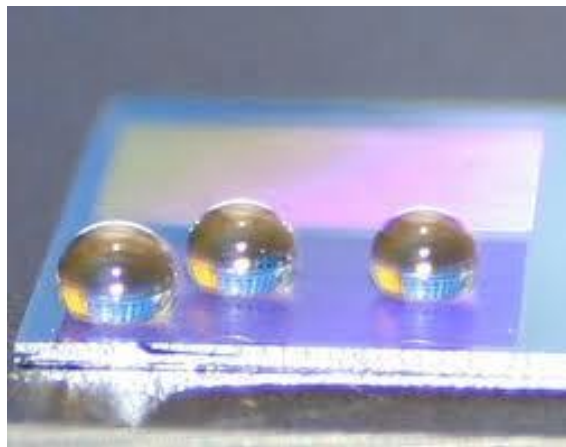
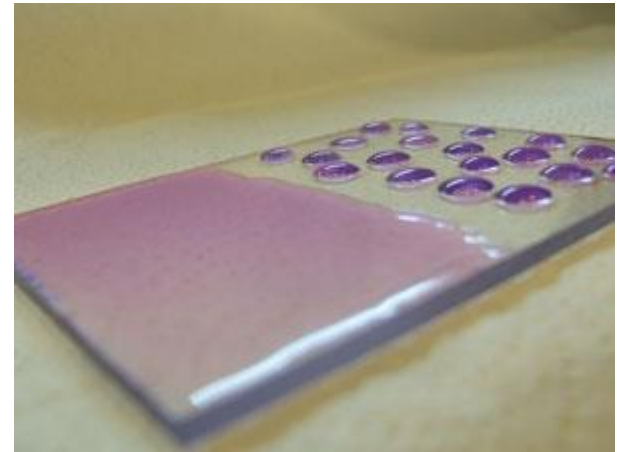


INKJET PRINTING COME TECNICA DI PATTERNING

Seminario per il corso di
Tecniche e Dispositivi Elettronici Avanzati

A.A. 2016/2017

Silvia Conti, PhD Student



SOMMARIO

- Interazioni tra corpi
 - Definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Angolo di contatto
 - Equazione di Young
 - Viscosità
- Elettronica stampata
 - Tecniche di stampa
- Inkjet printing
 - Descrizione della tecnica
 - Formulazione degli inchiostri
 - Modifica delle energie superficiali



ENERGIA LIBERA DI GIBBS

Energy available to do work

$$\Delta U = Q + L \quad 1^\circ \text{ Principio}$$

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V \quad P = \text{cost}$$

$$\Delta S = \frac{Q_{REV}}{T} \quad T = \text{cost}, 2^\circ \text{ Principio}$$

$$\Delta U = T\Delta S + L_{REV}$$

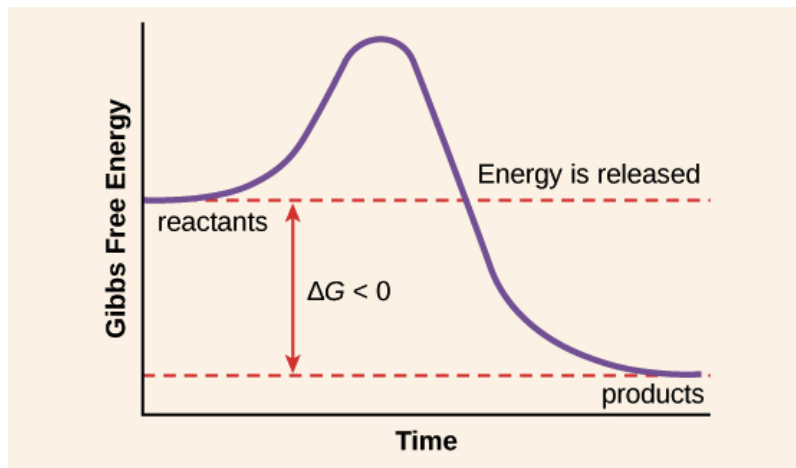
$$\Delta H - T\Delta S = P\Delta V + L_{REV}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

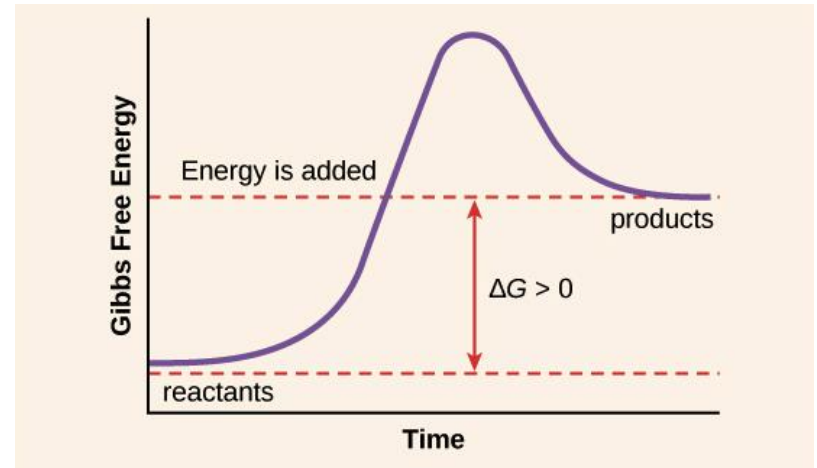
ENERGIA LIBERA DI GIBBS

Energy available to do work

Reazione ESOERGONICA $\Delta G < 0$
→ SPONTANEA

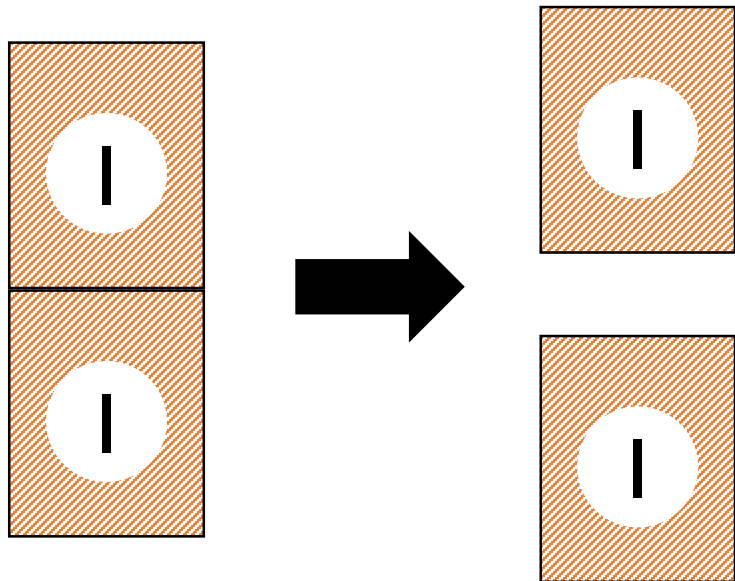


Reazione ENDOERGONICA $\Delta G > 0$
→ NON SPONTANEA



ENERGIA DI COESIONE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



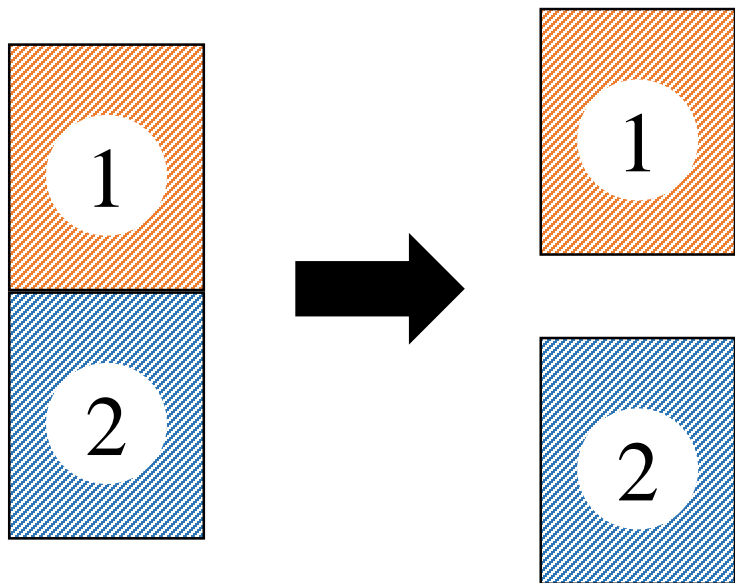
- Energia di coesione:
lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di un mezzo dal contatto all'infinito

• $W_{11} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$

- Indica attrazione tra corpi formati da molecole di tipo uguale

ENERGIA DI ADESIONE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia di adesione:**

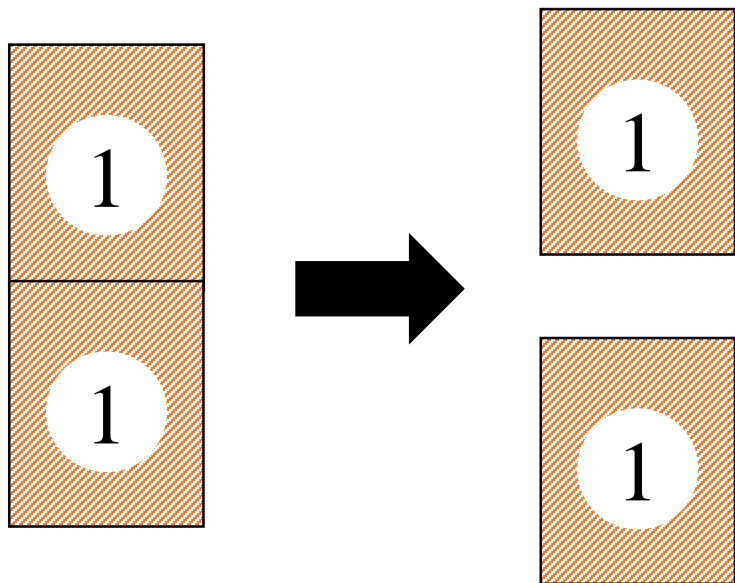
lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di due mezzi immiscibili diversi 1 e 2 dal contatto all'infinito

- $W_{12} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$

- Indica attrazione tra corpi costituiti da molecole di tipo diverso

ENERGIA SUPERFICIALE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive

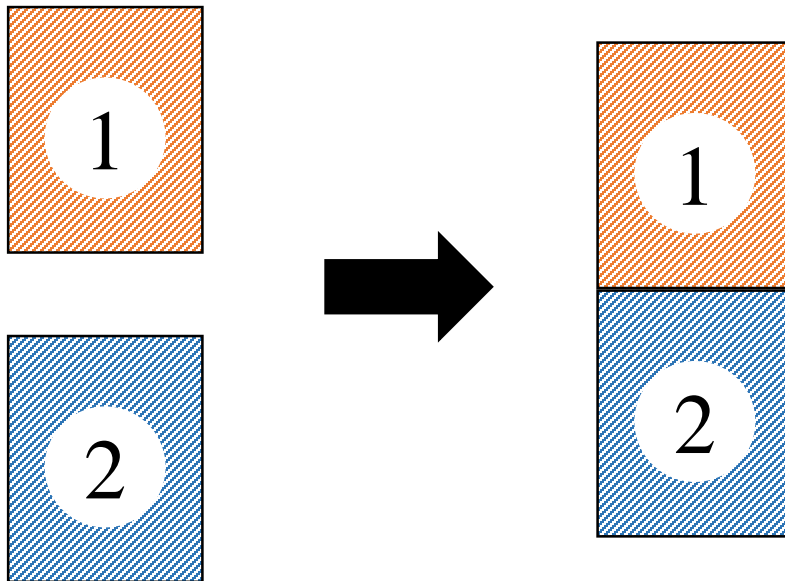


- **Energia superficiale:**
variazione di energia di un mezzo quando la sua superficie aumenta di un valore unitario
- Equivale a separare due mezze unità di un corpo

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} W_{11} \text{ [J/m}^2\text{]} > 0$$

ENERGIA INTERFACCIALE

- Ipotesi: corpi nel vuoto \rightarrow energie attrattive



- **Energia interfacciale:**

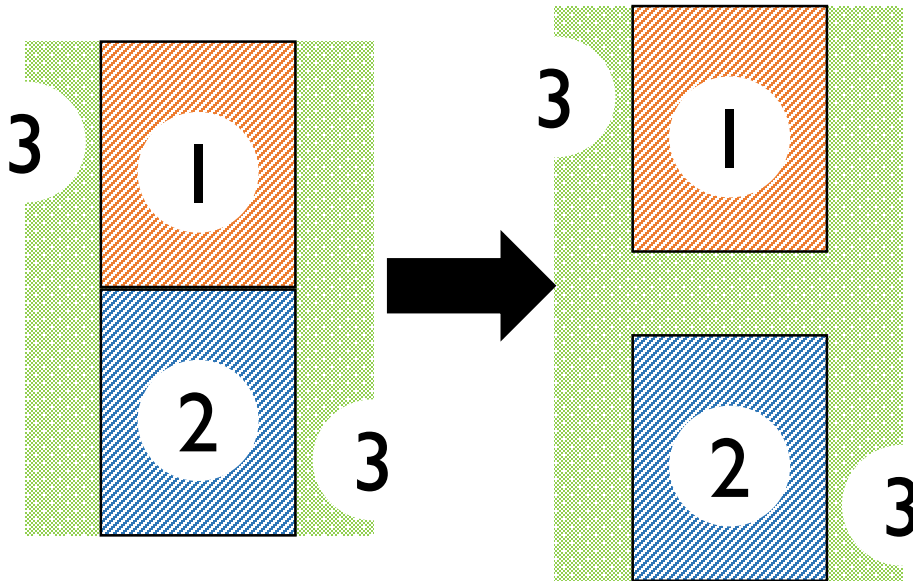
bilancio energetico in seguito all'aumento dell'area di interfaccia tra due mezzi non mescolabili di una unità

- Prima vengono create le superfici di mezza area unitaria 1 e 2, poi vengono messe in contatto

$$\begin{aligned} \gamma_{12} &= \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} = \\ &= \gamma_1 + \gamma_2 - W_{12} \end{aligned}$$

ENERGIA DI ADESIONE IN UN TERZO MEZZO

- Ipotesi: corpi in un terzo mezzo \rightarrow energie attrattive o repulsive



- Energia di adesione in un terzo mezzo:

lavoro compiuto per separare aree unitarie ($A = 1$) di due mezzi diversi 1 e 2 all'interno del mezzo 3 dal contatto all'infinito

- 1, 2, 3 non mescolabili

Bilancio energetico

$$\begin{aligned} W_{132} &= W_{12} + W_{33} - W_{13} - W_{23} = \\ &= (\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}) + 2\gamma_3 - (\gamma_1 + \gamma_3 - \gamma_{13}) - (\gamma_2 + \gamma_3 - \gamma_{23}) = \gamma_{13} + \gamma_{23} - \gamma_{12} \end{aligned}$$

$W_{132} > 0 \rightarrow$ attrazione tra 1 e 2 nel mezzo 3

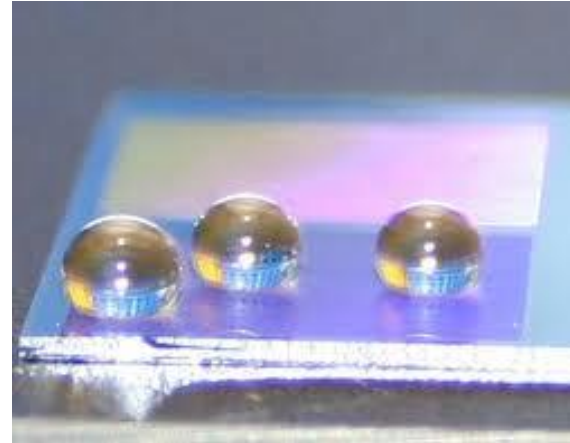
$W_{132} < 0 \rightarrow$ repulsione tra 1 e 2 nel mezzo 3

SOMMARIO

- Interazioni tra corpi
 - Definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Angolo di contatto
 - Equazione di Young
 - Viscosità
- Elettronica stampata
 - Tecniche di stampa
- Inkjet printing
 - Descrizione della tecnica
 - Formulazione degli inchiostri
 - Modifica delle energie superficiali

CASO REALE: SOLIDO, LIQUIDO, GAS

- Caso pratico:
 - 1 → Liquido (L)
 - 2 → Solido (S)
 - 3 → Gas (G)



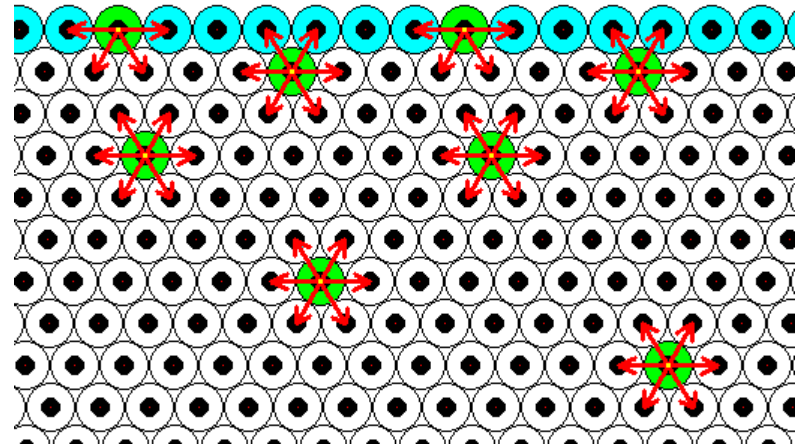
- $W_{SGL} = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL}$

- In questo caso si parla di energie di interazione tra particelle liquide e superfici solide immerse in un gas

ENERGIA SUPERFICIALE

Per le molecole è energeticamente favorevole essere circondate da altre molecole. Infatti, si attraggono reciprocamente per mezzo di forze attrattive senza le quali non si avrebbero le fasi condensate (es. Forze di Van der Waals, Legami idrogeno, Legami dipolo-dipolo....)

In superficie le molecole sono circondate solo parzialmente da altre molecole: il numero di molecole adiacenti è minore che nella zona di bulk



Per portare una molecola dal bulk alla superficie è necessario compiere lavoro



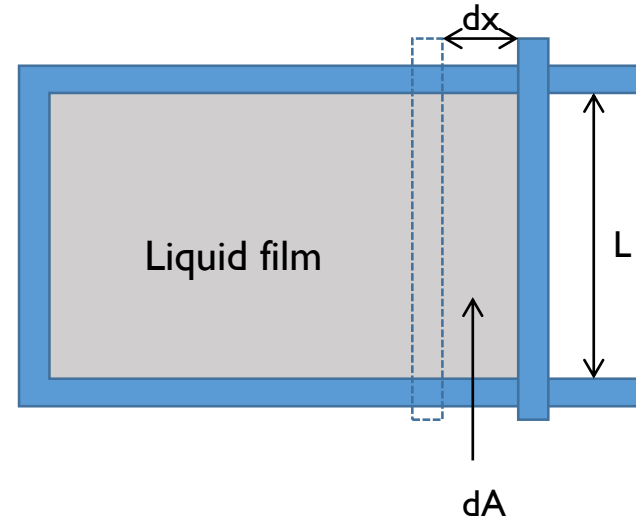
L'energia di superficie rappresenta l'energia necessaria per la rottura dei legami intermolecolari che permette la formazione della superficie stessa

ENERGIA SUPERFICIALE – FASE LIQUIDA

Per un liquido **tensione superficiale** ed energia di superficie coincidono.

Consideriamo un film liquido all'interno di una cornice con un lato mobile

Se si vuole aumentare l'area superficiale, muovendo, ad esempio, il lato mobile verso destra di una distanza dx , sarà necessario compiere un certo lavoro $dW \rightarrow$ questo lavoro sarà proporzionale all'aumento dell'area superficiale dA tramite una costante di proporzionalità definita **tensione superficiale**:



$$dW = \gamma \cdot dA$$

La tensione superficiale può essere anche definita come la forza necessaria, per unità di lunghezza, per mantenere fisso il lato mobile della cornice:

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{F}{L}$$

$$dW = F \cdot dx = \gamma \cdot dA = \gamma \cdot 2L \cdot dx$$

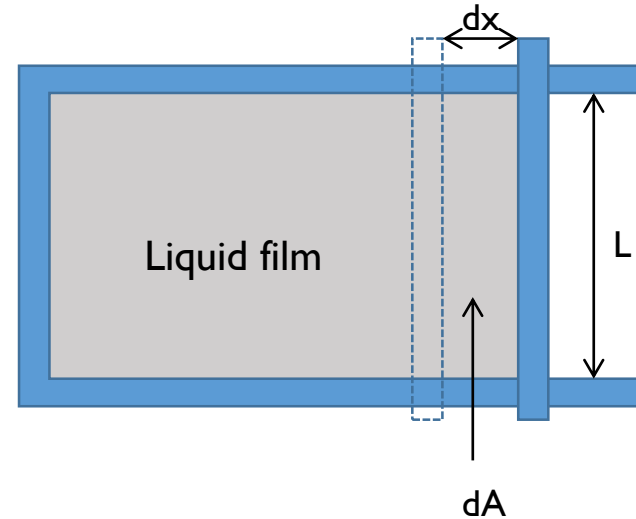
$$F = \frac{dW}{dx} = \gamma 2L$$

ENERGIA SUPERFICIALE – FASE LIQUIDA

Per un liquido **tensione superficiale** ed energia di superficie coincidono.

