au-DRL με αποτέλεσμα να εξατμιστεί μέρος του υγρού, και να δημιουργηθεί μια φυσαλίδα ατμού (vapor bubble). Η φυσαλίδα διαστέλλεται μετατοπίζοντας την διεπιφάνεια υγρού-αέρα. Καθώς ταξιδεύει, το υγρό ρέει στα άκρα της φυσαλίδας και δημιουργείται ένα σκούρο τοίχωμα που περικλείει τη φυσαλίδα ατμού [2,3], όπως απεικονίζεται και στην Εικόνα 7.1. Κατά τη διαστολή της φυσαλίδας, οι εγκλωβισμένοι ατμοί ψύχονται και η εσωτερική πίεση μειώνεται έως ότου εξισωθεί με την εξωτερική περιβαλλοντική πίεση. Το μέγεθος της φυσαλίδας φτάνει ένα μέγιστο στα 1.8 με 2  $\mu\text{s}$  (Διάγραμμα 7.1a) όπου και αρχίζει η εκτόνωση της (κατάρρευση φυσαλίδας). Μόλις αρχίσει η εκτόνωση της φυσαλίδας θα δημιουργηθεί στο άκρο της ο πίδακας υγρού που ταξιδεύει προς τον αποδέκτη. Στην Εικόνα 7.1, φαίνεται ότι τη χρονική στιγμή 3.4  $\mu\text{s}$ , η φυσαλίδα έχει μερικώς καταρρεύσει, ωστόσο συνεχίζει να τροφοδοτεί με υγρό τον πίδακα, ο οποίος συνεχίζει την πορεία του προς τον αποδέκτη. Τη χρονική στιγμή 5  $\mu\text{s}$ , η φυσαλίδα έχει σχεδόν καταρρεύσει πλήρως. Ανάλογες πειραματικές παρατηρήσεις έχουν δημοσιευτεί από μελέτη των C. Unger et al. [3] και των M. S. Brown et al. [2].



Εικόνα 7.1: Στιγμιότυπα της χρονικής εξέλιξης της φυσαλίδας ατμού κατά την εκτόπωση του πρότυπου υγρού με τη τεχνική LIFT. Η καταγραφή έγινε για πυκνότητα ενέργειας  $400 \text{ mJ/cm}^2$  και παρουσιάζονται χρονικές στιγμές έως  $5 \mu\text{s}$ .



Διάγραμμα 7.1: Χρονική εξέλιξη της φυσαλίδας, a) Ύψος φυσαλίδας με το χρόνο. Μετά τη δημιουργία του πίδακα το ύψος της φυσαλίδας μετρήθηκε στο σημείο επαφής με τον πίδακα. b) Πλάτος φυσαλίδας με το χρόνο.

## 7.2 Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας στη δυναμική συμπεριφορά μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού

Η μελέτη που περιγράφεται στην παρούσα ενότητα έγινε με σκοπό την καλύτερη κατανόηση της δυναμικής μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού (Cu NPs) κατά την εκτύπωση τους με την τεχνική LIFT υγρής φάσης. Ειδικότερα, εξετάζεται η επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του παλμού του laser στη μορφολογία του σχηματιζόμενου πίδακα και στην ταχύτητα εξέλιξης του.

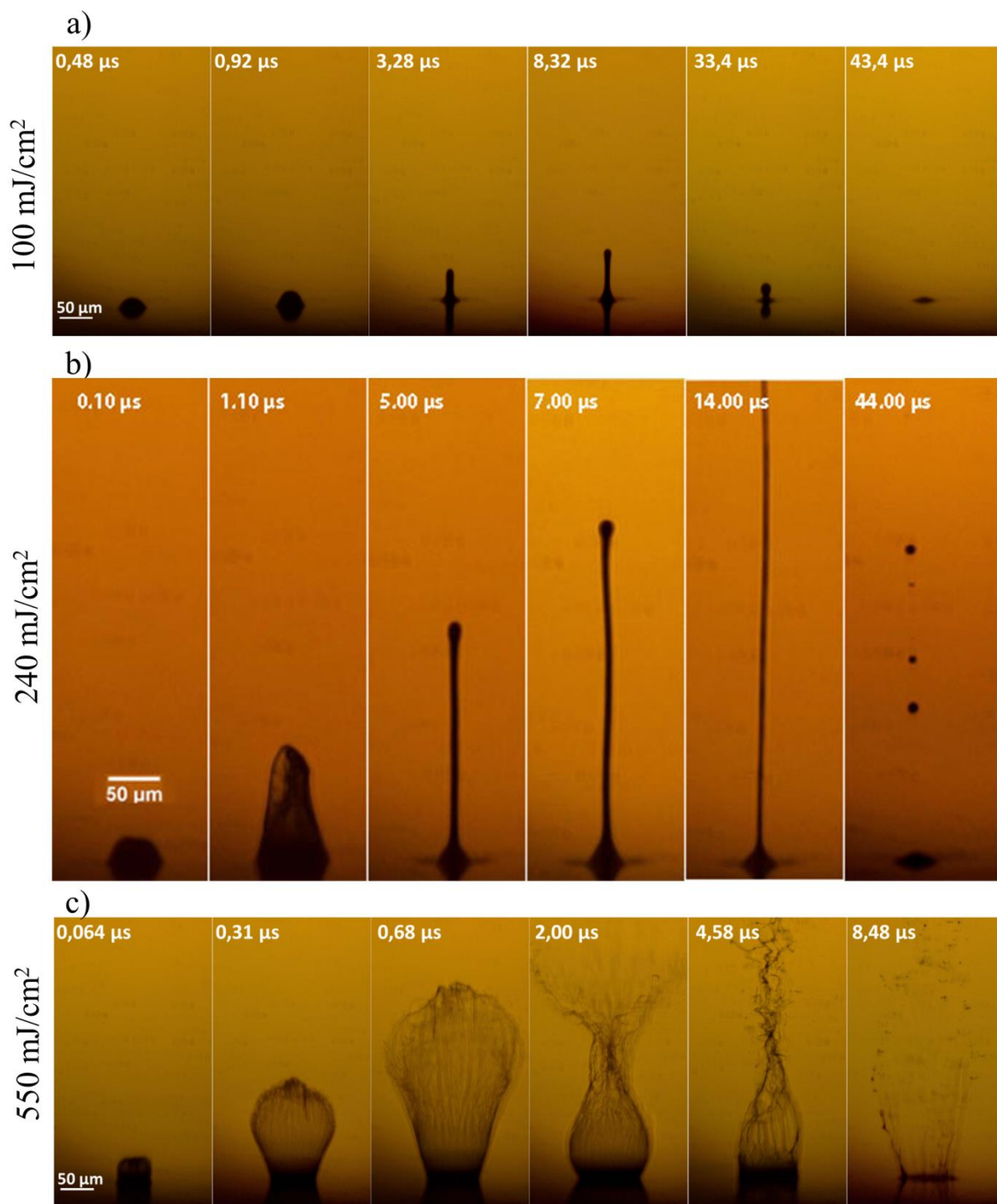
Τα χαρακτηριστικά των μελανιών που μελετήθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1. Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τα πειράματα πλάγιας χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης είναι παρόμοια με αυτή του Διάγραμμα 4.3 που περιγράφηκε λεπτομερώς στην ενότητα 4.1.3 του κεφαλαίου 4. Περιληπτικά, η διάταξη, περιλαμβάνει τη χρήση δύο laser (παλμικά ns ND:YAG), όπου το πρώτο ( $\tau = 10$  ns, 355 nm) ακτινοβολεί τον δότη (LIFT) και το δεύτερο ( $\tau = 10$  ns, 532 nm) φωτίζει το φαινόμενο εξέλιξης του πίδακα. Το φως του δεύτερου laser συλλέγεται από έναν προσοφθάλμιο φακό (Edmund G Plan Apo 50X) που το οδηγεί στην κάμερα (Unibrain 810c) και γίνεται καταγραφή μιας σειράς στιγμιότυπων. Η μέγιστη ταχύτητα απεικόνισης μιας τέτοιας κάμερας είναι 30 fps και κάθε εικόνα στο συγκεκριμένο πείραμα καταγράφεται μετά από 33 ms.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά των μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού που μελετήθηκαν

Μελάνι Cu NPs	CI-002	CI-004
Πυκνότητα (g/ml)	1.20	1.15
Μέγεθος νανοσωματιδίου (nm)	45	<100
Συγκέντρωση (w/t %)	10-15	20
Διαλύτης	Ethylene Glycol/ n-Butanol	1-Methoxy 2-Propanol, Dipropylene glycol, Glycerin
Ιξώδες (mPa.s)	16	30
Ειδική αντίσταση ( $\mu\Omega.cm$ )	8.7	13-15
Προμηθευτής	Intrinsiq materials	

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες στη μορφολογία του σχηματιζόμενου πίδακα. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 7.2a, για χαμηλή πυκνότητα ενέργειας ( $\sim 100$  mJ/cm<sup>2</sup>) δημιουργείται πίδακας, με σαφώς καθορισμένα πλαίσια και κατεύθυνση κάθετη προς το υπόστρωμα δότη, που όμως ταξιδεύει σε απόσταση έως  $\sim 100$   $\mu$ m (τη χρονική στιγμή 8,32  $\mu$ s) με μέση ταχύτητα  $< 20$  m/s και στη συνέχεια επιστρέφει προς το υπόστρωμα δότη. Σε αυτή τη περίπτωση δεν θα παρατηρηθεί εκτύπωση του υγρού στο υπόστρωμα αποδέκτη αφού συνήθως η απόσταση μεταξύ δότη και αποδέκτη είναι στα 400  $\mu$ m. Καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας (Εικόνα 7.2b: 240 mJ/cm<sup>2</sup>), πάνω από το κατώφλι πυκνότητας ενεργειών της πρώτης κατηγορίας, σχηματίζεται πίδακας που ταξιδεύει με μεγαλύτερη μέση ταχύτητα  $\sim 40$  m/s, ικανός να ξεπεράσει τη κρίσιμη απόσταση των 400  $\mu$ m, οπότε και θα παρατηρηθεί εκτύπωση στο υπόστρωμα αποδέκτη. Σε αυτή τη κατηγορία οι σταγόνες θα εκτυπωθούν με υψηλή διακριτική ικανότητα χωρίς περιφερειακά σταγονίδια. Τέλος, για μεγάλες πυκνότητες ενέργειας (Εικόνα 7.2c: 550 mJ/cm<sup>2</sup>), δεν σχηματίζεται πίδακας αλλά ένα νεφέλωμα που ταξιδεύει με πολύ μεγάλη ταχύτητα  $> 400$  m/s και οδηγεί σε

ακανόνιστη εκτύπωση σταγόνων με μεγαλύτερες διαστάσεις σε σχέση με τη προηγούμενη (δεύτερη κατηγορία) και στην παρουσία περιφερειακών σταγονιδίων γύρω από την κύρια εκτυπωμένη σταγόνα.



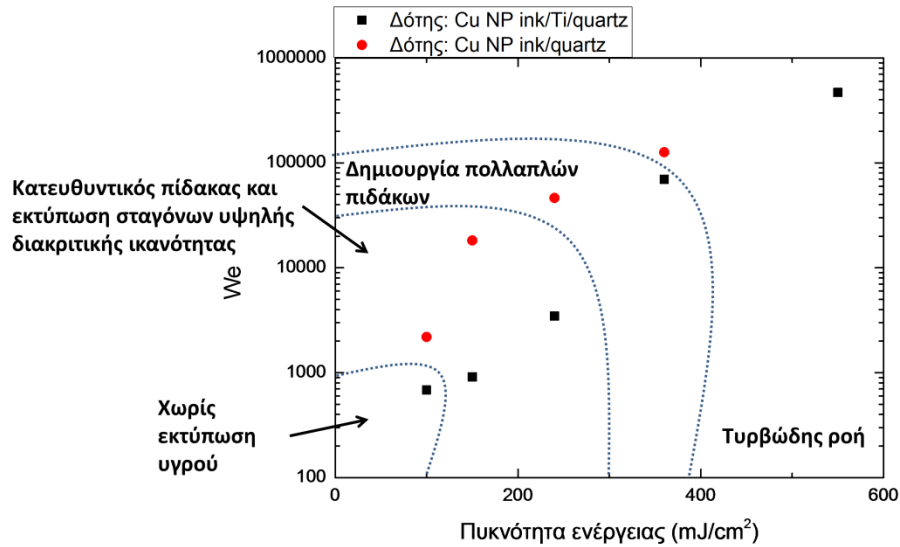
Εικόνα 7.2: Μορφολογία του πίδακα σε σχέση με τη πυκνότητα ενέργειας του παλμού που επιλέχθηκε για την εκτύπωση του μελανιού. (a) Για 100 mJ/cm<sup>2</sup> δεν παρατηρείται εκτύπωση του μελανιού, (b) Για 240 mJ/cm<sup>2</sup> θα γίνει εκτύπωση σταγόνων με υψηλή διακριτική ικανότητα, (c) Για 550 mJ/cm<sup>2</sup> παρατηρείται ακανόνιστη εκτύπωση σταγόνων μεγαλύτερων διαστάσεων και παρουσία περιφερειακών σταγονιδίων γύρω από τη κύρια εκτυπωμένη σταγόνα. Σημειώνεται ότι και στις τρεις περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκε ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα τιτανίου στο υπόστρωμα δότη.

Η δυναμική συμπεριφορά των μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού μπορεί να κατηγοριοποιηθεί περαιτέρω χρησιμοποιώντας τους αδιάστατους αριθμούς Weber (We) και Reynolds (Re). Οι αριθμοί αυτοί θα δώσουν μια εκτίμηση στη συμπεριφορά (μορφολογία) του πίδακα και κατ' επέκταση στις συνθήκες της εκτύπωσης. Ο αριθμός Weber δίνεται από τη σχέση:  $We = \frac{\rho V^2 d}{\gamma}$ , όπου  $\rho$  η πυκνότητα του μελανιού,  $V$  η μέση ταχύτητα του πίδακα,  $\gamma$  η επιφανειακή τάση του υγρού και  $d$  η διάμετρος του laser σποτ στον δότη (50  $\mu\text{m}$  στην παρούσα μελέτη). Ο αριθμός Reynolds υπολογίζεται από:  $Re = \frac{\rho V d}{\eta}$ , όπου  $\eta$  το ιξώδες του υγρού. Για τον υπολογισμό των αριθμών αυτών, προετοιμάστηκαν δύο είδη υποστρωμάτων δοτών που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη πειραματική διαδικασία. Στην μία περίπτωση, ένα στρώμα του μελανιού (CI-002) πάχους 5  $\mu\text{m}$  επιστρώθηκε με τη τεχνική δια-περιστροφής (spin-coating) πάνω σε 40 nm τιτανίου (DRL) που είχε προ-εναποτεθεί πάνω στον διαφανή φορέα. Στην δεύτερη περίπτωση το ίδιο μελάνι επιστρώνεται με την ίδια τεχνική κατευθείαν πάνω στον διαφανή φορέα χωρίς τη χρήση μεταλλικού ενδιάμεσου απορροφητικού στρώματος. Για αριθμούς  $We < 700$ , σχηματίζεται πίδακας υγρού χωρίς ωστόσο να γίνεται εκτύπωση σταγόνων στο υπόστρωμα αποδέκτη. Για  $700 < We < 20000$  δημιουργείται ένας κατευθυντικός πίδακας με αποτέλεσμα την εκτύπωση σταγόνων με υψηλή διακριτική ικανότητα. Για  $20000 < We < 70000$  παρατηρείται δημιουργία πολλαπλών πιδάκων γύρω από έναν κεντρικό με αποτέλεσμα στην εκτύπωση να εμφανίζονται και περιφερειακά σταγονίδια γύρω από την κεντρική εκτυπωμένη σταγόνα. Τέλος για  $We > 70000$  δεν δημιουργείται πίδακας αλλά ένα νεφέλωμα που οδηγεί σε ακανόνιστη εκτύπωση σταγόνων μεγάλων διαστάσεων. Η παραπάνω κατηγοριοποίηση και για τα δύο είδη υποστρωμάτων δότη απεικονίζεται στο Διάγραμμα 7.2a. Ανάλογη κατηγοριοποίηση της δυναμικής συμπεριφοράς υγρών εκτυπωμένα με τη τεχνική LIFT έχει παρουσιαστεί και από προηγούμενες μελέτες. Συγκεκριμένα, οι Zhang et al. [4], εξετάζουν τη δυναμική συμπεριφορά αλγινικών διαλυμάτων (alginate solutions) όπου για  $We < 100$  δεν παρατηρείται εκτύπωση υγρού, για  $We < 10000$  ο πίδακας είναι κατευθυντικός και η εκτύπωση είναι επιτυχής και για  $We > 10000$  η εκτύπωση γίνεται ακανόνιστη λόγω της ύπαρξης πολλαπλών πιδάκων γύρω από τον κεντρικό.

