

POLITECNICO DI MILANO

SCUOLA DI INGEGNERIA INDUSTRIALE E DELL'INFORMAZIONE

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica



**INKJET PRINTING OF SILVER CONDUCTIVE
INKS FOR THE DEVELOPMENT OF
PRINTED PLANAR INDUCTORS**

Relatore: Prof. Dario Andrea Nicola Natali

Tesi di Laurea Magistrale di:

Michele Muscianisi

Matricola: 874722

Anno accademico 2019/2020

Indice

Introduzione	1
Capitolo 1: Applicazioni dell'elettronica stampata.....	3
1.1 Struttura e caratteristiche di un induttore planare.....	5
1.2 Perdite nell'induttore	6
1.3 Il processo attuale: la deposizione elettrochimica	8
1.4 I vantaggi della stampa inkjet.....	10
Capitolo 2: Il processo di stampa inkjet.....	12
2.1 La struttura di una stampante inkjet	12
2.2 Le fasi del processo di stampa.....	14
2.3 La stampa Drop on Demand.....	16
2.4 Proprietà fisiche e caratteristiche reologiche degli inchiostri.....	19
2.5 Adesione al substrato e bagnabilità	22
2.6 La risoluzione di stampa.....	25
2.7 Gli inchiostri metallici	26
2.8 Drying e sintering delle nanoparticelle.....	30
2.9 Tecniche di sintering	32
2.10 Dinamica di evaporazione e coffee ring effect.....	33
2.11 Morfologia e qualità del film.....	36
Capitolo 3: Risultati di laboratorio.....	39
3.1 La scelta dell'inchiostro	39
3.2 La stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie.....	40

3.3 La configurazione di stampa e gli strumenti di misura	42
3.4 Analisi delle caratteristiche del getto di inchiostro	44
3.5 Misura della resistività	46
3.6 Ottimizzazione di un singolo strato.....	48
3.7 Stampa di strati multipli	55
3.8 Possibili ottimizzazioni del processo di stampa e lavori futuri	70
Capitolo 4: Prospettive future dell'elettronica stampata.....	73
4.1 Materiali ad alta conducibilità: inchiostri di grafene.....	73
4.2 Stampa inkjet di materiali ferromagnetici	75
4.3 Tecniche di sintering: sintering fotonico IPL.....	78
4.4 Prospettive future	82
Conclusioni	83
Bibliografia	85

Indice delle figure

- Figura 1.1 Struttura di un induttore planare che include un nucleo magnetico di ferrite. pag. 6
- (1) Immagine tratta da:
https://www.researchgate.net/figure/The-spiral-inductor-structure-with-its-magnetic-core_fig1_234838809
Pubblicata in: D. Yaya D. Allassem, Y. Mahamoud, A. Sibli, J. P. Chatelon, J. Rousseau (2012). Design, Manufacturing and characterization of integrated inductors with magnetic layers for DC-DC converter, *Advanced Electromagnetics* vol. 1 n. 2, Agosto 2019, pag. 59.
Autore dell'immagine: J.P. Chatelon
- Figura 1.2 Confronto dei diagrammi di isteresi di materiali magnetici dolci e duri. pag. 8
- (2) Immagine tratta da:
<https://www.yourelectricalguide.com/2019/07/hard-soft-magnetic-materials-properties-applications.html>
- Figura 1.3 Configurazione sperimentale per il processo di elettrodeposizione. pag. 9
- (3) Immagine tratta da:
<http://nanopoint.blogspot.com/2008/08/nanotechnology-electrodeposition.html>
- Figura 1.4 Fasi del processo di elettrodeposizione: deposizione del seed e definizione del pattern del fotoresist, elettrodeposizione, rimozione del fotoresist e del seed. pag. 10
- (4) Immagine tratta da:
T. A. Green, Gold Electrodeposition for Microelectronic, Optoelectronic and Microsystem Application, *Gold Bulletin*, vol. 40, n. 2, pag. 106, 2007.

- Figura 2.1 Struttura di una stampante a getto di inchiostro. Sono rappresentati la testina di stampa piezoelettrica, il contenitore dell'inchiostro e il sistema di trasporto del fluido. pag. 12
- (5) Immagine tratta da:
Slide del corso Silicon Based Sensors and Actuator Systems 2, Professor S. Ingebrandt, RWTH Aachen, 2018.
- Figura 2.2 Sistema di posizionamento di una stampante inkjet. Sono rappresentati gli assi su cui la testina di stampa e il chuck si muovono. pag. 13
- (6) Immagine tratta da:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2468217916300144#fig1>
Pubblicata in: A. Munaz, R. K. Vadivelu, J. S. John, M. Barton, H. Kamble, N. T. Nguyen, Three-dimensional printing of biological matters, Journal of Science: Advanced Materials and Devices, vol. 1, n. 1, marzo 2016, pag. 2
- Figura 2.3 Definizione del reticolo di stampa e della spaziatura tra le gocce. Nella figura a è la distanza tra due gocce adiacenti e r il raggio di una goccia. pag. 14
- (7) Immagine tratta da:
https://www.researchgate.net/figure/a-Square-pattern-inkjet-printed-by-a-piezoelectric-16-nozzle-head-a-s-indicates-the_fig1_253280017
Pubblicata in: M. Mosiadz, R. I. Tomov, S. C. Hopkins, G. Martin, B. Holzapfel, B. A. Glowacki, Inkjet printing of multiple $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_2$ buffer layers on a Ni5%W substrate, Journal of Physics Conference Series, giugno 2010, pag. 3
Autore dell'immagine: Rumen Tomov
- Figura 2.4 Rappresentazione di un monostrato autoassemblato. Le molecole che lo compongono sono costituite da un gruppo di testa, caratterizzato da una particolare affinità per il substrato, e da una coda a cui è legato un gruppo funzionale. pag. 15

- (8) Immagine tratta da:
https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Self-assembled_monolayer.svg
- Figura 2.5 Il principio di funzionamento della testina di stampa piezoelettrica. pag. 15
- (9) Immagine tratta da:
<https://phys.org/news/2015-05-inkjet-kesterite-solar-cells.html>
Autore dell'immagine: HZB
- Figura 2.6 Le fasi del processo di stampa: deposizione dell'inchiostro, asciugatura e sintering. pag. 16
- (10) Immagine tratta da:
Kravchuk O., Lesyuk R., Bobitski Y., Reichenberger M.
(2018) Sintering Methods of Inkjet-Printed Silver Nanoparticle Layers. In: Fesenko O., Yatsenko L. (eds) Nanooptics, Nanophotonics, Nanostructures, and Their Applications. NANO 2017. Springer Proceedings in Physics, vol 210. Springer, Cham
- Figura 2.7 Le quattro fasi della forma d'onda dell'impulso di tensione applicato ad una testina piezoelettrica. pag. 17
- (11) Immagine tratta da:
E. Gili, M. Caironi, H. Sirringhaus, «Picoliter Printing,» Comprehensive Nanoscience and Technology, vol. 4, pp. 117-143, 2011.
- Figura 2.8 Espulsione di una goccia di inchiostro dall'ugello, osservata in diversi istanti di tempo. pag. 18
- (12) Immagine tratta da:
Slide del corso Silicon Based Sensors and Actuator Systems 2, Professor S. Ingebrandt, RWTH Aachen, 2018.
- Figura 2.9 Rappresentazione delle forze intermolecolari all'interno di un liquido. pag. 20
- Figura 2.10 Deformazione della goccia e formazione di gocce satelliti in un getto di inchiostro. pag. 22

Figura 2.11	Rappresentazione delle tensioni interfacciali tra liquido, substrato e aria e dell'angolo di contatto.	pag. 23
Figura 2.12	Dipendenza tra bagnabilità e angolo di contatto.	pag. 24
Figura 2.13	Dipendenza dell'angolo di contatto dall'irregolarità della superficie.	pag. 24
Figura 2.14	Bilancio delle forze agenti sulla goccia di inchiostro. Il volume della goccia dipende dal diametro dell'ugello.	pag. 25
Figura 2.15	Il meccanismo con cui avviene il processo di sintering delle nanoparticelle metalliche. (13) Immagine tratta da: https://www.researchgate.net/figure/illustration-of-multi-particle-sintering-mechanisms_fig1_325418212 Pubblicata in: S. Mypati, S. R. Dhanushkodi, M. McLaren, A. Docoslis, B. A. Peppley, D. P. J. Barz, Optimized inkjet-printed silver nanoparticle films: theoretical and experimental investigations, RSC Advances, Maggio 2018, pag. 19680 Autore dell'immagine: Sreemannarayana Mypati	pag. 30
Figura 2.16	Evaporazione della goccia di inchiostro nel caso di substrato idrofobico e bassa adesione liquido-substrato. La forma della goccia viene mantenuta e il diametro si restringe.	pag. 34
Figura 2.17	Esempio di un deposito a forma di anello, caratteristico del coffee ring effect. (14) Immagine tratta da: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coffee_ring_suppression_by_cellulose.jpg	pag. 35
Figura 2.18	Rappresentazione del flusso capillare (in alto) e del flusso di Marangoni (in basso), che danno origine agli effetti di trasferimento di massa.	pag. 35

- Figura 2.19 Il processo di evaporazione della goccia di inchiostro e il meccanismo con cui si verifica il coffee ring effect. pag. 36
 (15) Immagine tratta da:
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-process-of-the-coffee-stain-effect_fig4_273322282
 Pubblicata in: M. Mikolajek, A. Friederich, W. Bauer, J. R. Binder, Requirements to Ceramic Suspensions for Inkjet Printing, Ceramic Forum International, marzo 2015.
 Autore dell'immagine: Andreas Friederich
- Figura 2.20 Influenza della spaziatura tra le gocce, del ritardo nella deposizione e della bagnabilità del substrato sul profilo di stampa e sulla morfologia del film. pag. 37
 (16) Immagine tratta da:
 S. Magdassi, A. Kamyshny, Nanomaterials for 2D and 3D Printing, Weinheim: Wiley-VCH, 2017, pag. 192
- Figura 2.21 Geometria del film conduttivo. pag. 38
- Figura 3.1 Gli inchiostri di argento JS-A102A, JS-A191, JS-A211. pag. 39
- Figura 3.2 La stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie. pag. 41
 (17) Immagine tratta da:
<http://www.ceradrop.com/en/products/f-serie/>
- Figura 3.3 Orientamento degli assi di stampa della stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie. pag. 41
 (18) Immagine tratta da:
<http://www.ceradrop.com/en/products/f-serie/>
- Figura 3.4 Struttura della testina di stampa Dimatix DMC-11610 Cartridge. pag. 42
 (19) Immagini tratte da:
https://www.fujifilmusa.com/products/industrial_inkjet_printheads/deposition-products/materials-cartridge/index.html

https://www.researchgate.net/figure/Dimatix-printer-on-the-right-and-printer-cartridge-components-on-the-left-Adapted-from_fig8_330541473

Publicata in: V. Forsberg, Liquid Exfoliation of Molybdenum Disulfide for Inkjet Printing, Mid Sweden University, 2016

Autore dell'immagine: Viviane Forsberg

Figura 3.5	Il substrato di silicio posizionato sul chuck prima della stampa.	pag. 43
Figura 3.6	Strumenti di misura: il profilometro a stilo KLA Tencor P-17, la probe station, l'analizzatore parametrico Keithley 4200. (20) Immagine del profilometro tratta da: https://www.polifab.polimi.it/	pag. 44
Figura 3.7	Drop Analyser: immagini del getto dei 16 ugelli.	pag. 45
Figura 3.8	Forma d'onda dell'impulso di tensione applicato agli ugelli.	pag. 45
Figura 3.9	Stampa di un pattern rettangolare di gocce per la misura del diametro di una singola goccia.	pag. 46
Figura 3.10	Barra di Hall. Dimensioni geometriche e orientamento della corrente e della tensione per le misure a quattro punte.	pag. 47
Figura 3.11	Design della barra di Hall: la lunghezza delle barre di Hall è 3,5 mm, la distanza tra i contatti per la tensione è 2,5 mm, i contatti hanno dimensione 400 μm .	pag. 48
Figura 3.12	Reticolo di stampa e drop spacing delle tre diversi varianti delle barre di Hall.	pag. 49
Figura 3.13	La sequenza mostra l'evaporazione del solvente in seguito alla deposizione dell'inchiostro.	pag. 50
Figura 3.14	Interruzioni nella linea metallica in corrispondenza dei diversi raster di stampa.	pag. 50
Figura 3.15	Visualizzazione dei raster di stampa.	pag. 51
Figura 3.16	Risultato della stampa con il substrato a temperatura ambiente.	pag. 53