Consideriamo un film liquido all'interno di una cornice con un lato mobile

Se si vuole aumentare l'area superficiale, muovendo, ad esempio, il lato mobile verso destra di una distanza dx , sarà necessario compiere un certo lavoro $dW \rightarrow$ questo lavoro sarà proporzionale all'aumento dell'area superficiale dA tramite una costante di proporzionalità definita **tensione superficiale**:



$$dW = \gamma \cdot dA$$

La tensione superficiale può essere anche definita come la forza necessaria, per unità di lunghezza, per mantenere fisso il lato mobile della cornice:

$$\gamma = \frac{1 F}{2 L}$$

γ dipende dalla composizione della fase liquida, della fase gassosa, dalle condizioni ambientali (T, P) ma è indipendente dalla geometria del sistema considerato

Tensione superficiale γ di alcuni liquidi a differenti temperature

Sostanza	T	γ [mN/m]	Sostanza	T	γ [mN/m]
H ₂ O	10°C	74,23	Mercurio	25°C	485,48
	25°C	71,99	Benzene	25°C	28,22
	50°C	67,94	Toluene	25°C	27,93
	75°C	63,57	<i>n</i> -ottano	10°C	22,57
	100°C	58,91		25°C	21,14
Etanolo	10°C	23,22		50°C	18,77
	25°C	21,97		75°C	16,39
	50°C	19,89		100°C	14,01
Acetone	25°C	23,96	Argon	90K	11,90

$$\gamma = 1 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 1 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = 0.001 \frac{\text{N}}{\text{m}} = 0.001 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$$

ENERGIA SUPERFICIALE – FASE SOLIDA

Nella fisica dei solidi per energia di superficie si intende **l'energia in eccesso** che si ha alla superficie di un solido rispetto al bulk.

Si definiscono due tipi di superfici per i solidi:

- Superfici ad **alta energia**:

I legami che tengono insieme gli atomi o le molecole sono di tipo **chimico** (covalenti, ionici o metallici); sono necessarie elevate energie per rompere tali legami.

La maggior parte dei liquidi polari riesce a bagnare completamente una superficie ad alta energia (es: metalli, vetri, ceramiche)

- Superfici a **bassa energia**:

I legami che tengono insieme gli atomi o le molecole sono di tipo **fisico** (legami di Van der Waals e legami idrogeno); sono sufficienti basse energie per rompere tali legami.

Tali superfici possono permettere una bagnabilità completa o parziale a seconda del tipo di liquido. (es: solidi molecolari, idrocarburi, ghiaccio)

BAGNABILITÀ

- Abilità di un liquido di mantenere il contatto con una superficie solida, è legata alle **interazioni intermolecolari** che sono presenti quando fase liquida e fase solida entrano in contatto
- Il **grado di bagnabilità** è determinato dall'equilibrio tra le **energie di adesione** e le **energie di coesione** del liquido stesso

- **Energia di Adesione:**
energia di attrazione tra specie molecolari **diverse**
Liquido-solido: energia che permette ad una goccia di liquido di ricoprire una superficie solida



- **Energia di Coesione:**
energia di attrazione tra molecole di tipo **uguale**
Liquido-solido: energia che permette ad una goccia di liquido di evitare il contatto con una superficie solida

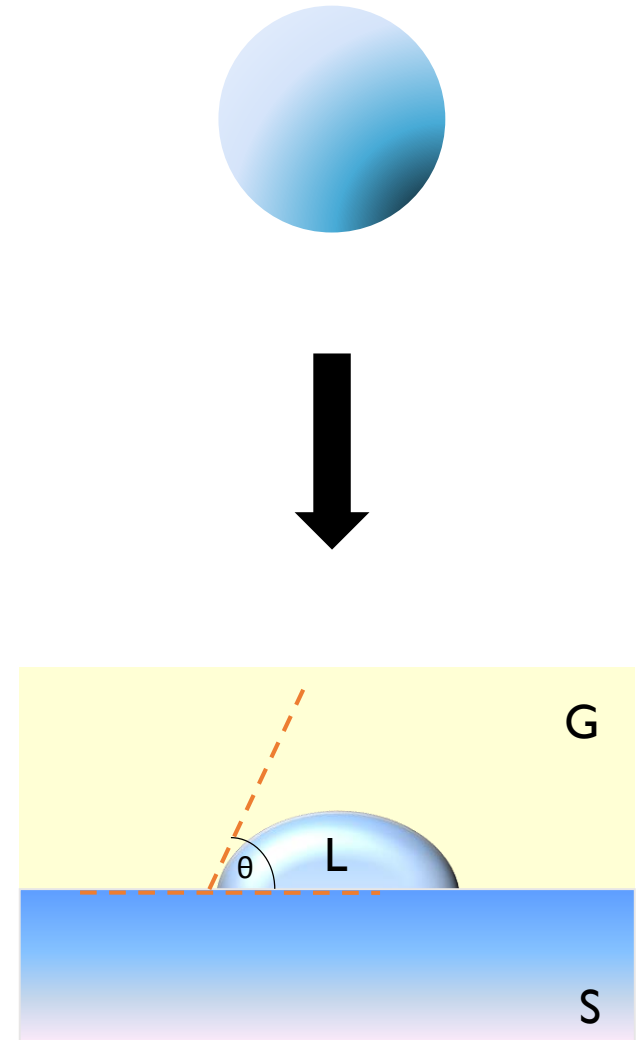


ANGOLO DI CONTATTO

θ = angolo formato dall'incontro dell'interfaccia liquido-gas con l'interfaccia liquido-solido
(o, meno tipicamente, liquido-liquido)

La trattazione teorica dell'angolo di contatto si basa sull'equilibrio termodinamico tra 3 fasi:

- Fase liquida della goccia (L)
- Fase solida del substrato (S)
- Fase gassosa dell'ambiente (G)



L'angolo di contatto viene misurato per determinare la bagnabilità di una superficie. È importante arrivare ad una valutazione quantitativa di θ

ANGOLO DI CONTATTO

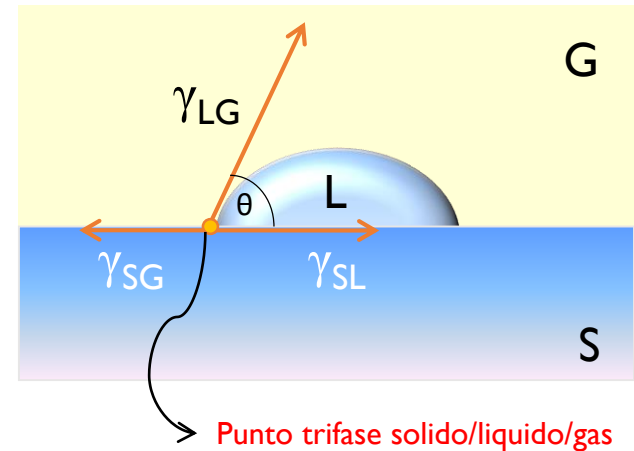
VALUTAZIONE QUANTITATIVA

Esprimiamo la condizione di equilibrio in termini di forza di interazione all'interfaccia:

γ_{SG} : tensione interfacciale solido/gas

γ_{LG} : tensione interfacciale liquido/gas
(tensione superficiale)

γ_{SL} : tensione interfacciale solido/liquido



Condizione di equilibrio: (bilancio delle forze orizzontali agenti sulla goccia)

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0 \quad \text{Equazione di Young}$$



$\gamma_{SG} > \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \longrightarrow$ Bagnabilità completa ($\cos\theta > 1$)

$\gamma_{SL} > \gamma_{SG} + \gamma_{LG} \longrightarrow$ Bagnabilità nulla ($\cos\theta < -1$)

Condizioni di non equilibrio
(l'equazione di Young non ammette soluzioni)

EQUAZIONE DI YOUNG - DERIVAZIONE TERMODINAMICA

Si considera la variazione di energia libera di Gibbs dG quando la goccia di liquido si espande di una quantità infinitesimale sulla superficie solida:

- $dG < 0 \rightarrow$ il processo sarà spontaneo
- $dG > 0 \rightarrow$ la goccia si contrarrà
- $dG = 0 \rightarrow$ condizione di equilibrio

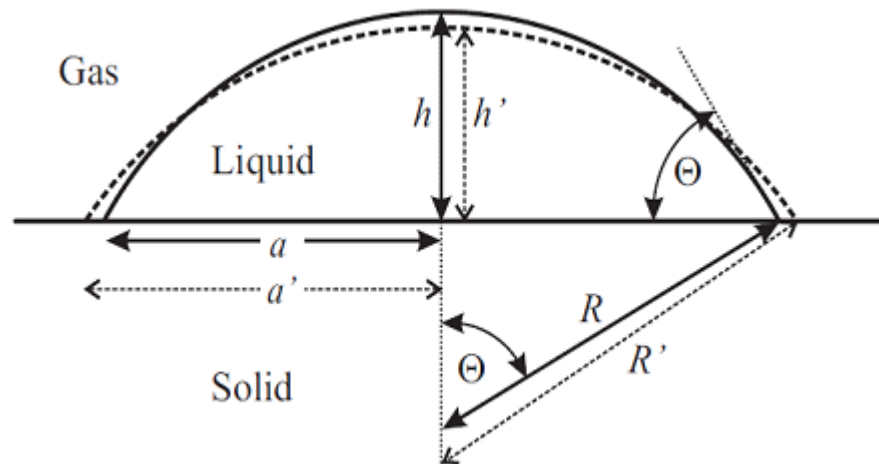
Durante l'espansione:

il raggio della zona di contatto tra le tre fasi passa da un valore a ad un valore $a' = a + da$



considerando il volume costante,

l'altezza della calotta sferica passa da un valore h ad un valore $h' = h + dh$ (con $dh < 0$)



EQUAZIONE DI YOUNG - DERIVAZIONE TERMODINAMICA

1. La goccia si espande: la superficie solida libera diventa interfaccia liquido-solido:

$$dA_{SL} = 2\pi a da$$

$$dG_{SL} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})dA_{SL}$$

2. Un piccolo cambiamento nel raggio di contatto a provoca un cambiamento nell'area della superficie liquida (considerando θ costante):

$$dA_L = \frac{\partial A_L}{\partial a} da + \frac{\partial A_L}{\partial h} dh = 2\pi a da + 2\pi h dh$$

3. Calcolo dV

$$dV = \frac{\partial V}{\partial a} da + \frac{\partial V}{\partial h} dh = \frac{\pi}{6} (6ah da + 3a^2 dh + 3h^2 dh)$$

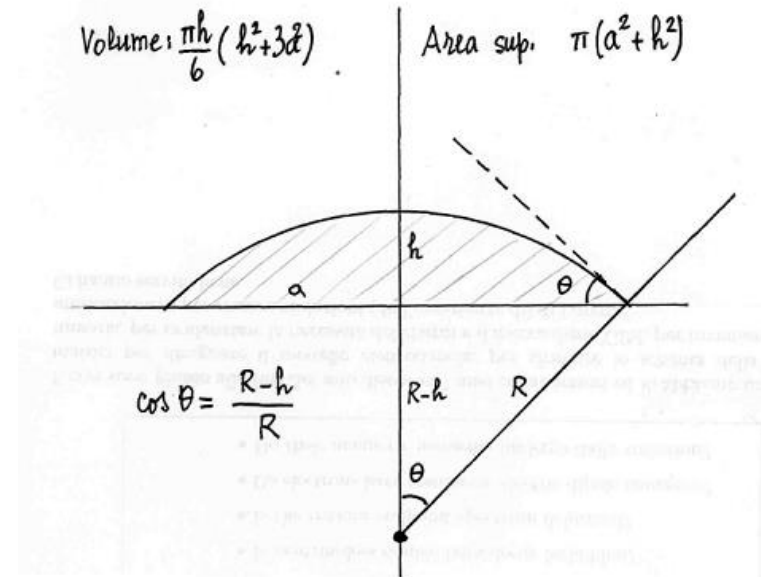
4. Assumendo il volume costante, quindi dV=0:

$$\pi ah da = -\frac{\pi}{2} a^2 dh + \frac{\pi}{2} h^2 dh \quad \frac{dh}{da} = -2 \frac{ah}{a^2 + h^2}$$

5. Dal teorema di Pitagora:

$$R^2 = a^2 + (R - h)^2 \quad a^2 = 2Rh - h^2$$

6. Sostituendo in dh/da:
- $$\frac{dh}{da} = -2 \frac{ah}{a^2 + h^2} = -\frac{a}{R}$$



7. L'area del liquido diventa:

$$dA_L = [2\pi a da + 2\pi h dh] * \frac{da}{da} = \dots = 2\pi a \left(\frac{R-h}{R} \right) da = 2\pi a \cos \theta da$$

8. Considerando ora la variazione dell'Energia libera di Gibbs:

$$dG = dG_L + dG_{SL} = \gamma_{LG} dA_L + (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) dA_{SL}$$

$$dG = 2\pi a \cos \theta da \gamma_{LG} + 2\pi a da (\gamma_{SL} - \gamma_{SG})$$

9. All'equilibrio, l'energia libera del sistema deve essere minima → la sua derivata deve essere uguale a 0 :

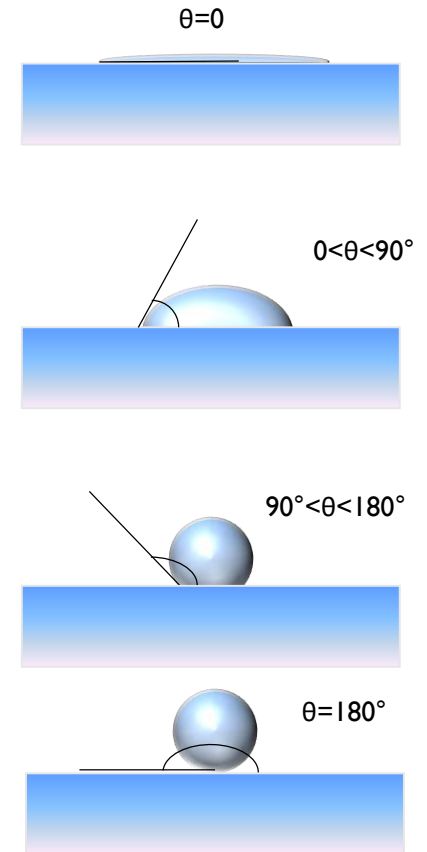
$$\frac{dG}{da} = 2\pi a \cos \theta \gamma_{LG} + 2\pi a (\gamma_{SL} - \gamma_{SG}) = 0$$

Si ottiene così l'EQUAZIONE DI YOUNG

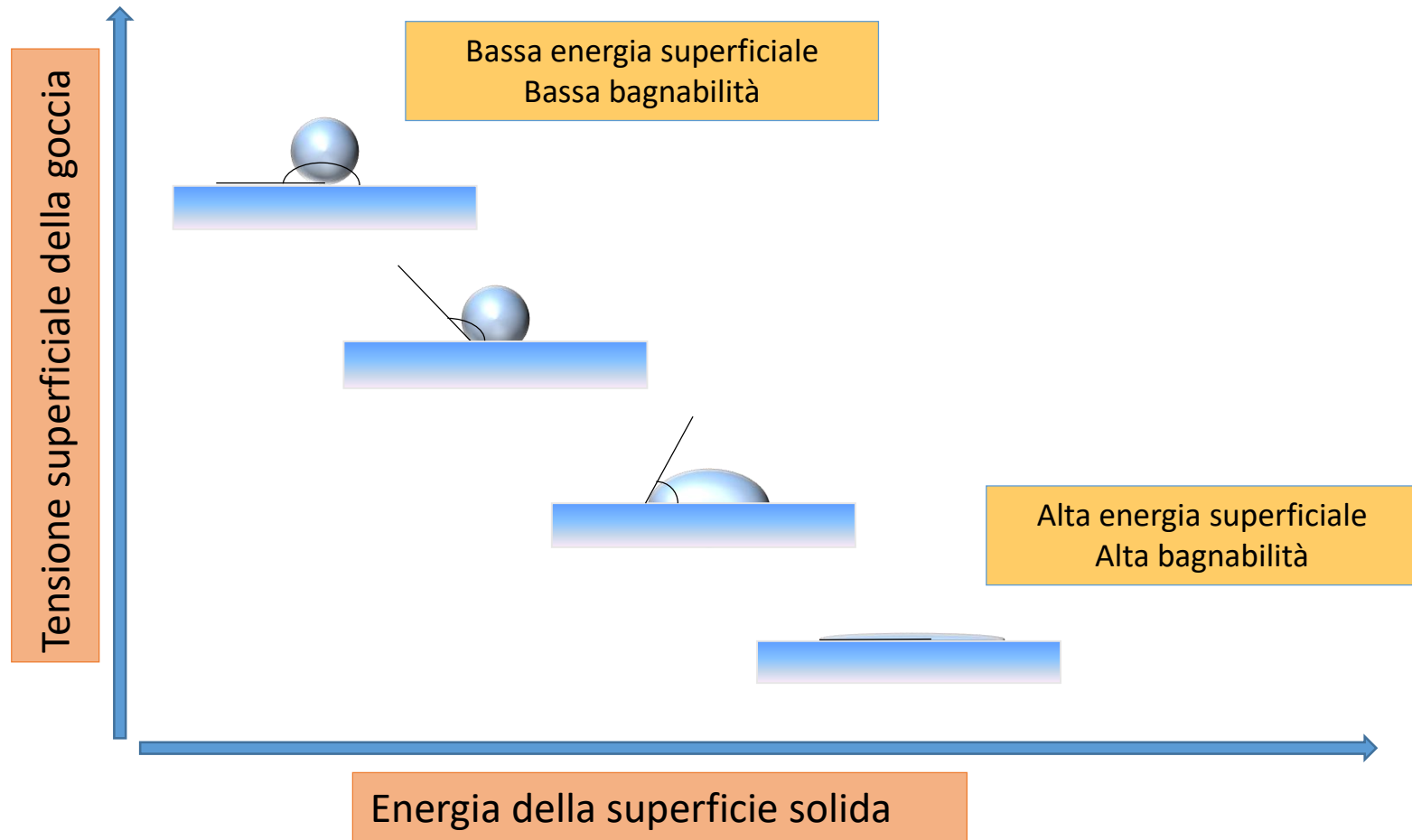
$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

ANGOLO DI CONTATTO – BAGNABILITÀ FORZE DI ADESIONE/COESIONE

Angolo di contatto	Grado di bagnabilità	Forza di:	
		Adesione	Coesione
$\theta=0$	Perfetta	Molto Forte	Molto Debole
$0<\theta<90^\circ$	Alta	Forte Debole	Forte Debole
$90^\circ<\theta<180^\circ$	Bassa	Debole	Forte
$\theta=180^\circ$	Nulla	Molto Debole	Molto Forte



ANGOLO DI CONTATTO - ENERGIA DI SUPERFICIE TENSIONE SUPERFICIALE - BAGNABILITÀ



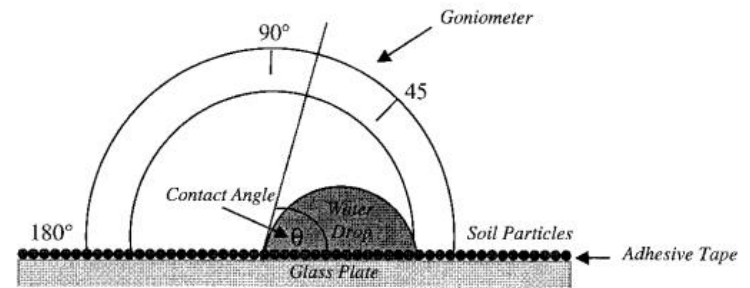
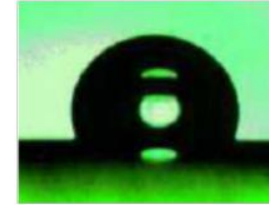
ANGOLO DI CONTATTO – METODI DI MISURA

Metodo della goccia sessile

Il metodo più comunemente utilizzato per misurare l'angolo di contatto è l'osservazione di una goccia sessile al microscopio



Permette di determinare le caratteristiche di bagnabilità di una zona localizzata della superficie di un solido



Una sorgente luminosa viene posizionata dietro alla goccia che appare quindi scura

L'angolo di contatto può essere determinato:

- direttamente con un goniometro
- l'immagine può essere salvata e i dati, successivamente, fittati utilizzando l'equazione di Laplace