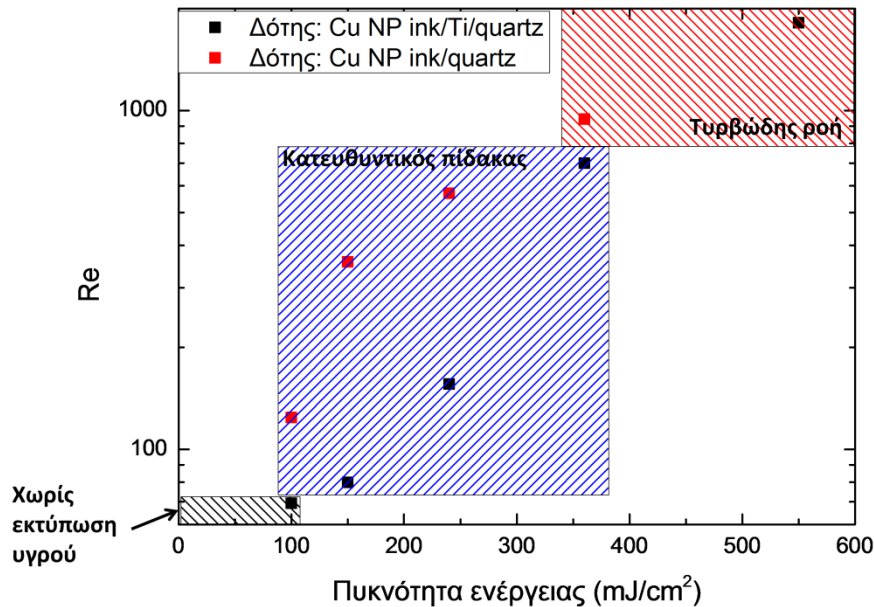
Επιπλέον, η μορφή της ροής ενός υγρού, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία στη μακρο-κλίμακα, χωρίζεται σε 3 κατηγορίες: i) Στρωτή ροή για  $Re < 2000$ , ii) Μεταβατική ροή για  $2000 < Re < 4000$ , και iii) Τυρβώδης ροή για  $Re > 4000$ . Αξίζει να σημειωθεί ότι παρουσιάζεται απόκλιση στις κρίσιμες τιμές Reynolds στη μικρο-κλίμακα σε σχέση με αυτές που δίνονται παραπάνω. Η απόκλιση από την συνήθη κατηγοριοποίηση της μορφής της ροής ενός υγρού, οφείλεται ενδεχομένως στην μικρή διάσταση (κλίμακας μικρομέτρων) του χαρακτηριστικού μήκους  $d$ . Παρόμοια απόκλιση από τις κρίσιμες τιμές Reynolds που δίνονται στη μακρο-κλίμακα έχει αναφερθεί σε δημοσιεύσεις, στο παρελθόν. Η ομάδα των G. Mohiuddin Mala et al. [5] μελέτησαν τη συμπεριφορά της ροής νερού μέσω σωλήνων διαμέτρου από 50 έως 254  $\mu\text{m}$ . Παρατήρησαν ότι όσο μικραίνει η διάμετρος του σωλήνα τόσο αυξάνεται η απόκλιση των τιμών Reynolds από τη κλασική θεωρία και η μετάβαση από τη μεταβατική στη τυρβώδη ροή γίνεται νωρίτερα, δηλαδή για χαμηλότερες τιμές Reynolds από τις αναμενόμενες. Οι Sharp και Adrian [6], μελέτησαν τη συμπεριφορά της ροής υγρών μέσα σε γυάλινους σωλήνες διαμέτρου 50-247  $\mu\text{m}$ . Από τα πειραματικά αποτελέσματα βρήκαν ότι η μετάβαση στη τυρβώδη ροή συμβαίνει για  $Re$  μεταξύ 1800 και 2000. Τέλος, οι Rands et al. [7] υπολόγισαν τους αριθμούς Reynolds για πάνω από 240 πειραματικές συνθήκες που αφορούσαν τη ροή νερού σε σωλήνες χαλαζία διαμέτρου από 16.6 έως 32.2  $\mu\text{m}$ . Οι τιμές των αριθμών Reynolds κυμάνθηκαν μεταξύ 300 και 3400 και η μετάβαση στη

τυρβώδη ροή διαπιστώθηκε για τιμές μεταξύ 2100 και 2500. Στην παρούσα μελέτη, διαπιστώθηκε ότι ο αριθμός Reynolds αυξάνεται με την πυκνότητα ενέργειας (Διάγραμμα 7.2b) και φτάνει μέχρι περίπου τη τιμή  $Re \sim 2000$ . Μελετώντας το Διάγραμμα 7.2b μπορεί κανείς να διακρίνει τρεις κύριες περιοχές: i) για  $Re < 70$  δεν παρατηρείται εκτύπωση του μελανιού, ii) για  $70 < Re < 1000$  η ροή είναι στρωτή/μεταβατική και iii) για  $Re > 1000$  παρατηρείται τυρβώδης ροή.

a)



b)

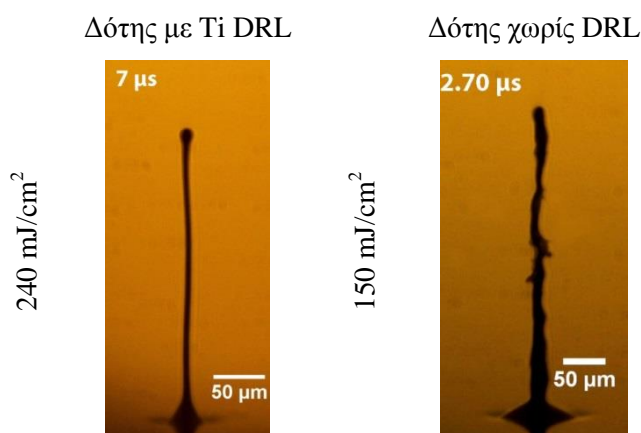


Διάγραμμα 7.2: a) Μορφολογία του σχηματιζόμενου πίδακα σαν συνάρτηση του αριθμού  $We$  και της πυκνότητας ενέργειας, b) Μορφολογία του σχηματιζόμενου πίδακα σαν συνάρτηση του αριθμού  $Re$ .

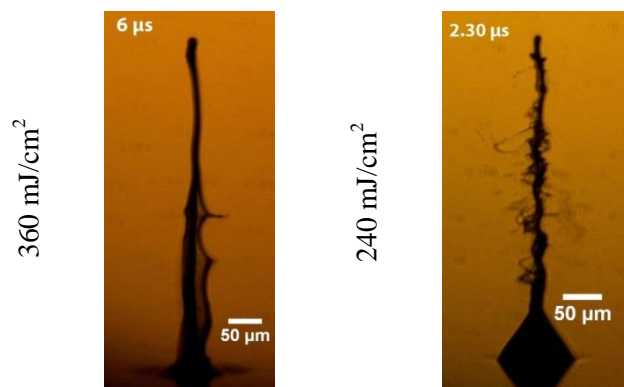
Στα πειράματα χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης καταγράφονται στιγμιότυπα της χρονικής εξέλιξης του πίδακα και για τα δύο είδη των υποστρωμάτων του δότη, για ένα εύρος χρονικών στιγμών από 0.1  $\mu s$  έως μερικά  $\mu s$ . Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται δότης με Ti-DRL τότε η δυναμική συμπεριφορά του πίδακα είναι ομαλή με χαμηλή ταχύτητα εξέλιξης (20-50 m/s), για ένα μεγάλο εύρος πυκνότητας ενέργειας παλμού (150-300  $mJ/cm^2$ ). Σε αυτές

τις συνθήκες εκτύπωσης ο πίδακας είναι κατευθυντικός και οι εκτυπωμένες σταγόνες έχουν υψηλή διακριτική ικανότητα. Από την άλλη, στη περίπτωση που στον δότη δεν χρησιμοποιείται ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα, παρατηρήθηκε ταχύτερη εξέλιξη του πίδακα. Η παραπάνω διαπίστωση απεικονίζεται και στην Εικόνα 7.3, Εικόνα 7.4 και Εικόνα 7.5. Για παράδειγμα, στην Εικόνα 7.4 φαίνεται ότι για  $240 \text{ mJ/cm}^2$  με δότη χωρίς DRL, έχουν σχηματιστεί πολλαπλοί πίδακες γύρω από τον κεντρικό πίδακα ενώ στην περίπτωση του δότη με DRL η ύπαρξη πολλαπλών πιδάκων γύρω από τον κεντρικό εμφανίζονται για πυκνότητες ενέργειας μεγαλύτερες από  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . Η εξέλιξη του πίδακα που αποτυπώθηκε στα στιγμιότυπα από τα πειράματα χρονοεξαρτώμενης απεικόνισης είναι συγκρίσιμη με αυτή του πίδακα από μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου που έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενες μελέτες [8,9].

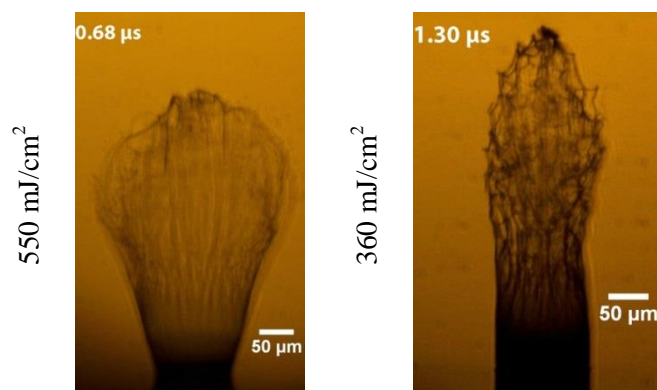
Συγκρίνοντας τις μέσες ταχύτητες των πιδάκων για LIFT με και χωρίς DRL που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 7.3, διαπιστώνεται η πιο γρήγορη εξέλιξη του πίδακα στη περίπτωση του LIFT χωρίς DRL. Για παράδειγμα, για πυκνότητα ενέργειας παλμού  $240 \text{ mJ/cm}^2$ , η μέση ταχύτητα του πίδακα, που οφείλεται στη τεχνική LIFT χωρίς DRL, είναι 3.7 μεγαλύτερη από αυτή του πίδακα που οφείλεται στην τεχνική LIFT με DRL. Αποτέλεσμα αυτής της διαφοράς είναι ότι το παράθυρο επιλογής παραμέτρων για επιτυχή εκτύπωση (π.χ. επιλογή πυκνότητας ενέργειας παλμού) στην τεχνική LIFT χωρίς DRL είναι αρκετά στενό. Στην προκειμένη περίπτωση, η βέλτιστη πυκνότητα ενέργειας κυμαίνεται από 100 έως  $150 \text{ mJ/cm}^2$ .



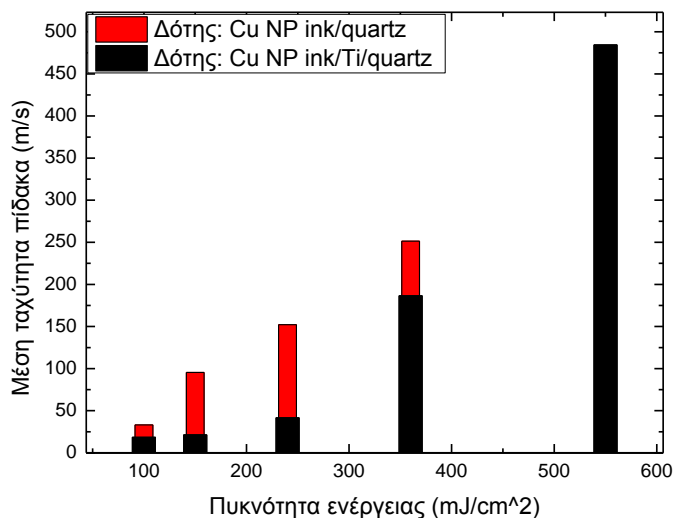
**Εικόνα 7.3:** Στιγμιότυπα κατευθυντικού πίδακα για πυκνότητες ενέργειας  $240 \text{ mJ/cm}^2$  (αριστερά) και  $150 \text{ mJ/cm}^2$  (δεξιά), από υπόστρωμα δότη με Ti DRL και χωρίς αντίστοιχα.



Εικόνα 7.4: Στιγμιότυπα κεντρικού πίδακα και ύπαρξη πολλαπλών πιδάκων γύρω από αυτόν για πυκνότητες ενέργειας 360 mJ/cm<sup>2</sup> (αριστερά) και 240 mJ/cm<sup>2</sup> (δεξιά), από υπόστρωμα δότη με Ti DRL και χωρίς αντίστοιχα.



Εικόνα 7.5: Στιγμιότυπα νεφελώματος για πυκνότητες ενέργειας 550 mJ/cm<sup>2</sup> (αριστερά) και 360 mJ/cm<sup>2</sup> (δεξιά), από υπόστρωμα δότη με Ti DRL και χωρίς αντίστοιχα.



Διάγραμμα 7.3: Μέση ταχύτητα του πίδακα σε σχέση με τη πυκνότητα ενέργειας για δύο είδη υποστρωμάτων δότη (Μαύρη στήλη χρησιμοποιώντας ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα από τιτάνιο, κόκκινη στήλη χωρίς τιτάνιο)

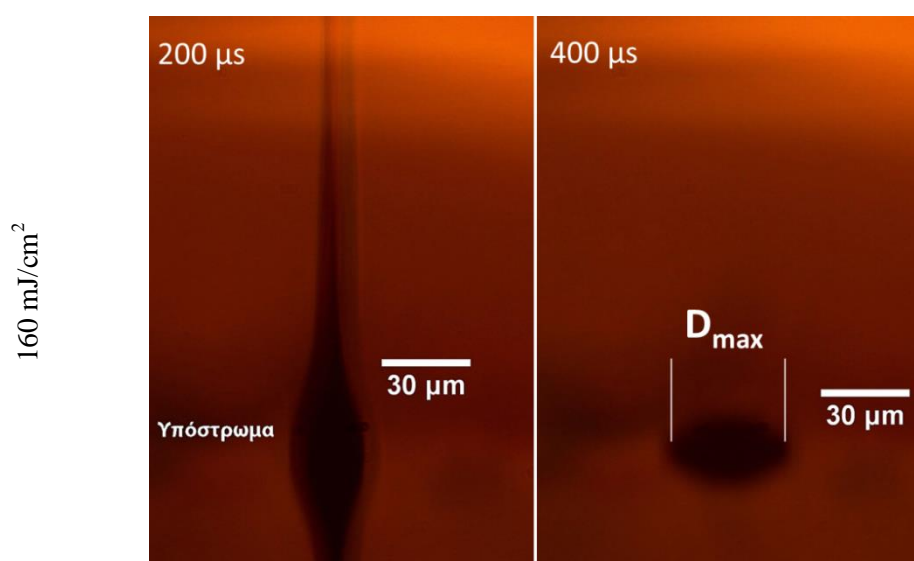


### 7.3 Μελέτη των παραμέτρων που επιδρούν στο χωρικό μέγεθος της εκτυπωμένης σταγόνας

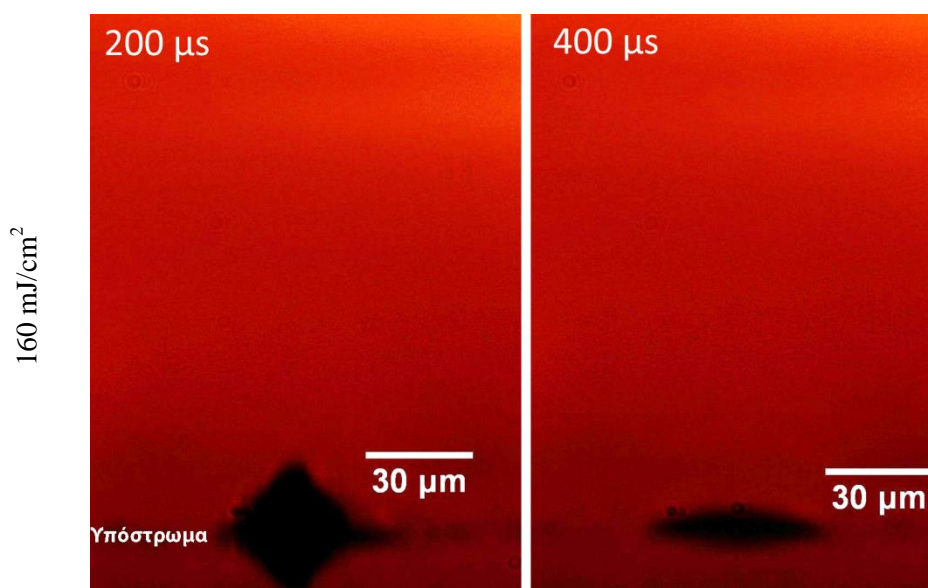
Το τελικό χωρικό μέγεθος μιας σταγόνας που εκτυπώνεται πάνω σε μια επιφάνεια επηρεάζεται από τις ιδιότητες διαβροχής της επιφανείας του υποστρώματος αποδέκτη [10] καθώς και από την πυκνότητα ενέργειας του παλμού που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση.

#### 7.3.1 Επίδραση της διαβροχής του υποστρώματος αποδέκτη στη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης

Σε αυτή την ενότητα, για την προετοιμασία των υποστρωμάτων δότη, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Ένα στρώμα του μελανιού (CI-004) πάχους 10  $\mu\text{m}$  επιστρώθηκε μέσω μιας μικρομετρικής λεπίδας (SH1117/100, Sheen Instruments) πάνω στον διαφανή φορέα. Στη συνέχεια, μέσω της Διάγραμμα 4.5 του τέταρτου κεφαλαίου καταγράφονται στιγμιότυπα για τη χρονική στιγμή 200 και 400  $\mu\text{s}$  μετά την ακτινοβολήση. Ειδικότερα ένα Nd:YAG laser ( $\tau = 0.6 \text{ ns}$ ) χρησιμοποιήθηκε στα 532 nm για την εκτύπωση σταγόνων των μελανιών Cu NPs και ένα δεύτερο Nd:YAG laser ( $\tau = 10 \text{ ns}$ ) χρησιμοποιήθηκε για τον φωτισμό του φαινομένου. Σημειώνεται ότι το υπόστρωμα αποδέκτης τοποθετείται σε απόσταση 400  $\mu\text{m}$  από τον δότη. Από τα πειραματικά αποτελέσματα, παρατηρήθηκε ότι η διάμετρος μιας σταγόνας που προσκρούει πάνω σε ένα υπόστρωμα αυξάνεται μέχρι να πάρει μια μέγιστη τιμή  $D_{\text{max}}$ . Ειδικότερα, στην Εικόνα 7.6 παρουσιάζεται η πρόσκρουση και η αποκοπή του πίδακα πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα (πολυιμίδιο, PI) για πυκνότητα ενέργειας 160  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Τη στιγμή της πρόσκρουσης (Εικόνα 7.6αριστερά), δεν έχει γίνει αποκοπή του πίδακα και η αρχική διάμετρος πρόσκρουσης παίρνει τιμή  $D_0 \approx 25 \mu\text{m}$ . Τη χρονική στιγμή 400  $\mu\text{s}$  (Εικόνα 7.6δεξιά) ο πίδακας έχει πλέον αποκοπεί και επιστρέφει προς τον δότη, και η σταγόνα παίρνει το τελικό χωρικό της μέγεθος με μέγιστη διάμετρο  $D_{\text{max}} \approx 40 \mu\text{m}$ . Στην Εικόνα 7.7 παρουσιάζεται η πρόσπτωση της σταγόνας σε άκαμπτο υπόστρωμα (διοξείδιο του πυριτίου,  $\text{SiO}_2$ ). Σε αυτή τη περίπτωση, ο πίδακας έχει ήδη αποκοπεί τη χρονική στιγμή 200  $\mu\text{s}$  αλλά η εκτυπωμένη σταγόνα δεν έχει έρθει σε ισορροπία (έχει τριγωνική μορφή). Στη συνέχεια, μετά από 400  $\mu\text{s}$ . (Εικόνα 7.7δεξιά) η σταγόνα έχει τελική μέγιστη διάμετρο  $D_{\text{max}} \approx 40 \mu\text{m}$ .



Εικόνα 7.6: Στιγμιότυπα εκτύπωσης πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα (PI). Η διάμετρος της εκτυπωμένης σταγόνας αυξάνει από μία αρχική διάμετρο πρόσκρουσης  $D_0 \approx 25 \mu\text{m}$  σε μία τελική μέγιστη διάμετρο  $D_{\text{max}} \approx 40 \mu\text{m}$ . Το χρονικό διάστημα μεταξύ των στιγμιότυπων είναι 200  $\mu\text{s}$ .