Figura 3.17	Risultato della stampa con il substrato a 40 °C.	pag. 53
Figura 3.18	Risultato della stampa con il substrato a 60°C.	pag. 54
Figura 3.19	Caratteristica I-V di una barra di Hall di larghezza 150 μm stampata con il substrato a 40°C. La resistenza misurata è pari a 1,8 k Ω .	pag. 54
Figura 3.20	Nuovi reticoli di stampa per la serie di stampe con strati multipli.	pag. 56
Figura 3.21	Caratteristiche I-V per la serie di barre di Hall di larghezza 150 μm .	pag. 57
Figura 3.22	Caratteristiche I-V per la serie di barre di Hall di larghezza 250 μm .	pag. 57
Figura 3.23	Sovrapposizione di due strati vista al microscopio.	pag. 66
Figura 3.24	Le immagini mostrano campioni di uno strato, due strati e tre strati. Si notano delle instabilità nel getto di inchiostro.	pag. 66
Figura 3.25	Misura a quattro punte, posizionamento degli aghi dei manipolatori.	pag. 67
Figura 3.26	Caratteristiche I-V e resistenze dei campioni, ottenute con una misura a quattro punte.	pag. 67
Figura 3.27	Confronto tra misure a due punte e quattro punte.	pag. 68
Figura 3.28	Formazione di crepe durante l'asciugatura.	pag. 70
Figura 4.1	Struttura del grafene: gli atomi formano un reticolo bidimensionale dalla forma esagonale. (21) Immagine tratta da: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphen.jpg	pag. 74

- Figura 4.2 Curva di isteresi M-H per la ferrite NiZn in funzione della temperatura di annealing. Sono rappresentate la saturazione magnetica M_s , il campo magnetico di coercizione H_c , la dimensione dei domini in funzione delle temperature di annealing. pag. 77
- (22) Immagine tratta da:
M. Bissannagari, J. Kim, Inkjet printing of NiZn-ferrite films and their magnetic properties, *Ceramics International*, vol. 41, n. 6, pp. 8023-8027, 2015.
- Figura 4.3 Struttura tridimensionale: realizzazione di pareti di ferrite NiZn e di una spira di argento dall'alto aspect ratio. pag. 78
- (23) Immagine tratta da:
M. Bissannagari, T. H. Kim, J. G. Yook, J. Kim, All inkjet-printed flexible wireless power transfer module: PI/Ag hybrid spiral coil built into 3D NiZn-ferrite trench structure with a resonance capacitor, *Nano Energy*, vol. 62, pp. 645-652, 2019.
- Figura 4.4 Rappresentazione del processo di sintering IPL per mezzo di una lampada di Xenon. pag. 80
- (24) Immagine tratta da:
<https://www.mdpi.com/1422-0067/20/9/2124/htm>
Autore dell'immagine:
Royal Society of Chemistry
- Figura 4.5 Spettri di assorbimento degli inchiostri a base di nanoparticelle metalliche di argento e rame e di alcuni substrati comunemente utilizzati. pag. 81
- (25) Immagine tratta da:
<https://www.mdpi.com/1422-0067/20/9/2124/htm>
Autore dell'immagine:
Springer

Indice delle tabelle

Tabella 1	Dati di letteratura sulle resistività ottenute per gli inchiostri metallici di oro, argento e rame per varie condizioni di sintering.	pag. 29
Tabella 2	Misure con il profilometro, per ciascuna delle barre di Hall nelle varie condizioni di stampa (substrato a temperatura ambiente, 40°C o 60°C).	pag. 52
Tabella 3	Serie di barre di Hall di larghezza 150 μm .	pag. 58
Tabella 4	Serie di barre di Hall di larghezza 250 μm .	pag. 62
Tabella 5	Spessori e morfologia dei campioni all'aumentare del numero di strati sovrapposti.	pag. 69

Sommario

Lo sviluppo e il perfezionamento di inchiostri conduttivi basati su materiali inorganici come le nanoparticelle di argento hanno contribuito negli ultimi anni ad accrescere l'interesse per le possibili applicazioni dell'elettronica stampata. Essa consiste nell'insieme dei metodi di stampa utilizzati per creare dispositivi elettronici su vari tipi di substrati, tramite la deposizione di inchiostri secondo un pattern predeterminato. Gli inchiostri possono essere composti da materiali diversi a seconda delle proprietà desiderate e dell'applicazione. La rapida evoluzione della tecnologia di stampa promette di rendere possibile la realizzazione di dispositivi elettronici in modo più rapido ed economico rispetto ai processi produttivi tradizionali. Il processo di stampa è infatti di natura additiva e ha il vantaggio di limitare lo spreco di materiale e l'utilizzo di prodotti chimici corrosivi, oltre che di ottimizzare il numero di passaggi di processo complessivi. Per mezzo delle tecniche di stampa possono essere realizzate la maggior parte dei componenti elettronici, tra cui elementi passivi come gli induttori. Gli inchiostri basati su nanoparticelle di argento sono tra gli inchiostri conduttivi più utilizzati nell'elettronica stampata, grazie alle ottime proprietà di conducibilità dell'argento e allo stadio avanzato della ricerca delle formulazioni più adatte alla stampa a getto di inchiostro.

In questa tesi l'obiettivo è la produzione e l'ottimizzazione di linee conduttive metalliche realizzate con inchiostri di nanoparticelle di argento, che possono essere alla base della fabbricazione tramite stampa inkjet di dispositivi complessi. Sarà studiato e analizzato il principio di funzionamento di una stampante a getto di inchiostro, usata per il lavoro di tesi. L'analisi del processo di stampa riguarda la scelta dei materiali che compongono l'inchiostro, le attrezzature necessarie per il processo e i trattamenti a cui è sottoposto l'inchiostro prima e dopo la stampa. La scelta della formulazione

dell'inchiostro si è rivelata un aspetto fondamentale del lavoro, poiché essa deve consentire un adeguato compromesso tra le caratteristiche elettriche dell'inchiostro e la sua attitudine a essere stampato. I parametri di stampa devono essere scelti e ottimizzati per ottenere degli strati conduttivi dotati delle migliori caratteristiche di conducibilità. Il primo obiettivo della tesi è l'ottimizzazione delle condizioni di stampa per un singolo strato. Inizialmente verranno stampate semplici geometrie per eseguire le misure di resistenza e morfologia, elaborando delle strategie per ottimizzare il processo di stampa e le performance dei dispositivi. Strati multipli devono essere stampati per ridurre la resistenza delle linee conduttive metalliche, che rappresenta uno dei parametri più critici per le performance. Lo sviluppo successivo porterà alla realizzazione per mezzo della stampa a getto di inchiostro di trasformatori *very high frequency*, stampando su un substrato di ossido di silicio le spire metalliche che costituiscono gli induttori planari.

In termini generali, l'elettronica stampata presenta una serie di sfide uniche dal punto di vista tecnologico e della ricerca scientifica, poiché essa costituisce un completo cambiamento dei processi produttivi dei dispositivi elettronici. L'ottimizzazione della tecnologia inkjet dipende dallo studio delle interazioni tra i materiali che compongono inchiostri e substrato e i trattamenti di post-processo. Saranno inoltre presentati alcuni aspetti su cui la ricerca si sta concentrando nell'ambito dei materiali e delle tecnologie di processo e che saranno applicati in futuro al fine di ottenere induttori dotati di performance elettriche e caratteristiche sempre migliori.

Abstract

In recent years, the development and improvement of conductive inks based on inorganic materials such as silver nanoparticles contributed to increase interest in the possible applications of printed electronics. The term printed electronics refers to the set of printing methods used to create electronic devices on various types of substrates, by depositing inks according to a predetermined pattern. Inks can be composed of different materials, depending on the desired properties and on the application. The rapid evolution of printing technology promises to allow for faster and cheaper production of electronic devices compared with traditional processes. The printing process has in fact an additive nature and it has the advantage of limiting material waste and usage of corrosive chemical products, as well as optimizing the number of overall process steps. Most electronic components can be produced by means of printing techniques, including passive elements such as inductors. Inks based on silver nanoparticles are among the most used conductive inks in printed electronics, thanks to the excellent conductivity of silver and to the advanced state of research on ink formulations suitable for inkjet printing.

The goal of this thesis is the production and optimization of conductive metal lines using silver nanoparticle inks. This can be the basis for the fabrication of complex devices by means of inkjet printing. The principle of operation of an inkjet printer, which has been used for the thesis project, will be studied and analysed. The analysis of the printing process concerns the choice of materials that make up the ink, the equipment necessary for the process and the treatments that the ink undergoes before and after the printing. The choice of the ink formulation was a fundamental aspect of the work, since it must allow a good compromise between the electrical characteristics of the ink and its printability. The printing parameters must be chosen and optimized

in order to obtain conductive layers with the best characteristics of conductivity. The first objective of the thesis is optimizing the printing conditions for a single layer. Initially, simple geometries will be printed to perform resistance and morphology measurements, and to develop optimization strategies for the printing process and the performances of the device. Multiple layers will be printed to reduce the resistance of the conductive metal lines, which is one of the most critical parameters for their performances. Future development will lead to the production by means of inkjet printing of very high frequency transformers, by printing the metal windings that make up the planar inductors on a silicon oxide substrate.

In general terms, printed electronics presents a series of unique challenges from a technological and scientific point of view since it represents a complete change in the production process of electronic devices. The optimization of inkjet technology depends on the study of the interactions between the materials that make up the inks and the substrate and the post-process treatments. Recent research is focusing particularly on new materials and process technologies. Some of these aspects will be presented, and they will be implemented in the future to obtain inductors with better electrical performance and characteristics.

Introduzione

L'elettronica stampata consiste nell'insieme dei metodi di stampa utilizzati per creare dispositivi elettronici su vari tipi di substrati, tramite la deposizione di inchiostro secondo un pattern predeterminato. Tra le apparecchiature di stampa di uso più comune ci sono le stampanti a getto di inchiostro. Gli inchiostri possono essere composti da materiali diversi a seconda delle proprietà desiderate e dell'applicazione, e possono avere ad esempio caratteristiche di conduttori, semiconduttori o dielettrici [1].

L'obiettivo di questa tesi è la produzione e l'ottimizzazione di linee conduttive metalliche realizzate con inchiostri di nanoparticelle di argento tramite stampa a getto di inchiostro. Per il lavoro di tesi sarà usata una stampante inkjet Ceradrop Ceraprinter F-Serie. Nella prima parte della tesi saranno studiati dal punto di vista teorico le caratteristiche degli inchiostri, il principio di funzionamento di una stampante a getto di inchiostro e i trattamenti di post-processo. Nel corso delle prove di laboratorio saranno selezionate le condizioni di stampa per realizzare degli strati conduttivi dotati delle migliori caratteristiche di conducibilità. Gli obiettivi delle prove di laboratorio sono sostanzialmente tre:

1. la scelta dell'inchiostro metallico più adatto al processo di stampa inkjet e con le migliori caratteristiche di resistività e bagnabilità del substrato;
2. l'ingegnerizzazione del processo di stampa di un singolo strato;
3. l'ottimizzazione della resistività in base al numero di strati, alla temperatura e alla tecnica di sintering.

Le linee metalliche devono possedere la resistività più bassa possibile, in modo da ridurre al minimo le perdite resistive; il target di resistenza di superficie è $5 \text{ m}\Omega/\text{quadro}$.

Lo sviluppo futuro delle attività di laboratorio porterà alla realizzazione per mezzo della stampa a getto di inchiostro di trasformatori *very high frequency* operanti alla frequenza di 200 MHz, stampando su un substrato di ossido di silicio le spire metalliche che costituiscono gli induttori planari. I trasformatori potranno essere utilizzati per l'isolamento galvanico tra una sezione di circuito elettrico ad alta tensione e una a bassa tensione, o per la trasmissione di potenza in convertitori DC-DC. I dispositivi dovranno essere stand alone e in prospettiva integrabili. Le attività future da sviluppare riguarderanno inoltre la scelta e la deposizione dell'isolante e la realizzazione del trasformatore completo.

Capitolo 1

Applicazioni dell'elettronica stampata

Negli ultimi anni è molto cresciuto l'interesse per l'elettronica stampata. Ciò può essere attribuito specialmente allo sviluppo e al perfezionamento di inchiostri basati su materiali inorganici, e in particolare di nanoparticelle metalliche come quelle di argento. Inoltre, la tecnologia di stampa può essere utilizzata in combinazione con innumerevoli tipologie di substrati, tra cui substrati flessibili come carta, materiali plastici e tessuti. Le applicazioni delle tecnologie di stampa per ottenere dispositivi elettronici sono molteplici e riguardano numerose industrie. Alcuni esempi delle applicazioni più importanti dell'elettronica stampata che sono state realizzate sono:

- dispositivi optoelettronici come gli OLED per la realizzazione di display flessibili e per l'illuminazione [1];
- celle fotovoltaiche organiche, che possono essere integrate ad esempio negli edifici moderni nelle tende da sole delle finestre o nelle pareti di vetro dei grattacieli [1];
- componenti elettronici tra cui elementi circuitali passivi, transistori e antenne [1];
- sensori in grado di misurare ad esempio umidità, pressione e movimento, per la realizzazione di oggetti smart e interconnessi [1].