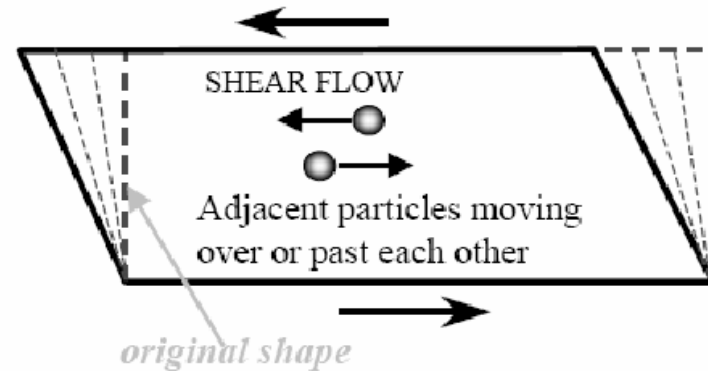
Lo stesso procedimento può essere adottato per misurare la tensione superficiale del liquido

La **reologia** è la disciplina che studia lo scorrimento e la deformazione dei materiali in seguito all'azione di una forza ed in relazione a:

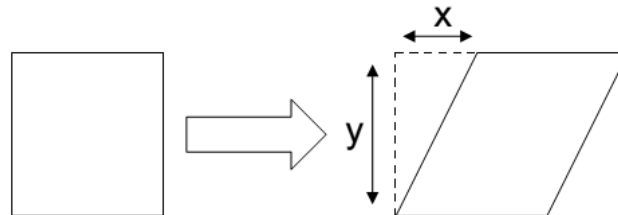
- l'intensità della forza
- la durata di applicazione della forza
- la velocità di applicazione della forza

La reologia applicata ai sistemi liquidi o semisolidi studia essenzialmente il flusso

Il flusso è lo scorrimento di un materiale in cui gli elementi adiacenti che lo costituiscono si muovono in maniera relativa gli uni agli altri. Se tali elementi si muovono uno dietro l'altro o uno su l'altro, si parla di flusso di taglio → shear flow



$\gamma = \textit{shear strain}$ = spostamento in direzione x/distanza in direzione y

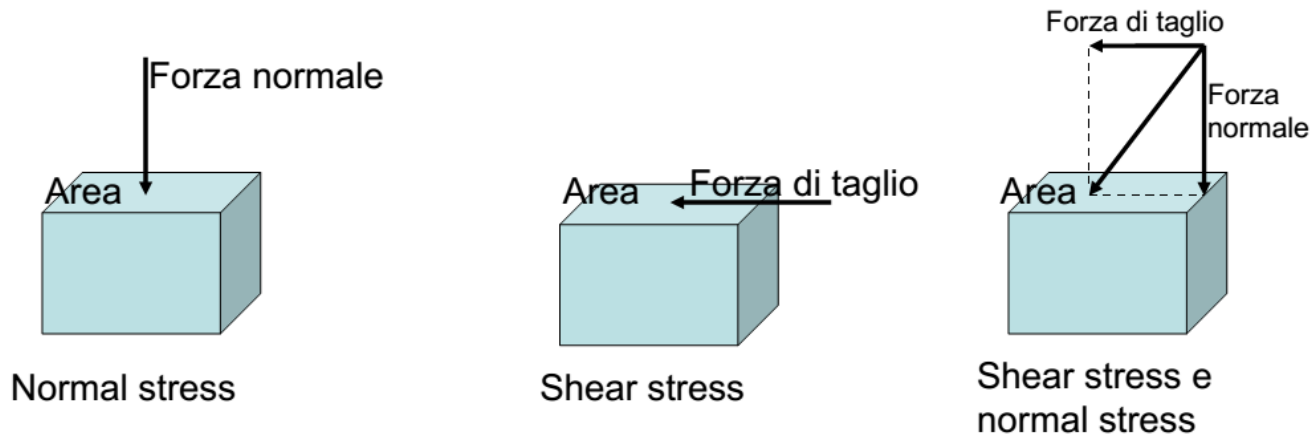


Affinché un materiale scorra o venga deformato è necessario applicare una determinata forza

↓
tale forza viene, generalmente, convertita in pressione

↓
 $\sigma = \text{sforzo, carico o stress [Pa]}$

Lo stress può essere applicato perpendicolarmente alla superficie del corpo (normal stress o sforzo normale) o parallelamente (shear stress o sforzo di taglio, tangential stress o sforzo tangenziale). Se viene applicato da qualsiasi altra direzione, sarà composto da entrambi le componenti



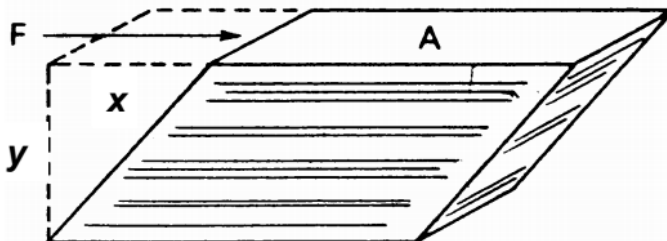
VISCOSITÀ

Se applichiamo uno shear stress ad un liquido, genereremo un flusso di taglio. Tale flusso può essere immaginato come una serie di piani paralleli che scorrono uno su l'altro, con gli strati più vicini alla superficie dove è applicato lo sforzo che scorrono più velocemente di quelli sottostanti

Nel caso più semplice la differenza di velocità è proporzionale alla distanza, così se mi allontano di una distanza doppia anche la variazione di velocità sarà doppia. In questo modo la differenza di velocità di ogni strato è costante

$\dot{\gamma}$ = shear rate (velocità di taglio)

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{x} \frac{dx}{dt} = \frac{v}{x} \text{ [s}^{-1}\text{]}$$



Liquidi

si applica
↓

shear stress σ

si misura
↓

shear rate $\dot{\gamma}$

Viscosità dinamica

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} = \sigma \frac{x}{v} \text{ [Pa} \cdot \text{s]}$$

$$1 \text{ cP [centiPoise]} = 0,001 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

Viscosità cinematica

$$u = \frac{\eta}{\rho}$$

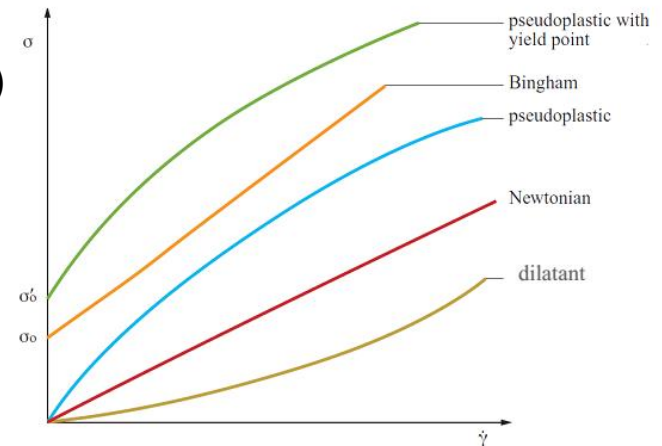
VISCOSITÀ

- Equazione di Newton

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma}$$

La viscosità rappresenta il fattore di proporzionalità (pendenza) tra shear stress e shear rate

- Fluidi Newtoniani: la viscosità è costante ed indipendente dal rapporto shear rate/shear stress → i sistemi seguono la legge di Newton (es. acqua, glicerina)
- Fluidi non-newtoniani tempo indipendenti: la viscosità è una funzione tempo indipendente dello shear stress. Lo shear rate è una funzione non lineare dello shear stress.
 - Fluidi pseudoplastici (es. polimeri a lunga catena)
 - Fluidi dilatanti (es. sospensioni concentrate)
 - Fluidi plastici
 - Fluidi viscoplastici
 - Fluidi plastici di Bingham



- Fluidi non-newtoniani tempo dipendenti: la viscosità è una funzione tempo dipendente. Non è possibile definire una funzione univoca della shear rate rispetto allo shear stress

DETERMINAZIONE DELLA VISCOSITÀ

Curve di flusso

Si basano sulla relazione tra lo shear stress o lo shear rate quando il campione è sottoposto ad un flusso di taglio.



Si ottengono informazioni sul comportamento reologico del materiale in esame



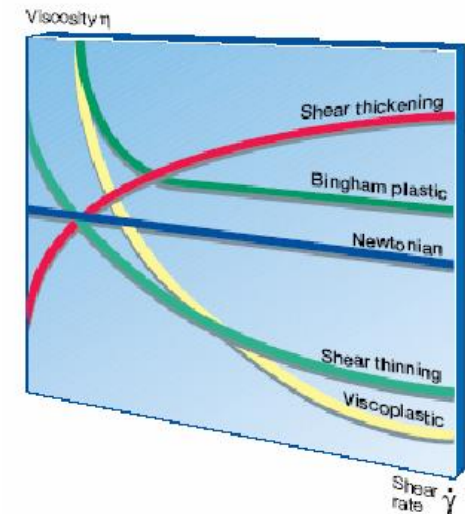
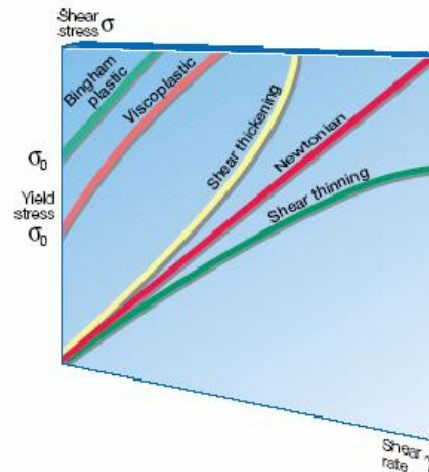
I punti sperimentali possono venire successivamente interpolati con modelli matematici

Power law model (modello empirico)

$$(\sigma - \sigma_0) = K \cdot \dot{\gamma}^n$$

Si può studiare il comportamento del materiale in funzione:

- del gradiente di velocità
- della temperatura
- del tempo



- Viscosimetri capillari
- Viscosimetri rotazionali
- Reometri rotazionali

SOMMARIO

- Interazioni tra corpi
 - Definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Angolo di contatto
 - Equazione di Young
 - Viscosità
- Elettronica stampata
 - Tecniche di stampa
- Inkjet printing
 - Descrizione della tecnica
 - Formulazione degli inchiostri
 - Modifica delle energie superficiali

ELETTRONICA STAMPATA

Low cost

- long switching times
- low integration density
- large area
- simple fabrication
- flexible substrates
- low fabrication cost

Low end

ELETTRONICA CONVENZIONALE

High end

- short switching times
- high integration density
- small area
- sophisticated fabrication
- rigid substrates
- high fabrication cost

High cost

PRINTED ELECTRONICS

Low end



Low cost

- long switching times
- low integration density

- large area
- simple fabrication
- flexible substrates

- low fabrication cost

low mobility of charge carriers

room conditions

additive process

long switching transient regime

room temperature

single deposition step

low working frequencies

flexible and transparent substrates

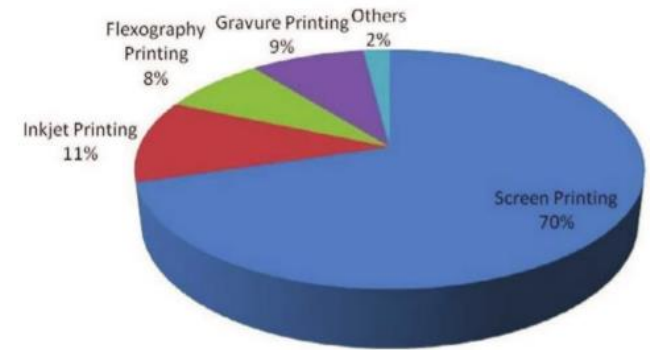
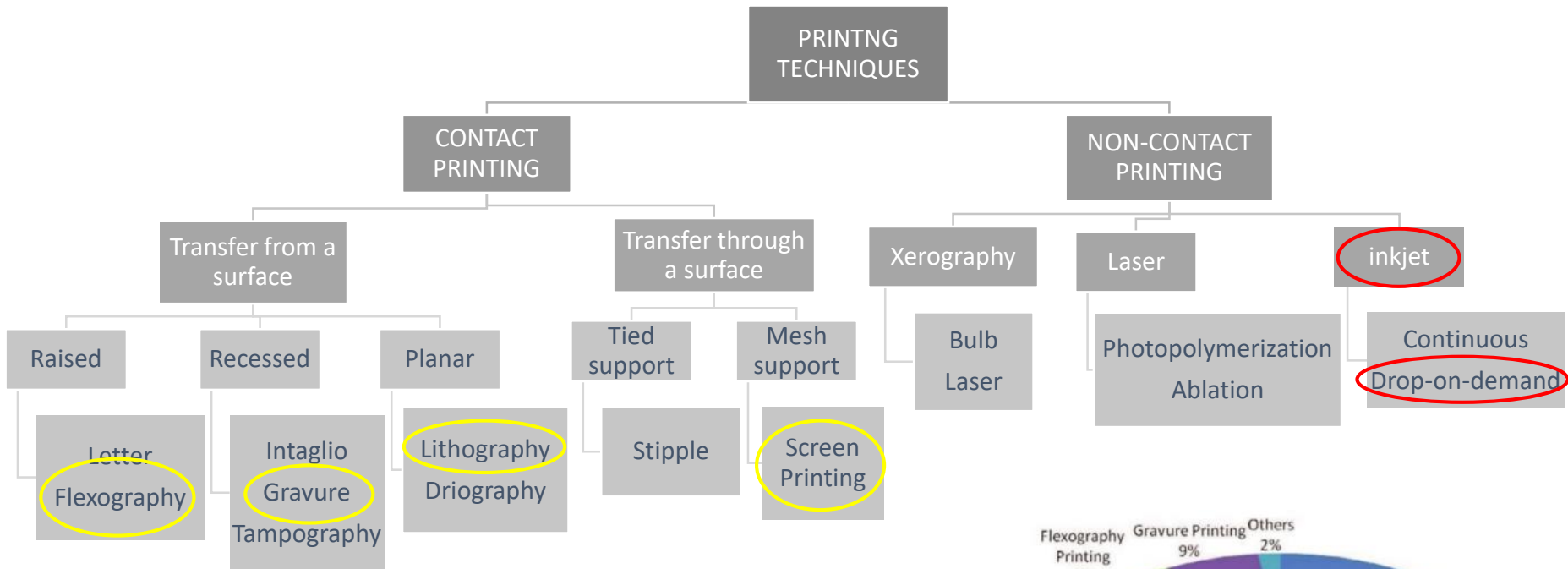
mass production

low resolution (1 μm)

low weight, flexibility, transparency

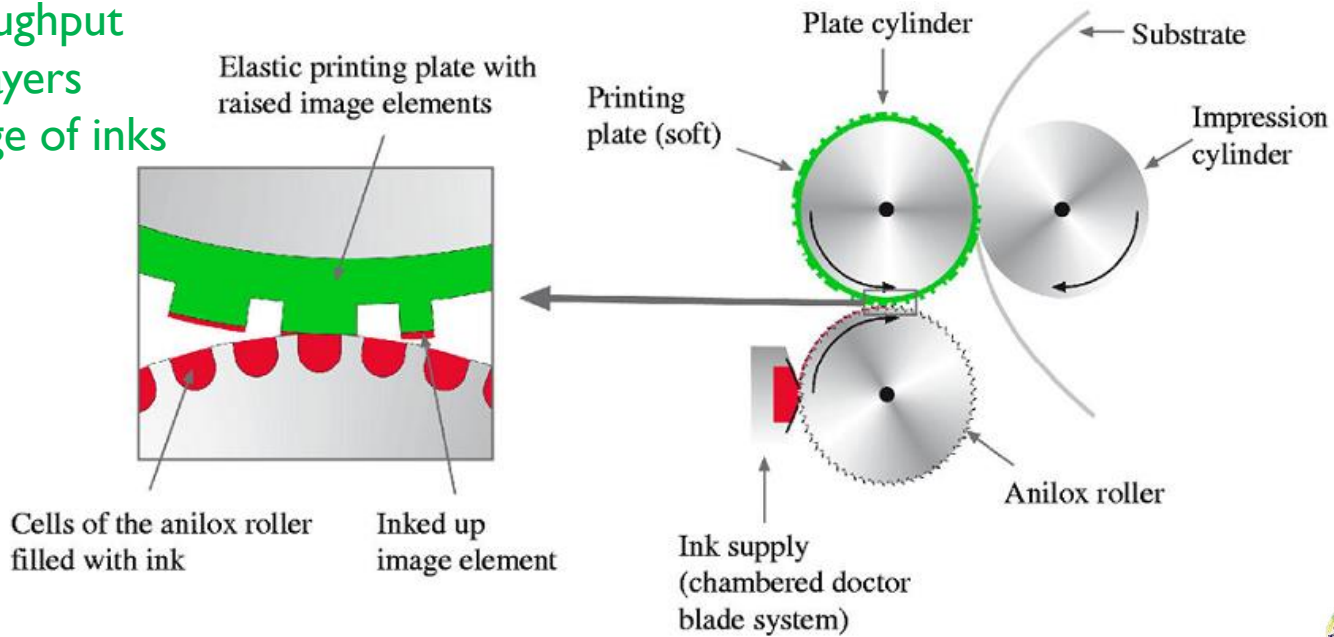
portability, conformability

TECNICHE DI STAMPA

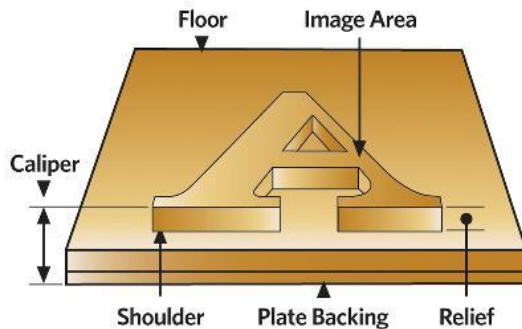


FLEXOGRAPHY

- ↑ inexpensive plate pattern
- ↑ high throughput
- ↑ thin ink layers
- ↑ wide range of inks



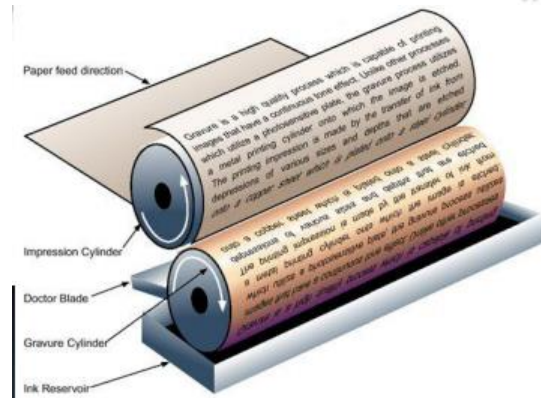
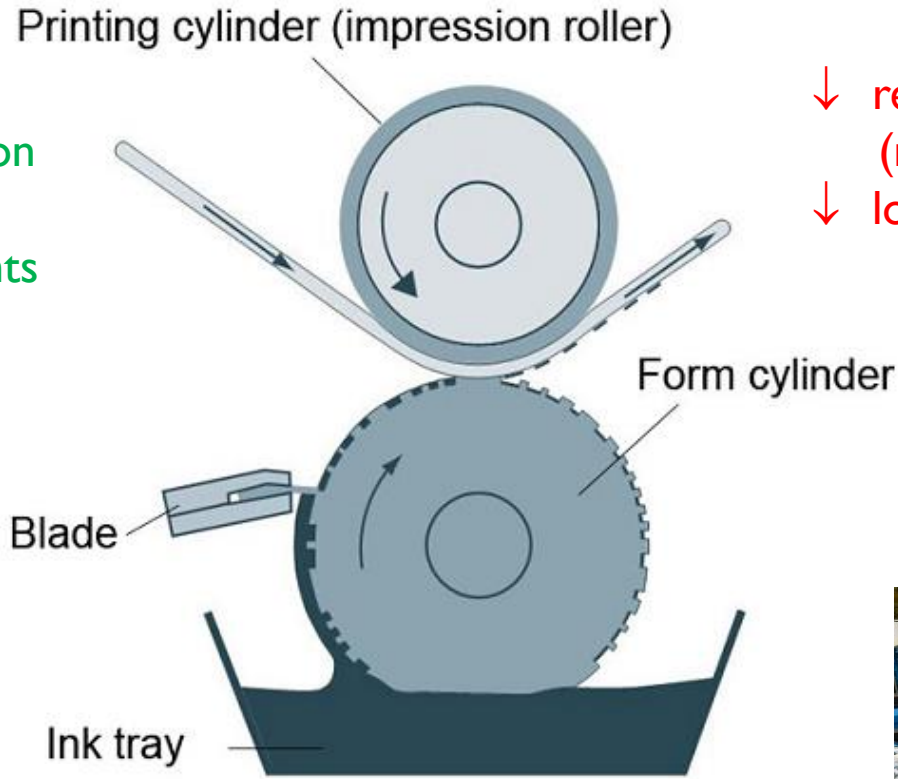
- ↓ plate degradation due to solvents
- ↓ low resolution (halo effect)



GRAVURE PRINTING

- ↑ fast printing
- ↑ dot thickness variation
- ↑ low dot gain
- ↑ use of organic solvents