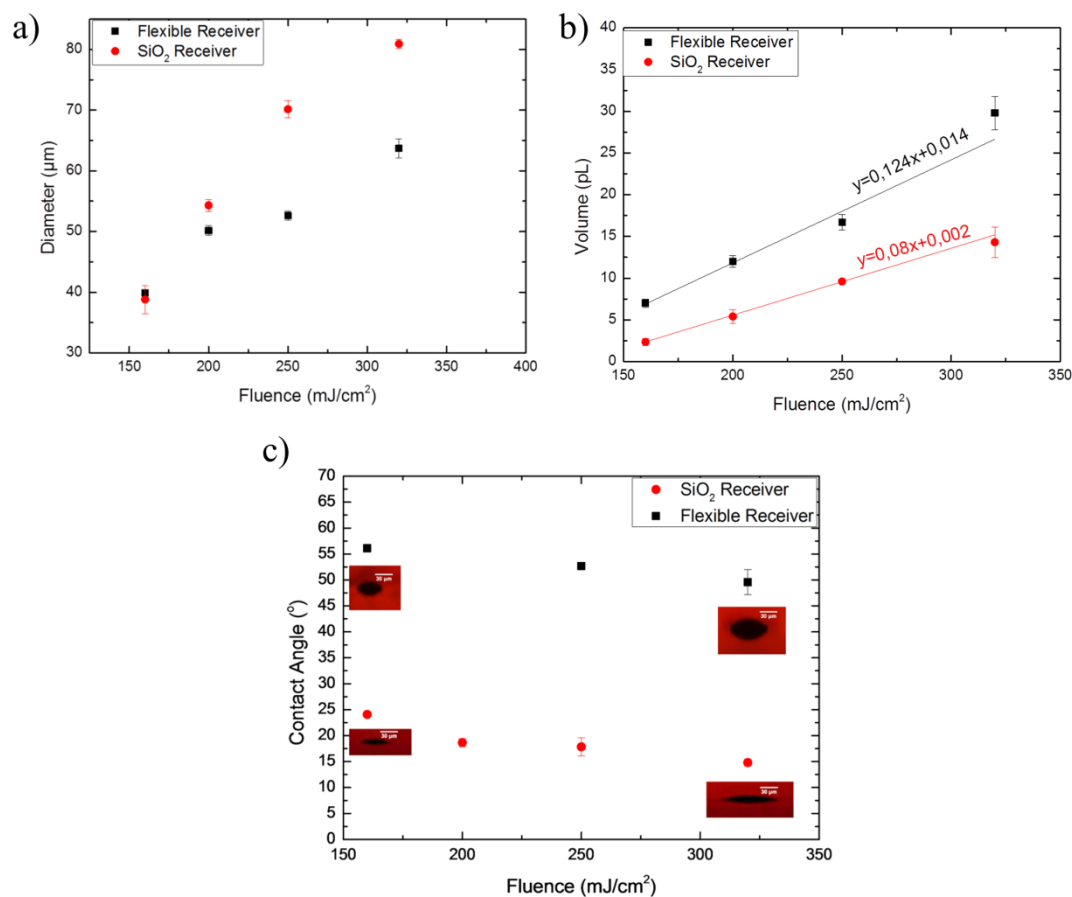


Εικόνα 7.7: Στιγμιότυπα εκτύπωσης πάνω σε άκαμπτο υπόστρωμα ( $\text{SiO}_2$ ). Η διάμετρο της εκτυπωμένης σταγόνας αυξάνει από μία αρχική διάμετρο πρόσκρουσης  $D_0 \approx 30 \mu\text{m}$  σε μία τελική μέγιστη διάμετρο  $D_{\text{max}} \approx 40 \mu\text{m}$ . Το χρονικό διάστημα μεταξύ των στιγμιότυπων είναι  $200 \mu\text{s}$ .

Επιπλέον, για να ποσοτικοποιηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα που αναφέρονται παραπάνω, υπολογίστηκε η διάμετρος και ο όγκος των εκτυπωμένων σταγόνων πάνω στο υπόστρωμα σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας. Συγκεκριμένα, οι όγκοι των εκτυπωμένων σταγόνων υπολογίστηκαν από τη σχέση του όγκου σφαιρικού τμήματος (spherical cap):  $V_{CAP} = \frac{1}{6}\pi h(3a^2 + h^2)$ . Όπου  $a$  είναι η ακτίνα της μέγιστης διαμέτρου της εκτυπωμένης σταγόνας και  $h$  το ύψος της. Στο Διάγραμμα 7.4a απεικονίζεται η εξάρτηση της διαμέτρου της εκτυπωμένης σταγόνας με τη πυκνότητα ενέργειας του παλμού του laser ( $F$ ) για την εκτύπωση σε PI και  $\text{SiO}_2$  υποστρώματα. Αρχικά, παρατηρείται ότι όσο χαμηλότερες οι πυκνότητες ενέργειας τόσο αυξάνεται η διακριτική ικανότητα εκτύπωσης. Η μικρότερη διάμετρος εκτύπωσης  $D \approx 40 \mu\text{m}$  μετρήθηκε για  $F = 160 \text{ mJ/cm}^2$  και για τις δύο περιπτώσεις υποστρωμάτων αποδέκτη. Καθώς αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας, η διαφορά στη διάμετρο εκτύπωσης μεταξύ των δύο υποστρωμάτων μεγαλώνει. Για παράδειγμα, για  $F = 250 \text{ mJ/cm}^2$  η διάμετρος στο εύκαμπτο υπόστρωμα είναι  $D \approx 50 \mu\text{m}$  ενώ στο άκαμπτο υπόστρωμα είναι μεγαλύτερη  $D \approx 70 \mu\text{m}$ . Αντίστοιχα, για  $F = 320 \text{ mJ/cm}^2$  η διάμετρος για τη πρώτη περίπτωση είναι  $D \approx 60 \mu\text{m}$  ενώ για τη δεύτερη  $D \approx 80 \mu\text{m}$ . Η παραπάνω ανάλυση οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η σταγόνα χαλκού διαβρέχει περισσότερο το διοξείδιο πυριτίου από το πολυιμίδιο. Για μεγαλύτερη κατανόηση της ικανότητας διαβροχής των δύο υποστρωμάτων μετρήθηκε και η γωνία επαφής της σταγόνας, δηλαδή η γωνία που σχηματίζεται μεταξύ υγρού και στερεού στο τριπλό σημείο επαφής υγρού-στερεού και αέρα, μέσω της οποίας καθορίστηκε ο βαθμός διαβροχής τους. Στο Διάγραμμα 7.4c φαίνεται ότι η γωνία επαφής (CA) που σχηματίζεται στη περίπτωση του εύκαμπτου υποστρώματος είναι μεγαλύτερη  $49.6^\circ < CA < 56.1^\circ$  από αυτή στο διοξείδιο του πυριτίου:  $14.8^\circ < CA < 24.1^\circ$ . Όπως γίνεται αντιληπτό και τα δύο υποστρώματα διαβρέχονται καλά από τη σταγόνα χαλκού, δηλαδή παρουσιάζουν υδρόφιλη συμπεριφορά αφού  $CA < 90^\circ$  [11]. Ωστόσο στην περίπτωση του άκαμπτου υποστρώματος φαίνεται ότι υπάρχει σχεδόν “τέλεια” διαβροχή αφού η γωνία που σχηματίζεται είναι πολύ μικρή, με αποτέλεσμα η σταγόνα να “απλώνει” και η διάμετρος

εκτύπωσης να μεγαλώνει. Επομένως η γωνία επαφής επηρεάζει το χωρικό μέγεθος μιας εκτυπωμένης σταγόνας και συγκρίνοντας τα Διάγραμμα 7.4a και c συμπεραίνεται ότι η διάμετρος της εκτυπωμένης σταγόνας μικραίνει όταν η γωνία επαφής μεγαλώνει. Η παραπάνω διαπίστωση επιβεβαιώνεται και από παλαιότερη δημοσίευση των Liu και Zhang [12].

Στο Διάγραμμα 7.4b απεικονίζεται ο όγκος των εκτυπωμένων σταγόνων σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας. Το διάγραμμα φανερώνει ότι ο όγκος της σταγόνας αυξάνει γραμμικά με τη πυκνότητα ενέργειας και για τα δύο υποστρώματα. Η γραμμική αυτή εξάρτηση έρχεται σε συμφωνία με αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν σε παλαιότερη δημοσίευση από τους Colina et al [13]. Η έρευνα τους αφορούσε την εκτύπωση με τη τεχνική LIFT σταγόνων από αραιωμένα διαλύματα γλυκερόλης πάνω σε γυάλινα υποστρώματα αποδέκτη. Επιπρόσθετα, στην παρούσα μελέτη διαπιστώνεται ότι ο όγκος των σταγόνων στο εύκαμπτο υπόστρωμα είναι μεγαλύτερος από αυτόν στο SiO<sub>2</sub>. Συγκρίνοντας τα Διάγραμμα 7.4a και b, παρατηρείται ότι στην περίπτωση που το υπόστρωμα αποδέκτης είναι SiO<sub>2</sub> τότε οι διάμετροι των σταγόνων είναι μεγαλύτερες αλλά οι όγκοι τους είναι μικρότεροι από τις αντίστοιχες τιμές για την περίπτωση που το υπόστρωμα είναι PI.

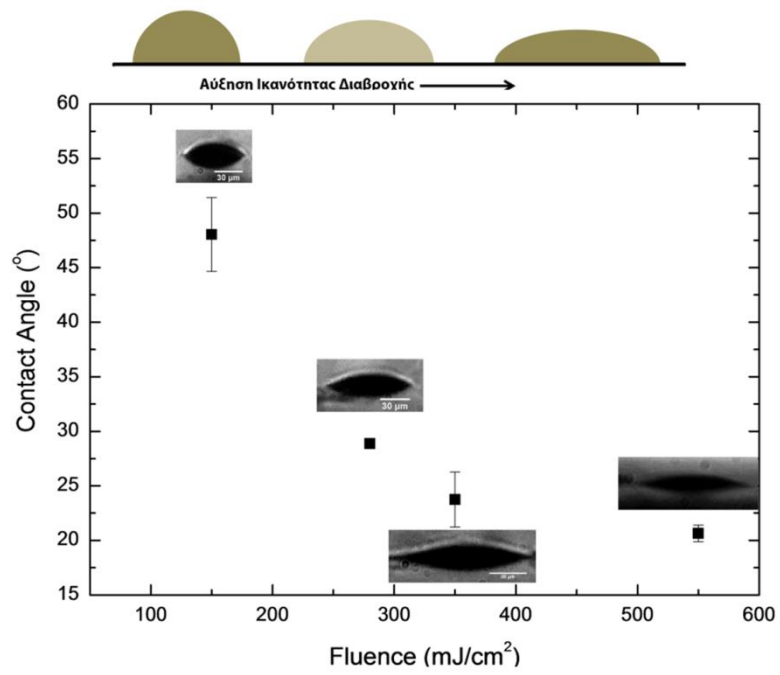


**Διάγραμμα 7.4:** a) Μέγιστη διάμετρος των εκτυπωμένων σταγόνων του μελανιού CI-004 σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας; b) Όγκος των εκτυπωμένων σταγόνων του μελανιού CI-004 σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας c) Γωνία επαφής μεταξύ της υγρής σταγόνας χαλκού και του υποστρώματος μετά από 400 μs από την ακτινοβολή για υπόστρωμα αποδέκτη (i) εύκαμπτο (μαύρα τετραγωνικά σημεία) και (ii) SiO<sub>2</sub> (κυκλικά κόκκινα σημεία) αντίστοιχα.

### 7.3.2 Επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του παλμού στη διακριτική ικανότητα εκτύπωσης

Στην προηγούμενη ενότητα παρατηρήθηκε η διάφορα της ικανότητας διαβροχής μεταξύ εύκαμπτου και άκαμπτου υποστρώματος. Σε γενικές γραμμές, η κατάλληλη επιλογή υποστρώματος εύκαμπτου ή άκαμπτου είναι κρίσιμη για το σχεδιασμό τυπωμένων ηλεκτρονικών συστημάτων. Τα τελευταία χρόνια, μεγάλο ενδιαφέρον επικεντρώνεται γύρω από την εκτύπωση σε εύκαμπτα υποστρώματα λόγω του χαμηλότερου κόστους παρασκευής και της δυνατότητας μεγάλης επιφανειακής κάλυψης ηλεκτρονικών διατάξεων. Σε αυτή τη κατεύθυνση, μελετήθηκε σε αυτή την ενότητα η επίδραση της πυκνότητας ενέργειας του παλμού που ακτινοβολεί τον δότη στην διακριτική ικανότητα εκτύπωσης σταγόνων χαλκού πάνω σε πολυιμίδιο. Για την πειραματική διαδικασία προετοιμάστηκαν υποστρώματα δότη επιστρώνοντας ένα στρώμα του μελανιού (CI-002) πάχους 5  $\mu\text{m}$  με τη τεχνική διαπεριστροφής (spin-coating) πάνω σε έναν διαφανή φορέα. Κατά την εκτύπωση με τη τεχνική LIFT πάνω στο υπόστρωμα PI έγινε καταγραφή των σταγόνων μέσω της τεχνικής πλάγιας απεικόνισης με χρήση της κάμερας Unibrain 810c. Η πηγή ακτινοβολίας που χρησιμοποιήθηκε είναι το Nd:YAG laser ( $\tau = 10 \text{ ns}$ ), στα 355 nm και η διάμετρος της δέσμης στον δότη κρατήθηκε στα 50  $\mu\text{m}$  όπως και στα προηγούμενα πειράματα. Σε κάθε εικόνα, που αντιστοιχεί σε ακτινοβολία με διαφορετική πυκνότητα ενέργειας, υπολογίστηκε η γωνία επαφής όπως παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 7.5. Παρατηρήθηκε ότι για τη μικρότερη πυκνότητα ενέργειας, λίγο πάνω από το κατώφλι πυκνότητας εκτύπωσης, η γωνία επαφής είναι  $\sim 50^\circ$ . Όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας, η γωνία επαφής που σχηματίζεται μικραίνει και καταλήγει για  $550 \text{ mJ/cm}^2$  ίση με  $20^\circ$ . Όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, μέσω του υπολογισμού της γωνίας επαφής καθορίζεται ο βαθμός διαβροχής ενός υποστρώματος. Όταν η γωνία επαφής είναι μικρότερη από  $90^\circ$  τότε το υπόστρωμα έχει υδρόφιλη συμπεριφορά. Αναλυτικότερα, κατά την εκτύπωση της, η σταγόνα “απλώνει” πάνω στο υπόστρωμα μέχρι να φτάσει τη μέγιστη διάμετρο της. Όσο μικρότερη είναι η γωνία επαφής τόσο περισσότερο “απλώνει” η σταγόνα. Από τα πειραματικά αποτελέσματα φαίνεται ότι χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIFT και αλλάζοντας μόνο τη παράμετρο της πυκνότητας ενέργειας του παλμού μπορεί να τροποποιηθεί ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι όσο αυξάνεται η πυκνότητα ενέργειας, αυξάνεται και η μέση ταχύτητα του πίδακα κατά την εκτύπωση, όπως φαίνεται στο Διάγραμμα 7.3. Γενικά, οι ταχύτητες εκτύπωσης στην τεχνική LIFT υγρής φάσης μπορούν να ξεπεράσουν τα 270 m/s που αναλογεί σε τιμές πιέσεων πρόσκρουσης της τάξης των MPa [14]. Ακολούθως, η μεγάλη πίεση πρόσκρουσης αυξάνει την πρόσφυση της σταγόνας στην επιφάνεια του υποστρώματος με αποτέλεσμα να επηρεάζεται και το τελικό χωρικό μέγεθος της εκτυπωμένης σταγόνας.

Η παρατήρηση ότι μπορεί να αλλάξει ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος με τη τεχνική LIFT, χωρίς να χρειάζεται να τροποποιηθεί η επιφάνεια του υποστρώματος με χημικό ή άλλο τρόπο, κάνει τη χρήση αυτής της τεχνικής κατάλληλη για την εκτύπωση και διαμόρφωση ηλεκτροδίων και ηλεκτρονικών κυκλωμάτων πάνω σε εύκαμπτα υποστρώματα με γρήγορο και εύκολο τρόπο.



**Διάγραμμα 7.5:** Γωνία επαφής που σχηματίζεται στην εκτυπωμένη σταγόνα χαλκού (CI-002) πάνω σε PI.

## Συμπεράσματα.

Αντικείμενο της μελέτης αυτού του κεφαλαίου ήταν η καταγραφή και επεξεργασία της εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT υγρής φάσης με στόχο την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων για την ελεγχόμενη εκτύπωση μελανίων νανοσωματιδίων χαλκού. Ειδικότερα, διεξήχθησαν πειράματα για δύο διαφορετικά μελάνια χαμηλού ιξώδους με κωδικό CI-002 και CI-004.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες κατά την εκτύπωση: i) της μη μεταφοράς στο υποστρώμα αποδέκτη ( $We < 700$ ), ii) της εντοπισμένης εκτύπωσης σε σταγόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας, iii) της εκτύπωσης ακανόνιστων δομών ( $We > 70000$ ). Συγκρίνοντας τις μέσες ταχύτητες των πίδακων για LIFT με και χωρίς DRL, διαπιστώθηκε η πιο γρήγορη εξέλιξη του πίδακα στη περίπτωση του LIFT χωρίς DRL με αποτέλεσμα το παράθυρο επιλογής παραμέτρων για επιτυχή εκτύπωση (π.χ. επιλογή πυκνότητας ενέργειας παλμού) στην τεχνική LIFT χωρίς DRL να είναι αρκετά πιο στενό.

Επιπλέον παράγοντες που επηρεάζουν το χωρικό μέγεθος μια εκτυπωμένης σταγόνας είναι η ιδιότητα διαβροχής της επιφάνειας του υποστρώματος αποδέκτη καθώς και η πυκνότητα ενέργειας του παλμού που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση. Ειδικότερα βρέθηκε ότι η σταγόνα χαλκού διαβρέχει περισσότερο το διοξείδιο πυριτίου από το πολυιμίδιο και ο όγκος των σταγόνων στο εύκαμπτο υποστρώμα είναι μεγαλύτερος από αυτόν στο  $SiO_2$ . Παρατηρήθηκε επίσης ότι μπορεί να αλλάξει ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος με τη τεχνική LIFT αλλάζοντας μόνο τη πυκνότητα ενέργειας, χωρίς να χρειάζεται να τροποποιηθεί η επιφάνεια του υποστρώματος με χημικό ή άλλο τρόπο.