La rapida evoluzione della tecnologia di stampa promette di rendere possibile la realizzazione di dispositivi elettronici in modo più rapido ed economico rispetto ai processi produttivi tradizionali, che prevedono una serie di passaggi di deposizione e litografia, e richiedono l'utilizzo di numerose maschere durante le varie fasi di processo. In confronto, il processo di stampa è molto più semplice e ha il potenziale per superare queste limitazioni. I processi produttivi tradizionali hanno bisogno di una

produzione di massa per essere profittevoli. Al contrario, la tecnologia di stampa, e in particolare la stampa inkjet, può essere applicata a produzioni di piccola scala e con ridotti costi fissi. Il processo di stampa è infatti di natura additiva e ha il vantaggio di limitare lo spreco di materiale e l'utilizzo di prodotti chimici corrosivi, oltre che di ottimizzare il numero di passaggi di processo complessivi. Alcune fasi come l'etching e la pulizia diventano non necessarie, poiché il materiale viene aggiunto direttamente secondo il pattern desiderato. I processi richiesti dopo la deposizione dell'inchiostro sono quelli di asciugatura (*drying*) e di sinterizzazione (*sintering*), il processo necessario per compattare le nanoparticelle e formare una massa solida di materiale. Dal punto di vista della sostenibilità ambientale, questa tecnologia potrà nei suoi sviluppi consentire un uso più efficiente dei materiali ed una netta riduzione degli sprechi [2].

La sfida dell'elettronica stampata è migliorare le caratteristiche di accuratezza e risoluzione del processo di stampa. Le dimensioni minime raggiungibili infatti sono di alcuni micrometri, e quindi sono maggiori delle dimensioni litografiche ottenute nei dispositivi integrati, dell'ordine delle decine di nanometri [1]. Un aspetto da risolvere nel processo di miglioramento dell'elettronica stampata è garantire l'uniformità del materiale depositato. Le irregolarità della superficie e la necessità di stampare più strati sovrapposti possono infatti causare micro-crepe e una degradazione delle caratteristiche elettriche.

Questi svantaggi però sono compensati dalla possibilità di realizzare dispositivi elettronici a basso costo, di svariate dimensioni e dallo spessore variabile, grazie alla possibilità di sovrapporre più strati di materiale e alla flessibilità e scalabilità del processo produttivo. L'elettronica stampata può rendere possibili applicazioni altamente personalizzate e specifiche, interessando specifiche nicchie di mercato per le quali i processi produttivi tradizionali non sarebbero applicabili o profittevoli [1]. Queste caratteristiche risultano oggi particolarmente interessanti grazie al grande sviluppo delle

applicazioni legate all'Internet of Things avvenuto negli ultimi anni. La tecnologia di stampa può essere applicata ad esempio a substrati flessibili, permettendo di realizzare sensori indossabili a basso costo, che risultano particolarmente interessanti a causa della crescente diffusione di oggetti smart e sempre connessi di ogni forma e dimensione [3]. La tecnologia di stampa può essere quindi in un prossimo futuro un valido complemento per l'elettronica integrata.

In questo capitolo saranno analizzati la struttura e le caratteristiche dell'induttore planare, oggetto del lavoro di tesi, e i vantaggi che potrebbero derivare dall'impiego della tecnica di stampa inkjet rispetto ai processi produttivi tradizionali.

1.1 Struttura e caratteristiche di un induttore planare

L'induttore è un dispositivo costituito da un avvolgimento metallico che genera un campo magnetico al passaggio di una corrente. Una variazione della corrente che scorre nell'induttore provoca una variazione del flusso del campo magnetico concatenato alla spira e induce una tensione lungo l'induttore, come descritto dalla legge di Faraday [4].

Negli ultimi anni la ricerca si è concentrata sulla miniaturizzazione e l'integrazione di questi componenti nei circuiti elettronici. Lo sviluppo delle tecnologie per la deposizione di film sottili è fondamentale per il raggiungimento di performance sempre migliori con caratteristiche di efficienza ed economicità.

L'induttore è caratterizzato dal suo valore di induttanza. Essa è definita come il rapporto tra il flusso del campo magnetico concatenato alla spira Φ_B e l'intensità della corrente I [4]:

$$L = \frac{\Phi_B}{I}$$

L'induttanza è una misura della forza elettromotrice generata da un certo tasso di variazione della corrente. Essa dipende dal diametro degli avvolgimenti, dalla forma della spira e dalla permeabilità magnetica del mezzo che la circonda. L'induttanza può essere aumentata aumentando il numero di avvolgimenti. Molti induttori hanno al loro interno un nucleo magnetico che aumenta l'intensità del campo magnetico, e di conseguenza il valore di induttanza. Materiali dall'alta permeabilità magnetica possono incrementare l'induttanza di migliaia di volte [4]. In una struttura planare come quella considerata ciò può essere realizzato tramite l'inserimento di sottili strati di materiali magnetici, come mostrato nella Figura 1.1.

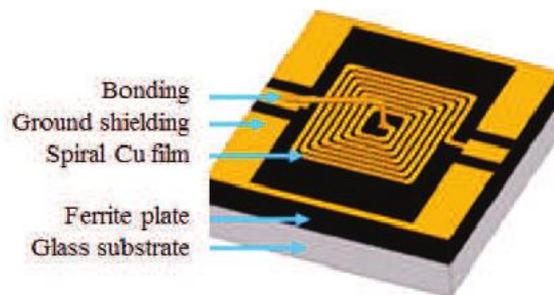


Figura 1.1: Struttura di un induttore planare che include un nucleo magnetico di ferrite. (1)

1.2 Perdite nell'induttore

Uno dei principali limiti alle performance dell'induttore sono le perdite resistive nel dispositivo. Una parte considerevole delle perdite avviene nel metallo che costituisce gli avvolgimenti. I principali contributi sono dovuti ai seguenti fenomeni:

- ad alta frequenza la resistenza del filo tende ad aumentare a causa dell'effetto pelle, che consiste nella tendenza della corrente alternata a concentrarsi solo in prossimità della superficie dei conduttori e a diminuire in profondità [4];

- gli effetti di prossimità dati dai campi magnetici generati da linee conduttive adiacenti possono modificare la distribuzione della corrente, limitando la porzione effettiva di conduttore in cui essa scorre e aumentando la resistenza della spira [5].

L'utilizzo di un nucleo magnetico permette di incrementare notevolmente l'induttanza del dispositivo. Nel materiale magnetico si verificano tuttavia ulteriori perdite. I meccanismi principali per cui ciò accade sono:

- perdite dovute alle correnti parassite (o di eddy): sono dovute alle correnti indotte nel nucleo dalle variazioni del campo magnetico. La presenza di queste correnti porta alla generazione di calore per effetto Joule, a causa della resistenza del materiale magnetico. Materiali dall'alta resistività permettono di minimizzare le correnti parassite. Le leghe metalliche ferromagnetiche possono essere laminate per prevenire le correnti parassite [4]. Il processo di laminazione è tuttavia complicato e costoso per i film più spessi. L'impiego di ferriti è generalmente un buon compromesso grazie alla loro buona permeabilità magnetica e all'alta resistività [5];
- perdite di isteresi: i materiali ferromagnetici sono costituiti da regioni chiamate domini, magnetizzati spontaneamente. Quando viene applicato un campo magnetico esterno, i domini orientati in modo favorevole crescono di dimensione. Rimuovendo il campo magnetico il materiale mantiene la magnetizzazione [4]. Il lavoro del campo magnetico necessario per rimuovere la magnetizzazione residua genera calore nel materiale e dà origine alle perdite. La relazione tra il campo magnetico esterno e il campo di induzione magnetica è rappresentata dal ciclo di isteresi, mostrato nella Figura 1.2. L'energia persa in un ciclo di magnetizzazione corrisponde all'area contenuta nel ciclo di isteresi [4]. Nel nucleo di un trasformatore il materiale magnetico è sottoposto continuamente a cicli completi di magnetizzazione.

Materiali caratterizzati da un diagramma di isteresi stretto e ripido, detti materiali magnetici dolci, presentano perdite di isteresi inferiori [4]. Diagrammi di isteresi per diversi tipi di materiali magnetici sono mostrati nella Figura 1.2.

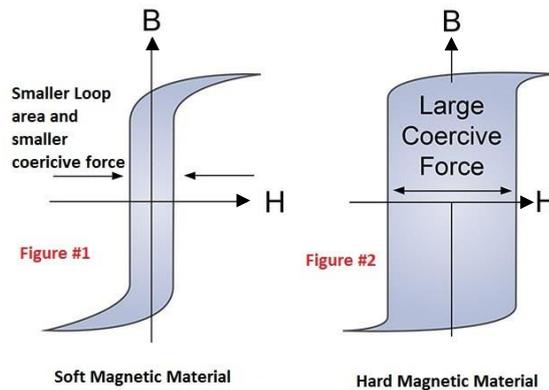


Figura 1.2: Confronto dei diagrammi di isteresi di materiali magnetici dolci e duri. (2)

Alcune soluzioni che possono essere adottate per realizzare il nucleo magnetico di un induttore piano tramite stampa inkjet e ridurre le perdite nel dispositivo saranno mostrate nel Capitolo 4.

1.3 Il processo attuale: la deposizione elettrochimica

Attualmente i metalli usati per realizzare le bobine sono il rame e l'oro. Il metallo viene depositato sul substrato con un processo di deposizione elettrochimica. Questo processo può essere applicato solo ai materiali elettricamente conduttivi [6]. Il setup utilizzato per il processo di deposizione elettrochimica è mostrato nella Figura 1.3.

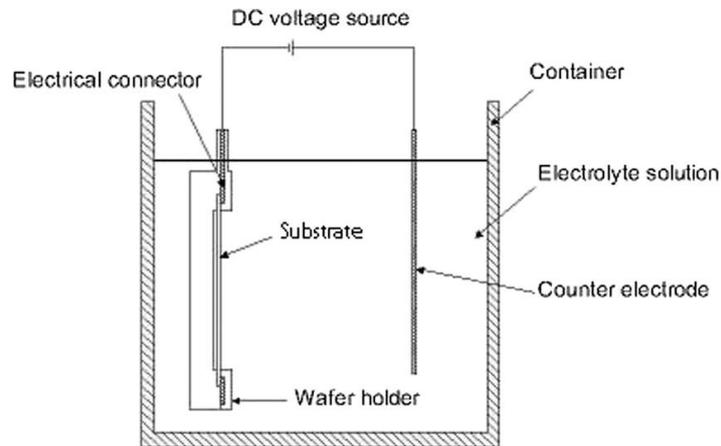


Figura 1.3: Configurazione sperimentale per il processo di elettrodeposizione. (3)

Per prima cosa uno strato sottile di metallo chiamato seed viene deposto sul substrato [7]. Solitamente è composto anch'esso di oro o rame ed è realizzato tramite sputtering o CVD. Il seed è necessario per creare un contatto elettrico sulla superficie del wafer [8] e agisce da base per la deposizione, facendo in modo che essa avvenga in modo uniforme [7]. Sul substrato viene poi applicato uno strato di fotoresist per la definizione del pattern. Il fotoresist viene rimosso selettivamente utilizzando una maschera dedicata, così da poter sottoporre a deposizione elettrochimica solo le zone prive di resist [7]. In questo processo il substrato viene montato su un catodo e immerso in una soluzione liquida chiamata elettrolita, che contiene ioni di metallo. Un anodo inerte, solitamente in platino, è immerso nella soluzione. Viene applicata una tensione tra i due elettrodi e una corrente trasporta gli ioni verso il substrato [8]. Si verifica una reazione chimica redox che porta alla formazione di uno strato metallico sul substrato e alla generazione di gas all'anodo [6]. Una volta ottenuto uno strato metallico dello spessore desiderato (tipicamente 5 – 30 μm), il fotoresist viene rimosso, e lo strato metallico di seed può essere rimosso tramite etching [8]. Le fasi del processo di deposizione elettrochimica sono riassunte nella Figura 1.4.

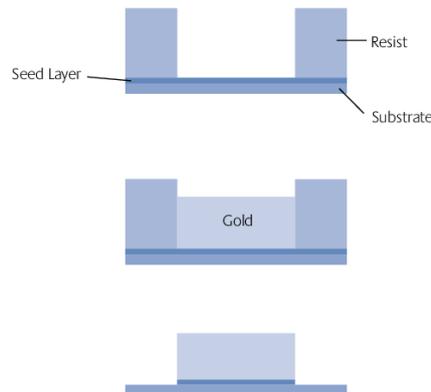


Figura 1.4: Fasi del processo di elettrodeposizione: deposizione del seed e definizione del pattern del fotoresist, elettrodeposizione, rimozione del fotoresist e del seed. (4)

1.4 I vantaggi della stampa inkjet

Uno dei parametri più critici per le performance del dispositivo è la resistenza di superficie delle linee metalliche, che deve essere la più bassa possibile. Essa è una misura della resistenza di un film sottile di spessore uniforme, ed è definita come il rapporto tra la resistività del materiale e lo spessore del film. Considerando un metallo come l'oro, che è caratterizzato da una resistività di bulk di $2,44 \mu\Omega \text{ cm}$ [1], per ottenere una resistività di superficie di almeno $5 \text{ m}\Omega/\square$ lo spessore del metallo deve essere dell'ordine di alcuni micrometri. Per spessori così elevati però i processi convenzionali descritti in precedenza sono poco adatti. Le criticità del processo sono la difficoltà nella rimozione del seed metallico tramite etching, l'eccessivo consumo di materiali, la complessità del processo e della successiva integrazione delle passivazioni.