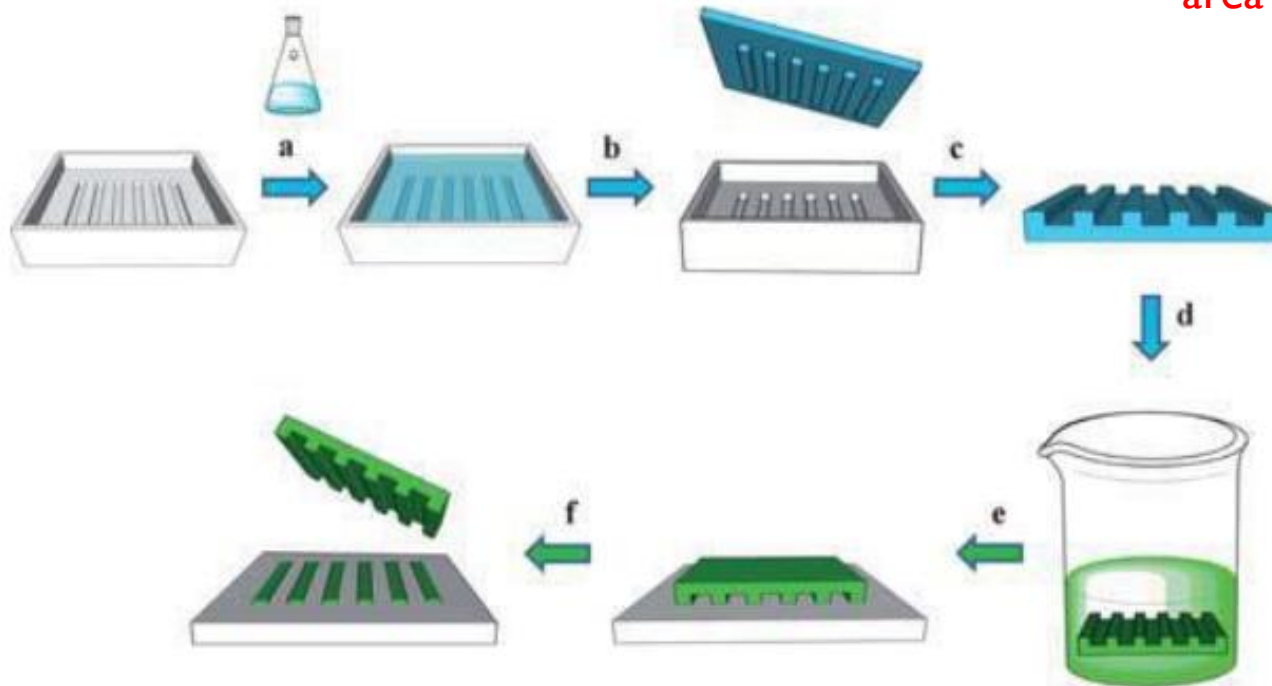
- ↓ relatively high plate cost (metal cylinders)
- ↓ low resolution



SOFT LITHOGRAPHY

↑ high resolution (20nm)
↑ use of organic solvents

↓ low speed
↓ suitable for low area production

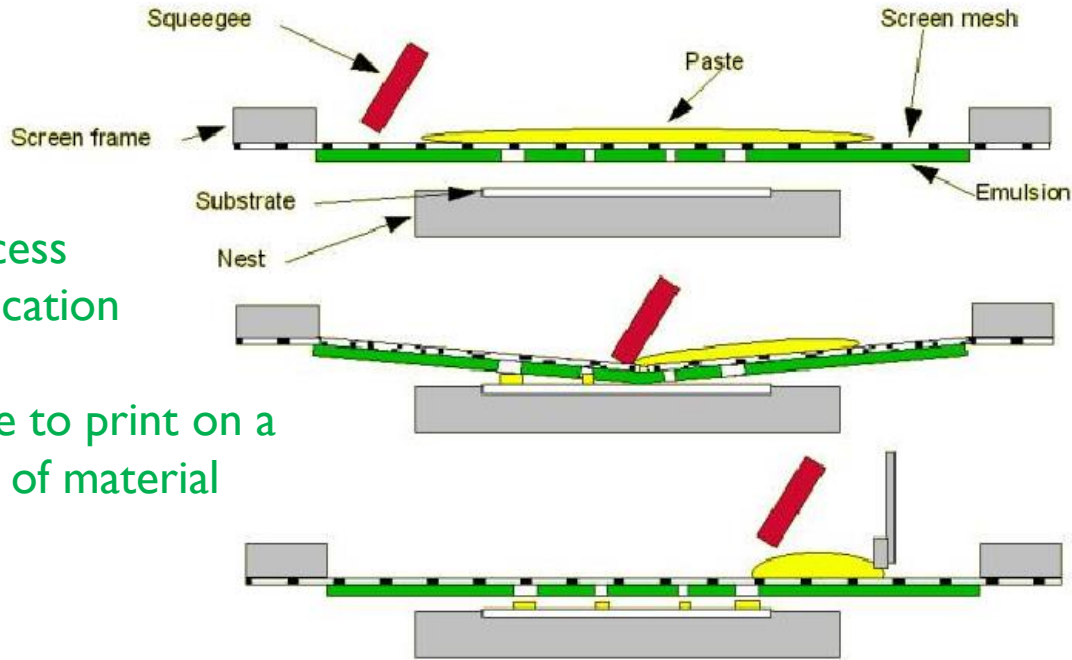


- Importance of the surface chemistries of the **stamp** and **substrate**

Low surface energy

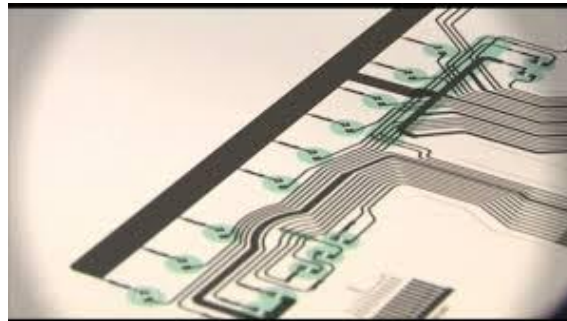
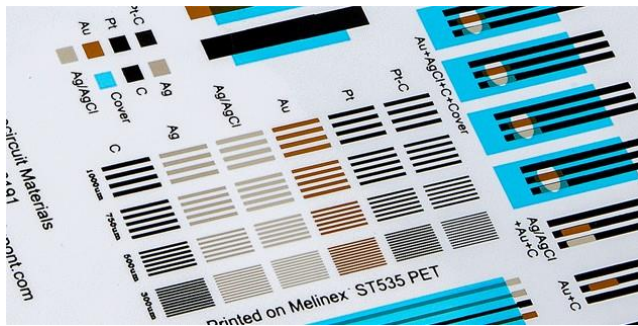
High surface energy

SCREEN PRINTING



- ↑ robust process
- ↑ simple fabrication
- ↑ economic
- ↑ it is possible to print on a wide range of material

- ↓ large feature size ($\approx 100\mu\text{m}$)
- ↓ high ink viscosity
- ↓ slow speed



PARAMETRI CHIAVE

	Flexography	Offset lithography	Gravure printing	Screen printing	Inkjet printing
Printing form	Relief (polymer plate)	Flat (Al plate)	Engraved cylinder	Stencil and mesh	Digital
Typical resolution (lines/cm)	60	100-200	100	50	60-250
Ink viscosity (Pas)	0.05-0.5	30-100	0.01-0.2	0.1-50	0.002-0.1
Substrates	Paper, boards, polymers	Paper, boards, polymers	Coated paper and boards, polymers	All	All, 3D possible
Film thickness (μm)	0.5-2	0.5-2	0.5-2	5-25	0.1-3
Line width (μm)	20-50	10-15	10-50	50-150	1-20
Registration (μm)	<200	>10	>10	>25	<5
Throughput (m^2/sec)	10	20	10	<10	0.01-0.1
Printing speed (m/min)	100-500	200-800	100-1000	10-15	15-500

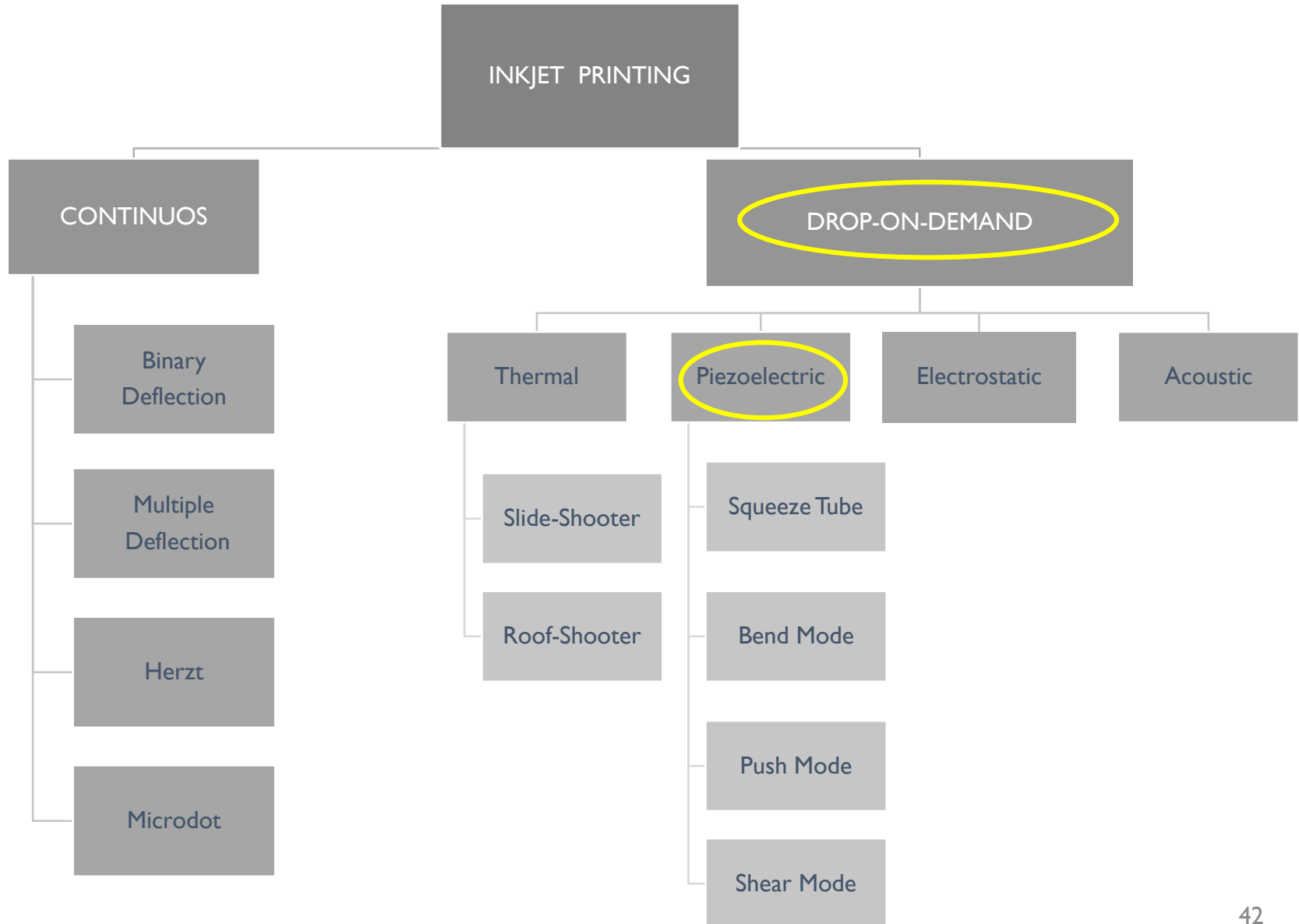
SOMMARIO

- Interazioni tra corpi
 - Definizioni generali
- Interazioni tra particelle e superfici
 - Angolo di contatto
 - Equazione di Young
 - Viscosità
- Elettronica stampata
 - Tecniche di stampa
- Inkjet printing
 - Descrizione della tecnica
 - Formulazione degli inchiostri
 - Modifica delle energie superficiali

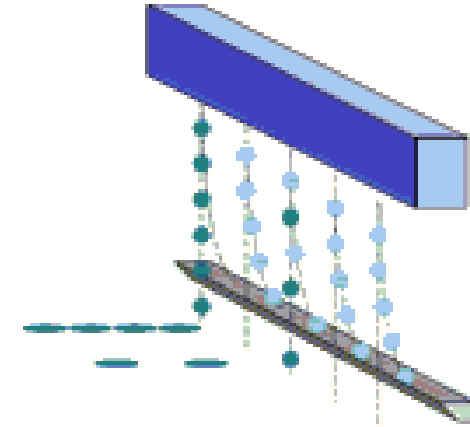
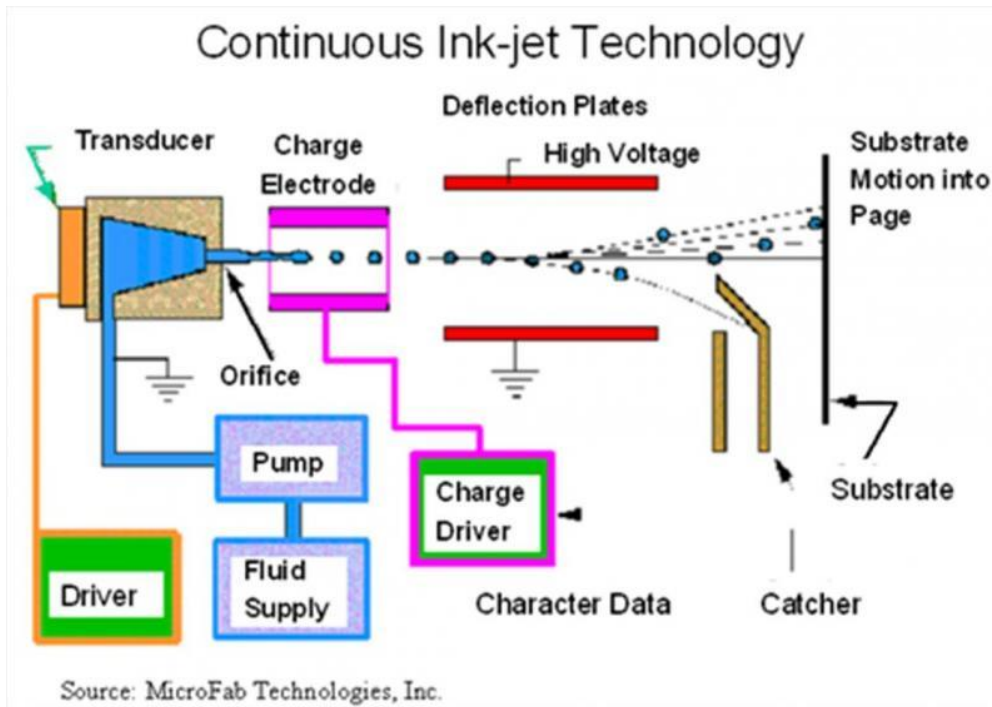
INKJET PRINTING

- **Tecnica di stampa digitale**
 - quello che vuoi, dove vuoi, quando vuoi
 - fabbricazione ad elevata precisione, alta velocità e basso costo
- **Processo additivo**
 - elevata efficienza di materiali, bassi scarti di produzione
 - possibilità di stampare più inchiostri in parallelo
 - non necessita dell'utilizzo di maschere
- **Processo diretto di tipo non-contact**
 - condizioni ambientali (temperatura e pressione ambiente)
 - larga scala su substrati flessibili
 - ridotto rischio di contaminazione

INKJET PRINTING



CONTINUOUS INKJET



- Eiezione della goccia continua
- Elevata frequenza di lavoro: $\approx 80\text{KHz}$
- Velocità di getto: 20m/s
- Diametro goccia: $120\ \mu\text{m}$
- Bassa risoluzione: $100\ \mu\text{m}$

Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. 1879, 29, 71

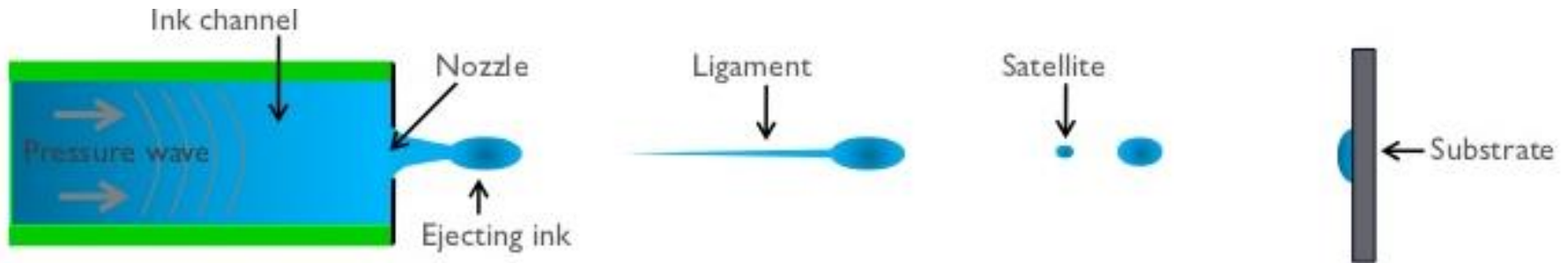
K. K. B. Hon; L. Li; I. M. Hutchings; CIRP Annals - Manuf. Tech. 2008, 57, 601–620

Background on Ink-Jet Technology, MicroFab Technote 1999, 99-01

DROP-ON-DEMAND (DoD)

L'eiezione della goccia avviene solo quando al trasduttore viene applicato un determinato potenziale:

- tutte le gocce vengono depositate direttamente sul substrato andando a formare il pattern impostato
- non è necessario un sistema di ricircolazione dell'inchiostro → minor rischio di contaminazione



Formazione della goccia

Eiezione della goccia

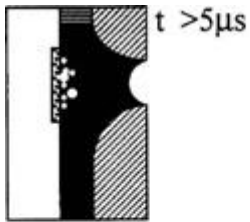
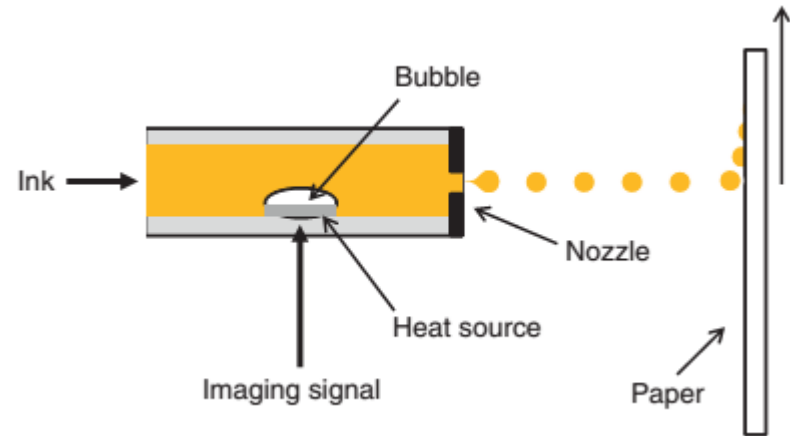
Goccia sul substrato



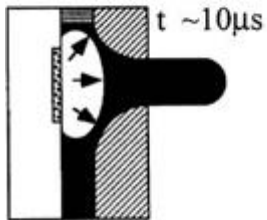
Nei sistemi DOD il diametro della goccia è approssimativamente uguale a quello dell'ugello (tipicamente 20-100 μ m)

THERMAL INK-JET PRINTING

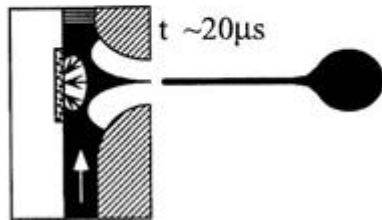
- Temperatura di processo 200-300°C
- Viscosità dell'inchiostro 1-1.5 cP
- Velocità di eiezione : 10 μ s
- Volume della goccia: 150-200 pL



1. Una corrente passa attraverso il trasduttore (resistenza)
2. La temperatura della resistenza si alza (Effetto Joule)
3. La temperatura dell'inchiostro si alza

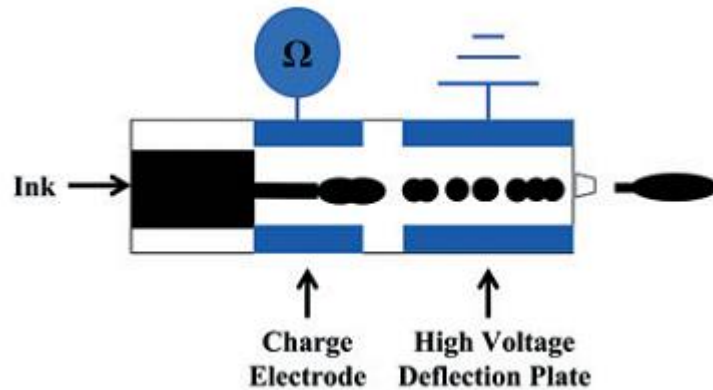


4. Si crea una bolla di vapore
5. Aumenta la pressione all'interno della camera
6. L'inchiostro viene spinto attraverso l'ugello