## Αναφορές.

---

- [1] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/z105880?lang=en&region=GR>
- [2] M. S. Brown, N. T. Kattamis, C. B. Arnold, “Time-resolved dynamics of laser-induced micro-jets from thin liquid films”, *Microfluid Nanofluid* **11**, 199-207 (2011)
- [3] C. Unger, M. Gruene, L. Koch, J. Koch, B. N. Chichkov, “Time-resolved imaging of hydrogel printing via laser-induced forward transfer”, *Appl. Phys. A* **103**, 271-277 (2011).
- [4] Z. Zhang, R. Xiong, R. Mei, Y. Huang, D. B. Christey, “Time-Resolved Imaging Study of Jetting Dynamics during Laser Printing of Viscoelastic Alginate Solutions”, *Langmuir* **31**, 6447–6456 (2015)
- [5] G. Mohiuddin Mala, D. Li, “Flow characteristics of water in microtubes”, *Int. J. Heat and Fluid Flow* **20**, 142-148 (1999)
- [6] K. V. Sharp, R. J. Adrian, “Transition from laminar to turbulent flow in liquid filled microtubes”, *Experiments in Fluids* **36**, 741–747 (2004)
- [7] C. Rands, B.W. Webb, D. Maynes, “Characterization of transition to turbulence in microchannels”, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **49**, 2924–2930 (2006)
- [8] M. Makrygianni, I. Kalpyris, C. Boutopoulos, I. Zergioti, “Laser Induced Forward Transfer of Ag Nanoparticles Ink Deposition and Characterization”, *Appl. Surf. Sci.* **297**, 40–44 (2014)
- [9] C. 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.* **16**, 493-500 (2014)
- [10] C. Clanet, C. Beguin, D. Richard, D. Quéré, "Maximal deformation of an impacting drop", *Journal of Fluid Mechanics* **517**, 199-208 (2004).
- [11] A. Frohn, N. Roth, “Dynamics of droplets”, Published by Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2000
- [12] H. Liu, Y. Zhang, “Droplet formation in a T-shaped microfluidic junction”, *J. Appl. Phys.* **106**, 034906 (2009).
- [13] M. Colina, M. Duocastella, J. M. Fernández-Pradas, P. Serra, J. L. Morenza, “Laser-induced forward transfer of liquids: Study of the droplet ejection process”, *J. Appl. Phys.* **99**, 084909 (2006)
- [14] C. Boutopoulos, D.P. Papageorgiou, I. Zergioti, A.G. Papathanasiou, “Time-resolved imaging and immobilization study of biomaterials on hydrophobic and superhydrophobic surfaces by means of laser-induced forward transfer”, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 024104 (2013).





## 8 Εκτύπωση με LIFT μελανιών νανοσωματιδίων χαλκού (Cu NP inks)

Όπως αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2, ο χαλκός (Cu) είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρονική, καθώς είναι χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα όπως ο άργυρος και ο χρυσός, ενώ παράλληλα εμφανίζει πολύ υψηλή αγωγιμότητα (μόνο 6% λιγότερο από τον άργυρο). Για το λόγο αυτό, μελάνια νανοσωματιδίων χαλκού Cu NPs, προτείνονται για εφαρμογές σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά. Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζεται η εκτύπωση με LIFT μελανιού Cu NP με σκοπό την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών για την επιτυχή εναπόθεση/εκτύπωση σε διαφορετικά υποστρώματα. Οι βέλτιστες παράμετροι που θα εξαχθούν από την παρούσα μελέτη θα χρησιμοποιηθούν μελλοντικά για την εκτύπωση πιο σύνθετων δομών.

### 8.1 Προετοιμασία υποστρωμάτων δότη και πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση με την τεχνική LIFT μελανιού Cu NPs είναι μια παραλλαγή της διάταξης που παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4, ενότητα 4.1 και Διάγραμμα 4.1. Η πηγή laser ήταν ένα Nd:YAG laser (NANO-L-200-30) με διάρκεια παλμού 10 ns στα 355 nm. Η διάμετρος της δέσμης που ακτινοβολεί τον δότη ορίζεται στα 50  $\mu\text{m}$  μέσω μιας κυκλικής μάσκας και η εκτύπωση από τον δότη προς τον αποδέκτη γίνεται σε κατεύθυνση αντίθετα αυτής της βαρύτητας. Κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δύο είδη υποστρωμάτων δοτών για τη μεταφορά και εκτύπωση του μελανιού. Στην πρώτη περίπτωση του υποστρώματος δότη, το μελάνι χαλκού με κωδικό CI-002 (Intrinsiq Ltd) επιστρώθηκε πάνω σε ένα κυκλικό διαφανή φορέα (χαλαζία) πάχους 1 mm και διαμέτρου 25 mm (UQG Optics). Στη δεύτερη περίπτωση ανάμεσα στον φορέα και το μελάνι παρεμβάλλεται ένα λεπτό στρώμα τιτανίου πάχους 40 nm, γνωστό και ως ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα DRL. Ο πρώτος δότης θα ονομάζεται στη συνέχεια ως δότης τύπου 1 και ο δεύτερος ως δότης τύπου 2.

Και στις δύο περιπτώσεις, για την επίστρωση του μελανιού χρησιμοποιήθηκε η τεχνική δια-περιστροφής (spin-coating), όπου περίπου 100  $\mu\text{l}$  του μελανιού τοποθετούνται επάνω στη επιφάνεια του δότη και με την περιστροφή του με ταχύτητα 1000 rpm/30 sec, το διάλυμα διανέμεται ομοιόμορφα στην επιφάνεια λόγω των φυγοκεντρικών δυνάμεων με αποτέλεσμα τον σχηματισμό λεπτού στρώματος πάχους  $\sim 5 \mu\text{m}$ . Το υπόστρωμα δότη στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε απόσταση 400  $\mu\text{m}$  από το υπόστρωμα αποδέκτη που σε πρώιμα πειράματα ήταν υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου πάχους 300 nm πάνω σε πυρίτιο (Vegatec).

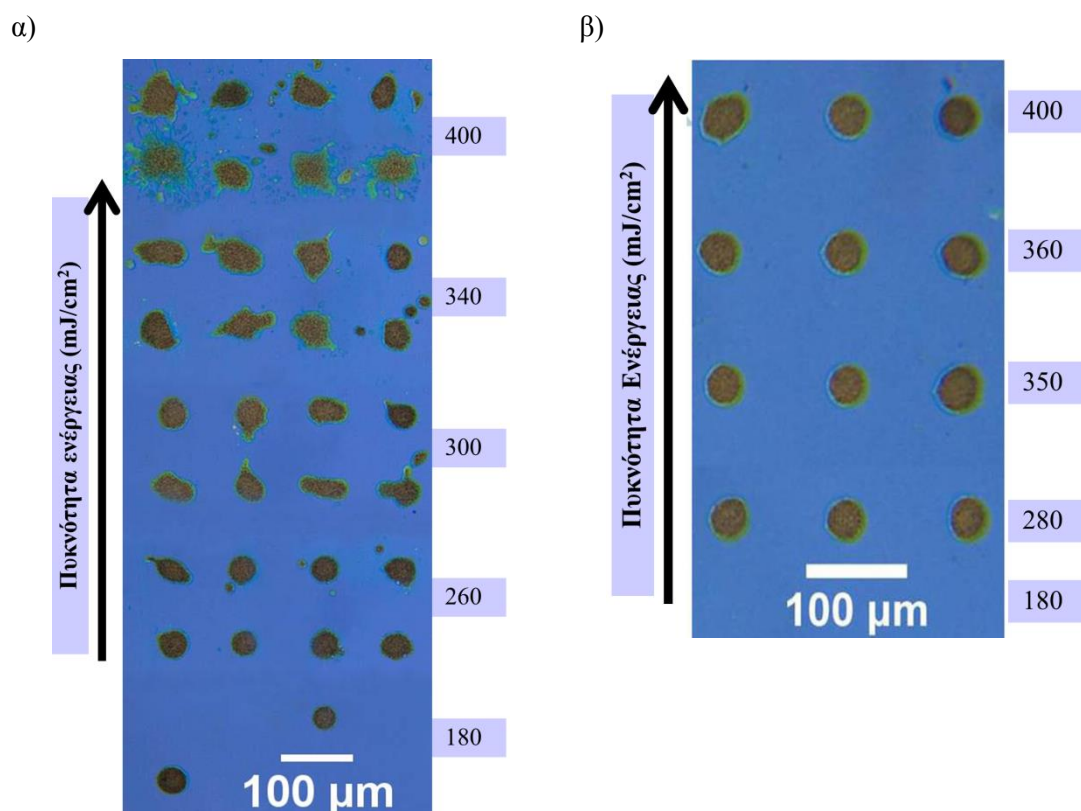
### 8.2 Επίδραση του υποστρώματος δότη στις εκτυπωμένες σταγόνες

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε ο δότης τύπου 1 (χωρίς DRL) για την εκτύπωση του μελανιού. Στην Εικόνα 8.1α παρουσιάζεται εικόνα οπτικού μικροσκοπίου μιας μικροσυστοιχίας μελανιού Cu NP εκτυπωμένης με laser σε υποστρώματα διοξειδίου του πυριτίου ( $\text{SiO}_2$ ). Οι σταγόνες που παρατηρούνται στην Εικόνα 8.1α μεταφερθήκανε στο υπόστρωμα  $\text{SiO}_2$  για διαφορετικές πυκνότητες ενέργειας που κυμαίνονταν από 180 έως 400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Για την

πυκνότητα ενέργειας  $180 \text{ mJ/cm}^2$ , λίγο πάνω από τη πυκνότητα ενέργειας κατωφλίου εκτύπωσης, οι σταγόνες ήταν κυκλικές χωρίς να υπάρχουν περιφερειακά σταγονίδια και η διάμετρος τους μετρήθηκε στα  $\sim 30 \text{ }\mu\text{m}$ . Καθώς αυξανόταν η πυκνότητα ενέργειας του παλμού ακτινοβολίας του υποστρώματος δότη, εμφανίστηκαν γύρω από τα εκτυπωμένες κύριες σταγόνες και περιφερειακά σταγονίδια ενώ οι κεντρικές σταγόνες άρχισαν να χάνουν την κυκλική τους μορφή. Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι η διάμετρος των σταγόνων αυξήθηκε από τα  $30$  στα  $60 \text{ }\mu\text{m}$  για πυκνότητα ενέργειας  $400 \text{ mJ/cm}^2$ , πυκνότητα για την οποία οι σταγόνες έχουν ανομοιόμορφο σχήμα και πάρα πολλά περιφερειακά σταγονίδια και “splashes”. Συνολικά, οι βέλτιστες συνθήκες μεταφοράς ήταν μεταξύ  $180$  έως  $< 300 \text{ mJ/cm}^2$ , που είναι ένα πολύ μικρό παράθυρο πυκνοτήτων ενέργειας για την τεχνική εκτύπωσης με laser, LIFT.

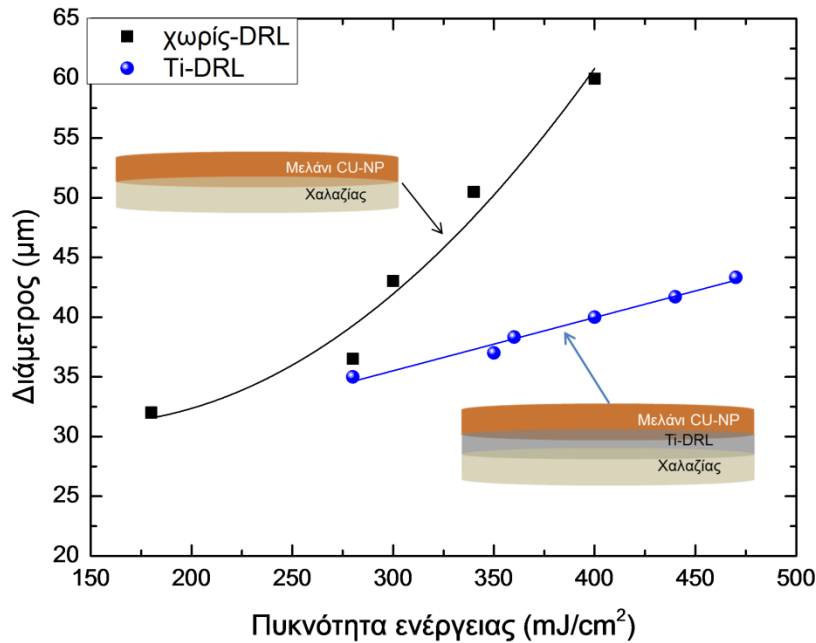
Προχωρώντας στην χρήση υποστρώματος δότη με ενδιάμεσο απορροφητικό στρώμα, το οποίο εμποδίζει την άμεση έκθεση του μελανιού προς μεταφορά, στην προσπίπτουσα ακτινοβολία, εξετάστηκε η μορφολογία των εκτυπωμένων γραμμών. Σε αυτό το πλαίσιο, διερευνήθηκε η μεταφορά του μελανιού από υποστρώματα δότη προ-επικαλυμμένα με  $40 \text{ nm Ti}$  (δότης τύπου 2). Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.1β, η ελάχιστη διάμετρος των εκτυπωμένων σταγόνων είναι  $\sim 35 \text{ }\mu\text{m}$  για πυκνότητα ενέργειας  $280 \text{ mJ/cm}^2$ . Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι για μεγαλύτερες πυκνότητες ενέργειας έως και  $400 \text{ mJ/cm}^2$ , οι εκτυπωμένες σταγόνες κράτησαν το κυκλικό τους σχήμα και τα περιφερειακά σταγονίδια ήταν περιορισμένα σε πυκνότητα ενώ εμφανίστηκαν μόνο πάνω από  $360 \text{ mJ/cm}^2$ . Συμπερασματικά συγκρίνοντας τα αποτελέσματα εκτύπωσης από τους δύο διαφορετικούς τύπους υποστρώματος δότη, το παράθυρο πυκνοτήτων ενέργειας εκτύπωσης ήταν μεγαλύτερο στην περίπτωση χρήσης δότη τύπου 2 από αυτό της περίπτωσης δότη τύπου 1, με τις πυκνότητες ενέργειας να παίρνουν τιμές σε ένα εύρος  $\sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ .

Αυτά τα αποτελέσματα είναι σε συμφωνία με αυτά από τη μελέτη πλάγιας χρονοεξαρθώμενης απεικόνισης που αναφέρονται στο κεφάλαιο 7 και αφορούν την συμπεριφορά και εξέλιξη του πίδακα του συγκεκριμένου μελανιού κατά τη διάρκεια της διαδικασίας LIFT. Συνοπτικά, παρατηρήθηκαν διαφορές της μέσης ταχύτητας εξέλιξης του πίδακα για τους δύο διαφορετικούς τύπους δοτών. Ειδικότερα, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται DRL, η ταχύτητα εκτύπωσης είναι χαμηλή και ο πίδακας είναι κατευθυντικός με αποτέλεσμα οι εκτυπωμένες σταγόνες να έχουν ομοιόμορφο κυκλικό σχήμα με περιορισμένο αριθμό περιφερειακών σταγονιδίων λόγω της ομαλής πρόσκρουσης στο υπόστρωμα.



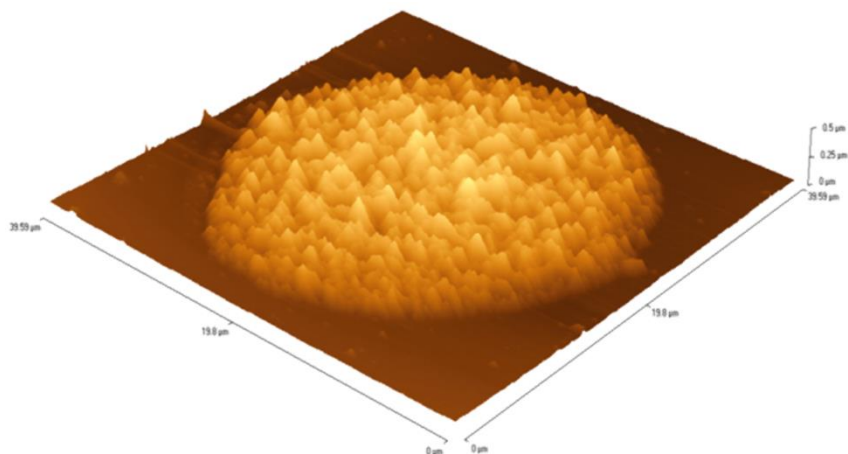
Εικόνα 8.1: Μικροσυστοιχίες σταγόνων χαλκού εκτυπωμένες από δότη α) τύπου 1, β) τύπου 2.

Η εξάρτηση της διαμέτρου των εκτυπωμένων σταγόνων σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας απεικονίζεται στο Διάγραμμα 8.1 και για τις δύο περιπτώσεις δότη. Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται Ti-DRL, η διάμετρος των σταγόνων έχει γραμμική εξάρτηση με τη πυκνότητα ενέργειας, κυμαινόμενη από 35  $\mu\text{m}$  έως 45  $\mu\text{m}$  για πυκνότητες ενέργειας από 180  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  έως 480  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Στην περίπτωση του δότη τύπου 1 (χωρίς Ti-DRL), η διάμετρος των σταγόνων, ακολουθεί πολυωνυμική προσέγγιση, και κυμαίνεται από 30  $\mu\text{m}$  έως 60  $\mu\text{m}$  για πυκνότητες ενέργειας από 180  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  έως 400  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Ανάλογη εξάρτηση της διαμέτρου των εκτυπωμένων σταγόνων με LIFT σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες δημοσιεύσεις που αφορούσαν την εκτύπωση μελανιών νανοσωματιδίων αργύρου [1,2].