Un problema legato all'utilizzo di uno strato di seed è quello della contaminazione del substrato: gli atomi di metallo che costituiscono il seed potrebbero agire da trappole all'interno del silicio [8]. Inoltre, la deposizione di uno spessore di almeno $5 \mu\text{m}$ di metallo comporta un elevato consumo di materiale e tempi molto lunghi. Le difficoltà nella realizzazione delle passivazioni sono dovute al ridotto budget termico dell'annealing. Un dielettrico di vetro infatti è applicato tramite spin-on coating. Un curing

termico è richiesto per rimuovere il solvente. A causa dello spessore elevato della bobina metallica, è necessario ripetere più volte i passaggi di spin-on e curing. Questo può comportare delle fratture tra gli strati depositati e una degradazione delle proprietà del dielettrico, oltre alla minore resistenza del dispositivo agli agenti esterni. Ciò può essere particolarmente critico nel caso del rame, a causa dell'estrema facilità di ossidazione.

I vantaggi nell'utilizzare una tecnica inkjet sono l'assenza dello strato di seed, la maggiore semplicità del processo permesso dalla sua natura additiva e una più facile integrazione delle passivazioni, che può avvenire a freddo.

Nel successivo Capitolo 2 sarà presentato lo stato dell'arte della tecnologia di stampa inkjet. Saranno esaminati il principio di funzionamento di una stampante inkjet, le proprietà fisiche degli inchiostri e le fasi che costituiscono il processo di stampa.

Capitolo 2

Il processo di stampa inkjet

In questo capitolo verrà analizzata la tecnologia di stampa inkjet, usata per il lavoro di tesi. L'analisi del processo di stampa riguarda la scelta dei materiali che compongono l'inchiostro, le attrezzature necessarie per il processo e i trattamenti a cui è sottoposto l'inchiostro prima e dopo la stampa. La composizione dell'inchiostro è un aspetto fondamentale nell'elettronica stampata: oltre a possedere le proprietà elettriche richieste per l'applicazione, il liquido deve avere delle caratteristiche di viscosità e bagnabilità adeguate al processo. Perciò spesso è necessario trovare un compromesso tra le caratteristiche elettriche dell'inchiostro e la sua attitudine a essere stampato. Questo capitolo presenterà una panoramica sui principi di funzionamento della stampa inkjet e sullo stato attuale della ricerca e dello sviluppo delle tecnologie dell'elettronica stampata.

2.1 La struttura di una stampante inkjet

In una stampante inkjet le gocce di inchiostro vengono emesse da un ugello e sono deposte con precisione su un substrato secondo il pattern di stampa desiderato. Uno schema della struttura di una stampante inkjet è mostrato nella Figura 2.1.

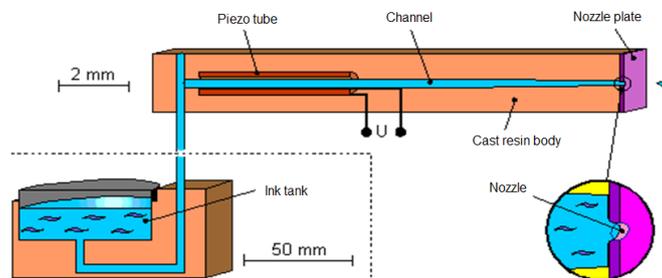


Figura 2.1: Struttura di una stampante a getto di inchiostro. Sono rappresentati la testina di stampa piezoelettrica, il contenitore dell'inchiostro e il sistema di trasporto del fluido. (5)

Uno dei componenti più importanti in una stampante è la testina di stampa. Essa controlla la formazione della goccia di inchiostro e la sua espulsione. Solitamente può muoversi lungo gli assi x e y durante la stampa [9], come rappresentato nella Figura 2.2. Il materiale di cui è costituita deve essere resistente a un'ampia gamma di solventi. Alcuni dei parametri che caratterizzano la testina di stampa sono il numero di ugelli, il volume delle gocce di inchiostro e la frequenza a cui possono operare. Nella testina può essere integrato un sistema di riscaldamento per ridurre la viscosità dell'inchiostro [9].

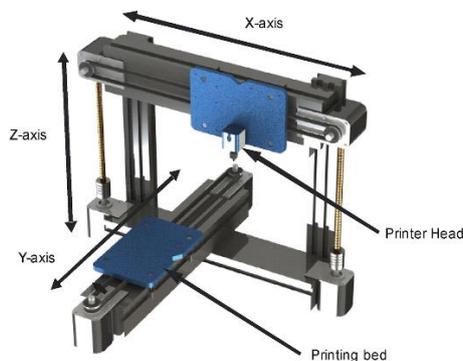


Figura 2.2: Sistema di posizionamento di una stampante inkjet. Sono rappresentati gli assi su cui la testina di stampa e il chuck si muovono. (6)

Alcuni tra gli altri elementi che compongono una stampante sono [9]:

- un contenitore per l'inchiostro (*ink supply*) e un sistema di trasporto del fluido, necessari per portare l'inchiostro alla testina e controllare la pressione del menisco;
- un supporto per il substrato. Come la testina, in molti modelli di stampante può muoversi sugli assi x e y;
- una fotocamera per l'allineamento della testina con il substrato;
- un sistema per raccogliere l'inchiostro consumato durante le fasi di pulizia e ottimizzazione del getto.

2.2 Le fasi del processo di stampa

Il primo passaggio del processo di stampa inkjet è la definizione del pattern di stampa. Il software di stampa permette di definire la matrice di punti che costituisce il pattern. La spaziatura tra i punti deve essere scelta in base al volume delle gocce di inchiostro, e deve essere tale da garantire una deposizione uniforme di inchiostro sul substrato, come evidenziato nella Figura 2.3.

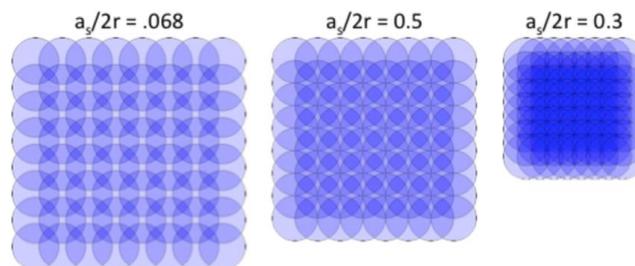


Figura 2.3: Definizione del reticolo di stampa e della spaziatura tra le gocce. Nella figura a_j è la distanza tra due gocce adiacenti e r il raggio di una goccia. (7)

Spesso è necessario un pretrattamento del substrato per migliorare l'adesione e l'uniformità del film. Per substrati dalla superficie irregolare come carta e tessuto può essere utile depositare un materiale di rivestimento, solitamente per mezzo di tecniche come lo spin coating. Altri tipi di pretrattamento consistono nel modificare l'energia superficiale del substrato, ad esempio in modo da rendere la superficie idrofilica e da migliorare l'adesione degli inchiostri a base acquosa. Un possibile trattamento per controllare la bagnabilità del substrato avviene per mezzo di monostrati auto-assemblati, la cui struttura è rappresentata nella Figura 2.4 [1].

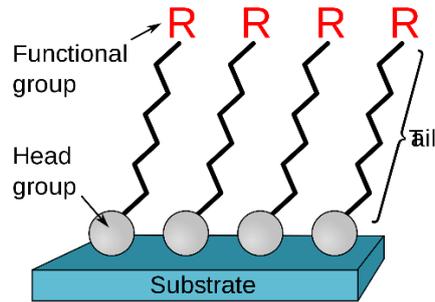


Figura 2.4: Rappresentazione di un monostrato autoassemblato. Le molecole che lo compongono sono costituite da un gruppo di testa, caratterizzato da una particolare affinità per il substrato, e da una coda a cui è legato un gruppo funzionale. (8)

La riproduzione del pattern di stampa avviene tramite la deposizione delle gocce di inchiostro sul substrato. Esse sono controllate e posizionate con precisione dalla testina di stampa. Una rappresentazione del principio di funzionamento della testina di stampa è mostrata nella Figura 2.5.

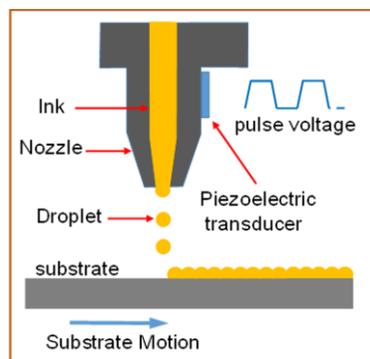


Figura 2.5: Il principio di funzionamento della testina di stampa piezoelettrica. (9)

Dopo la deposizione dell'inchiostro, esso deve essere sottoposto a dei trattamenti per ottenere la solidificazione del film e per migliorare le caratteristiche fisiche ed elettriche del materiale. Questi trattamenti possono combinare reazioni chimiche e processi fisici. Solitamente l'inchiostro viene sottoposto a un trattamento termico all'interno una fornace o per mezzo di radiazione ottica. Ciò serve per ottenere l'evaporazione del solvente e il sintering delle nanoparticelle. [1]

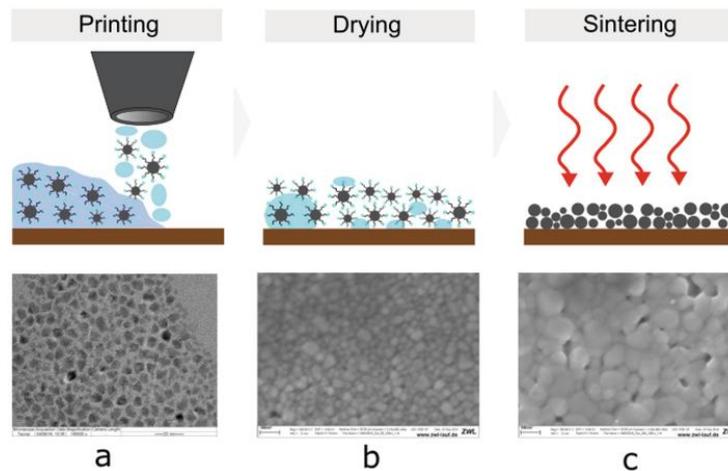


Figura 2.6: Le fasi del processo di stampa: deposizione dell'inchiostro, asciugatura e sintering. (10)

Le fasi del processo qui brevemente descritte, riassunte nella Figura 2.6, saranno analizzate in maggiore dettaglio nei prossimi paragrafi.

2.3 La stampa Drop on Demand

La tecnica di stampa inkjet più diffusa è detta drop on demand (DOD) [10]. Nelle stampanti inkjet che la utilizzano, per controllare l'uscita delle goccioline dall'ugello viene impiegato un trasduttore. Esso è composto solitamente di materiale piezoelettrico [9].

In una testina di stampa piezoelettrica il trasduttore piezoelettrico è attaccato alla superficie della cavità che costituisce l'ugello. Il trasduttore è connesso a un generatore di segnale e permette la fuoriuscita dell'inchiostro dall'orifizio all'estremità dell'ugello in seguito all'arrivo di un impulso di tensione [9]. Il segnale di tensione $V(t)$ deve essere ottimizzato in base alla formulazione dell'inchiostro e al tipo di testina utilizzata, e può essere controllato in termini di intensità, durata e pendenza della rampa [11]. Tipicamente $V(t)$ ha le caratteristiche della forma d'onda rappresentata nella Figura 2.7 e può essere suddiviso in quattro fasi [9].

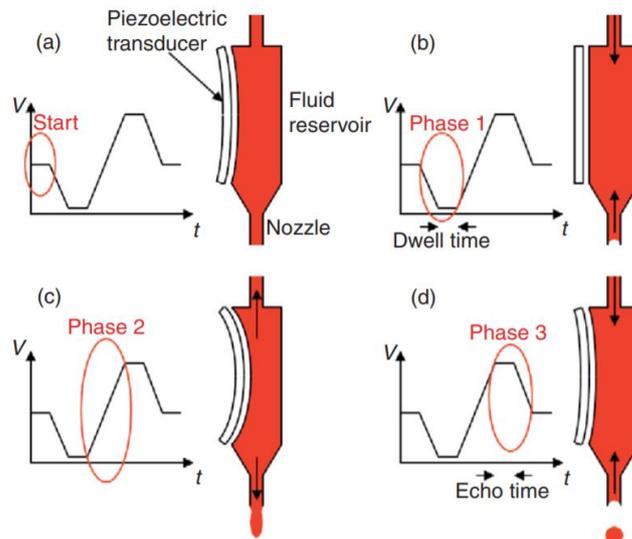


Figura 2.7: Le quattro fasi della forma d'onda dell'impulso di tensione applicato ad una testina piezoelettrica. (11)

1. Prima dell'arrivo dell'impulso di tensione la testina è inattiva. Il piezoelettrico viene mantenuto leggermente deflesso applicando una tensione di piccola intensità [9].
2. Applicando l'impulso il piezoelettrico si distende e causa una espansione della cavità che contiene l'inchiostro. La tensione resta poi per un breve tempo costante. Dell'inchiostro viene richiamato dalla ink supply verso l'ugello. La distensione del piezoelettrico genera un'onda di pressione che si propaga verso entrambe le estremità della cavità. A una estremità si trova la ink supply, all'altra l'orifizio. In prossimità della ink supply l'onda di pressione provoca una compressione del liquido e viene riflessa [9].
3. Con un nuovo impulso di tensione il piezoelettrico si deflette, comprime il fluido nella cavità e genera un'onda di compressione. Ottimizzando la temporizzazione del segnale l'onda di compressione generata nella fase precedente si somma in fase con quella attuale. Quando l'onda raggiunge l'orifizio, l'inchiostro viene espulso a grande velocità.