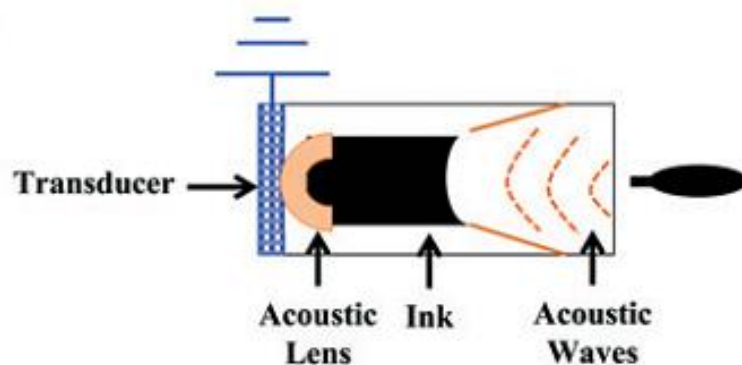
7. La corrente viene interrotta
8. La bolla esplode e la pressione si abbassa (la camera si ri-riempe)
9. L'inchiostro viene espulso dall'ugello e si forma la goccia

ELECTROSTATIC INK-JET PRINTING



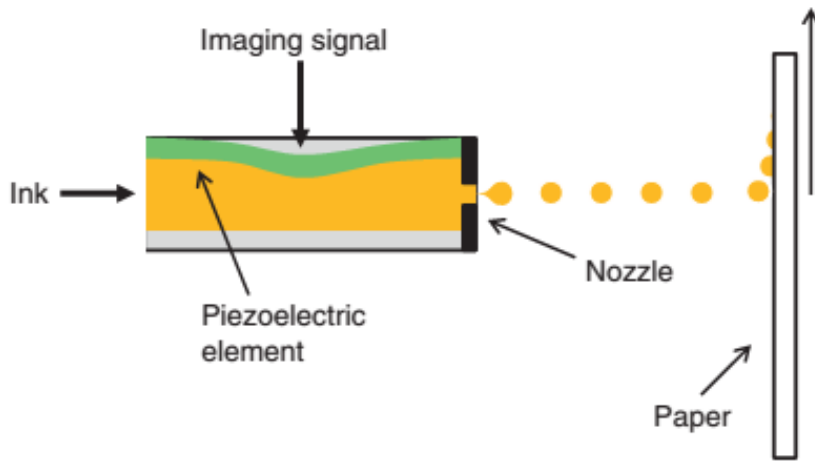
- La goccia si forma in seguito all'applicazione di un campo elettrico
- La goccia ha un diametro inferiore (240-770 nm) alla larghezza dell'ugello (0,3-3 μm)
- L'inchiostro deve essere di materiale conduttivo

ACOUSTIC INK-JET PRINTING



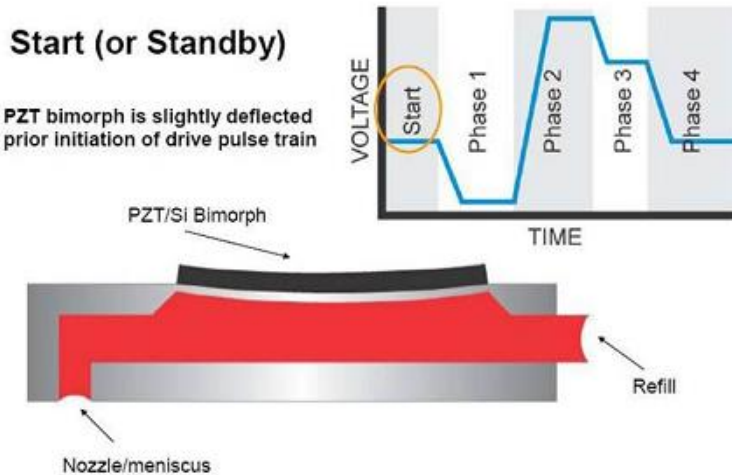
- Il diametro della goccia dipende dalle caratteristiche della lente acustica
- L'assenza di ugelli consente di eliminare i problemi relativi all'occlusione degli stessi

PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING



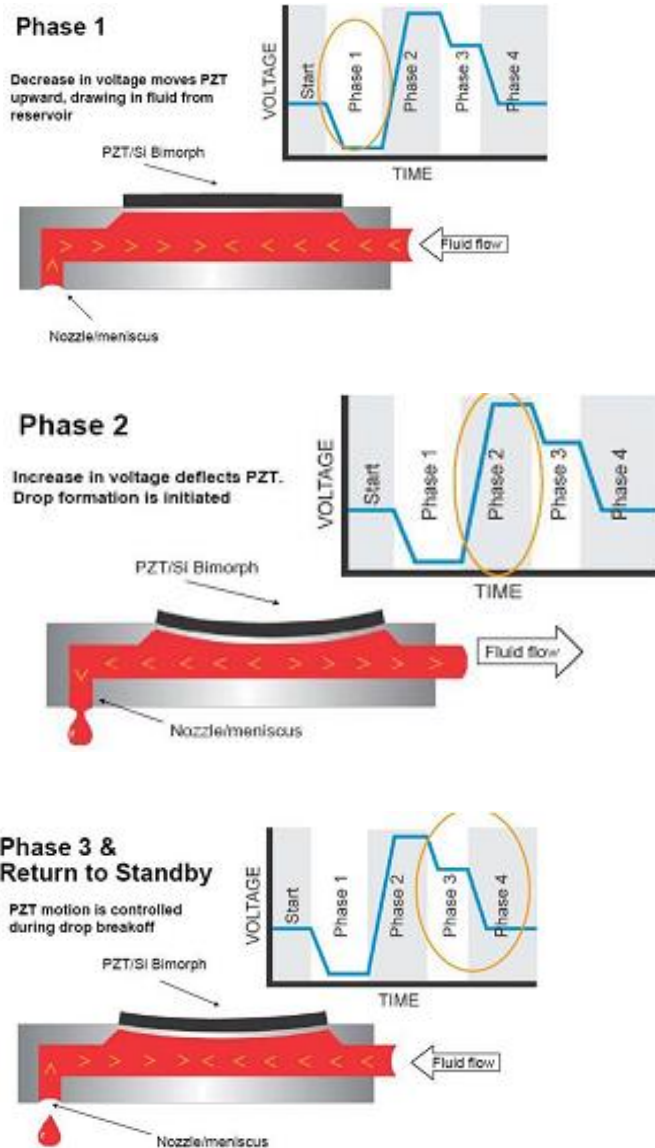
- Il trasduttore è un cristallo piezoelettrico che si deforma in risposta ad un impulso elettrico

Forma d'onda del processo



Standby: la tensione applicata mantiene il cristallo leggermente flesso. In questo modo si crea una pressione all'interno della microcamera

PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING

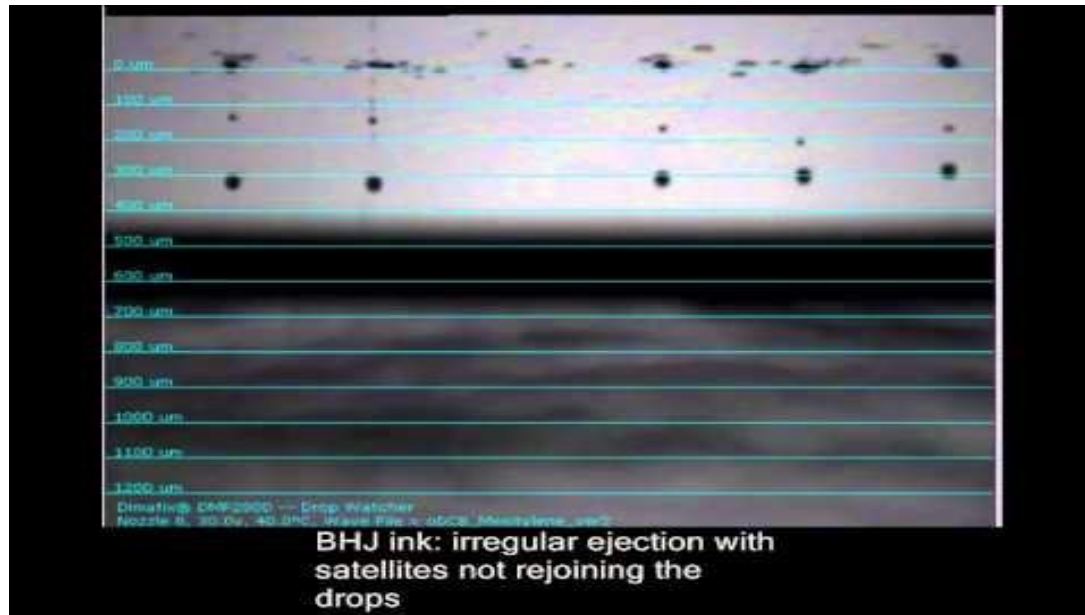


Fase 1: la tensione viene settata a 0 e il cristallo torna allo stato di riposo (non flesso). In questo modo la depressione creata all'interno della microcamera richiama il fluido dal serbatoio principale

Fase 2: la tensione viene settata al valore massimo, causando una deflessione del cristallo: il volume di inchiostro, all'interno della microcamera, diminuisce e una goccia di fluido viene eiettata dall'ugello

Fase 3: la tensione viene abbassata e il cristallo ritorna nella posizione di standby

PIEZOELECTRIC INK-JET PRINTING

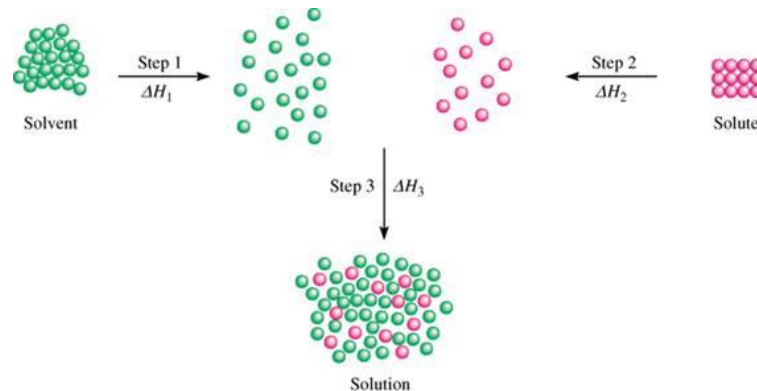


É necessario conoscere approfonditamente le proprietà chimico-fisiche degli inchiostri poichè queste influiscono su:

- Formazione ed eiezione della goccia
- Qualità di stampa
- Riproducibilità del processo

La formulazione di un inchiostro richiede che vengano soddisfatti diversi requisiti chimici e fisici:

- *Solubilità*: proprietà di un solido, di un liquido o di un gas, il soluto, di disciogliersi nel solvente, generalmente un liquido, a formare una soluzione omogenea

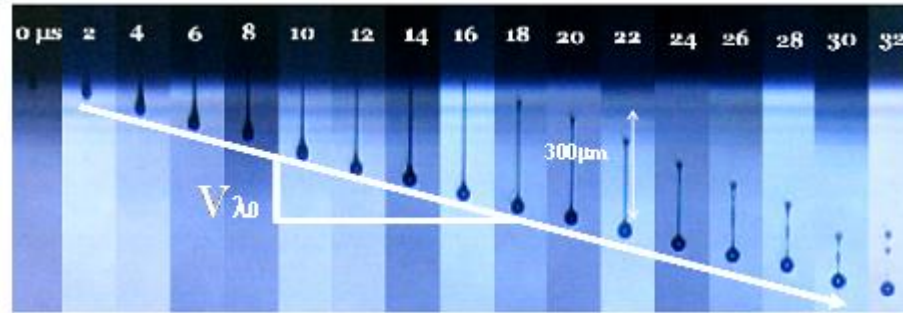


saturation: concentrazione massima di soluto al di sopra della quale si ha precipitazione

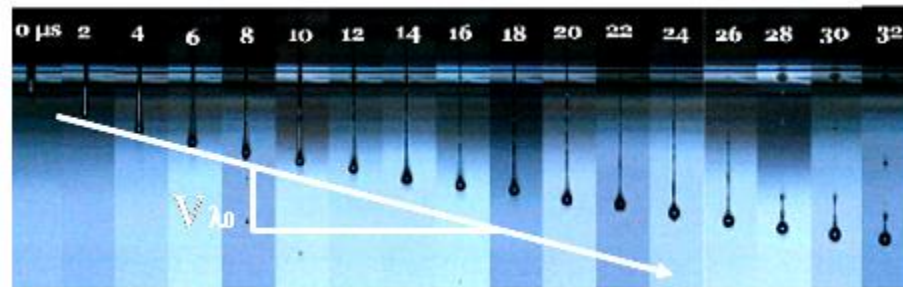
$$w_i = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} [\text{wt}\%]$$

$$c_i = \frac{n_i}{V} [\text{mol/L}]$$

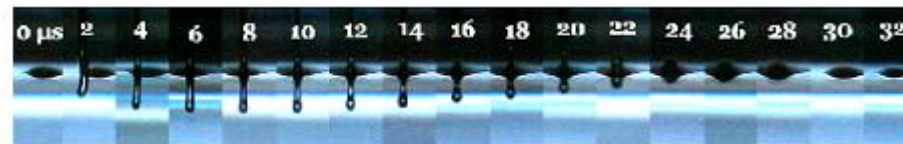
- Influenza della concentrazione del soluto



Solo solvente:
Diethyl phthalate

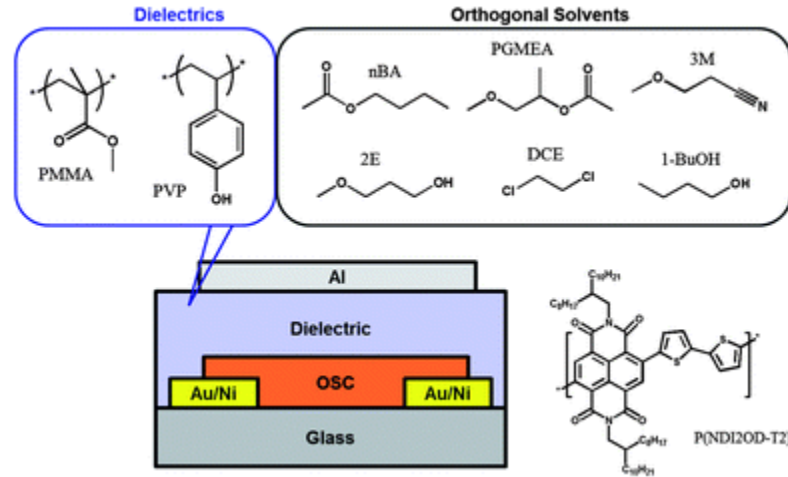


Solvente +
0.2wt% PSI 100



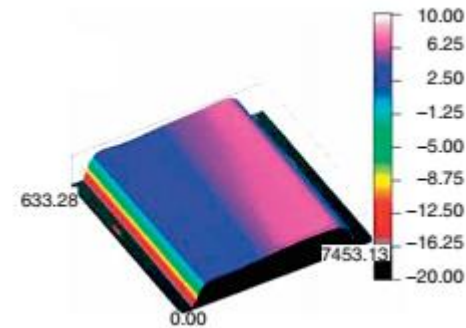
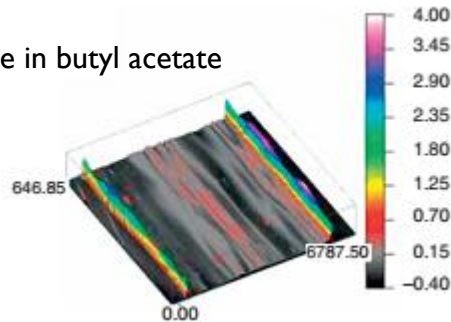
Solvente +
0,5wt% PSI 100

- *Ortogonalità dei solventi*: il soluto del layer sottostante non deve disciogliersi nel solvente del layer sovrastante



- *Temperatura di ebollizione*: temperatura alla quale la tensione di vapore del liquido eguaglia la pressione ad esso circostante

2wt% polystyrene in butyl acetate
Teb = 126°C



2wt% polystyrene in 5 : 95 w/w
Acetophenone (202°C) / isopropyl
acetate (89°C) solvent mixture

- *Stabilità*: capacità della formulazione di conservare le sue proprietà chimico-fisiche nel tempo



stabilità alle condizioni ambientali



esposizione all'aria, umidità, ossigeno

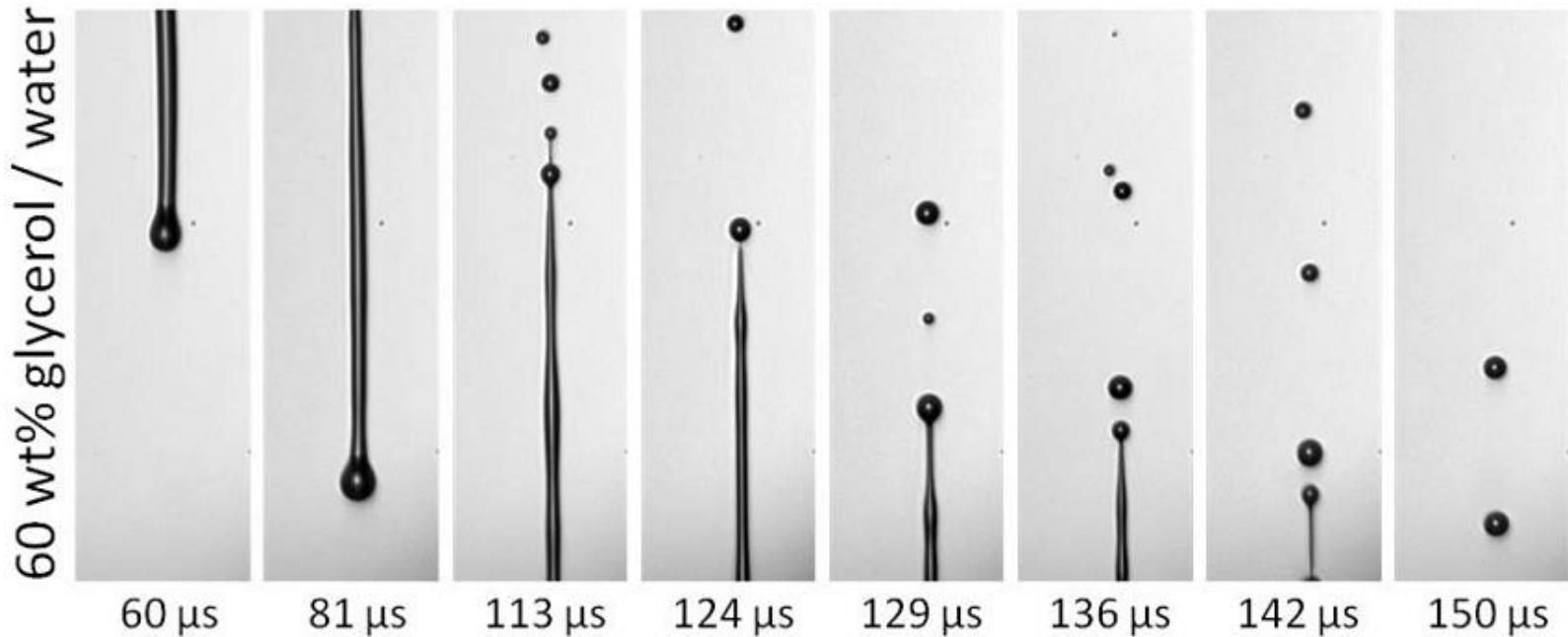
- *Agglomerazione delle particelle*:
 - volatilità del solvente
 - differenza di tensione superficiale soluto/solvente

Possibili soluzioni:

- aggiunta di surfattanti
- pre-trattamenti: sonicazione, filtrazione

- *Tensione superficiale* $\gamma = 20 - 70 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}$

Se la tensione superficiale della goccia è troppo bassa → formazione di gocce satellite



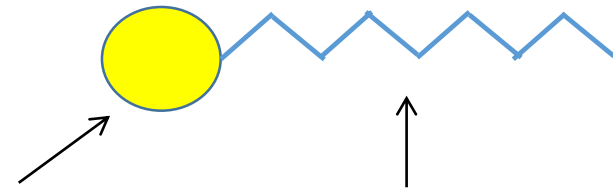
Se la tensione superficiale della goccia è troppo elevata → otturazione degli ugelli

- Tensione superficiale

Tensioattivi o Surfattanti:

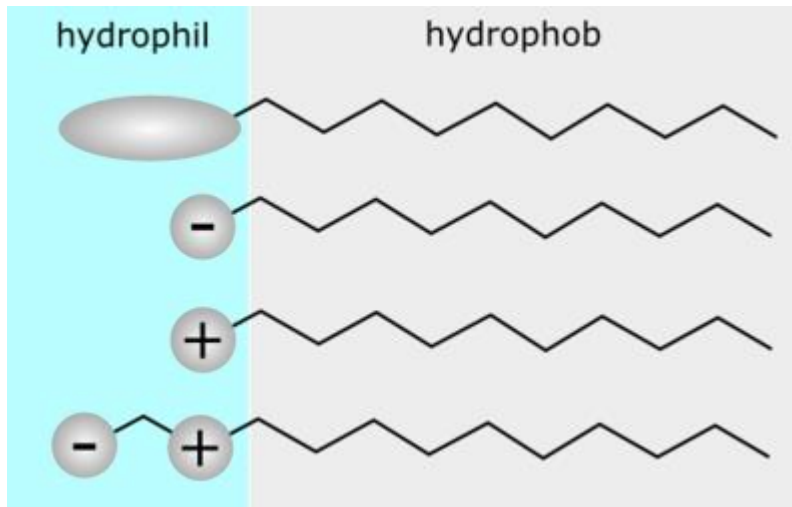
Sostanze che hanno la proprietà di abbassare la tensione superficiale di un liquido, agevolando la bagnabilità delle superfici o la miscibilità tra liquidi diversi.