**Διάγραμμα 8.1:** Εξάρτηση της διαμέτρου των εκτυπωμένων σταγόνων χαλκού σαν συνάρτηση της πυκνότητας ενέργειας: μαύρα τετράγωνα από δότη χωρίς DRL, μπλε κύκλοι από δότη με Ti-DRL

Στη συνέχεια, έγινε μορφολογικός χαρακτηρισμός των εκτυπωμένων σταγόνων μέσω του μικροσκοπίου ατομικής δύναμης (AFM). Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε σταγόνες μελανιών που εναποτίθενται μέσω τεχνικών άμεσης εκτύπωσης όπως το Inkjet, είναι το φαινόμενο σχηματισμού δακτυλίου στη περίμετρο τους όπως σε μια σταγόνα καφέ [3]. Ουσιαστικά όταν αρχίζει και στεγνώνει η σταγόνα τα νανοσωματίδια έλκονται στην περιφέρεια της με αποτέλεσμα τον σχηματισμό δακτυλίου. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό και ως “coffee ring effect” [4]. Στην Εικόνα 8.2 παρουσιάζεται ο μορφολογικός χαρακτηρισμός (AFM) μιας εκτυπωμένης σταγόνας μελανιού Cu-NP πάνω σε υπόστρωμα αποδέκτη διοξειδίου του πυριτίου αφού έχει πρώτα στεγνώσει. Διαπιστώθηκε ότι δεν παρουσιάζεται το φαινόμενο “coffee ring”, η διάμετρος της σταγόνας είναι  $\sim 30 \mu\text{m}$  και το πάχος της είναι 360 nm. Η απουσία του φαινομένου “coffee ring” κυρίως οφείλεται στη διαφορετική θερμοκρασία βρασμού των διαλυτών που εμπεριέχονται στο μελάνι χαλκού CI-002. Ειδικότερα, το μελάνι περιέχει αιθυλενογλυκόλη με θερμοκρασία βρασμού  $T_b = 197.3 \text{ }^\circ\text{C}$  και 1-βουτανόλη με  $T_b = 117.7 \text{ }^\circ\text{C}$  με αποτέλεσμα αυτές οι διαφορές στους ρυθμούς εξάτμισης των διαλυτών να προκαλούν μια πρόσθετη ροή τύπου Marangoni για όση διάρκεια στεγνώνει η σταγόνα και έτσι να επιτυγχάνονται μορφολογικά ομοιόμορφες εκτυπώσεις [3].



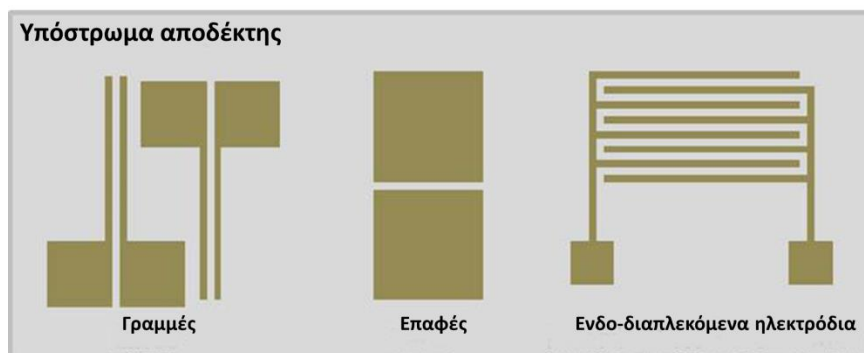
Εικόνα 8.2: Εικόνα AFM εκτυπωμένης σταγόνας μελανιού χαλκού πάνω σε διοξειδίο του πυριτίου.

### 8.3 Εκτύπωση με LIFT σύνθετων δομών

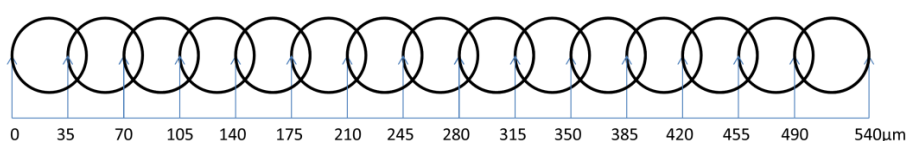
Σε αυτή την ενότητα θα παρουσιαστεί η μελέτη που έλαβε χώρα για την εκτύπωση και σχηματισμό σύνθετων δομών όπως γραμμές ή ενδο-διαπλεκόμενες (interdigitated) δομές με τελικό σκοπό τη δημιουργία αγωγικών δομών που θα χρησιμοποιηθούν μελλοντικά ως ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής στα οργανικά τρανζίστορ ή ως ηλεκτρόδια σε αισθητήρες υγρασίας. Στις εφαρμογές ηλεκτρονικών διατάξεων όπως είναι τα οργανικά τρανζίστορ μπορούν να χρησιμοποιηθούν μεταξύ άλλων τρεις διαφορετικές αρχιτεκτονικές στα ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής: i) ζεύγη γραμμών, ii) ζεύγη παραλληλόγραμμων επαφών ή iii) ενδο-διαπλεκόμενες δομές, όπως φαίνονται στο Διάγραμμα 8.2a.

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η εκτύπωση του μελανιού Cu NP με τη τεχνική LIFT υγρής φάσης για το σχηματισμό ενιαίων και ομοιόμορφων γραμμών πάνω σε άκαμπτα SiO<sub>2</sub>/Si, καθώς και σε εύκαμπτα υποστρώματα. Χρησιμοποιήθηκε η ίδια πειραματική διάταξη (ενότητα 4.1) και τα υποστρώματα δότη ήταν τύπου 2 (με Ti-DRL) για το λόγο ότι το εύρος πυκνότητας ενέργειας του παλμού που επιτρέπει την ομαλή εκτύπωση είναι μεγαλύτερο. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής: κάθε μεμονωμένος παλμός που ακτινοβολεί τον δότη έχει μια επικάλυψη με τον προηγούμενο του, από 10 έως 60%, με αποτέλεσμα την αλληλοεπικάλυψη των εκτυπωμένων σταγόνων και την συνένωση τους. Για παράδειγμα, στην περίπτωση που η διάμετρος του laser στον δότη είναι 50 μm και η επικάλυψη των παλμών είναι 30% τότε κάθε επόμενος παλμός θα έχει ως αποτέλεσμα την εκτύπωση σταγόνας που απέχει κατά 35 μm από το σημείο εκτύπωσης της προηγούμενης. Για την εκτύπωση γραμμής μήκους 540 μm, ο δότης θα ακτινοβοληθεί με 15 παλμούς (Διάγραμμα 8.2b). Για ρυθμό επανάληψης παλμών στα 10 Hz (μέγιστος ρυθμός επανάληψης παλμών του συστήματος laser 30 Hz), η διαδικασία του παραδείγματος θα διαρκούσε ~ 1.5 sec.

a)



b)

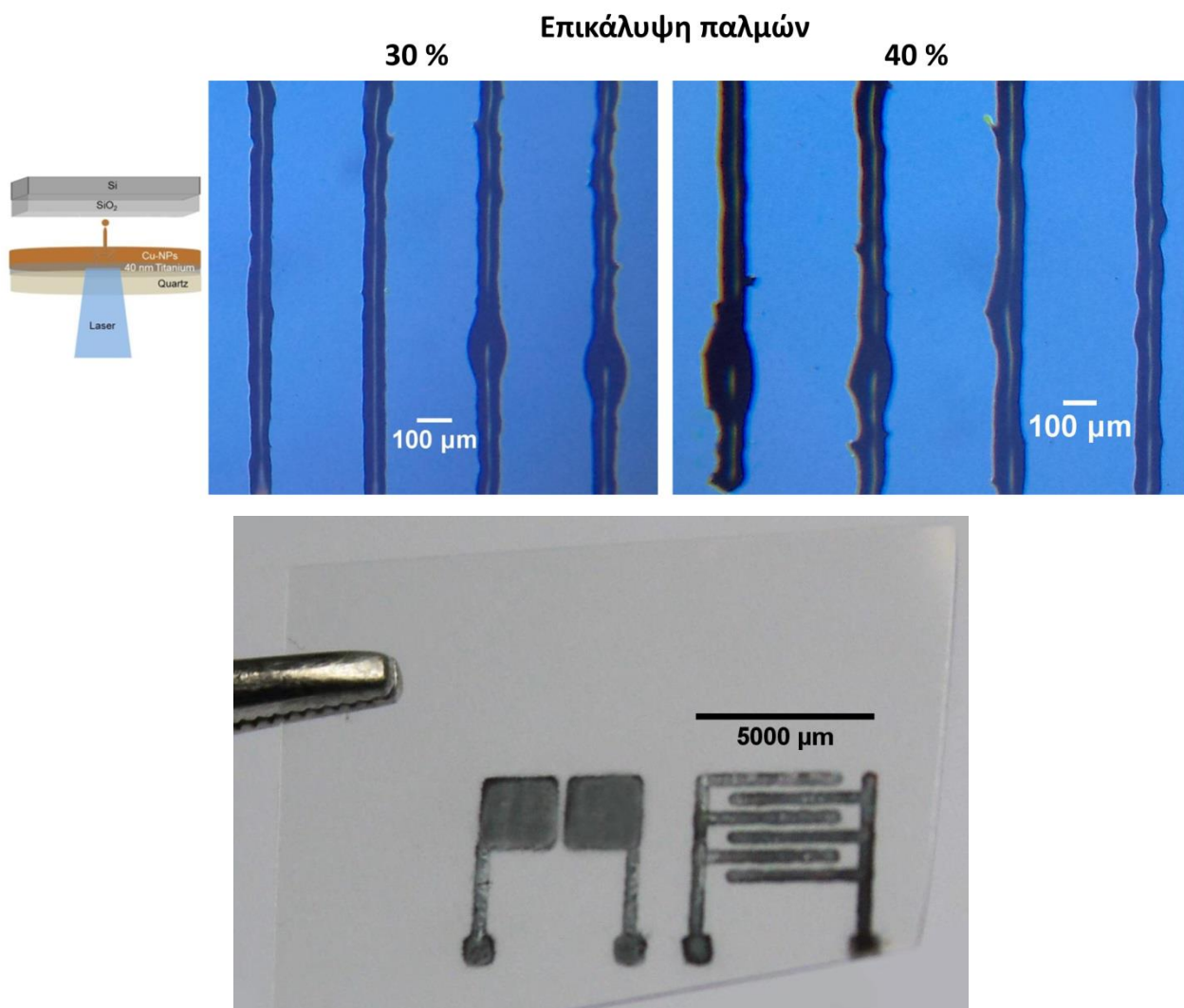


**Διάγραμμα 8.2:** a) Σχεδιάγραμμα διάφορων αρχιτεκτονικών εκτυπωμένων ηλεκτροδίων, b) Επικάλυψη παλμών του laser στον δότη με σκοπό την εκτύπωση υγρής γραμμής στο υπόστρωμα αποδέκτη.

Κατά τη πειραματική διαδικασία το μέγεθος της δέσμης στον δότη ήταν κυκλικό διαμέτρου 50  $\mu\text{m}$  και παρατηρήθηκε ότι για επικάλυψη παλμών 30-40% και πυκνότητα ενέργειας  $\sim 350 \text{ mJ/cm}^2$ , οι εκτυπωμένες γραμμές ήταν σχετικά ομοιόμορφες χωρίς να διακόπτονται. Ειδικότερα, για επικάλυψη 30 %, σχηματίστηκαν γραμμές, μήκους 1-2 mm, πάχους 400 nm, μικρότερου πλάτους ( $\sim 80 \mu\text{m}$ ) και με καλά καθορισμένες ακμές. Στην Εικόνα 8.3α φαίνονται οι εκτυπωμένες γραμμές πάνω σε άκαμπτο υπόστρωμα και μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι και για τις δύο περιπτώσεις υπάρχουν μικρές ανομοιομορφίες (εξογκώματα-bulges) κατά μήκος των γραμμών. Παρόμοιες ανομοιομορφίες έχουν παρατηρηθεί σε εκτυπωμένες γραμμές με άλλες τεχνικές εκτύπωσης όπως το Inkjet. Στη κατεύθυνση επεξήγησης αυτού του φαινομένου, ο P. C. Duineveld [5] εκτύπωσε ένα πρότυπο υγρό με τη μέθοδο Inkjet για σχηματισμό γραμμών σε διάφορα υποστρώματα, και δικαιολόγησε τις όποιες ανομοιομορφίες (bulges) που εμφανίστηκαν, με φαινόμενα που σχετίζονται με τη συμπεριφορά της υγρής σταγόνας κατά την πρόσκρουση της στο υπόστρωμα. Αναλυτικότερα κατά τη σειριακή εκτύπωση σταγόνων, κάθε φορά η εκτυπωμένη σταγόνα επικαλύπτει ένα μέρος της προηγούμενης με αποτέλεσμα να προστίθεται υγρό στη προηγούμενη εκτύπωση και να αλλάζει η γωνία επαφής με το υπόστρωμα σε σχέση με την αρχική (advancing contact angle). Διαπίστωσε ότι όταν η αρχική γωνία επαφής ήταν μεγαλύτερη της δυναμικής (advancing) τότε αυξανόταν η πιθανότητα να εμφανιστούν αστάθειες (bulges) στη μορφολογία της γραμμής. Προηγούμενες δημοσιεύσεις που αφορούσαν την εκτύπωση υγρών γραμμών με τη τεχνική LIFT έδωσαν μια επιπλέον εξήγηση για τα φαινόμενα ανομοιομορφίας [6,7]. Για παράδειγμα, αν η απόσταση των παλμών laser που ακτινοβολούν τον δότη είναι πολύ μικρή μεταξύ τους, ενδεχομένως οι γειτονικοί πίδακες υγρών να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και να οδηγούν σε ανομοιόμορφες εκτυπώσεις.

Σε δεύτερη φάση αυτής της μελέτης εξετάστηκε η εκτύπωση με LIFT γραμμών χαλκού πάνω σε εύκαμπτο υπόστρωμα (Ναφθαλικό πολυαιθυλένιο-PEN). Είναι γνωστό ότι ένας ακόμη παράγοντας που επηρεάζει την ομοιομορφία της εκτύπωσης είναι ο βαθμός διαβροχής

του υποστρώματος αποδέκτη. Για την καινούργια εκτύπωση το μέγεθος της δέσμης στο δότη ρυθμίστηκε σε μεγαλύτερη διάμετρο ίση με 300  $\mu\text{m}$  και εκτυπώθηκαν σύνθετες δομές μεγέθους 5 mm, η κάθε μία, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 8.3β. Ειδικότερα, για την εκτύπωση των γραμμών η επικάλυψη των παλμών ήταν 30 % και για τις επαφές ήταν 10 %. Αν συγκριθούν οι εκτυπώσεις στα δύο αυτά διαφορετικά υποστρώματα, μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι μειώθηκε η ύπαρξη εξογκωμάτων στις γραμμές πάνω στο PEN αλλά γύρω από τις επαφές εμφανίζονται επιπλέον περιφερειακά σωματίδια (splashes).



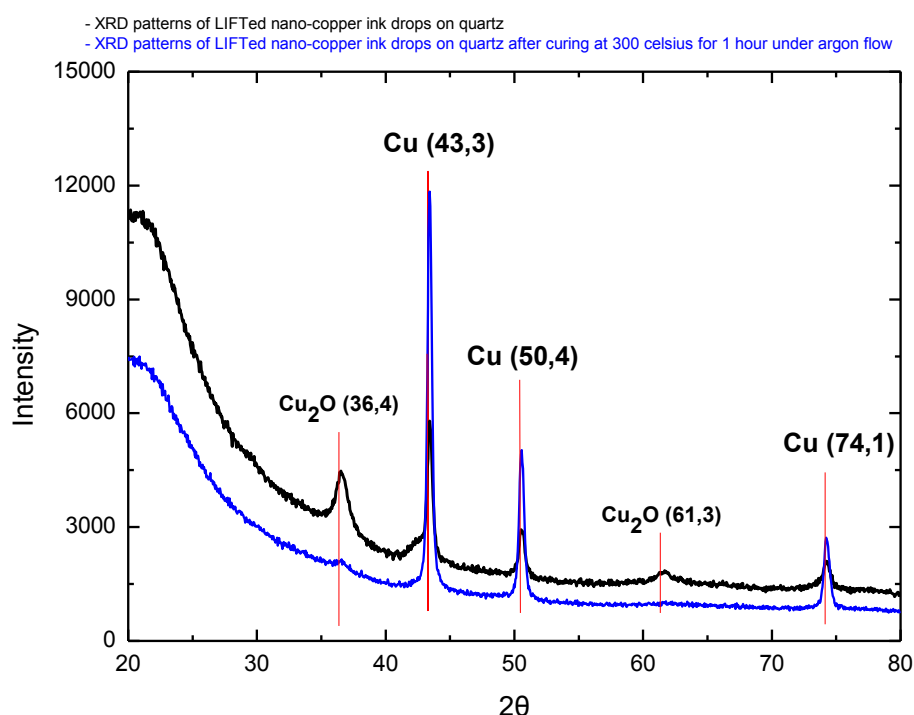
Εικόνα 8.3: α) Εικόνες μικροσκοπίου εκτυπωμένων γραμμών χαλκού με 30 % (αριστερά) και 40 % (δεξιά) επικάλυψη παλμών πάνω σε SiO<sub>2</sub>/Si, β) εκτύπωση διδιάστατων δομών χαλκού σε εύκαμπτο υπόστρωμα (PEN).

#### 8.4 Πυροσυσσωμάτωση στις εκτυπωμένες δομές για δημιουργία αγωγικών επαφών

Καθώς στόχος είναι η δημιουργία αγωγικών επαφών, μελετήθηκε η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης των εκτυπωμένων δομών. Όπως έχει αναφερθεί στο κεφάλαιο 2 ο χαλκός οξειδώνεται εύκολα με τον αέρα με αποτέλεσμα να δυσκολεύει τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης. Ένας τρόπος να περιοριστεί η οξείδωση είναι να επιταχυνθεί η

διαδικασία χρησιμοποιώντας τη τεχνική πυροσυσσωμάτωσης με laser [8] ή εναλλακτικά να χρησιμοποιηθεί φούρνος με συνεχή ροή αργού ή αζώτου [9]. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος που βρίσκεται στη Σχολή Χημικών Μηχανικών στο εργαστήριο του Αν. Καθηγητή Κ. Κορδάτου όπου το δείγμα με τον δειγματοφορέα τοποθετείται σε ένα σωλήνα πυριτίου, ο οποίος περνά στο εσωτερικό του φούρνου. Στη μία άκρη του σωλήνα εισέρχεται ροή αργού (24 L/h) που ρυθμίζεται με ένα ροόμετρο και στην άλλη άκρη υπάρχει ένας ψυκτήρας ο οποίος ελέγχει την έξοδο του αερίου.