L'onda di pressione negativa che raggiunge la ink supply, invece, causa un ritiro dell'inchiostro, e una parte del liquido del getto è richiamato nell'ugello. Ciò consente di formare la singola goccia di inchiostro [9]. La condizione energeticamente più favorevole per l'inchiostro che costituisce il getto è quella di formare delle gocce di forma sferica [12]. La formazione di una goccia di inchiostro si può osservare nella Figura 2.8.

4. L'ultima fase consiste in una nuova espansione e serve a fermare la propagazione delle onde di pressione residue nella cavità, così da evitare l'emissione di goccioline secondarie. L'impulso di tensione deve essere accuratamente temporizzato perché le onde si sommino nel modo desiderato [9].

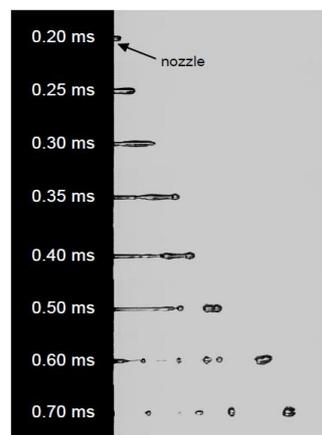


Figura 2.8: Espulsione di una goccia di inchiostro dall'ugello, osservata in diversi istanti di tempo. (12)

La tecnica DOD si caratterizza per il fatto che il trasduttore, in presenza di un segnale di tensione, è ottimizzato in modo tale da lasciar fuoriuscire una singola goccia di inchiostro dall'ugello. L'arrivo della goccia sul substrato dipende dalla posizione della testina al momento della stampa [9]. Un vantaggio delle stampanti DOD è la grande flessibilità di utilizzo. Gli inchiostri possono infatti essere sostituiti facilmente e l'onda di pressione può

essere modificata per mezzo della modulazione del segnale di tensione, adattandosi di volta in volta alle caratteristiche fisiche del fluido [9]. La qualità del film ottenuto può inoltre essere controllata agendo sulla temperatura della testina e del substrato, sulla frequenza del getto e sul *drop spacing* [11].

Un aspetto che necessita attenzione è l'intasamento delle testine. Le nanoparticelle presenti in sospensione nell'inchiostro devono avere delle dimensioni adeguate all'ugello della testina di stampa (tipicamente meno di un centesimo della dimensione dell'ugello), per non causare l'intasamento della testina e instabilità nel getto di inchiostro [13]. Un getto instabile può dare origine a goccioline satelliti, che degradano la risoluzione di stampa. L'intasamento della testina può essere dovuto anche alla formazione di bolle d'aria, rese più frequenti dalla continua creazione di onde di pressione nel fluido [9].

Negli ultimi anni sono state realizzate testine di stampa caratterizzate dalla presenza di più ugelli. Ciò permette di incrementare il throughput di stampa, in particolare nei processi produttivi industriali. Nel caso di testine con più ugelli è però importante ridurre il più possibile il cross-talk tra gli ugelli [9].

2.4 Proprietà fisiche e caratteristiche reologiche degli inchiostri

Due delle proprietà più importanti nello studio delle caratteristiche fisiche degli inchiostri sono la viscosità e la tensione superficiale. Esse determinano il comportamento dell'inchiostro durante la fase di stampa e devono essere ottimizzate in base alla testina di stampa e al substrato [13].

La viscosità è una grandezza che misura la resistenza di un fluido allo scorrimento, e varia con la temperatura e con la pressione. Nel Sistema Internazionale l'unità di misura della viscosità dinamica è Pa·s, ed equivale a $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Un inchiostro ideale deve possedere una bassa viscosità, in modo da evitare la formazione di coaguli e l'ostruzione dell'ugello durante la

stampa. La viscosità dell'inchiostro influisce sullo spessore del film ed è legata all'attrito tra le molecole del fluido [13]. Un'alta viscosità dell'inchiostro limita la massima frequenza a cui può operare la testina, poiché la cavità si riempie di fluido più lentamente. Al contrario, se l'inchiostro è troppo poco viscoso le gocce potrebbero risultare instabili alla fuoriuscita dall'ugello [13]. In genere i valori di viscosità degli inchiostri sono tra 0.5 e 40 mPa·s [9].

La tensione superficiale è un fenomeno che avviene all'interfaccia tra il liquido e il gas e che tende a minimizzare l'area della superficie del liquido. Essa è causata dalle forze di coesione intermolecolari nel liquido, che agiscono su distanze dell'ordine di 10^{-9} m [12], e dall'asimmetria di tali forze all'interfaccia con il gas, come rappresentato nella Figura 2.9. La tensione superficiale agisce perpendicolarmente all'interfaccia, impedisce alle molecole del liquido di distaccarsi dalla superficie e tende a ridurre l'area dell'interfaccia esterna con l'aria [13].

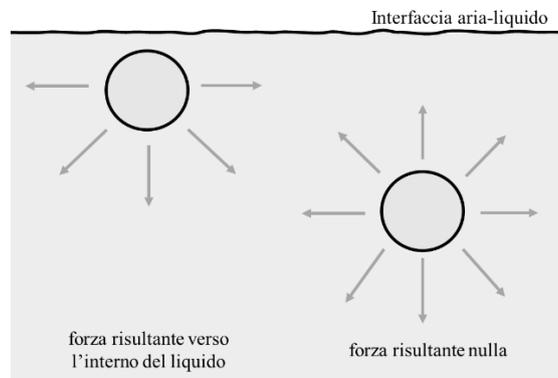


Figura 2.9: Rappresentazione delle forze intermolecolari all'interno del liquido che danno origine alla tensione superficiale.

All'aumentare della superficie del liquido aumenta l'energia del film superficiale, che si può interpretare come l'energia potenziale accumulata nel liquido a causa delle forze di coesione intermolecolari. La tensione superficiale γ si può misurare a partire dall'energia superficiale e può essere

definita come il lavoro dW che è necessario compiere sul liquido per ottenere una variazione di superficie dA del liquido stesso [14]:

$$\gamma = \frac{dW}{dA}$$

In termini dimensionali essa ha le dimensioni di N/m, cioè di una forza per unità di lunghezza ($N \cdot m/m^2 = N/m$). La tensione superficiale negli inchiostri ha un valore compreso tra 20 e 70 $mN \cdot m^{-1}$ [9] e decresce all'aumentare della temperatura [13].

Durante la caduta, la goccia di inchiostro è circondata dall'aria ed è soggetta a forze che tendono a deformarla, e che sono bilanciate dalla tensione superficiale nel liquido [12]. Una misura della deformazione della goccia è data dal numero di Weber (W_e). Esso è un parametro adimensionale ed è definito come il rapporto tra le forze inerziali che agiscono sul fluido e la tensione superficiale, che tende a controbilanciarle. W_e può essere espresso come [12]:

$$W_e = \frac{\rho v^2 d}{\gamma}$$

dove ρ è la densità del fluido, v è la velocità a cui si muove la goccia, d il diametro della goccia e γ è la tensione superficiale. Più grande è il valore di W_e , maggiore è la deformazione della goccia, che tende a perdere la forma sferica e a disintegrarsi, come mostra la Figura 2.10. L'inchiostro pertanto deve possedere preferibilmente un alto valore di tensione superficiale, così da impedire la formazione di gocce satelliti durante la stampa [11].

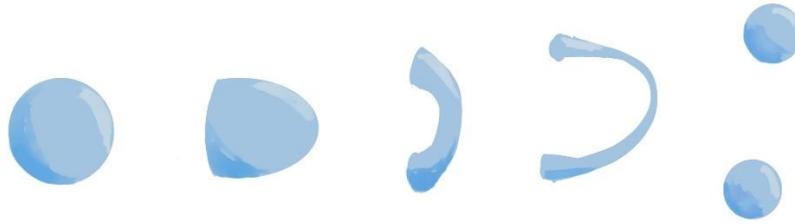


Figura 2.10: Deformazione della goccia e formazione di gocce satelliti in un getto di inchiostro.

Un W_e minore di 13 garantisce che le gocce restino integre e possano aderire alle superfici bagnabili, evitando di generare gocce secondarie all'impatto con il substrato [12].

La velocità di caduta delle gocce deve essere attentamente calibrata per evitare schizzi durante l'impatto delle gocce con il substrato. All'impatto con il substrato l'energia cinetica dovuta alla caduta si trasforma in energia elastica a causa della deformazione subita dalla goccia. L'energia accumulata determina il comportamento della goccia durante l'impatto. Se l'inchiostro cade ad una velocità troppo alta (solitamente dell'ordine di 10 m/s), a seconda delle caratteristiche di bagnabilità del substrato potrebbero verificarsi il rimbalzo delle gocce, la formazione di schizzi e lo spandersi delle gocce sulla superficie, risultando di conseguenza in un pattern di stampa poco definito [11].

2.5 Adesione al substrato e bagnabilità

Le forze di attrazione esistenti tra le molecole permettono al liquido di aderire al substrato. L'adesione è sfavorita dalle irregolarità e dalle impurezze della superficie del substrato. La forma della goccia di inchiostro in seguito alla deposizione sul substrato dipende da queste forze intermolecolari [12] [13]. La bagnabilità è determinata dall'equilibrio delle forze di adesione e delle forze di coesione interne al liquido. Si definisce una tensione superficiale ogni

volta che esiste una superficie di separazione tra materiali in fasi diverse [14]. Alle interfacce tra solido, liquido e gas si stabiliscono quindi delle tensioni interfacciali che chiamiamo:

- γ_{LV} all'interfaccia tra liquido e aria
- γ_{LS} all'interfaccia tra liquido e substrato
- γ_{SV} all'interfaccia tra substrato e aria

All'equilibrio si stabilisce un angolo di contatto θ tra il liquido e il substrato [14]. Le tensioni interfacciali tra liquido, substrato e aria e l'angolo di contatto sono rappresentati nella Figura 2.11.

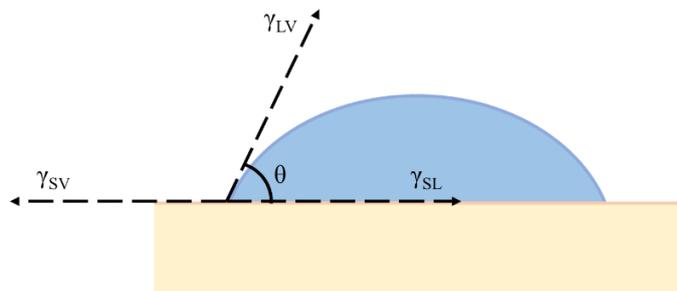


Figura 2.11: Rappresentazione delle tensioni interfacciali tra liquido, substrato e aria e dell'angolo di contatto.

La relazione che lega le energie superficiali all'interfaccia di liquido, solido e gas nella condizione di equilibrio termodinamico, in cui i diversi contributi di energia interfacciale sono bilanciati, è espressa dall'equazione di Young [12]:

$$\gamma_{LV} \cos(\vartheta) + \gamma_{LS} - \gamma_{SV} = 0$$

$$\cos(\vartheta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}}$$

Dove $\gamma_{LV} \cos(\theta)$ è la proiezione di γ_{LV} sulla superficie del substrato. Studiando l'angolo di contatto è possibile stabilire se il liquido sia in grado di bagnare il substrato [13] [14]:

Se l'angolo di contatto è troppo grande le gocce che compongono il pattern di stampa hanno la tendenza a rimanere tra loro isolate e la bagnabilità risulta diminuita. Al contrario, un angolo di contatto molto piccolo può causare una espansione eccessiva dell'inchiostro sull'area del substrato, impedendo di poter stampare i dettagli di dimensione più piccola del pattern di stampa [11]. Solitamente è preferibile quindi un valore di tensione superficiale intermedio, che possa assicurare un buon compromesso tra la deformazione delle gocce durante la stampa e la bagnabilità [11].