In genere sono composti organici con un gruppo polare ed un gruppo non polare → composti anfifilici



Testa idrofilica
(polare)

Coda idrofobica
(non polare)



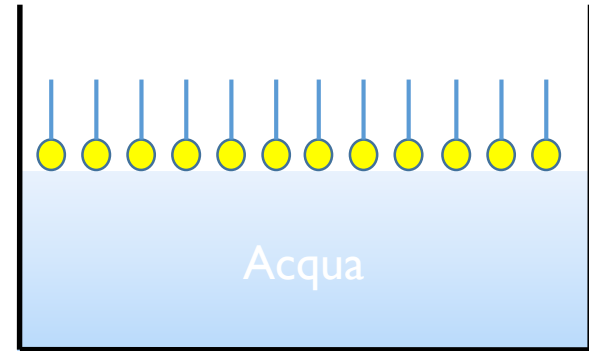
non ionici

anionici

cationici

anfoteri

Un tensioattivo, posto in acqua in piccole quantità, tende a disporsi alla superficie dell'acqua con la parte apolare della molecola a contatto dell'aria;

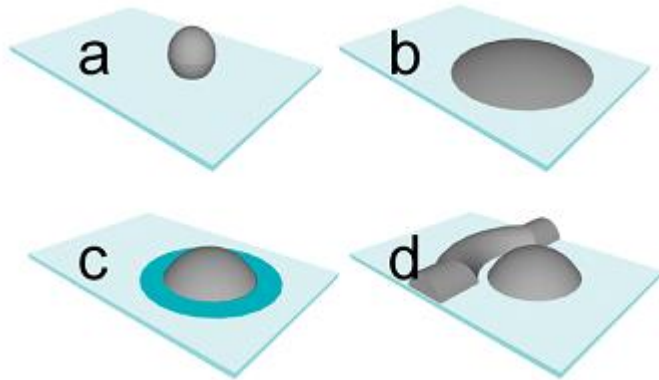


Poiché le forze di coesione tra le molecole di tensioattivo sono inferiori a quelle tra le molecole d'acqua, la tensione superficiale dell'acqua risulta fortemente diminuita



L'angolo di contatto con una superficie solida diminuisce

Esempio: Zhu et al., ACS Nano 2010, 8, 2189-2191

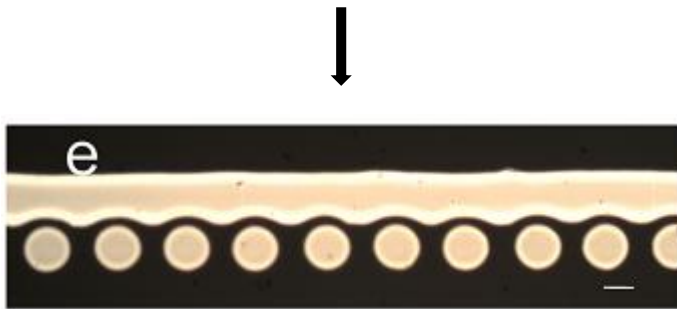


Ink formulation:

- silver nanoparticles
- hexadecylamine (stabilizer and surface modification agent)
- dodecane and terpinol (solvents)

Substrate:

- air plasma cleaned glass



Scale = 50 μ m

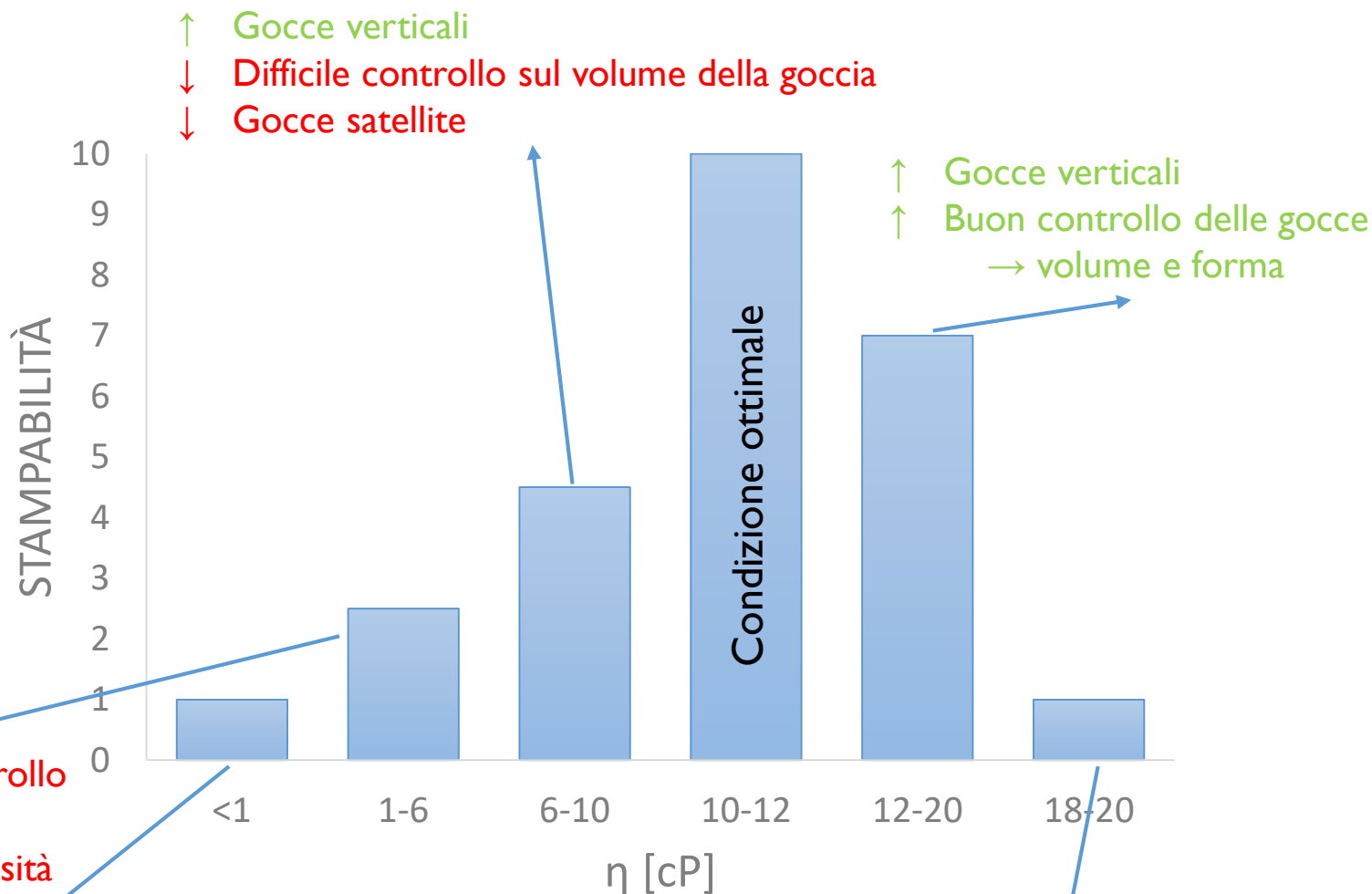


Result: Fabrication of source and drain electrodes



- Narrow channel length $L = 12\mu\text{m}$
- High device yield
- Very high mobility $\mu_{\text{FET}} = 0.01\text{-}0.02\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$

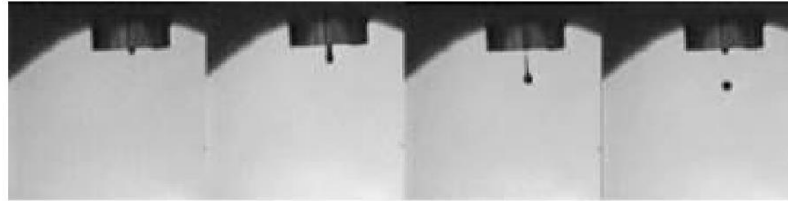
- **Viscosità:**



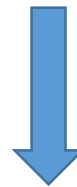
↓ Scarso controllo delle gocce
↓ Elevata rugosità

↓ Perdita di materiale durante i cicli di pulizia
↓ Basso controllo delle gocce → varie dimensioni, deposizione casuale

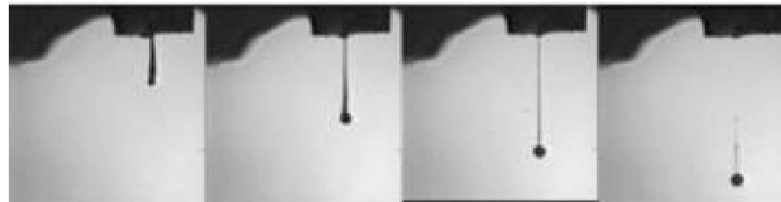
- *Viscosità:*



Fluido newtoniano: la goccia viene eiettata dall'ugello in direzione verticale e non presenta la formazione di coda



Aggiunta di una piccola quantità di polimero



Fluido non-newtoniano: la goccia presenta una coda e aumenta il tempo di eiezione

↑ lunghezza delle catene e peso molecolare del polimero

→ ↑ viscosità dell'inchiostro

→ ↑ non idealità del fluido



100000 poly(ethylene oxide)



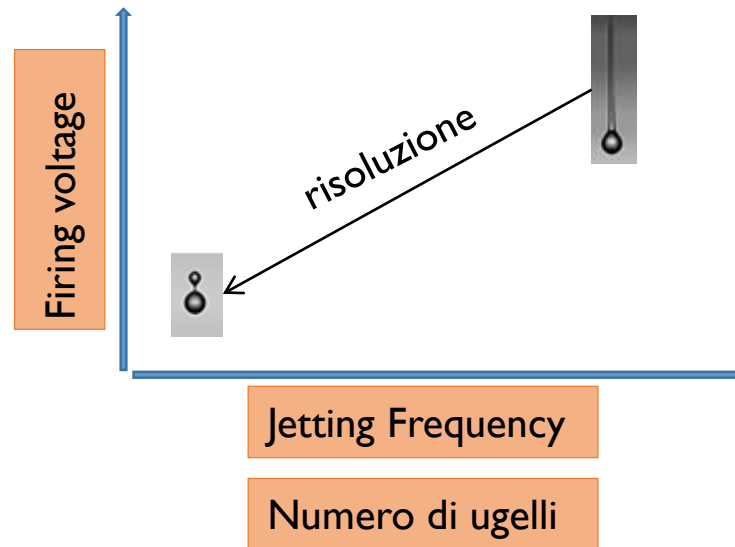
300000 poly(ethylene oxide)



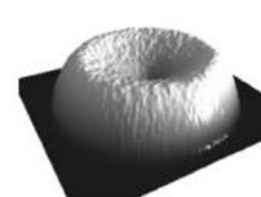
500000 poly(ethylene oxide)

I parametri che influenzano il processo di stampa sono:

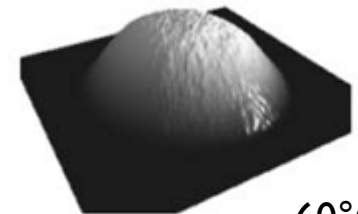
- *Firing voltage*: tensione massima raggiunta durante il processo → tensione applicata durante l'eiezione della goccia (1V-40V)
- *Jetting frequency* (f_j): velocità massima a cui la goccia viene eiettata → direttamente correlata con la velocità in x della cartuccia (1kHz -80kHz)
- *Numero di ugelli*: numero di ugelli adiacenti utilizzati per la stampa



- *Temperatura del piatto*
- *Cicli di pulizia*



33°C

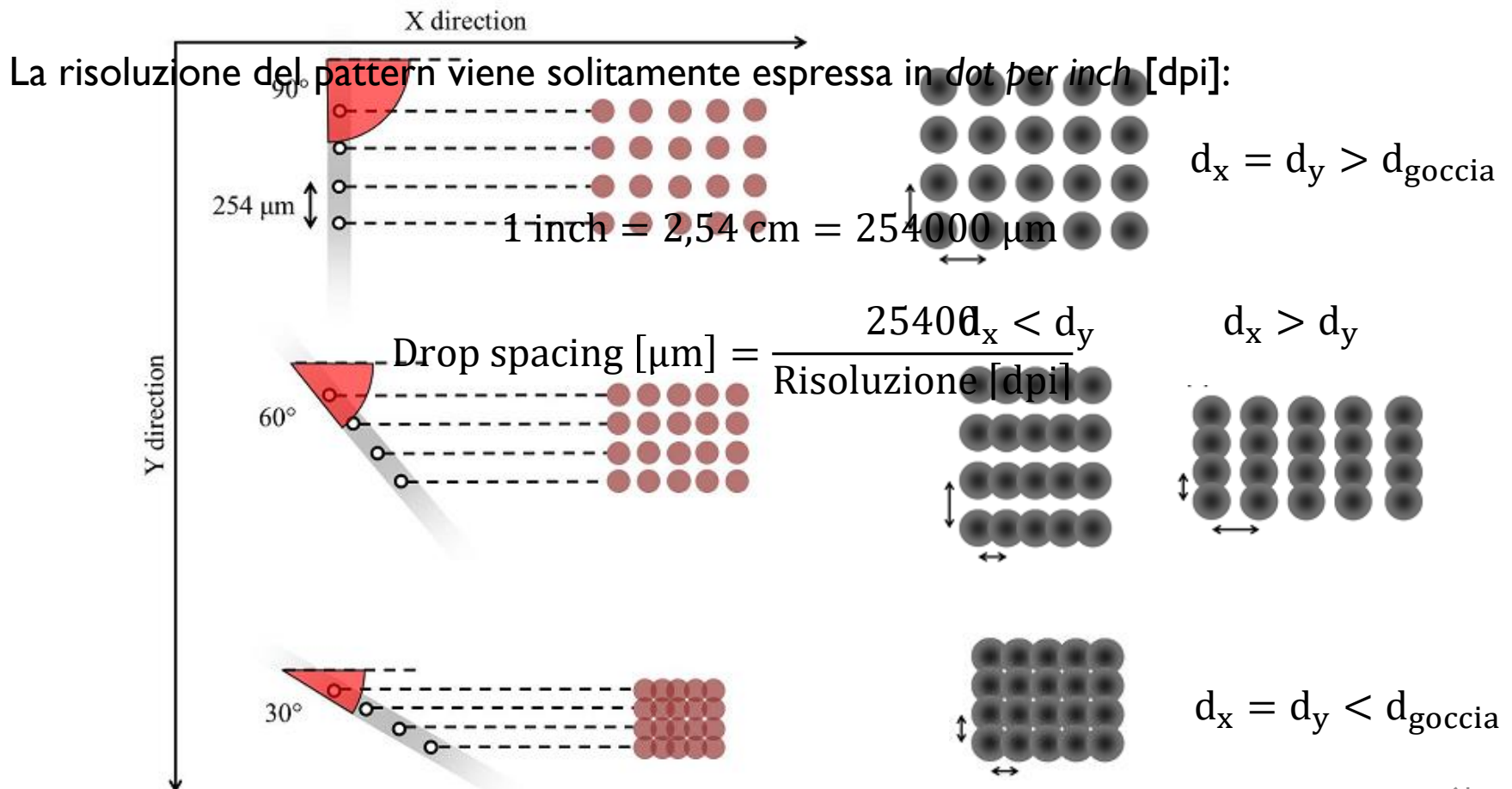


60°C

- *Drop spacing*: distanza, in direzione X e Y, tra il centro di due gocce consecutive → parametro fondamentale strettamente correlato alla risoluzione del pattern stampato:

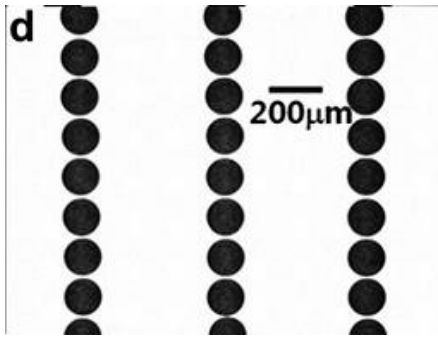
d_x correlata alla velocità di movimento della cartuccia: $v_c = f_j d_x$

d_y correlata al spray angle α_s : $d_y = 254 \sin(\alpha_s)$



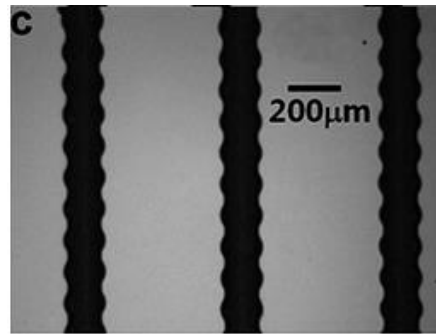
Il drop spacing influenza la qualità di stampa:

- Drop spacing troppo alto

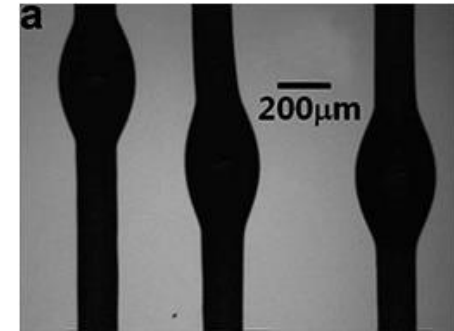


Gocce separate

- Drop spacing troppo basso

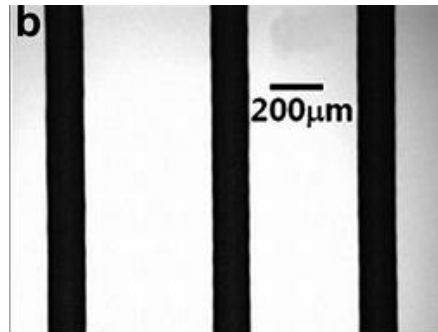


Linea continua
non uniforme



Linea continua
con sporgenze

- Drop spacing ottimale



La formazione della goccia dipende dalla combinazione delle proprietà reologiche dell'inchiostro:

- Viscosità
- Tensione superficiale

La stampabilità di un inchiostro può essere stimata teoricamente considerando 3 principali parametri:

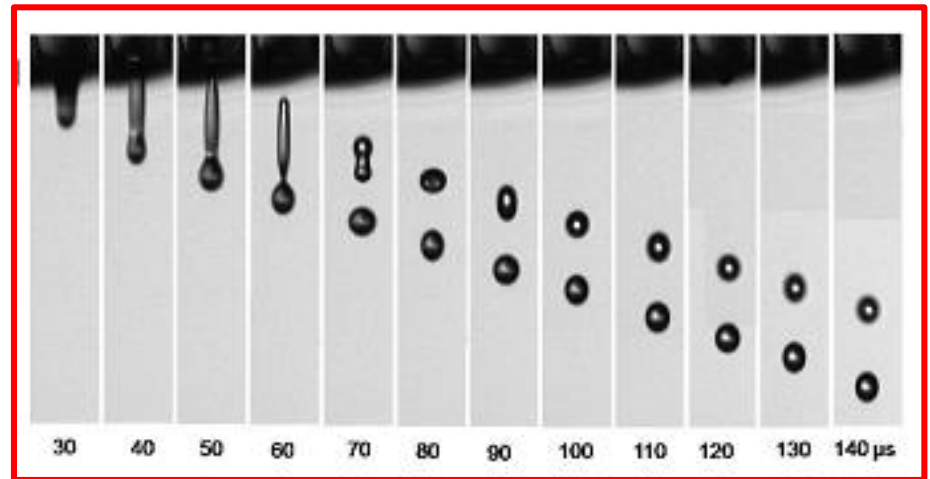
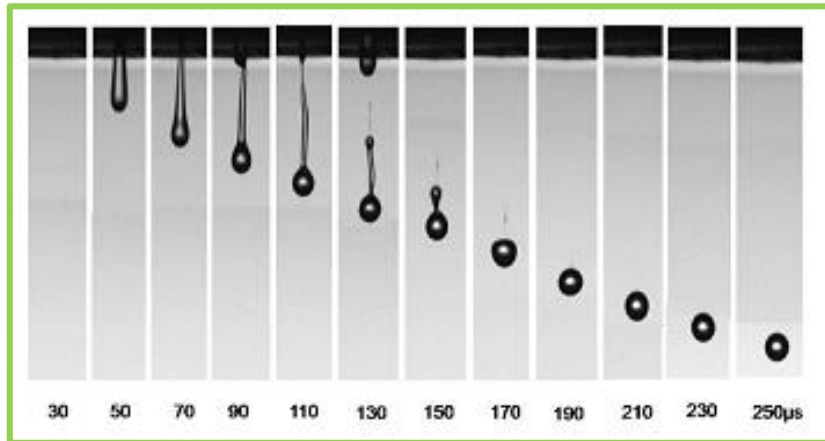
Dimensionless groupings of physical constants	Equations	Parameters and units	Ranges
Reynolds number	$Re = \frac{\rho v L}{\eta}$	<ul style="list-style-type: none"> • ρ = density of the fluid (kg m^{-3}) • v = velocity (m s^{-1}) • L = characteristic linear dimension (travelled length of the fluid) (m) 	50–500
Weber number	$We = \frac{v^2 \rho L}{\gamma}$	<ul style="list-style-type: none"> • η = dynamic viscosity of the fluid (Pa s or N s m^{-2} or kg (m s)^{-1}) • γ = surface tension (N m^{-1}) 	20–300
<u>Ohnesorge number</u>	$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma \rho L}}$		NA
<u>Z</u>	$Z = \frac{1}{Oh}$		$10 > Z > 1$ for stable drop formation

NA = not applicable.