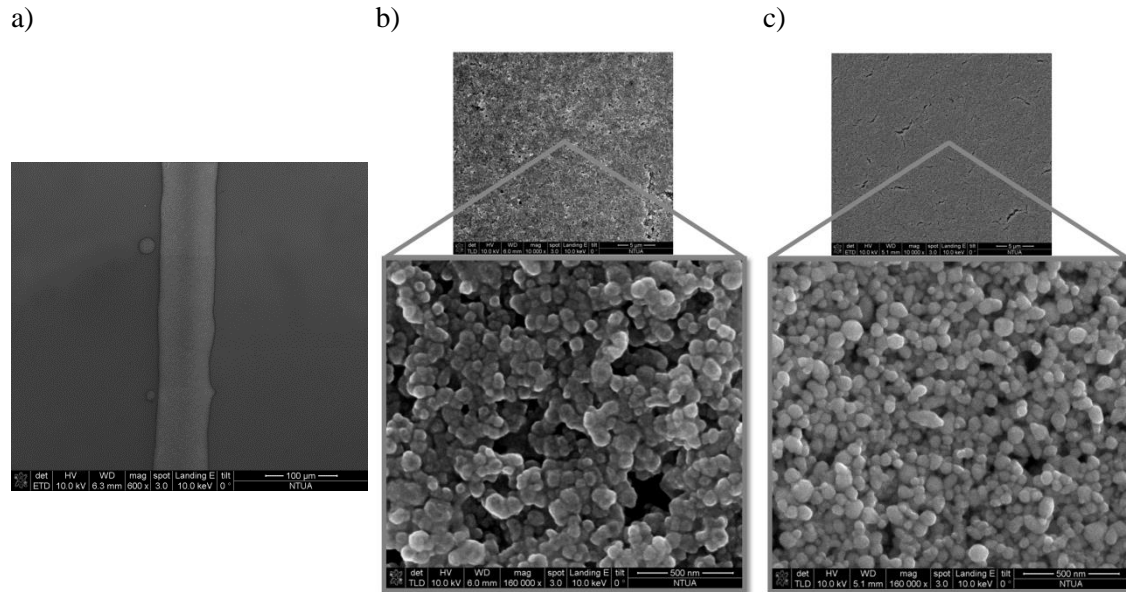
Όπως φαίνεται στο ακτινοδιάγραμμα XRD (Διάγραμμα 8.3), οι δομές αμέσως μετά την εκτύπωση (μαύρο φάσμα) εμφανίζουν κορυφές για  $2\theta = 36.4^\circ$  και  $63.3^\circ$  που αντιστοιχούν στην ύπαρξη οξειδίων χαλκού ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Ωστόσο μετά τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης στους  $300^\circ\text{C}$ , για 1 ώρα, οι κορυφές αυτές έχουν μειωθεί ή εξαλειφτεί και έχουν μείνει μόνο οι κορυφές του χαλκού για  $2\theta = 43.3^\circ$ ,  $50.4^\circ$  και  $74.1^\circ$ .



**Διάγραμμα 8.3:** Ακτινοδιαγράμματα XRD στις εκτυπωμένες δομές (μαύρο φάσμα) και στις εκτυπωμένες δομές μετά την πυροσυσσωμάτωσης στο φούρνο στους  $300^\circ\text{C}$  για 1 ώρα (μπλέ φάσμα).

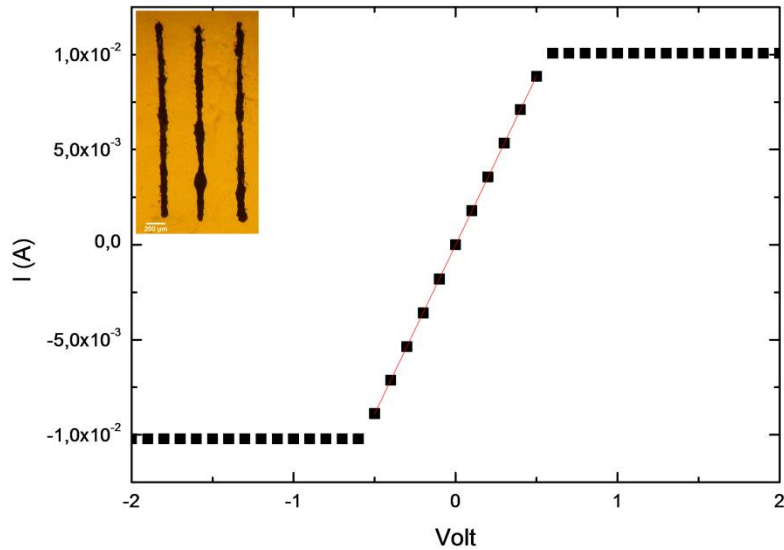
Στη συνέχεια, τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα χαρακτηρίστηκαν μέσω μικροσκοπίας ηλεκτρονικής σάρωσης (SEM). Η επιφάνεια της γραμμής της Εικόνα 8.4c ( $300^\circ\text{C} / 1\text{ h}$ ) φαίνεται να είναι πιο ομαλή και με λιγότερα κενά από την επιφάνεια της Εικόνα 8.4b ( $200^\circ\text{C}/1\text{h}$ ). Η διαφορά αυτή στη μορφολογία οφείλεται και στη καλύτερη σύντηξη των νανοσωματιδίων. Για το λόγο αυτό όλες οι εκτυπωμένες δομές πυροσυσσωματώθηκαν στους  $300^\circ\text{C}$ .





**Εικόνα 8.4:** Εικόνες SEM πυροσυσσωματωμένων δομών σε φούρνο με συνεχή ροή αργού (a) οι γραμμές εκτυπώθηκαν με 30 % επικάλυψη παλμών (15 μm) πάνω σε SiO<sub>2</sub>/Si υποστρώματα. Η διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης διήρκεσε 60 min για θερμοκρασίες (b) και (c) ίσες με 200 και 300 °C, αντίστοιχα.

Τέλος έγινε ηλεκτρικός χαρακτηρισμός με τη μέθοδο των δύο σημείων για να ελεγχθεί η αγωγιμότητα των εκτυπωμένων δομών. Χρησιμοποιήθηκε η διάταξη που υπάρχει στο εργαστήριο ηλεκτρικών μετρήσεων, στον Τομέα Φυσικής ΕΜΠ. Τα δείγματα τοποθετούνται σε ειδική βάση και στις δύο άκρες κάθε εκτυπωμένης γραμμής εφαρμόζεται ένα εύρος τάσης και μέσω LabView καταγράφεται το αντίστοιχο ρεύμα εξόδου στον Η/Υ (Διάγραμμα 8.4). Το πάχος και μήκος κάθε γραμμής ήταν γνωστό, έτσι ώστε να μπορεί να υπολογιστεί και η ειδική αντίσταση κάθε μίας σύμφωνα με τη σχέση:  $\rho = R \frac{A}{l}$ , όπου  $\rho$  η ειδική αντίσταση ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $R$  η αντίσταση ( $\Omega$ ),  $A$  η διατομή ( $\mu\text{m}^2$ ) και  $l$  το μήκος ( $\mu\text{m}$ ). Η χαμηλότερη ειδική αντίσταση που μετρήθηκε ήταν  $4.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  για γραμμή μήκους 800  $\mu\text{m}$  και πάχους 500 nm. Η αντίσταση αυτή είναι περίπου 40 φορές της τιμής που δίνει ο προμηθευτής ( $8.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ). Σημειώνεται ότι επιλέχθηκε το πολυιμίδιο σαν εύκαμπτο υπόστρωμα κατά την εκτύπωση και τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης γιατί έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης ( $T_g = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) σε σχέση με άλλα εύκαμπτα υποστρώματα.

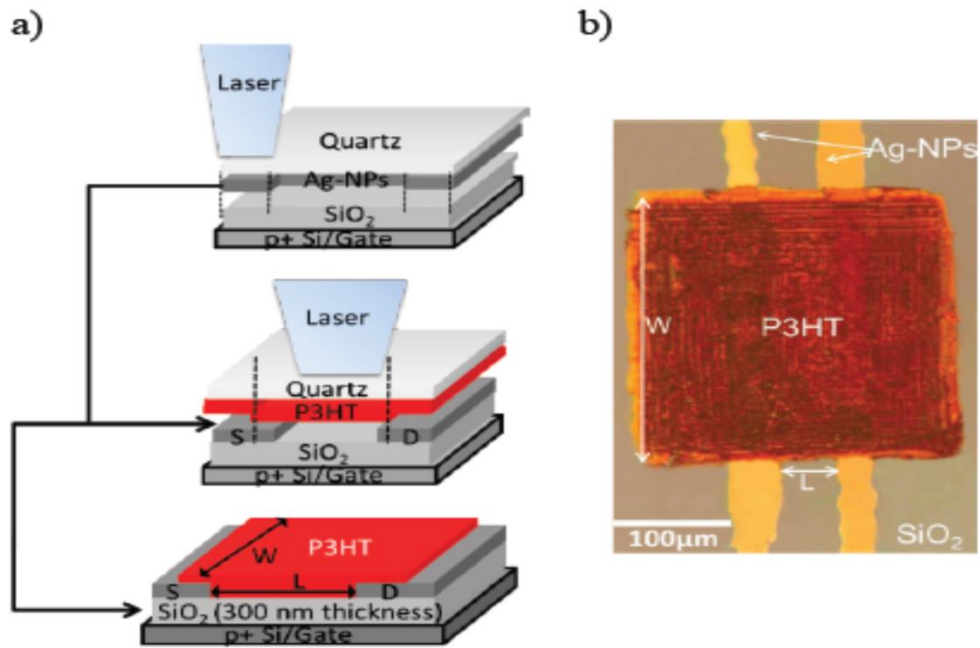


**Διάγραμμα 8.4:** Διάγραμμα ρεύματος-τάσης για εκτυπωμένες γραμμές πάνω σε πολυιμίδιο και πυροσυσσωματωμένες στους 300 °C/1 h.

## 8.5 Εφαρμογές

Κύριος σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η εξαγωγή των βέλτιστων παραμέτρων για την εκτύπωση διδιάστατων αγωγικών δομών χαλκού για μελλοντική χρήση τους ως ηλεκτρόδια πηγής (S) και υποδοχής (D) σε οργανικά τρανζίστορ ή ως ηλεκτρόδια σε δείγματα αισθητήρων υγρασίας. Σε συνέχεια αυτού του σκοπού, είναι αναγκαία η περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας τέτοιων δομών, όπου το ενδιαφέρον θα εστιαστεί γύρω από τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης για την εξάλειψη του φαινομένου οξειδωσης των νανοσωματιδίων χαλκού.

Εναλλακτικά, παλαιότερη μελέτη της ομάδας μας έχει παρουσιάσει λειτουργικά οργανικά τρανζίστορ όπου ηλεκτρόδια από μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου και οργανικός ημιαγωγός είχαν εκτυπωθεί με την τεχνική LIFT [10]. Ειδικότερα, στην εν λόγω δημοσίευση παρουσιάστηκε η ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ κάτω πύλης και κάτω επαφών (BG-BC) όπου εκτυπώθηκαν με τη τεχνική LIFT το μελάνι νανοσωματιδίων αργύρου (Ag NPs) για τα ηλεκτρόδια S/D καθώς και ο οργανικός ημιαγωγός πολυ(3-εξυλοθειοφαίνιο), P3HT όπως φαίνεται και στο Διάγραμμα 8.5a, πάνω σε SiO<sub>2</sub>/(300 nm)/Si υποστρώματα. Κάθε τετραγωνική P3HT δομή εκτυπώθηκε με πυκνότητα ενέργειας στα 220 mJ/cm<sup>2</sup>, οι διαστάσεις των οποίων ήταν 270×270 μm<sup>2</sup> πάνω στα ήδη εκτυπωμένα και πυροσυσσωματωμένα ζεύγη ηλεκτροδίων (Διάγραμμα 8.5b). Από τις χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου των λειτουργικών τρανζίστορ, με πλάτος καναλιού W = 270 μm και μήκος L = 10 έως 70 μm, προσδιορίστηκε η τιμή της ευκινησίας στα 3.7·10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/Vs) και τάση κατωφλίου (V<sub>T</sub> = 3 V) για V<sub>DS</sub> = -50V.



Διάγραμμα 8.5: α) Σχεδιάγραμμα της διαδικασίας εκτόλωσης με τη τεχνική LIFT οργανικών τρανζίστορ P3HT, β) Εικόνα μικροσκοπίου διάταξης P3HT-TFT με  $W = 270 \mu\text{m}$  και  $L = 50 \mu\text{m}$  [10].

## Συμπεράσματα.

Σε αυτό το κεφάλαιο έγινε χρήση της τεχνικής LIFT υγρής φάσης, και παρουσιάστηκε η μελέτη εκτύπωσης μελανίων Cu NPs πάνω σε άκαμπτα SiO<sub>2</sub>/Si, καθώς και σε εύκαμπτα υποστρώματα με σκοπό τη δημιουργία ηλεκτροδίων πηγής και υποδοχής (Source/Drain) των οργανικών τρανζίστορ. Ο χαλκός (Cu) είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται ευρέως στην ηλεκτρονική, καθώς είναι χαμηλότερου κόστους σε σύγκριση με τα ευγενή μέταλλα ενώ παράλληλα εμφανίζει πολύ υψηλή αγωγιμότητα και για το λόγο αυτό, μελάνια Cu NPs, προτείνονται για εφαρμογές σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα εκτύπωσης από δύο διαφορετικούς τύπους υποστρώματος δότη, με και χωρίς DRL, παρατηρήθηκε ότι το παράθυρο πυκνοτήτων ενέργειας εκτύπωσης ήταν μεγαλύτερο στην περίπτωση χρήσης δότη με DRL από αυτό της περίπτωσης δότη χωρίς, με τις πυκνότητες ενέργειας να παίρνουν τιμές σε ένα εύρος ~ 200 mJ/cm<sup>2</sup>. Στη συνέχεια, εξετάστηκε η διαδικασία εκτύπωσης υγρών γραμμών με τη τεχνική LIFT με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν τυχόν ανομοιομορφίες που μπορούν να εμφανιστούν στις εκτυπωμένες δομές. Παρατηρήθηκε ότι για επικάλυψη παλμών 30-40%, οι εκτυπωμένες γραμμές ήταν σχετικά ομοιόμορφες χωρίς να διακόπτονται.

Τέλος, στις εκτυπωμένες δομές ακολούθησε μια διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης, ώστε οι εκτυπωμένες δομές να γίνουν αγωγίμες. Η δημιουργία ηλεκτροδίων από μελάνι Cu-NPs είναι μια περίπλοκη διαδικασία καθώς οι εκτυπωμένες δομές είναι αρκετά ευαίσθητες στο περιβάλλον και κινδυνεύουν να οξειδωθούν κατά τη διαδικασία θέρμανσης. Για το λόγο αυτό, οι εκτυπωμένες δομές χαλκού τοποθετήθηκαν σε φούρνο με συνεχή ροή αργού για τη διαδικασία της πυροσυσσωμάτωσης και η χαμηλότερη ειδική αντίσταση που μετρήθηκε ήταν  $4.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  που είναι περίπου 40 φορές της τιμής που δίνει ο προμηθευτής. Η περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας τέτοιων δομών, θα ενισχύσει την αξιοποίηση τους ως ηλεκτρόδια σε εφαρμογές εκτυπωμένων ηλεκτρονικών.

## Αναφορές.

---

- [1] L. Rapp, J. Ailuno, A.P. Alloncle and P. Delaporte, “Pulsed-laser printing of silver nanoparticles ink: control of morphological properties, *Opt. Express* **19**, 21563-21574 (2011)
- [2] M. Makrygianni, I. Kalpyris, C. Boutopoulos, I. Zergioti, “Laser Induced Forward Transfer of Ag Nanoparticles Ink Deposition and Characterization”, *Appl. Surf. Sci.* **297**, 40–44 (2014)
- [3] D. Kim, S. Jeong, B.K. Park, J. Moon, Direct writing of silver conductive patterns: improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 264101 (2006)
- [4] R.D. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Nagel, T.A. Witten, Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops, *Nature* **389**, 827–829 (1997)
- [5] P.C. Duineveld, “The stability of ink-jet printed lines of liquid with zero receding contact angle on a homogeneous substrate“, *J. Fluid Mech.* **477**, 175–200 (2003)
- [6] A. Palla-Papavlu, C. Córdoba, A. Patrascioiu, J.M. Fernández-Pradas, J.L. Morenza, P. Serra, “Deposition and characterization of lines printed through laser-induced forward transfer”, *App. Phys. A* **110**, 751–755 (2013)
- [7] E. Biver, L. Rapp, A.-P. Alloncle, P. Delaporte, “Multi-jets formation using laser forward transfer”, *Appl. Surf. Sci.* **302**, 153–158 (2014)
- [8] M. Zenou, O. Ermak, A. Saar and Z. Kotler, “Laser sintering of copper nanoparticles”, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 025501 (2014)
- [9] E.-K. Yu, L. Piao, S.-H. Kim, “Sintering Behavior of Copper Nanoparticles”, *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 4099 (2011)
- [10] I. Zergioti, “Laser Printing of Organic Electronics and Sensors“, *J.L.M.N.* **8**, (2013)



## 9 Συμπεράσματα – Μελλοντικοί στόχοι

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής, αφορούσε την χρήση της τεχνικής εκτύπωσης με laser, LIFT, για την εκτύπωση οργανικών ημιαγωγίμων υλικών για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ (OTFT), καθώς και τη μεταφορά/εκτύπωση μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων για το σχηματισμό διδιάστατων δομών πάνω σε εύκαμπτα ή άκαμπτα υποστρώματα με σκοπό τη δημιουργία αγώγιμων επαφών πηγής/υποδοχής οργανικών τρανζίστορ. Η τεχνική εκτύπωσης με laser, LIFT είναι μια τεχνική απευθείας εγγραφής, με την οποία εκτυπώνεται ένα μεγάλο εύρος υλικών που περιλαμβάνει υγρά με χαμηλό ιξώδες όπως το νερό (0.001 Pa.s) ή μελάνια νανοσωματιδίων, πάστες νανοσωματιδίων με πολύ υψηλό ιξώδες (> 100 Pa.s) καθώς και στερεά όπως πολυμερή και μέταλλα. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής βασίζεται στην ακτινοβόληση με ένα παλμό laser του υποστρώματος δότη από το οποίο φεύγει το υλικό προς εναπόθεση και εκτυπώνεται σε ένα υπόστρωμα αποδέκτη.

Στο κεφάλαιο 1 γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση της έρευνας που έχει διεξαχθεί στην τεχνική εκτύπωσης με laser, LIFT, για εφαρμογές σε εκτυπωμένα ηλεκτρονικά. Η ανασκόπηση αυτή εστιάζεται γύρω από τις μελέτες που αφορούν τον μηχανισμό εκτύπωσης στερεής και υγρής φάσης για την καλύτερη κατανόηση της μελέτης που ακολουθεί στην παρούσα εργασία. Προχωρώντας στο κεφάλαιο 2 έγινε αναλυτική βιβλιογραφική αναφορά της χρήσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων για την χρήση τους σε εφαρμογές ηλεκτρονικών διατάξεων. Μία από τις πιο ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις είναι ότι τα μεταλλικά NPs εμφανίζουν δραστική μείωση στο σημείο τήξης τους και η ικανότητα τους αυτή δίνει την δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές με εύκαμπτα υποστρώματα. Στο κεφάλαιο 3, περιγράφεται η αρχή λειτουργίας οργανικών τρανζίστορ λεπτών υμενίων.