2.6 La risoluzione di stampa

La risoluzione di stampa dipende dalla dimensione delle gocce di inchiostro e dalla distanza tra le gocce che vengono depositate. Per ottenere una buona risoluzione di stampa le singole gocce di inchiostro devono avere il volume minore possibile, solitamente dell'ordine di alcuni picolitri. Il volume delle gocce è determinato principalmente alla dimensione dell'ugello [9], di perimetro $2\pi r$. La goccia è soggetta alla forza gravitazionale ρVg , come rappresentato nella Figura 2.14. Il volume della goccia si può ricavare dall'equilibrio tra la forza di gravità e la forza dovuta alla tensione superficiale, $2\pi r\gamma$ [12]:

$$V = \frac{2\pi r\gamma}{\rho g}$$

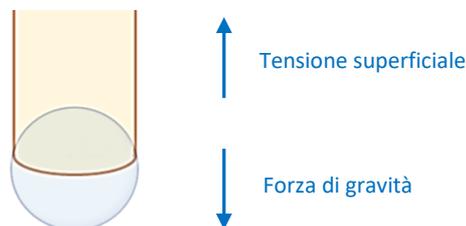


Figura 2.14: Bilancio delle forze agenti sulla goccia di inchiostro. Il volume della goccia dipende dal diametro dell'ugello.

Le testine piezoelettriche delle stampanti disponibili in commercio possono generare delle gocce di inchiostro di volume intorno a 10 pL (che corrisponde a un diametro della goccia di circa 26 μm) [9]. È possibile ridurre la dimensione delle gocce, ma ciò causa solitamente una maggiore lentezza del processo di stampa. Infine, le caratteristiche di bagnabilità descritte in precedenza limitano la larghezza delle linee del pattern a dimensioni dell'ordine di 20 μm [11].

2.7 Gli inchiostri metallici

Gli inchiostri conduttivi sono un elemento fondamentale dell'elettronica stampata. Per realizzare componenti elettronici come gli induttori è infatti necessario disporre di materiali metallici ad alta conducibilità.

Gli inchiostri conduttivi sono costituiti da nanoparticelle metalliche presenti in sospensione all'interno di un solvente. La scelta del solvente dipende da molti fattori, come la compatibilità con le nanoparticelle e con il substrato, le condizioni di processo e considerazioni economiche e di natura ambientale. Solitamente negli inchiostri metallici il solvente è costituito da acqua o da un solvente organico, con l'aggiunta di sostanze tensioattive, che tendono ad accumularsi alle interfacce e abbassano la tensione superficiale del liquido, e di polimeri disperdenti che agiscono da stabilizzatori [13]. I disperdenti vengono adsorbiti sulla superficie delle nanoparticelle e generano un effetto di repulsione tra di esse, prevenendo la loro agglomerazione e la formazione di precipitati. L'evaporazione accidentale del solvente può modificare la composizione dell'inchiostro. Solventi dall'elevato punto di ebollizione possono garantire una conservazione dell'inchiostro per un tempo maggiore [11].

Il solvente deve essere fatto evaporare dopo la stampa durante un processo di drying. Nella fase di sintering, che consiste solitamente in un trattamento termico, le nanoparticelle si uniscono tra loro e formano una massa solida di

metallo. Alcuni tra i metalli più utilizzati sono il rame, l'argento e l'oro. Le rispettive resistività di bulk sono: $1,72 \mu\Omega \text{ cm}$ per il rame, $1,59 \mu\Omega \text{ cm}$ per l'argento, $2,44 \mu\Omega \text{ cm}$ per l'oro [1]. I film sottili hanno conducibilità efficaci inferiori rispetto al bulk. Un inchiostro metallico da utilizzare per applicazioni elettroniche deve assicurare una conduttività pari almeno al 70% della conduttività di bulk [15]. Poiché la conduttività di questi metalli è piuttosto simile, la scelta del metallo da impiegare dipende anche da altre caratteristiche, tra cui la temperatura di sintering, la stabilità nel tempo (influenzata ad esempio dal processo di ossidazione) e il costo [1].

Le nanoparticelle di rame possono essere una alternativa ai metalli più costosi grazie alla buona conduttività e al basso prezzo. Il problema principale del rame è la poca stabilità alle varie condizioni di temperatura e umidità a causa della grande facilità di ossidazione, che ne altera la conduttività [1]. Ciò ne limita notevolmente le possibilità di applicazione. Per evitare l'ossidazione le nanoparticelle di rame sono rivestite da uno strato di agenti stabilizzanti; dopo la stampa viene solitamente effettuato un annealing in atmosfera di gas inerti o riduttivi come H_2 o N_2 [1]. Inoltre, le nanoparticelle di rame non sono stabili all'interno di molti dei solventi più comuni poiché tendono a sedimentarsi. Anche la produzione di nanoparticelle di dimensioni omogenee presenta delle difficoltà. Le temperature di sintering del rame sono piuttosto elevate, dell'ordine di $200 \text{ }^\circ\text{C}$, e sono simili a quelle di oro e argento [13].

Le nanoparticelle di argento sono tra le più utilizzate a livello commerciale. Anche per l'argento la temperatura di sintering è piuttosto elevata, e deve essere almeno $120 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ [16]. Le condizioni e la temperatura di sintering influiscono infatti sulla qualità del film: i risultati sperimentali riportati nella Tabella 1 mostrano che la migliore conduttività si ottiene alle temperature di sintering più elevate. Anche l'argento è soggetto all'ossidazione, ma in misura minore del rame [11].

Le nanoparticelle metalliche più stabili chimicamente sono quelle di oro [13]. L'oro infatti non è soggetto a ossidazione. Le nanoparticelle di oro però

sono poco adatte nell'ambito delle produzioni industriali e di larga scala a causa del loro costo estremamente elevato. Inoltre, il sintering presenta delle criticità dovute alle alte temperature, superiori ai 200°C, e ai tempi lunghi del processo. Le temperature elevate potrebbero non essere adatte per substrati come il vetro e i polimeri flessibili [13].

La Tabella 1 riporta alcuni dati di letteratura sulla resistività di strati metallici ottenuti tramite stampa inkjet.

	Resistivity ($\mu\Omega$ cm)	Sintering conditions	Advantages	Issues
Gold [13] [16] [17]	440	106 °C	High conductivity, thermal stability and printability	Requires high temperature (>190°C) and long-time sintering
	122	142 °C		
	75	170 °C	Resistant to oxidation	Expensive
	12.5	500 °C for 3h, 50 layers, PVP and AR overlapped layers		
	8.39	60°C for 30 min + IPL sintering		
	5.26	280 °C for 10 min		
Silver [13] [16] [18]	31.6 – 26.5	Room temperature, + dipped treatment	High conductivity and printability	High sintering temperature (120 – 150 °C) Oxidises
	22.62	120 °C for some minutes, 150nm thickness, glass substrate		
	21.7	50°C, chloride-containing paper substrate. Resistivity halves with 120-140°C heating		
	17	150°C for 50 min		
	11	120 - 150 °C		
	7.2	130°C for 10 min		
	3.87	60°C for 30 min+ IPL sintering		
	3.1	230 °C for 50 min		
Copper [13]	3.67	200°C for 1h, nitrogen atmosphere, 10 layers	High conductivity	Very easily oxidised
	3.2	150°C for 20 min Hydrogen plasma sintering	Low price	Difficult to produce homogenous nanoparticles and good dispersion Requires high temperature and long-time sintering Stability in suspensions

Tabella 1: Dati di letteratura sulle resistività ottenute per gli inchiostri metallici di oro, argento e rame per varie condizioni di sintering.

2.8 Drying e sintering delle nanoparticelle

I trattamenti di post processo consistono nell'insieme dei processi chimici e fisici necessari dopo la stampa per modificare e migliorare le caratteristiche fisiche ed elettriche del materiale depositato [1]. Le nanoparticelle di metallo presenti nel solvente sono solitamente rivestite di un sottile strato di materiale organico, che favorisce la dispersione nel solvente. La presenza di questo strato impedisce tuttavia agli elettroni di spostarsi liberamente tra le nanoparticelle, agendo da isolante. Il processo di sintering, solitamente accompagnato da un trattamento di drying, serve pertanto a far evaporare il solvente, a rimuovere questo guscio che ricopre le nanoparticelle e a permettere alle nanoparticelle di entrare in contatto e di fondersi [1]. Nanoparticelle di piccole dimensioni, di dimensioni uniformi e di forma sferica sono preferibili per ottenere un film denso e omogeneo [1]. Il meccanismo con cui avviene il processo di sintering è mostrato nella Figura 2.15.

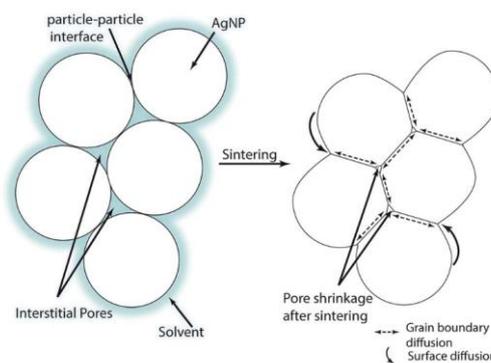


Figura 2.15: Il meccanismo con cui avviene il processo di sintering delle nanoparticelle metalliche. (13)

Il drying è particolarmente critico per la qualità del film. L'evaporazione del solvente e la decomposizione dei polimeri presenti al suo interno causano infatti una significativa riduzione di volume. Ciò potrebbe causare delle irregolarità nella superficie e la formazione di crepe [11].

Il sintering è provocato dalla tendenza degli atomi metallici che compongono le nanoparticelle a muoversi per occupare le vacanze per ridurre l'energia complessiva del sistema [11]. Il trasporto di materia è descritto da un'equazione di Arrhenius [11]:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

Dove D_0 è una costante, Q l'energia di attivazione, R la costante universale dei gas, T la temperatura. Il processo di diffusione dipende quindi principalmente dall'energia posseduta dagli atomi e rappresentata da Q , che permette loro di spostarsi nel reticolo del metallo, e dalla temperatura T , che influenza il numero di atomi liberi e vacanze presenti [11].

Alle basse temperature dominano i fenomeni di trasporto all'interfaccia. Le fasi in cui avviene il sintering sono tre [11]:

1. rottura dei legami tra gli atomi in superficie;
2. movimento casuale degli atomi liberi sulla superficie;
3. collocamento dell'atomo in un sito di vacanza e formazione dei legami nel reticolo.

La tensione superficiale è la forza termodinamica dominante nella rottura e successiva formazione di legami ed è legata alla temperatura di fusione nel materiale [11]. Il processo di sintering avviene solitamente per le nanoparticelle a una temperatura inferiore al punto di fusione del metallo nel bulk. Nanoparticelle di minore diametro presentano temperature di fusione inferiori. La tensione superficiale in combinazione con la superficie curva delle nanoparticelle determina un effetto di capillarità che forza il flusso di materia [1]. Nanoparticelle più piccole possiedono una minore energia di attivazione e pertanto una maggiore diffusività [11].

Alle temperature più elevate avvengono nel metallo fenomeni di trasporto di volume [11]. Gli atomi più interni vengono trasportati verso la superficie delle nanoparticelle, riempiendo le vacanze presenti. Con temperature

maggiori e tempi di sintering più lunghi si ottengono strutture metalliche caratterizzate da un numero ridotto di disallineamenti degli atomi all'interno del reticolo, che tendono a verificarsi in prossimità dei bordi di grano. Questo permette di ottenere un film più solido e denso [11].

2.9 Tecniche di sintering

Il metodo di sintering più comune consiste in un trattamento termico. Esso può essere eseguito ad esempio utilizzando una fornace, al cui interno la temperatura può essere controllata in modo preciso e uniforme [1]. In generale, maggiori sono il tempo e la temperatura di sintering, minore è la resistenza del film metallico, poiché il gap tra le nanoparticelle tende a diminuire. Tra gli svantaggi del sintering termico ci sono il tempo piuttosto lungo del processo e l'impossibilità di raggiungere temperature troppo elevate per non danneggiare il substrato [1].

Un altro metodo di sintering è il sintering fotonico. In questo processo il calore è generato sfruttando l'assorbimento di radiazione luminosa da parte delle nanoparticelle ed è il risultato della dissipazione dell'energia all'interno del conduttore [11]. Il sintering fotonico si può classificare in base alla lunghezza d'onda impiegata, cioè tipicamente infrarosso, luce visibile o ultravioletto. Il sintering fotonico può anche essere realizzato selezionando una singola lunghezza d'onda, utilizzando la radiazione laser [11]. Questi metodi di sintering garantiscono tempi di processo più rapidi rispetto al sintering termico [1], che variano da frazioni di secondo a pochi minuti, a seconda della tecnica impiegata [11]. Questo processo può permettere di riscaldare selettivamente le aree che richiedono il trattamento, per mezzo di un raggio luminoso focalizzato. Per aumentare l'efficienza del processo è importante che gli spettri di assorbimento dell'inchiostro e del substrato non siano sovrapposti. Ciò garantisce una migliore selettività e permette di proteggere il substrato da temperature troppo elevate [11].