Table 1. Summary of Physical Properties and Dimensionless Numbers for Each Fluid ^a

solvent type (volume fraction)	density (Kg/m ³)	viscosity (mPa·s)	surface tension (mN/m)	Reynolds number (N_{Re})	Weber number (N_{We})	inverse (Z) of Ohnesorge number (Oh)
ethylene glycol (0.15) + water (0.85)	1059	3.11	54.8	51.08	8.69	17.32
ethylene glycol (0.25) + ater (0.75)	1068	3.69	47.8	43.42	10.07	13.68
ethyl alcohol (0.75) + ethylene glycol (0.25)	866	4.83	28.9	26.89	13.47	7.32
ethylene glycol (0.5) + water (0.5)	1094	7.61	45.8	21.56	10.76	6.57
ethylene glycol (0.75) + water (0.25)	1106	12.3	45.6	13.49	10.91	4.08
glycerol (0.66) + Water (0.33)	1172	16.05	56.2	10.95	9.37	3.57
diethylene glycol (0.5) + water (0.5)	1111	22.0	41.4	7.58	12.08	2.17
diethylene glycol	1118	35.1	44.8	4.78	11.23	1.43

^a Droplet diameter and its travel velocity are assumed to be 50 μm and 3 m/s, respectively.

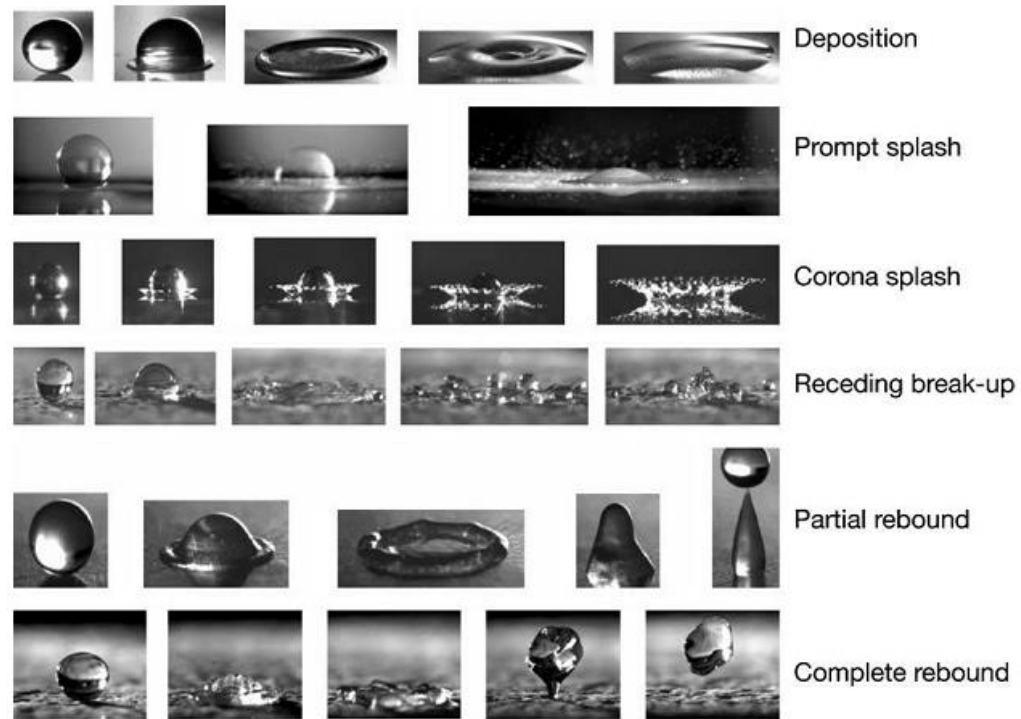


Riuscire ad avere un buon controllo sull'impatto della goccia sul substrato permette di:

- Ottimizzare la deposizione dell'inchiostro
- Ottenere un pattern con buona risoluzione

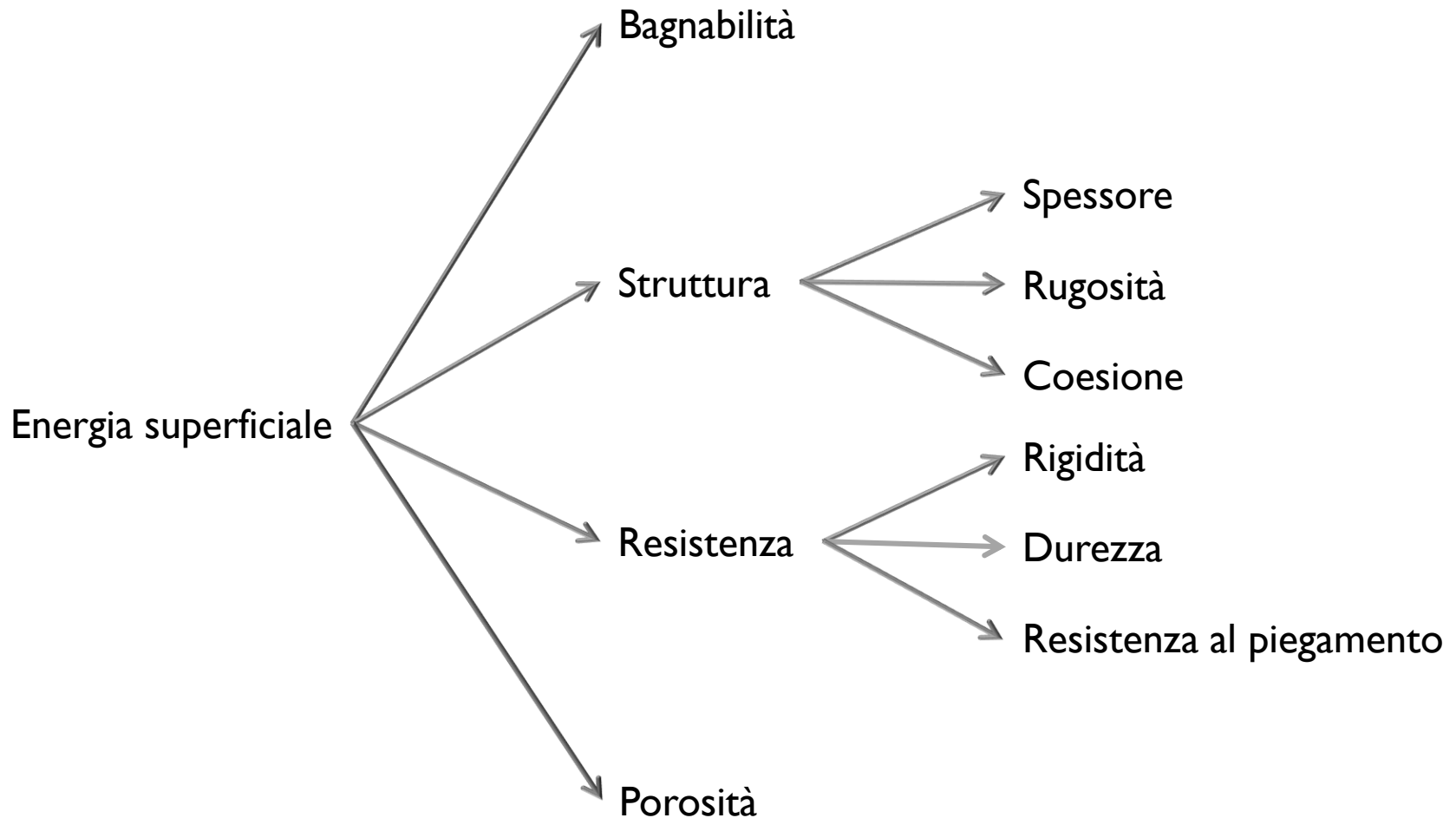
Dipende da:

- Caratteristiche della goccia: volume, direzione, velocità
- Caratteristiche del substrato: bagnabilità, rugosità



Può essere descritto dal coefficiente di spreading S , che rappresenta una misura di quanto il liquido si espande sul substrato

PROPRIETÀ DEL SUBSTRATO



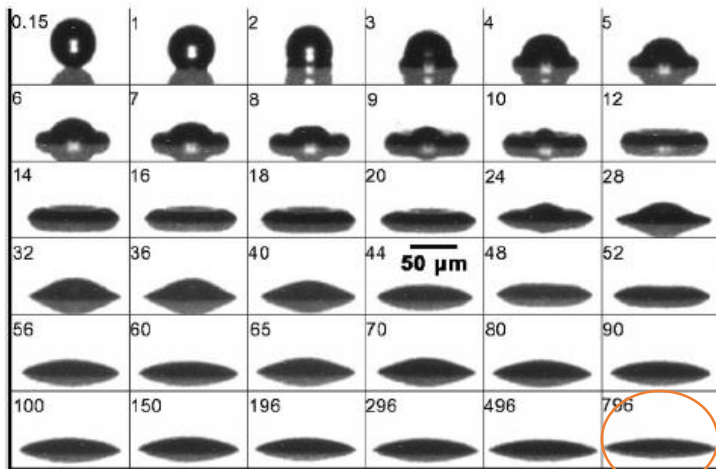
La bagnabilità del substrato può essere migliorata:

- Aumentando l'energia superficiale del materiale
- Riducendo la tensione superficiale dell'inchiostro

BAGNABILITÀ DEL SUBSTRATO

Goccia d'acqua di diametro $49\mu\text{m}$ emessa da stampante ink jet

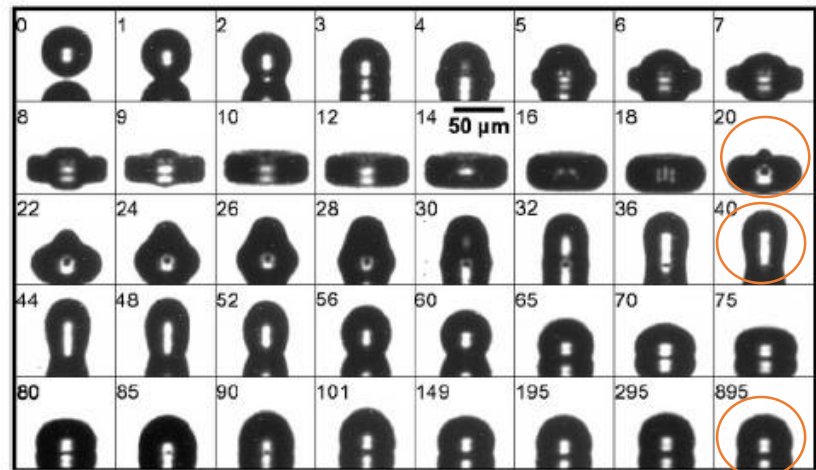
Superficie idrofilica
(vetro)



(a)

La goccia ha uno spreading costante sul substrato e raggiunge l'angolo di contatto di equilibrio $\theta=6^\circ$ dopo $796\mu\text{s}$ dall'emissione.

Superficie idrofobica
(SAM su wafer di Si ricoperto da oro)



(b)

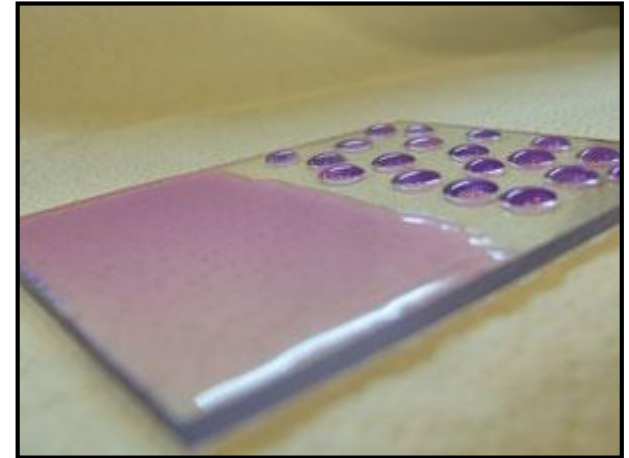
La goccia inizialmente si estende fino a $20\mu\text{s}$ dall'emissione, poi comincia a ritrarsi raggiungendo un massimo dell'angolo di contatto dopo $40\mu\text{s}$. Successivamente ricomincia ad espandersi e a ritrarsi sul substrato raggiungendo l'angolo di contatto di equilibrio $\theta=110^\circ$ dopo $895\mu\text{s}$ dall'emissione.

CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

TRATTAMENTO AL PLASMA

Plasma:

Un plasma è composto da un gas parzialmente ionizzato contenente uguale densità di volume di specie cariche positive e negative (cationi ed elettroni rispettivamente)



Collisioni anelastiche fra e^- e molecole del gas danno origine a specie reattive (atomi eccitati, radicali liberi, ioni ed elettroni). In tal modo l'energia che gli e^- guadagnano dal campo viene utilizzata per creare specie altamente reattive senza alzare significativamente la T (compatibilità con substrati polimerici)

Nella maggior parte dei casi si utilizza un plasma ad ossigeno debolmente ionizzato per il trattamento di superfici polimeriche

CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

TRATTAMENTO AL PLASMA

Attivazione al plasma

Il processo di attivazione (o funzionalizzazione) al plasma permette di modificare le proprietà superficiali del substrato (ipotizziamo un polimero)

È il risultato dei seguenti step:

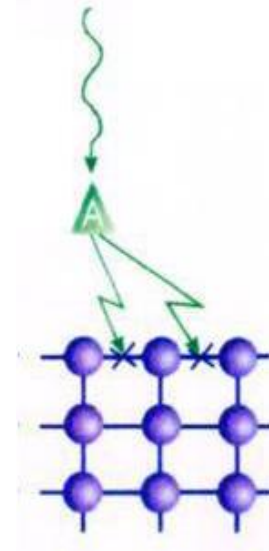
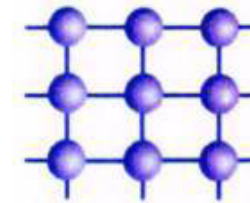
Rimozione degli strati superficiali legati debolmente:

Il plasma rimuove (attraverso bombardamento ionico e reazioni chimiche) gli strati superficiali con peso molecolare più basso

Cross-linking delle molecole superficiali:

i radicali dell'ossigeno (e la radiazione UV, se presente) aiutano a rompere i legami e promuovono il legame intermolecolare nelle tre dimensioni.

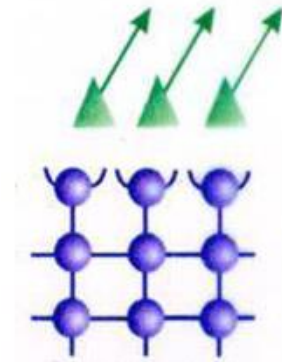
Superficie da trattare



Generazione di gruppi polari:

Il plasma ossida lo strato atomico più alto del polimero.

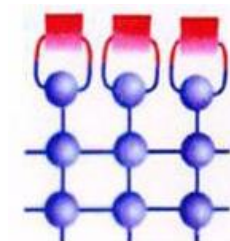
L'ossidazione del polimero genera un aumento dei gruppi polari in superficie, che è direttamente correlato con le proprietà di adesione della superficie → aumenta l'energia superficiale e quindi la bagnabilità



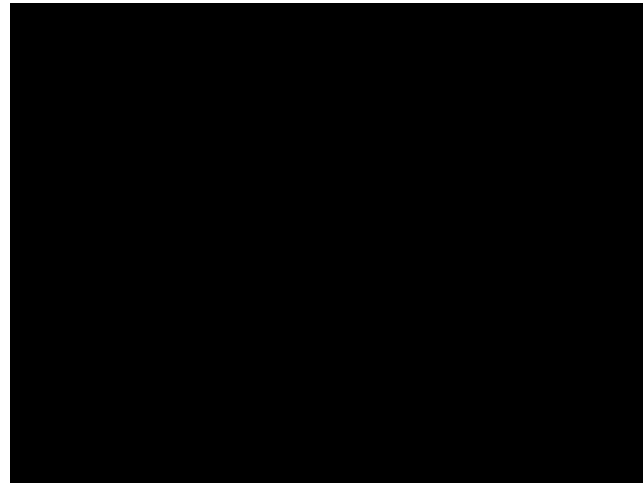
Dopo il trattamento è possibile introdurre un gas [ad es. esametildisilossano (HMDSN), esametildisilazano (HMDSN), Tetraetilenglicole-dimetil etere, C_2F_6 , ecc.] nella camera a plasma



Attraverso polimerizzazione al plasma vengono depositati strati sulla superficie resa più reattiva rispetto ai passaggi precedenti (ad es. strati superficiali idrofobici o strati superficiali idrofilici)



CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI TRATTAMENTO AL PLASMA



CAMBIARE LE PROPRIETÀ SUPERFICIALI

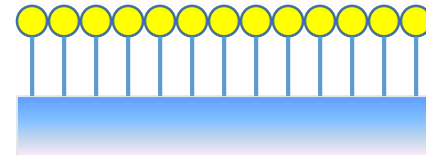
ADSORBIMENTO DEI TENSIOATTIVI

Adsorbimento:

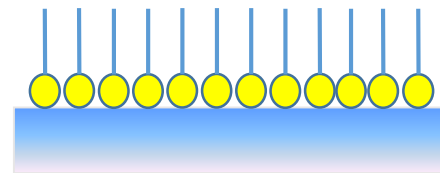
É il meccanismo chimico-fisico per cui molecole, atomi o ioni formano un legame chimico o instaurano un'interazione di tipo chimico-fisico, attraverso forze di Van der Waals, su una superficie.

A seconda della superficie, se idrofilica o idrofobica, i tensioattivi possono essere adsorbiti dalla superficie dalla parte della testa o della coda organizzandosi in film monolayer (Self Assembled Monolayer SAM)

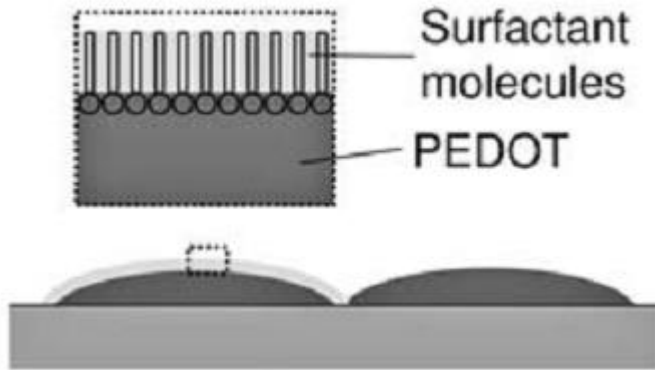
Superficie idrofilica



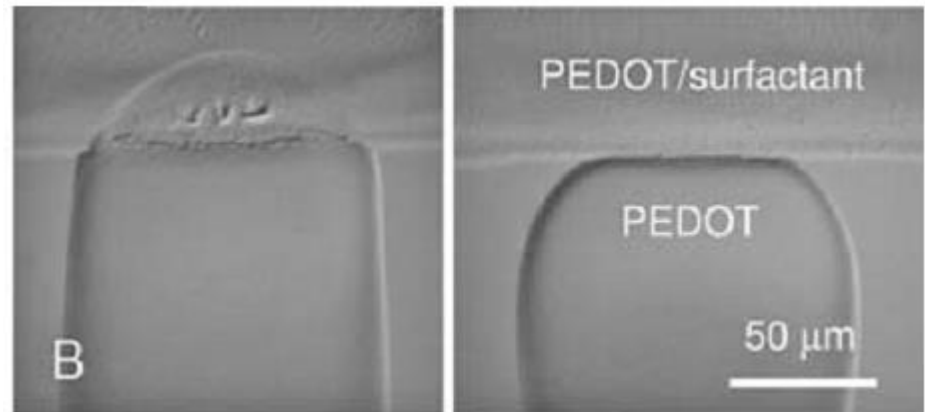
Superficie idrofobica



A component can be mixed into the ink that has a tendency to segregate to the surface during the drying of the ink on the substrate



Self-aligned low-surface energy coatings on the surface of the first conductive ink pattern can be used for the successful repulsion of a second conductive ink droplet



Important factors:

- nature of surfactant
- receding contact angle
- stability of the contact angle
- substrate surface conditions

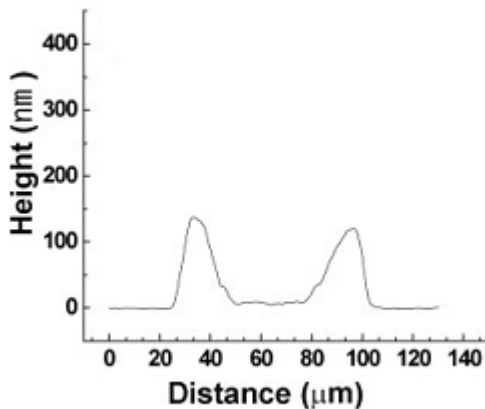
- *Annealing*: processo di asciugatura del layer stampato. Solitamente avviene tramite il riscaldamento del substrato.