Στα πλαίσια αυτής της διδακτορικής διατριβής, μελετήθηκε η αλληλεπίδραση παλμών μικρής διάρκειας (ns) με οργανικά ημιαγωγιμα υλικά με σκοπό την επιλεκτική εναπόθεση τους σε υβριδικά υποστρώματα, συγκεκριμένα πάνω σε μεταλλικές επαφές/οξειδίο του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) πάχους 100 ή 300 nm/ πυριτίο (Si με προσμίξεις) για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ (OTFT) κάτω επαφών και κάτω πύλης. Ακόμα μελετήθηκε η εκτύπωση πολυστρωματικών δομών που αποτελούνταν από μέταλλο/οργανικό διηλεκτρικό/οργανικό ημιαγωγό για την κατασκευή οργανικών τρανζίστορ πάνω πύλης. Η εναπόθεση των οργανικών υλικών και πολυστρωματικών δομών επιτεύχθηκε μέσω της τεχνικής εναπόθεσης με laser σε στερεά φάση, LIFT. Στο κεφάλαιο 4, παρατίθενται όλες οι πειραματικές διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή των πειραμάτων στην παρούσα εργασία.

Στο κεφάλαιο 5, παρουσιάζεται η χρήση της τεχνικής LIFT, για την εκτύπωση ημιαγωγίμων οργανικών δομών με σκοπό την ανάπτυξη λειτουργικών οργανικών τρανζίστορ. Ειδικότερα, μελετήθηκε η χρήση της τεχνικής LIFT για την εκτύπωση μικροδομών ημιαγωγίμου πολυμερικού υλικού: i) regioregular poly(3-hexylthiophene) γνωστό ως P3HT, ii) Poly(3,3"-didodecyl quarter thiophene) γνωστό ως PQT-12, όπου το εκτυπωμένο πολυμερές με laser θα λειτουργεί ως ενεργό κανάλι σε οργανικά τρανζίστορ κάτω επαφών και κάτω πύλης. Στο πρώτο παράδειγμα παρασκευάστηκαν διατάξεις P3HT TFTs φτάνοντας σε τιμές ευκινησίας έως  $2.23 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  και λόγο ρεύματος on/off από 10 έως 100. Ο ηλεκτρικός χαρακτηρισμός σε διάστημα 36 ημερών έδειξε ότι η λειτουργία τέτοιων

διατάξεων δεν είναι ανθεκτική στο χρόνο. Στο δεύτερο παράδειγμα παρασκευάστηκαν διατάξεις PQT-12 TFTs με ηλεκτρόδια χρυσού ή πλατίνας όπου βρέθηκε ότι έχουν καλύτερη απόδοση από τις προηγούμενες διατάξεις που οφείλεται (i) στη καλύτερη κρυσταλλικότητα του υμενίου PQT-12 που διαμορφώθηκε από διαλύτη υψηλής θερμοκρασίας βρασμού, (2) στη μικρότερη αντίσταση επαφής από Pt ηλεκτρόδια φτάνοντας σε τιμές ευκινησίας έως  $2.6 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

Στο το κεφάλαιο 6, παρουσιάστηκε η μελέτη εκτύπωσης πολυστρωματικών δομών με τη τεχνική LIFT στερεάς φάσης με στόχο την ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ πάνω πύλης. Επιχειρήθηκε η εκτύπωση πολυστρωματικών μικρο-δομών αποτελούμενες από το ηλεκτρόδιο πύλης/οξειδίο πύλης/και οργανικό ημιαγωγό πάνω σε ηλεκτρόδια χρυσού όπου μέσω απεικόνισης SEM της τομής επιβεβαιώθηκε η παρουσία των τριών στρωμάτων της εκτυπωμένης δομής. Ωστόσο δεν έγινε δυνατή η ανάπτυξη λειτουργικών διατάξεων.

Ακολούθως, με χρήση της τεχνικής LIFT υγρής φάσης, παρουσιάζεται η μελέτη εκτύπωσης μελανιών μεταλλικών νανοσωματιδίων (Χαλκού) πάνω σε άκαμπτα  $\text{SiO}_2/\text{Si}$ , καθώς και σε εύκαμπτα υποστρώματα με σκοπό τη δημιουργία ηλεκτροδίων πηγής και υποδοχής (S/D) των οργανικών τρανζίστορ.

Αντικείμενο της μελέτης του κεφαλαίου 7, ήταν η καταγραφή και επεξεργασία της εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT υγρής φάσης με στόχο την εύρεση των βέλτιστων παραμέτρων για την ελεγχόμενη εκτύπωση τέτοιων μελανιών. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα διακρίνονται τρεις κύριες κατηγορίες κατά την εκτύπωση: i) της μη μεταφοράς, ii) της εντοπισμένης εκτύπωσης σε σταγόνες υψηλής διακριτικής ικανότητας, iii) της εκτύπωσης ακανόνιστων δομών. Ειδικότερα, κατά την εκτύπωση μέσω της τεχνικής LIFT, αναπτύσσονται υψηλές μέσες ταχύτητες εξέλιξης του πίδακα καθώς οδεύει προς την επιφάνεια του υποστρώματος αποδέκτη που ξεπερνάει τα 200 m/s. Επιπλέον παράγοντες που επηρεάζουν το χωρικό μέγεθος μια σταγόνας είναι η ιδιότητα διαβροχής της επιφάνειας του υποστρώματος αποδέκτη καθώς και η πυκνότητα ενέργειας του παλμού που χρησιμοποιείται για την εκτύπωση. Παρατηρήθηκε ότι η σταγόνα χαλκού διαβρέχει περισσότερο το  $\text{SiO}_2$  από το PI και ο όγκος των σταγόνων στο PI είναι μεγαλύτερος από αυτόν στο  $\text{SiO}_2$ . Τέλος, διαπιστώθηκε ότι χρησιμοποιώντας τη τεχνική LIFT και αλλάζοντας μόνο τη παράμετρο της πυκνότητας ενέργειας του παλμού μπορεί να τροποποιηθεί ο βαθμός διαβροχής του υποστρώματος αποδέκτη.

Κλείνοντας την μελέτη της διατριβής, εξετάστηκε η διαδικασία εκτύπωσης υγρών γραμμών Cu NPs με τη τεχνική LIFT με σκοπό να ελαχιστοποιηθούν τυχόν ανομοιομορφίες που μπορούν να εμφανιστούν στις εκτυπωμένες δομές. Παρατηρήθηκε ότι για επικάλυψη παλμών 30-40%, οι εκτυπωμένες γραμμές ήταν σχετικά ομοιόμορφες χωρίς να διακόπτονται. Οι εκτυπωμένες δομές μέσω μιας διαδικασίας πυροσυσσωμάτωσης έγιναν αγωγίμες, όπου η χαμηλότερη ειδική αντίσταση που μετρήθηκε ήταν  $4.1 \times 10^{-4} \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  που είναι περίπου 40 φορές της τιμής που δίνει ο προμηθευτής. Η περαιτέρω αύξηση της αγωγιμότητας τέτοιων δομών, θα ενισχύσει την αξιοποίηση τους ως ηλεκτρόδια σε εφαρμογές εκτυπωμένων ηλεκτρονικών.



### **Μελλοντικοί στόχοι:**

Η αξιοποίηση των πειραματικών αποτελεσμάτων της παρούσας διδακτορικής διατριβής θα μπορούσε να οδηγήσει σε μια σειρά από νέα αντικείμενα μελέτης.

Βασική πρόταση για περαιτέρω έρευνα αποτελεί η προσπάθεια αύξησης της αγωγιμότητας εκτυπωμένων δομών χαλκού από μελάνι, με εφαρμογή τους ως ηλεκτρόδια πηγής/υποδοχής στα οργανικά τρανζίστορ ή ως ηλεκτρόδια σε αισθητήρες υγρασίας.

Επιπλέον, θα ήταν ενδιαφέρουσα μελέτη, η μοντελοποίηση της τεχνικής LIFT υγρής φάσης λαμβάνοντας υπόψη τη θερμοκρασιακή μεταβολή κατά την ακτινοβολή για πιο ολοκληρωμένη αναπαράσταση της τεχνικής.

Αντικείμενο μελέτης θα μπορούσε επίσης να αποτελέσει η εκτύπωση διδιάστατων 2D υλικών, με τη τεχνική LIFT, ως το ενεργό κανάλι στα τρανζίστορ, αξιοποιώντας τις μοναδικές φυσικοχημικές ιδιότητες τους.

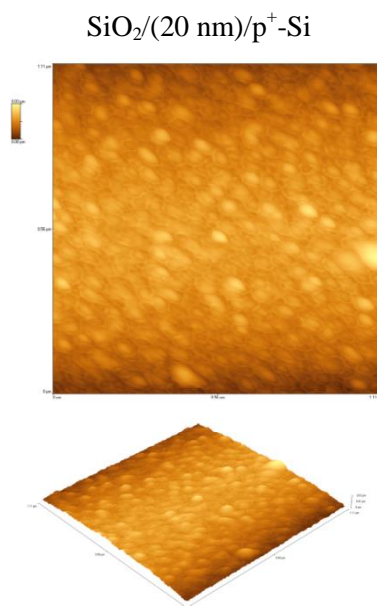
Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε και η περαιτέρω διερεύνηση εκτύπωσης με τη τεχνική LIFT, πολυστρωματικών δομών για την ανάπτυξη λειτουργικών τρανζίστορ. Η επίτευξη του στόχου αυτού, αναμένεται να επιφέρει σημαντική μείωση του χρόνου παρασκευής ηλεκτρονικών διατάξεων.

## Παράρτημα Α.

### Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ κάτω πύλης και κάτω επαφών (BG-BC) με βάση τον οργανικό ημιαγωγό PQT-12 και πολύ λεπτό οξείδιο πύλης

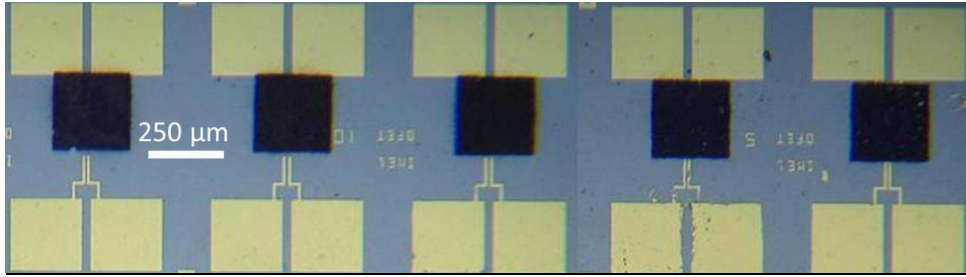
Στην παρούσα μελέτη περιλήφθηκε και η κατασκευή οργανικών τρανζίστορ με πολύ λεπτό στρώμα οξειδίου πύλης με σκοπό να εφαρμοστούν μικρότερες τάσεις κατά τον ηλεκτρικό χαρακτηρισμό. Ειδικότερα, ετοιμάστηκαν TFT υποστρώματα στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δ», με οξείδιο πύλης  $\text{SiO}_2$  πάχους 14 nm. Τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής που εναποτέθηκαν επάνω στο μονωτικό στρώμα  $\text{SiO}_2$  αποτελούνται από Au πάχους 60nm.

Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η τραχύτητα του  $\text{SiO}_2$  μέσω AFM στα 3.9 nm. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τραχύτητα του  $\text{SiO}_2$  αυξήθηκε σε σχέση με τα παχύτερα στρώματα του κεφαλαίου 5.



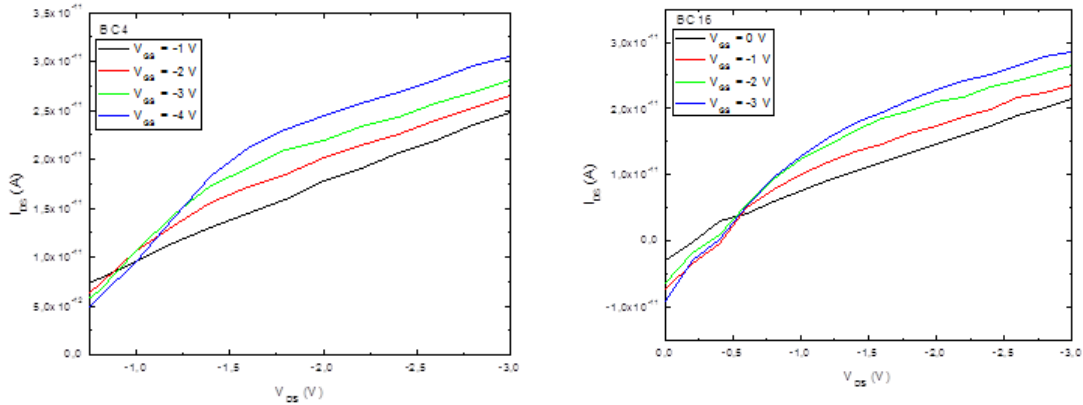
**Εικόνα ΠΑ.9.1:** Εικόνα AFM της επιφάνειας του  $\text{SiO}_2$  οξειδίου πύλης πάχους 14 nm

Ακολούθησε η εκτύπωση PQT-12 μικρο-δομών πάνω στα ηλεκτρόδια από 1.2wt% PQT-12 σε ο-DCB/TP/Χαλαζία (ανόπτηση στους 120 °C για 30 min) υπόστρωμα δότη. Οι μικρο-δομές εκτυπώθηκαν με πυκνότητα ενέργειας στα 110  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , οι διαστάσεις των οποίων ήταν  $250 \times 250 \mu\text{m}^2$ , και είχαν καλά καθορισμένες ακμές (Εικόνα ΠΑ.9.2).

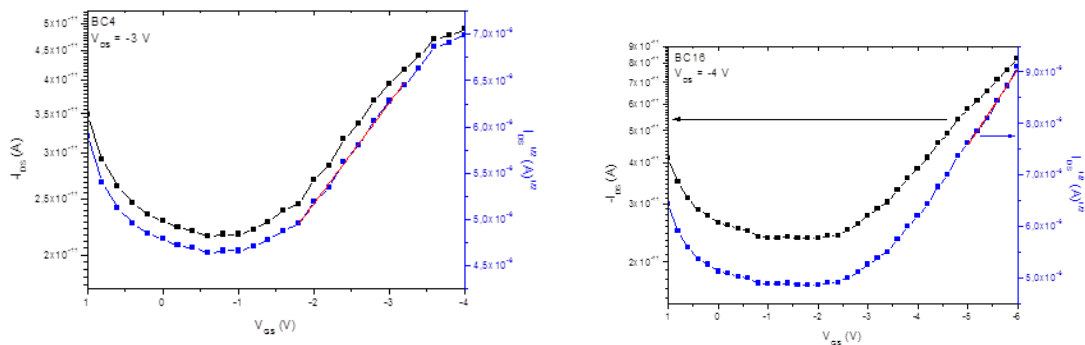


**Εικόνα ΠΑ.9.2:** Εικόνα PQT-12 TFT διατάξεων με οξείδιο πύλης πάχους 14 nm

Παρατηρώντας τις χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου των εκτυπωμένων διατάξεων 4 και 16 φαίνεται ότι δεν είναι διακριτή η μετάβαση από τη γραμμική περιοχή στη περιοχή κορεσμού καθώς το ρεύμα αυξάνεται λιγότερο από μισή τάξη μεγέθους. Επιπλέον παρατηρείται ότι για  $V_{DS} = 0$  V υπάρχει ρεύμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε διαρροές μεταξύ των ηλεκτροδίων πηγής-υποδοχής και πύλης μέσω του μονωτικού στρώματος που είναι αρκετά λεπτό.

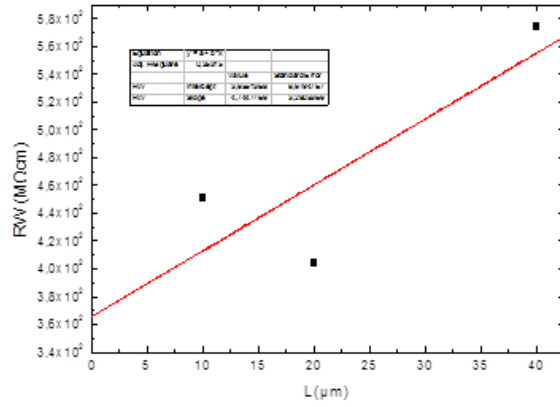


**Διάγραμμα ΠΑ.9.1:** Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου των διατάξεων 4 και 16.



**Διάγραμμα ΠΑ.9.2:** Χαρακτηριστικές καμπύλες μεταφοράς των διατάξεων 4 και 16.

Η μέγιστη ευκινησία τέτοιων διατάξεων υπολογίστηκε στα  $7.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , τάση κατωφλίου στα  $-2.9$  V, και λόγο ρεύματος on/off από 1 έως 4. Τέλος, η παρασιτική αντίσταση υπολογίστηκε στα  $365 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$  (Διάγραμμα ΠΑ.9.3).



**Διάγραμμα ΠΑ.9.3: Διάγραμμα συνολικής αντίστασης ( $R_{on} \times W$ ) σαν συνάρτηση του  $L$**

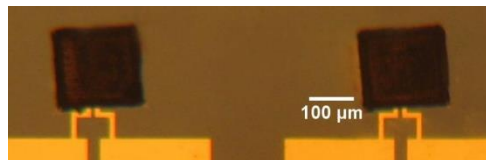
Συμπερασματικά, οι διατάξεις αυτές δεν παρουσιάζουν ικανοποιητικά ηλεκτρικά χαρακτηριστικά και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να μην συνεχιστεί η κατασκευή τρανζίστορ με τόσο λεπτό οξειδίο πύλης.

## Παράρτημα Β.

### Ανάπτυξη οργανικών τρανζίστορ κάτω πύλης και κάτω επαφών (BG-BC) με βάση τον οργανικό ημιαγωγό PBTTT

Ένα άλλο ημιαγωγικό υλικό που εκτυπώθηκε σε υβριδικά TFTs υποστρώματα είναι το Poly(2,5-bis(3-hexadecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-b]thiophene) γνωστό και ως PBTTT. Ειδικότερα, ετοιμάστηκαν TFT υποστρώματα στο Ινστιτούτο Μικροηλεκτρονικής του ΕΚΕΦΕ «Δ», με οξειδίο πύλης SiO<sub>2</sub> πάχους 100 nm. Τα ηλεκτρόδια πηγής και υποδοχής που εναποτέθηκαν επάνω στο μονωτικό στρώμα SiO<sub>2</sub> αποτελούνται από Au πάχους 60 nm.