L'efficacia del sintering dipende dalla profondità di penetrazione della radiazione all'interno del materiale conduttivo [11]. La profondità di penetrazione δ_s è definita come la distanza che può percorrere l'onda elettromagnetica in un mezzo prima di attenuarsi significativamente, e si può esprimere come [19]:

$$\delta_s = \sqrt{\frac{1}{\pi f \sigma \mu}}$$

dove f è la frequenza dell'onda elettromagnetica, σ e μ sono rispettivamente la conduttività e la permeabilità magnetica del conduttore. La profondità di penetrazione dipende quindi dalla frequenza della radiazione e dalle caratteristiche fisiche del materiale, le quali possono anche variare nel corso del processo di sintering con il compattarsi delle nanoparticelle [11]. L'ultravioletto, che corrisponde a lunghezze d'onda comprese tra 180 e 400 nm, causa interazioni prevalentemente superficiali. L'infrarosso invece, che ha lunghezze d'onda tra 0,7 e 40 μm , può penetrare in maggiore profondità [11].

Metodi di sintering diversi possono anche essere combinati tra loro per ottenere un effetto ottimale [1]. Ulteriori informazioni sullo stato della ricerca delle tecniche di sintering più efficaci per le nanoparticelle di argento saranno presentate nel Capitolo 4.

2.10 Dinamica di evaporazione e coffee ring effect

Il processo di evaporazione del solvente è determinante per la morfologia del film e può essere la causa di una irregolarità nello spessore. In particolare, la bagnabilità del substrato influisce sulla dinamica del processo [11].

Nel caso di un substrato idrofobico e di una debole adesione del liquido al substrato, la goccia tende ad assumere la forma di una semisfera. In questo caso lo spessore del liquido è maggiore, e l'evaporazione avviene più

lentamente [11]. Durante l'evaporazione la goccia tende a mantenere la forma e l'angolo di contatto, e il diametro della goccia si restringe, come mostra la Figura 2.16. Questo tipo di comportamento è ideale per ottenere strutture compatte, regolari e prive di crepe, poiché la ridotta adesione del liquido permette di rilasciare lo sforzo di trazione sul substrato. Inoltre i tempi di evaporazione più lunghi favoriscono il corretto ordinamento delle particelle [11].

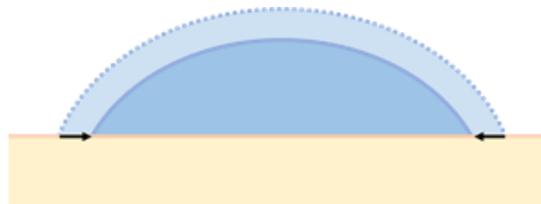


Figura 2.16: Evaporazione della goccia di inchiostro nel caso di substrato idrofobico e bassa adesione liquido-substrato. La forma della goccia viene mantenuta e il diametro si restringe.

Se il substrato è idrofilo e l'angolo di contatto è molto piccolo, la goccia tende ad assumere una forma di disco e a spargersi sul substrato. La zona più esterna della goccia, in prossimità del bordo, ha uno spessore molto sottile. In queste condizioni l'evaporazione avviene in modo non uniforme: il volume di solvente che evapora nella regione centrale della goccia è minore del volume che evapora nelle zone vicino al bordo. Il flusso capillare fa sì che il fluido situato al centro si sposti verso il fronte di evaporazione, sostituendo il liquido rimosso ed impedendo al punto di contatto di retrocedere. Il diametro della goccia resta costante e l'angolo di contatto diminuisce gradualmente [11]. Questo processo porta all'accumulo delle nanoparticelle verso i bordi, trasportate dal flusso di solvente, e alla formazione di un deposito a forma di anello, come si può osservare nella Figura 2.17. Questo fenomeno è chiamato coffee ring effect e avviene in misura maggiore negli inchiostri con una bassa concentrazione di nanoparticelle in proporzione al solvente [11].

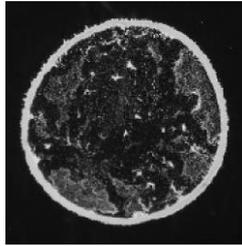


Figura 2.17: Esempio di un deposito a forma di anello, caratteristico del coffee ring effect. (14)

Un ulteriore contributo al coffee ring effect è dato dal flusso di Marangoni: se all'interno della goccia la tensione superficiale non è costante, il liquido tende a fluire dalle zone a maggiore tensione superficiale a quelle a minore tensione superficiale. Il liquido con la maggiore tensione superficiale infatti tende a trascinare con sé il liquido circostante, generando un flusso convettivo. Il gradiente di tensione superficiale può essere dovuto ad un gradiente di temperatura o di concentrazione del solvente [11]. Gli effetti di trasferimento di massa dovuti al flusso capillare e al flusso di Marangoni sono rappresentati nella Figura 2.18.

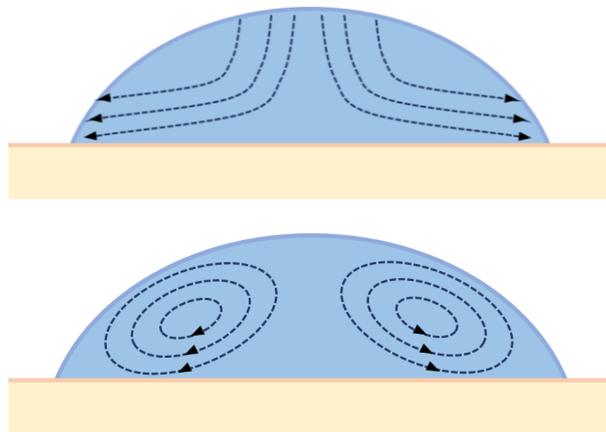


Figura 2.18: Rappresentazione del flusso capillare (in alto) e del flusso di Marangoni (in basso), che danno origine agli effetti di trasferimento di massa.

Il meccanismo con cui si verifica il coffee ring effect è riassunto nella Figura 2.19.

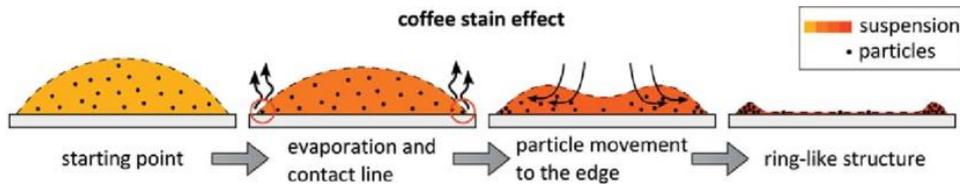


Figura 2.19: Il processo di asciugatura della goccia di inchiostro e il meccanismo con cui si verifica il coffee ring effect. (15)

Il coffee ring effect può creare problemi nella stampa di più strati sovrapposti, peggiorando pertanto le performance del dispositivo [11]. Le strategie utilizzate per prevenire il coffee ring effect si concentrano sull'impedire che il punto di contatto resti fissato, sull'aumentare il flusso di Marangoni verso l'interno e sul limitare il flusso capillare verso l'esterno. Ad esempio è possibile aumentare la viscosità del liquido per ridurre il flusso delle nanoparticelle verso l'esterno, oppure modificare la composizione dell'inchiostro aggiungendo solventi dalla temperatura di ebollizione più elevata e dalla bassa tensione superficiale, in modo da ottenere durante l'evaporazione un gradiente di concentrazione del solvente all'interno della goccia tale da generare un flusso del fluido verso l'interno [11]. In alcune condizioni di drying il coffee ring effect può anche essere sfruttato per ottenere feature di stampa dall'alto aspect ratio [1].

2.11 Morfologia e qualità del film

Idealmente le linee depositate devono essere rettilinee, uniformi, sottili e dalla superficie liscia. La spaziatura tra le gocce e il tempo di ritardo nella loro deposizione influenzano la morfologia del film stampato. Se il distanziamento tra le gocce depositate è insufficiente si ottiene un profilo di stampa ondulato o addirittura dei singoli punti isolati, come mostra la Figura 2.20. Anche un ritardo troppo lungo nella deposizione di gocce adiacenti può risultare in una non perfetta coalescenza tra di esse, poiché le nanoparticelle in sospensione tendono ad accumularsi ai bordi [11].

Una strategia per ridurre la larghezza della linea può essere riscaldare il substrato durante la deposizione delle gocce: ciò accelera il processo di evaporazione e fa aumentare rapidamente la viscosità del liquido, impedendo alle gocce di espandersi sulla superficie del substrato [11].

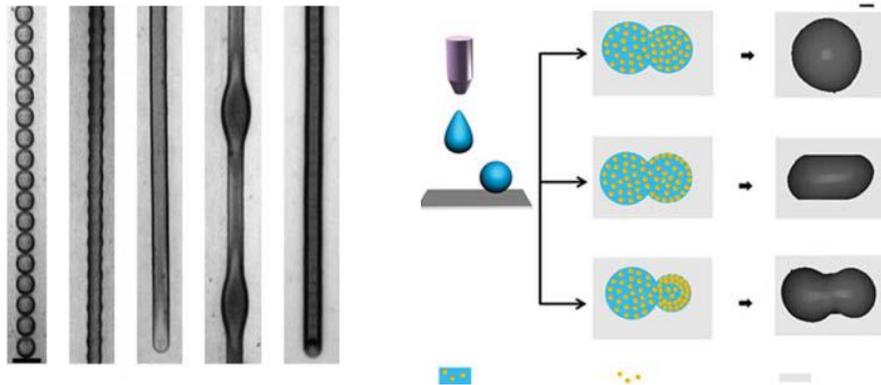


Figura 2.20: Influenza della spaziatura tra le gocce, del ritardo nella deposizione e della bagnabilità del substrato sul profilo di stampa e sulla morfologia del film. (16)

La sovrapposizione di più strati di inchiostro permette di realizzare film metallici di spessore variabile a piacimento. La resistenza R di una linea metallica è inversamente proporzionale allo spessore t , secondo la relazione:

$$R = \rho \frac{L}{tw}$$

dove L e w sono la lunghezza e la larghezza della linea metallica, come rappresentato nella Figura 2.19, e ρ è la resistività del materiale. La resistenza può quindi essere ridotta aumentando lo spessore della linea.

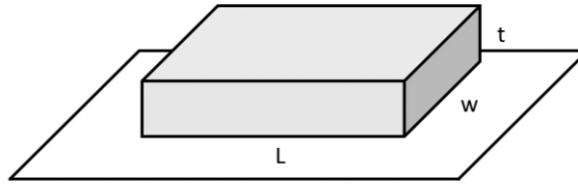


Figura 2.21: Geometria del film conduttivo.

Nella pratica però non è possibile realizzare spessori troppo elevati, perché l'inchiostro tende a spargersi e a uscire dai bordi di stampa quando vengono sovrapposti troppi strati. In aggiunta, le caratteristiche di bagnabilità sono diverse tra il substrato e i layer metallici; ciò potrebbe causare instabilità tra gli strati. La concentrazione delle nanoparticelle rispetto al liquido limita inoltre lo spessore che si può ottenere per ogni singolo layer, poiché gran parte del volume dell'inchiostro viene persa durante il drying. Lo spessore di un singolo layer è quindi solitamente dell'ordine di pochi micrometri [11].

Capitolo 3

Risultati di laboratorio

I parametri di stampa devono essere scelti e ottimizzati per ottenere degli strati conduttivi dotati delle migliori caratteristiche elettriche. Il processo di fabbricazione procede strato per strato. Il primo obiettivo della tesi è l'ottimizzazione delle condizioni di stampa per un singolo strato. Inizialmente verranno stampate semplici geometrie per eseguire le misure di resistenza e morfologia. Strati multipli devono essere stampati per ottenere un maggiore aspect ratio delle linee metalliche, riducendo la resistenza. I parametri di stampa selezionati per un singolo strato saranno poi applicati per la stampa della spirale che costituisce l'induttore.

3.1 La scelta dell'inchiostro

L'inchiostro da utilizzare per il progetto deve possedere le migliori caratteristiche di resistività e compatibilità con il substrato di SiO_2 . L'inchiostro selezionato è stato quello di argento. Esso possiede rispetto all'oro buone prestazioni e temperature di sintering più basse, ad un costo minore. Rispetto al rame, l'argento ha una reattività minore e un costo solo di poco superiore. Sarà comunque valutato il successivo utilizzo dell'oro per applicazioni in cui è fondamentale la stabilità nel tempo delle prestazioni.



Figura 3.1: Gli inchiostri di argento JS-A102A, JS-A191, JS-A211.

Gli inchiostri sono JS-A102A, JS-A191, JS-A211 prodotti da NovaCentrix, mostrati nella Figura 3.1. Essi sono progettati per vari tipi di substrati non porosi come carta rivestita e film polimerici e sono compatibili con diverse testine di stampa, tra cui quelle prodotte da Dimatix. Il contenuto di argento è del 40%, il solvente è a base di acqua, e la viscosità è di 8-12 cP (1cP corrisponde a 1 mPa·s). La dimensione media delle nanoparticelle di argento è 30-50 nm. Gli inchiostri si distinguono principalmente per i valori di tensione superficiale, e saranno valutate la stabilità del getto di inchiostro e l'adesione al substrato con le diverse formulazioni. In seguito a un curing termico a 140°C della durata di 10 minuti, la resistività stimata dal produttore per il film metallico è di 31 $\mu\Omega$ cm [20].