Il processo di evaporazione del solvente e di asciugatura dell'inchiostro andrà ad influenzare le caratteristiche morfologiche e le proprietà elettriche del film (in particolare, per quanto riguarda la stampa dei semiconduttori)

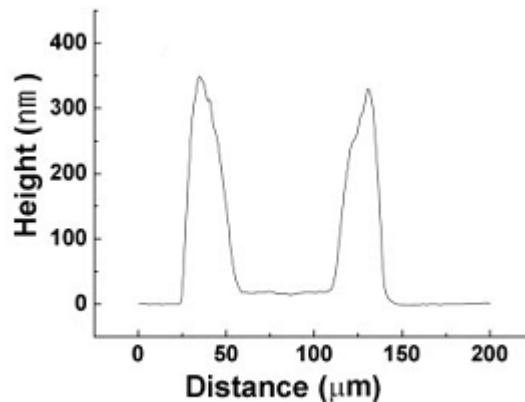
I principali aspetti che devono essere tenuti in considerazione sono:

- Viscosità e tensione superficiale dell'inchiostro
- Tensione superficiale e pressione di vapore del solvente
- Composizione del solvente
- Bagnabilità e rugosità del substrato

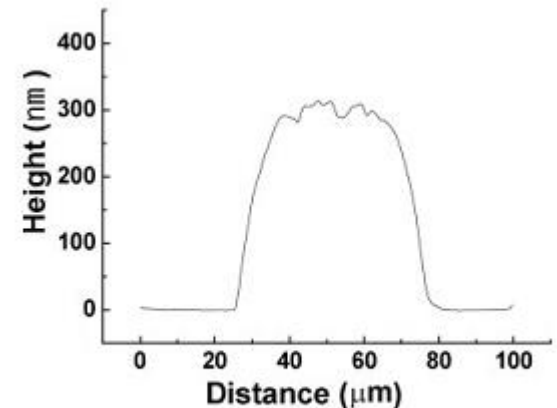
Profilo di altezza di una singola goccia di Tips-Pentacene in asciugatura



Clorobenzene



75% Clorobenzene
25% Esano



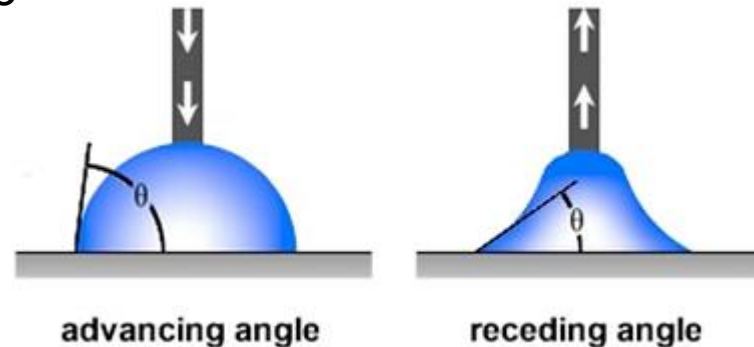
75% Clorobenzene
25% Diclorobenzene

PROBLEMI

- *Isteresi dell'angolo di contatto*

Advancing contact angle: angolo di contatto misurato mentre il volume della goccia sta aumentando

Receding contact angle: angolo di contatto misurato mentre il volume della goccia sta diminuendo

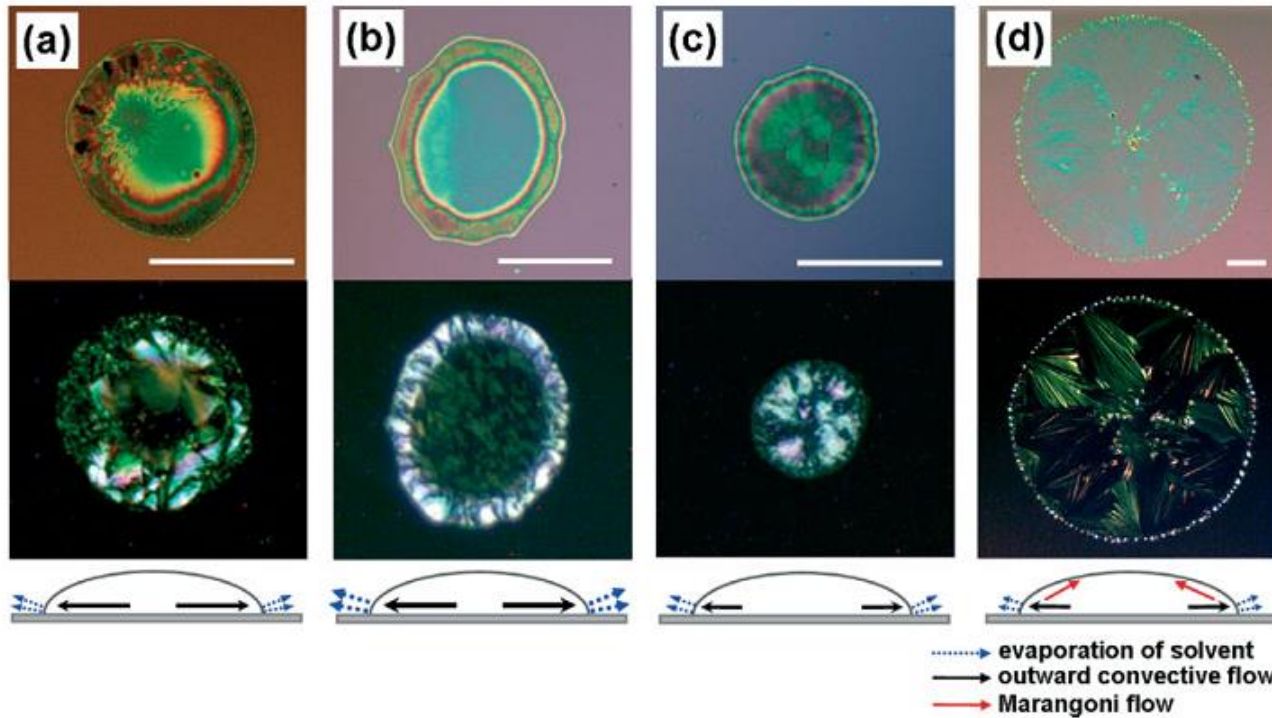
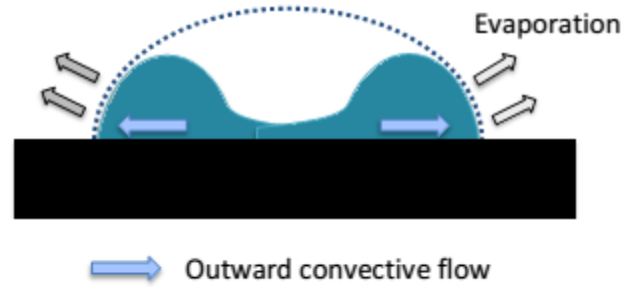


Possibili cause:

- Elevata energia della superficie
- Rugosità della superficie
- Disomogeneità chimica e strutturale della superficie
- Assorbimento di impurità durante il processo di asciugatura

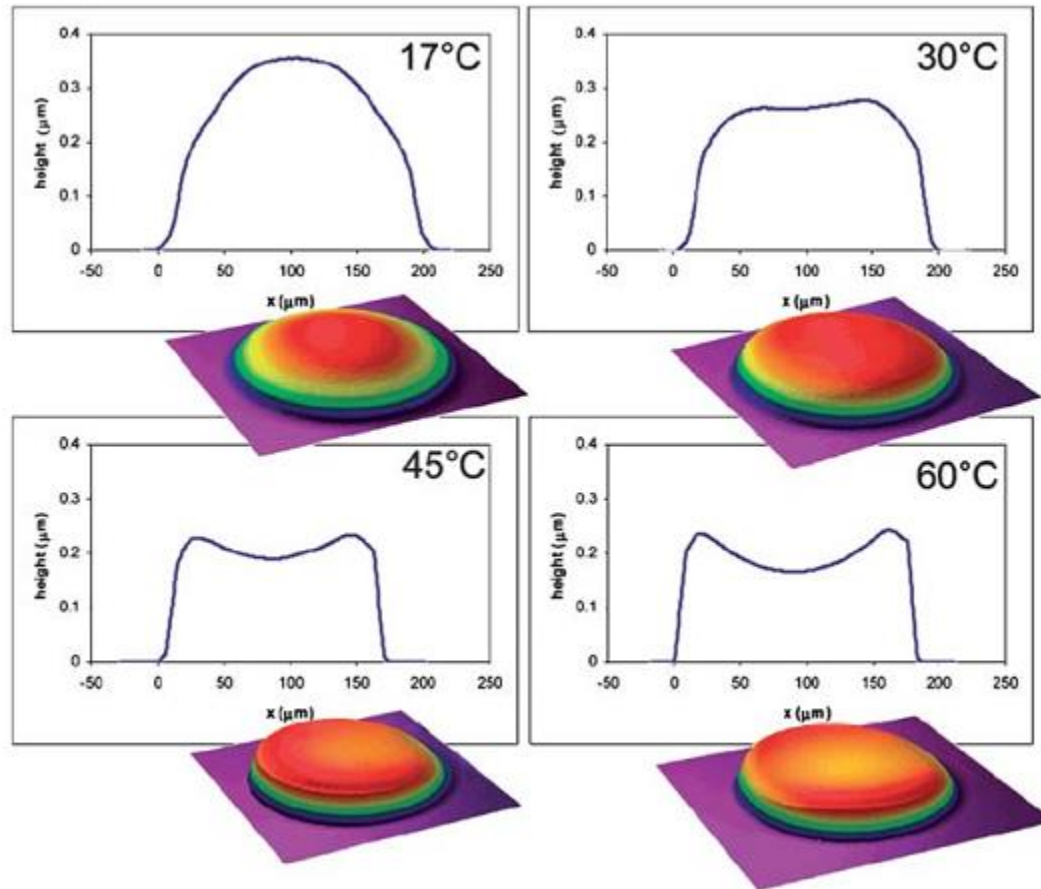
PROBLEMI

- *Coffee-ring effect*



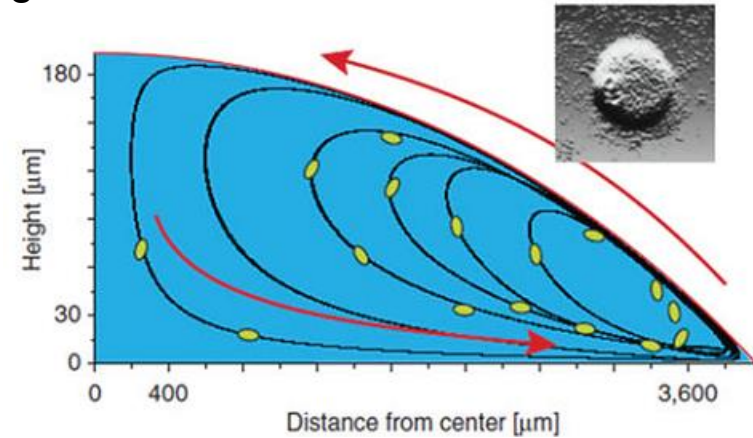
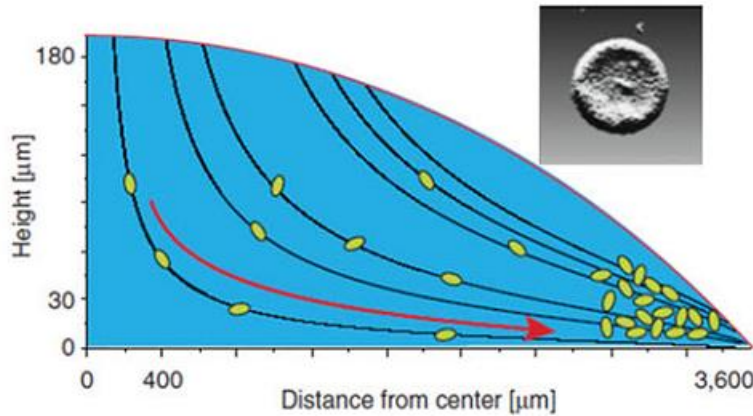
STRATEGIE PER ELIMINARE IL COFFEE RING EFFECT

- Controllare la temperatura del substrato

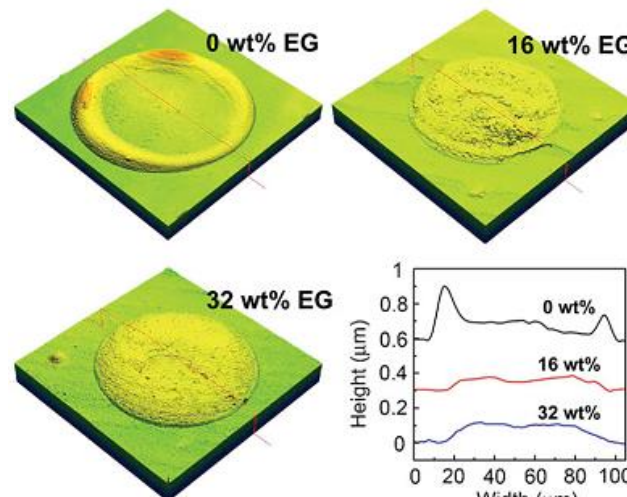


STRATEGIE PER ELIMINARE IL COFFEE RING EFFECT

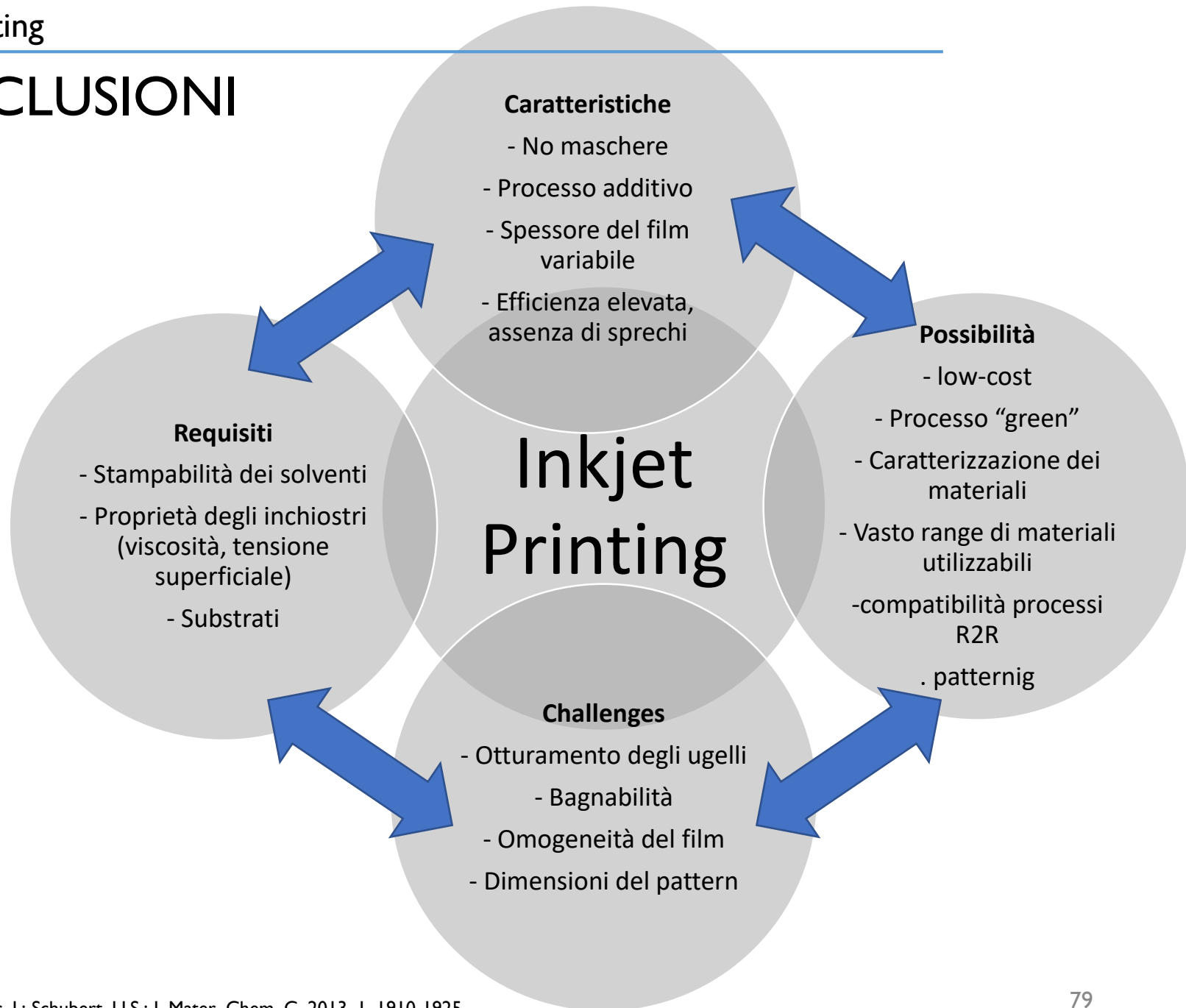
- Indurre un effetto Marrangoni
 - aggiungendo un surfattante → vortici di Marrangoni



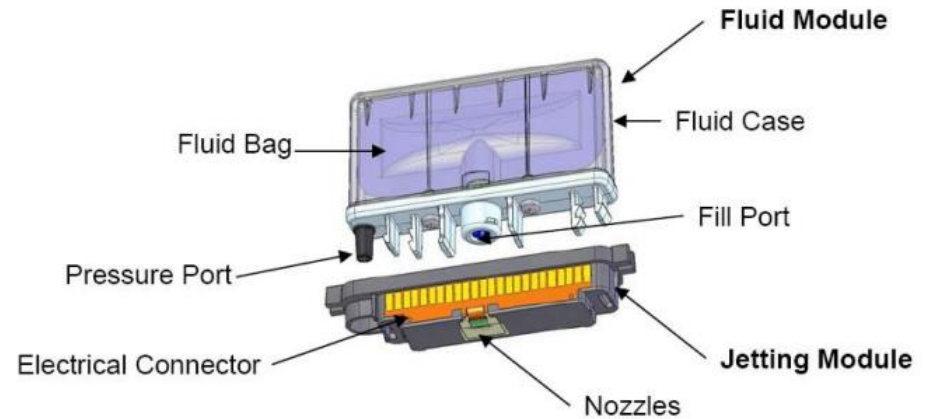
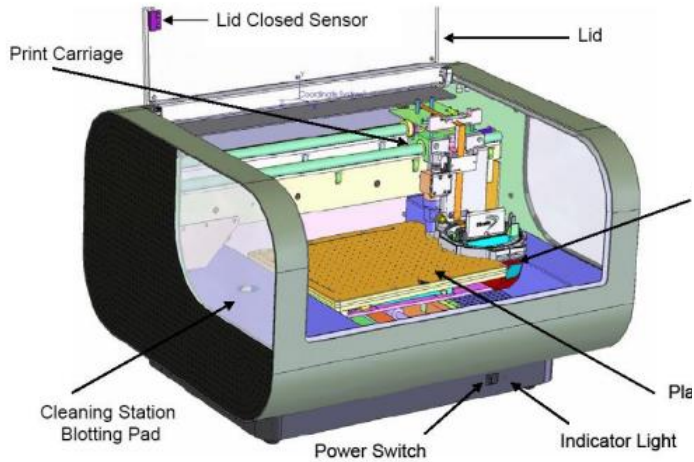
- aggiungendo un solvente con T_{eb} più elevata e tensione superficiale più bassa



CONCLUSIONI



DIMATIX MATERIAL PRINTER



Proprietà chimico-fisiche dell'inchiostro:

- viscosità: 10-12 cP alla T_{eiezione}
- tensione superficiale: 28-33 dyne/cm cP alla T_{eiezione}
- volatilità: $T_{\text{eb}} > 100^{\circ}\text{C}$
- acidità: pH = 4-9
- degasamento (a vuoto, in bagno ultrasonico)
- filtraggio (filtri in nylon da $0,2 \mu\text{m}$)