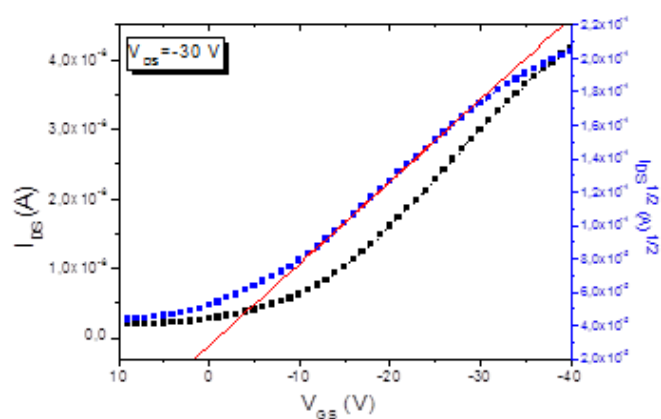
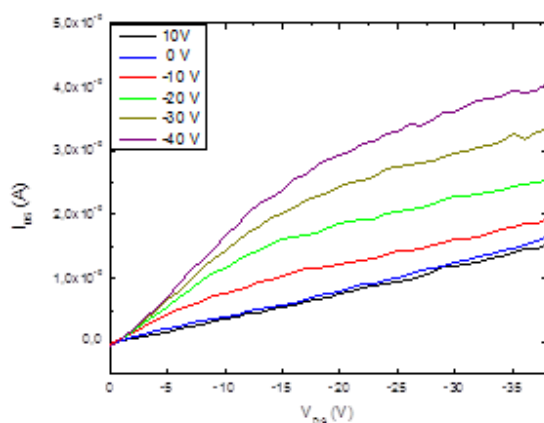
Ακολούθησε η εκτύπωση PBTTT μικρο-δομών πάνω στα ηλεκτρόδια από 0.6wt% PBTTT σε o-DCB/TP/Χαλαζία (ανόπτηση στους 180 °C για 20 min) υπόστρωμα δότη. Οι μικρο-δομές εκτυπώθηκαν με πυκνότητα ενέργειας στα 250 mJ/cm<sup>2</sup>, οι διαστάσεις των οποίων ήταν 200×200 μm<sup>2</sup>, και είχαν καλά καθορισμένες ακμές όπως φαίνεται και στην Εικόνα ΠΒ.9.3. Κατασκευάστηκαν μια σειρά από διατάξεις με μήκη καναλιού 5, 10, 20 και 40μm.



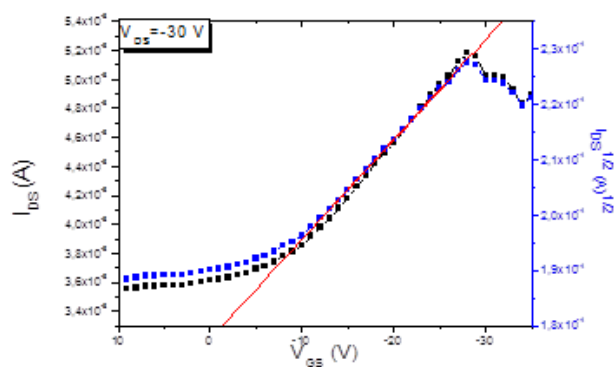
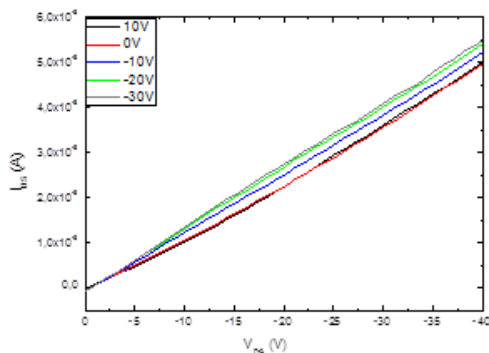
Εικόνα ΠΒ.9.3: Εικόνα PBTTT TFT διατάξεων με οξειδίο πύλης πάχους 100 nm

Η μέγιστη ευκινησία τέτοιων διατάξεων υπολογίστηκε στα  $1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , τάση κατωφλίου στα +1.5 V, και λόγο ρεύματος on/off >10. Ωστόσο, μετά από μία εβδομάδα επαναλήφθηκαν οι ηλεκτρικές μετρήσεις και από τις χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου διαπιστώθηκε ότι οι διατάξεις δεν εμφανίζουν πλέον περιοχή κορεσμού. Ακολουθούν οι χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου και μεταφοράς που μετρήθηκαν την ίδια μέρα και μια εβδομάδα μετά τη παρασκευή των διατάξεων (Διάγραμμα ΠΒ.9.4).

### Ηλεκτρικός χαρακτηρισμός την ίδια μέρα:



### Μια εβδομάδα μετά:



Διάγραμμα ΠΒ.9.4: Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου των διατάξεων PBTTT TFTs; μήκος καναλιού 20  $\mu\text{m}$  και πλάτος 200  $\mu\text{m}$ .

Μετά από μια εβδομάδα, η μέγιστη ευκινησία μειώθηκε στα  $1.1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , και η τάση κατωφλίου μετατοπίστηκε προς τις αρνητικές τάσεις στα -1.2 V. Επομένως, οι εν λόγω διατάξεις έδειξαν μικρή σταθερότητα στο χρόνο.

## **Διεθνή περιοδικά με κριτές.**

- 1) **M. Makrygianni**, A. Ainsebaa, M. Nagel, S. Sanaur, Y.S. Raptis, I. Zergioti, D. Tsamakias, “Laser printed organic semiconductor PQT-12 for bottom-gate organic thin-film transistors: Fabrication and characterization”, *Appl. Surf. Sci.* 390, 823–830 (2016)
- 2) 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", *Appl. Surf. Sci.* 374, 117–123 (2016)
- 3) **M. Makrygianni**, I. Kalpyris, C. Boutopoulos, I. Zergioti, “Laser Induced Forward Transfer of Ag Nanoparticles Ink Deposition and Characterization”, *Appl. Surf. Sci.* 297, 40–44 (2014)
- 4) **M. Makrygianni**, E. Verrelli, N. Boukos, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas, I. Zergioti, “Laser printing and characterization of semiconducting polymers for organic electronics”, *Applied Physics A*, 110 (3), 559-563 (2013).

## **Δημοσιεύσεις σε πρακτικά συνεδρίων με κριτές:**

- 1) Ph Delaporte, A Ainsebaa, A-P Alloncle, M Benetti, C Boutopoulos, D Cannata, F Di Pietrantonio, V Dinca, M Dinescu, J Dutroncy, R Eason, M Feinaugle, J-M Fernández-Pradas, A Grisel, K Kaur, U Lehmann, T Lippert, C Loussert, **M Makrygianni**, I Manfredonia, T Mattle, J-L Morenza, M Nagel, F Nüesch, A Palla-Papavlu, L Rapp, N Rizvi, G Rodio, S Sanaur, P Serra, J Shaw-Stewart, CL Sones, E Verona, I Zergioti, “Applications of laser printing for organic electronics”, *SPIE LASE*, 86070Z-86070Z-13 (2013)

## **Κεφάλαια σε επιστημονικά βιβλία:**

**Makrygianni, M.**, Papazoglou, S. and Zergioti, I. 2015. Direct Laser Printing for Organic Electronics. *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering*. 1–16.

## **Συμμετοχή σε Συνέδρια (ενδεικτικά):**

- M. Makrygianni, A. Kalaitzis, A. Hatziapostolou, I. Zergioti, “Laser Induced Forward Transfer of Cu ink: printing and jetting studies”, oral at EUROMAT2017, Thessaloniki, Greece, 17-22 September 2017.
- M. Makrygianni, I. Theodorakos, A. Kalaitzis, A. Hatziapostolou, I. Zergioti, “Laser Induced Forward Transfer of Metallic inks: printing and jetting studies”, poster at COLA2017, Marseille, France, 3-8 September 2017.
- I. Zergioti, M. Makrygianni, F. Zacharatos, “Laser induced forward transfer of Ag and Cu NP inks for micro-electrodes fabrication”, poster at the 7th International Congress on Laser Advanced Materials Processing (LPM2015), Kitakyushu, Fukuoka, Japan, 26 - 29 May 2015.
- F. Zacharatos, M. Makrygianni, R. Geremia, E. Biver, D. Karnakis, St. Leyder, D. Puerto, Ph. Delaporte, I. Zergioti, ‘Laser Direct Write micro-fabrication of large area electronics on flexible substrates’, poster at EMRS 2015 Spring Meeting, Lille, France, 11 - 15 May 2015.

- M. Makrygianni, I. Valvis, I. Zergioti, "Laser printed copper nanoparticles lines for flexible electronics", oral talk at the 7th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE14), Thessaloniki, Greece, 7-10 July 2014.
- M. Makrygianni, I. Theodorakos, F. Zacharatos, R. Geremia, D. Karnakis, I. Zergioti, 'Laser printing of copper nanoparticles ink and laser sintering of silver ink patterns ', poster at EMRS 2014 Spring Meeting, Lille, France.
- M. Makrygianni, S. Papazoglou, Y.S. Raptis, S. Chatzandroulis, , I. Zergioti, "Laser printed polymeric semiconductor/graphene composite for electronic devices", Poster presentation at 12th International Conference on Laser Ablation, 6-11 October 2013, Ischia, Italy.
- M. Makrygianni, I. Theodorakos, C. Boutopoulos, I. Zergioti, 'Laser-Induced Forward Transfer of Metallic Nanoparticle Inks', oral talk at the 5th Pan Hellenic Conference on Metallic Materials, 20-22 November 2013, Volos, Greece.
- M. Makrygianni, M. Nagel, S. Sanaur, P. Alloncle, Ph. Delaporte, I. Zergioti, 'Laser Induced Forward Transfer of single and multilayer organic materials', oral talk at the 6th International Symposium on Flexible Organic Electronics (ISFOE13), Thessaloniki, Greece, 8-11 July 2013.
- S. Papazoglou, M. Makrygianni, I. Zergioti, "Laser Induced Forward Transfer of hybrid Graphene/PQT for organic electronics applications", Oral at E-MRS Spring Meeting, 27-31 May 2013, Strasbourg, France.
- M. Makrygianni, I. Kalpyris, Y. Maniglio, M. Nagel, D. Tsamakias, I. Zergioti, "Single-step laser transfer of organic/inorganic multilayer films", EMRS 2012 Spring Meeting, Strasbourg, France, May 14-18, 2012.
- Marina Makrygianni, Ylenia Maniglio, Matthias Nagel, Sebastien Sanaur, Stavros Chatzandroulis, Emanuelle Verrelli, Dimitris Tsoukalas and Ioanna Zergioti, "Laser printing of semiconducting polymers as the active layer for organic electronics", Poster presentation in 11<sup>th</sup> International Conference on Laser Ablation, November 13-19, 2011.
- M. Makrygianni, Y. Maniglio, M. Nagel, S. Sanaur, E. Verrelli, D. Tsamakias, I. Zergioti, "Laser transfer of a solution-processable thiophene polymer semiconductor: determination of the deposition parameters." Poster presentation in the symposium J, EMRS 2011 Spring Meeting, Nice, France, May 9 - May 13 2011.



## Laser printed organic semiconductor PQT-12 for bottom-gate organic thin-film transistors: Fabrication and characterization

M. Makrygianni<sup>a, b</sup>, A. Aitsebaa<sup>c</sup>, M. Nagel<sup>d</sup>, S. Sanaur<sup>e</sup>, Y.S. Raptis<sup>f</sup>, I. Zergioti<sup>g, h</sup>, D. Tsamakis<sup>b</sup>

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.08.124>

[Get rights and content](#)

### Highlights

- Smooth printing of semiconducting  $\pi$ -conjugated polymer patterns for BG-BC OTFTs.
- Well-ordering of PQT-12 when diluted in a high-boiling-point solvent yielding good interface properties.
- No significant change in polymer chain orientation observed between LIFT printed patterns.
- Reliable solid phase printing technique for thin, organic large area electronics applications, in a well-defined manner.

### Abstract

In this work, we report on the effect of laser printed Poly (3,3'-didodecyl quarter thiophene) on its optical, structural and electrical properties for bottom-gate/bottom-contact organic thin-film transistors applications. This semiconducting  $\pi$ -conjugated polymer was solution-deposited (spin-coated) on a donor substrate and transferred by means of solid phase laser-induced forward transfer (LIFT) technique on SiO<sub>2</sub>/Si receiver substrates to form the active material. This article presents a detailed study of the electrical properties of the fabricated transistors by measuring the parasitic resistances for gold (Au) and platinum (Pt) as source-drain electrodes, for optimizing OTFTs in terms of contacts. In addition, X-ray diffraction patterns revealed that it is possible to control the polymer microstructure through the choice of solvent. Also, no significant change in polymer chain orientation was observed between two printed patterns at 90 and 130 mJ/cm<sup>2</sup> as confirmed by Raman spectra. The results demonstrate hole mobility values of  $(2.6 \pm 1.3) \times 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/Vs, and lower parasitic resistance for dielectric surface roughness around 1.2 nm and Pt electrodes. Higher performances are correlated to i) the well-ordering of PQT-12 surface when a high-boiling-point solvent is used and ii) the less limiting Pt source/drain electrodes. This analytical study proves that solid phase LIFT printing is a reliable technology for the fabrication of thin, organic large area electronics in a well-defined manner.

### Keywords

Laser-induced forward transfer; PQT-12 semiconducting polymer; OTFTs

## Laser Direct Write micro-fabrication of large area electronics on flexible substrates

F. Zacharatos<sup>a</sup>, M. Makrygianni<sup>a</sup>, R. Geremia<sup>b</sup>, E. Biver<sup>b</sup>, D. Karnakis<sup>b</sup>, S. Leyder<sup>c</sup>, D. Puerto<sup>c</sup>, P. Delaporte<sup>c</sup>, I. Zergioti<sup>a,\*,</sup>

[B](#) [Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.10.066>

[Get rights and content](#)

### Highlights

- Laser Direct Writing of metallic patterns with a minimum feature size of 1  $\mu\text{m}$ .
- Selective Laser Ablation of 50 nm thick metal films on flexible substrates.
- Selective Laser sintering resulting in an electrical resistivity of 9  $\mu\Omega\text{ cm}$ .
- Laser fabrication of interdigitated electrodes for sensor applications.

### Abstract

To date, Laser Direct Write (LDW) techniques, such as Laser Induced Forward Transfer (LIFT), selective laser ablation and selective laser sintering of metal nanoparticle (NP) ink layers are receiving growing attention for the printing of uniform and well-defined conductive patterns with resolution down to 10  $\mu\text{m}$ . For flexible substrates in particular, selective laser sintering of such NP patterns has been widely applied, as a low temperature and high resolution process compatible with large area electronics. In this work, LDW of silver NP inks has been carried out on polyethylene-terephthalate (PET), polyethylene-naphthalate (PEN) and polyimide (PI) substrates to achieve low electrical resistivity electrodes. In more detail, high speed short pulsed (picosecond and nanosecond) lasers with repetition rates up to 1 MHz were used to print (LIFT) metal NP inks. We thus achieved uniform and continuous patterns with a minimum feature size of 1  $\mu\text{m}$  and a total footprint larger than 1  $\text{cm}^2$ . Next, the printed patterns were laser sintered with ns pulses at 532 nm over a wide laser fluence window, resulting in an electrical resistivity of 10  $\mu\Omega\text{ cm}$ . We carried out spatial beam shaping experiments to achieve a top-hat laser intensity profile and employed selective laser ablation of thin films (thickness on the order of 100 nm) to produce silver micro-electrodes with a resolution on the order of 10  $\mu\text{m}$  and a low line edge roughness. Laser sintering was combined with laser ablation to constitute a fully autonomous micro-patterning technique of metallic micro-features, with a 10  $\mu\text{m}$  resolution and geometrical characteristics tuned for interdigitated electrodes for sensor applications.

### Keywords

Selective laser ablation; Flexible substrates; Laser Induced Forward Transfer; Metal micro-patterns



## Laser induced forward transfer of Ag nanoparticles ink deposition and characterization

M. Makrygianni, I. Kalpyris, C. Boutopoulos<sup>1</sup>, I. Zergioti

[Show more](#)

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.099>

[Get rights and content](#)

### Highlights

- Laser printing of silver nanoparticles ink to be used as conductive patterns on flexible substrates.
- Printing of uniform circular shaped silver droplets with a diameter of a few micrometers.
- Promising conductive ink exhibiting high conductivity and low sintering temperature.

### Abstract

In this work, we report on the printing of silver nanoparticles (Ag NPs) ink by means of laser-induced forward transfer (LIFT) process. The optimum conditions for printing circular shaped features using a Nd:YAG laser at 266 nm have been examined. A study of the influence of the laser fluence and the use of a pre-coated intermediate layer (sacrificial layer) on the donor substrate was performed in order to understand how these parameters affect the printed droplets morphology. We also provide a detailed discussion of the influence of the annealing temperature on the printed features morphology and on their resistivity. Based on these results, the conditions have been determined for printing uniform circular shaped droplets with a diameter as small as 25  $\mu\text{m}$  and an average thickness of 150 nm. Atomic force microscopy on the cured printed droplets revealed a uniform surface morphology with no coffee ring effect. Finally, conductive features with reasonably low resistivity (approximately eleven times that of bulk silver) and at sufficiently low sintering temperatures (100–150 °C) were produced on silicon oxide on silicon and flexible polyimide substrates.

### Keywords

Laser-induced forward transfer; Sintering; Silver nanoparticles ink



## Laser printing and characterization of semiconducting polymers for organic electronics

Authors

[Authors and affiliations](#)

M. Makrygianni, E. Verrelli, N. Boukos, S. Chatzandroulis, D. Tsoukalas, I. Zergioti

Article

First Online: 30 August 2012

337

7

Downloads

Citations

### Abstract

Hybrid organic/inorganic thin-film transistors (TFTs) with bottom-contact configuration were fabricated using the Laser Induced Forward Transfer (LIFT) process. The semiconducting polymer P<sub>3</sub>HT was laser printed from a donor to a receiver substrate in order to form the active layer of the TFTs. With a single laser pulse, P<sub>3</sub>HT pixels were successfully printed.

The printed material was analyzed morphologically by means of Optical Microscopy and its thickness was measured by profilometry. In addition, structural characterization of P<sub>3</sub>HT thin films before and after laser printing took place by using UV-Visible absorption spectroscopy and X-Ray Diffraction. It was found that the crystallinity of the investigated films is improved upon annealing. An organic thin-film transistor (OTFT) with laser printed P<sub>3</sub>HT pixel as a channel layer was then fabricated. The OTFTs indicated a field-effect mobility up to  $2.23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  and an on/off ratio on the order of 10–100.