3.2 La stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie

La stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie (mostrata nella Figura 3.2) è una piattaforma di deposizione di materiali digitali all-in-one, che combina le tecnologie Inkjet e Aerosol Jet. È possibile impiegare substrati di dimensioni fino a 305 mm x 305 mm e con spessore fino a 10 mm. È possibile depositare un'ampia gamma di inchiostri funzionali, per mezzo di quattro diverse testine di stampa inkjet integrate in modo separato all'interno di un printhead carrier. Tra le testine a disposizione ci sono Dimatix Cartridges e Konica-Minolta.



Figura 3.2: La stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie. (17)

Grazie a un sistema di micro-posizionamento, il supporto per le testine può traslare lungo l'asse x e ruotare attorno all'asse z. L'orientamento degli assi di stampa è mostrato nella Figura 3.3. Il substrato viene collocato su un chuck dotato di un sistema di suzione a vuoto che lo mantiene fissato in posizione durante la stampa. Il chuck può essere traslato sugli assi y e z e ruotare attorno all'asse z. Le testine di stampa e il chuck possono essere riscaldati fino a 60°C [21].

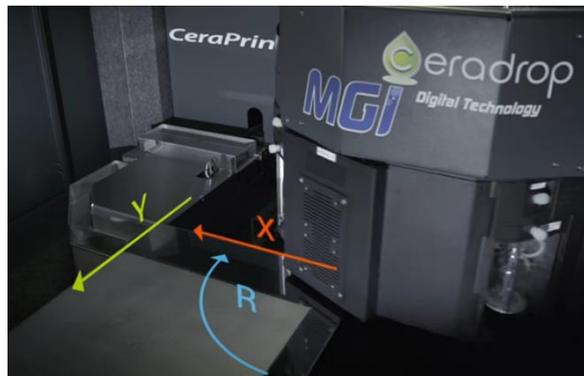


Figura 3.3: Orientamento degli assi di stampa della stampante Ceradrop Ceraprinter F-Serie. (18)

La struttura modulare della stampante permette di integrare diverse tecnologie di curing post-processo, senza dover ricorrere a apparecchiature esterne. I moduli installati permettono curing UV e NIR.

3.3 La configurazione di stampa e gli strumenti di misura

Il substrato selezionato è di silicio drogato p con orientazione 100. Lo spessore del substrato è di 0,65 mm. Sulla superficie è presente uno strato di SiO₂.

Il primo inchiostro ad essere utilizzato è JS-A102A, costituito da nanoparticelle di argento in un solvente a base di acqua. La dimensione media delle nanoparticelle è di 32 nm. L'inchiostro è caratterizzato da una tensione superficiale di 19-30 dyne/cm (1 dyne/cm = 0,001 N/m), una densità relativa rispetto all'acqua di 1,63 e viscosità a 22°C di 12,4 cP. Il datasheet riporta una resistenza di superficie di circa 0,1 Ω/\square in seguito al curing termico. I dati sono riferiti ad un singolo strato di stampa per il quale è stato ottenuto uno spessore di circa 3 μm .

La testina di stampa utilizzata è una Dimatix DMC-11610 Cartridge mostrata nella Figura 3.4. Essa è dotata di 16 ugelli con una spaziatura di 254 μm tra essi. Il volume nominale di una goccia di inchiostro è 10 pL [22].

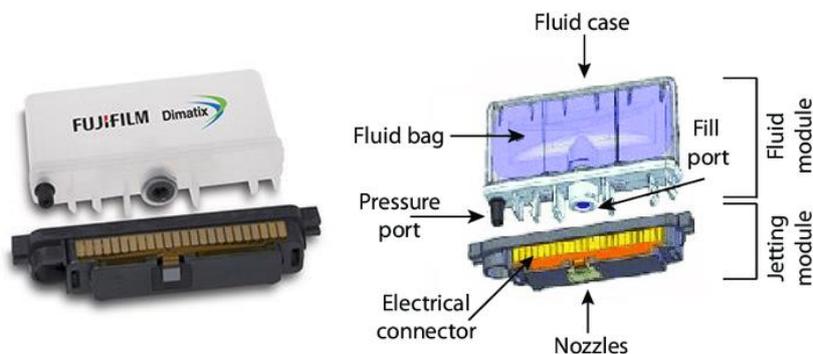


Figura 3.4: Struttura della testina di stampa Dimatix DMC-11610 Cartridge. (19)

Per bilanciare la gravità e mantenere l'inchiostro all'interno del serbatoio della testina, evitando che possa gocciolare fuori dagli ugelli, è necessario mantenere applicata una pressione negativa al menisco. Per l'inchiostro JS-A102A la pressione applicata è pari a 12 mbar.

Per fissare il substrato durante la stampa viene applicato il vuoto al chuck. La distanza a cui opera la testina deve essere sufficiente ad evitare che essa entri in contatto con il substrato, rischiando di danneggiare la macchina. Una distanza troppo grande può tuttavia causare un allineamento delle gocce poco preciso durante la deposizione sul substrato. La distanza dal substrato a cui operano le testine è pari a 0,7 mm. La Figura 3.5 mostra il substrato posizionato sul chuck, pronto per la stampa.



Figura 3.5: Il substrato di silicio posizionato sul chuck prima della stampa.

Per studiare la morfologia delle stampe è stato impiegato un profilometro a stilo KLA Tencor P-17. Esso permette di misurare la rugosità di una superficie e l'altezza di un gradino con una risoluzione fino a 0,5 Å. Per le misure di resistenza è stata usata una probe station dotata di quattro manipolatori, che permettono di posizionare degli aghi di tungsteno sulla superficie del dispositivo stampato per stimolarlo elettricamente. Il segnale viene acquisito e riportato su un analizzatore parametrico Keithley 4200. Gli strumenti di misura sono mostrati nella Figura 3.6.

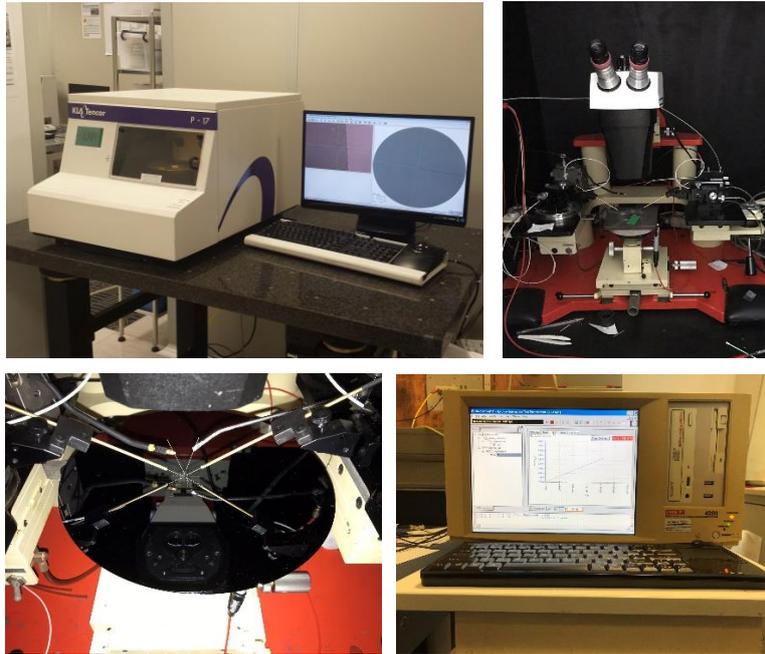


Figura 3.6: Strumenti di misura: il profilometro a stilo KLA Tencor P-17, la probe station, l'analizzatore parametrico Keithley 4200. (20)

3.4 Analisi delle caratteristiche del getto di inchiostro

Il primo aspetto di cui è importante assicurarsi per la corretta riuscita del processo di stampa è la stabilità del getto di inchiostro. Le gocce devono essere espulse singolarmente dagli ugelli, senza che si formino gocce satelliti, e devono avere una traiettoria verticale. Con il software Drop Analyser si possono osservare le gocce emesse dai 16 ugelli della testina Dimatix. Il software permette di accertarsi del corretto funzionamento degli ugelli e di esaminare in tempo reale il volume delle gocce e la traiettoria del getto. Prima di ogni stampa è preferibile eseguire un ciclo di pulizia della testina per assicurarsi del funzionamento di tutti gli ugelli. Le immagini delle gocce emesse da ciascuno dei 16 ugelli ottenute con il software Drop Analyser sono mostrate nella Figura 3.7.

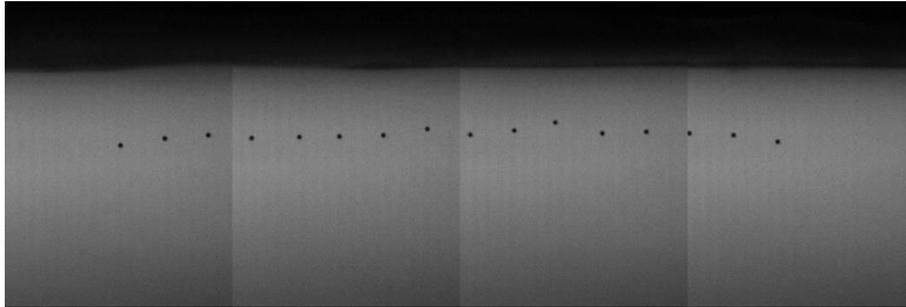


Figura 3.7: Drop Analyser: immagini del getto dei 16 ugelli.

Come analizzato nel paragrafo 2.3, la fuoriuscita dell'inchiostro dall'ugello avviene per mezzo di un trasduttore piezoelettrico in seguito all'arrivo di un impulso di tensione. La forma d'onda dell'impulso di tensione che è stato scelto per essere agli ugelli applicato è riportata nella Figura 3.8.

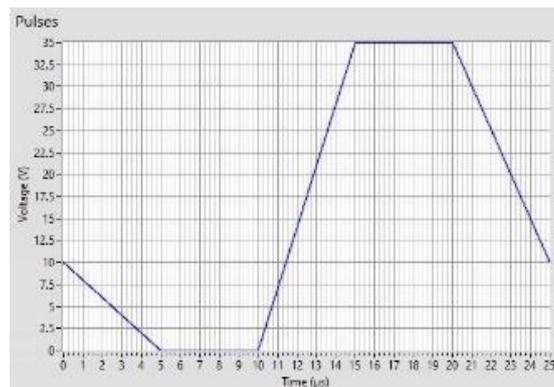


Figura 3.8: Forma d'onda dell'impulso di tensione applicato agli ugelli.

Un getto stabile è stato ottenuto per un segnale di tensione di 35 V, che viene mantenuto costante per 5 μ s. La forma d'onda di tensione deve essere ottimizzata per ciascun inchiostro per garantire la stabilità del getto. Un aumento della tensione ha come effetto un incremento del diametro della goccia, ma potrebbe provocare una scia di gocce satelliti. Mantenere costante più a lungo il segnale di tensione si traduce generalmente in un getto più stabile. Anche la temperatura degli ugelli influenza la stabilità del getto: temperature più alte permettono di ridurre la viscosità dell'inchiostro, ma

possono causare l'evaporazione indesiderata del solvente e l'intasamento della testina. La temperatura degli ugelli è stata fissata a 25 °C.

Il pattern con cui vengono depositate le gocce sul substrato ha un notevole effetto sul profilo del film e sulla sua omogeneità. Per scegliere la distanza ottimale tra le gocce all'interno del reticolo e il loro grado di sovrapposizione è necessario quindi misurare il diametro di una singola goccia una volta che essa viene depositata sul substrato. È stata quindi stampata una matrice rettangolare di gocce, mostrata nella Figura 3.9. La distanza tra le gocce è di 254 μm . Il chuck è preriscaldato a 40 °C: in questo modo si accelera l'evaporazione del solvente al contatto con il substrato, impedendo che l'inchiostro spanda oltre il perimetro di stampa una volta depositato. È stata misurata la dimensione della goccia e il diametro risulta pari a circa 80 μm .

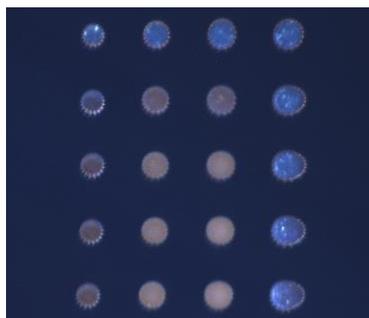


Figura 3.9: Stampa di un pattern rettangolare di gocce per la misura del diametro di una singola goccia.

3.5 Misura della resistività

Uno dei metodi più utilizzati per misurare la resistenza di un film sottile è la misura a quattro punte. Una semplice geometria che può essere realizzata per caratterizzare la resistenza è mostrata nella Figura 3.10. Essa è chiamata barra di Hall. La misura della resistenza viene condotta forzando la corrente a due contatti esterni A e B e misurando la caduta di tensione tramite due probe interne C e D situate lontano dai contatti A e B con un voltmetro ad alta impedenza [8].

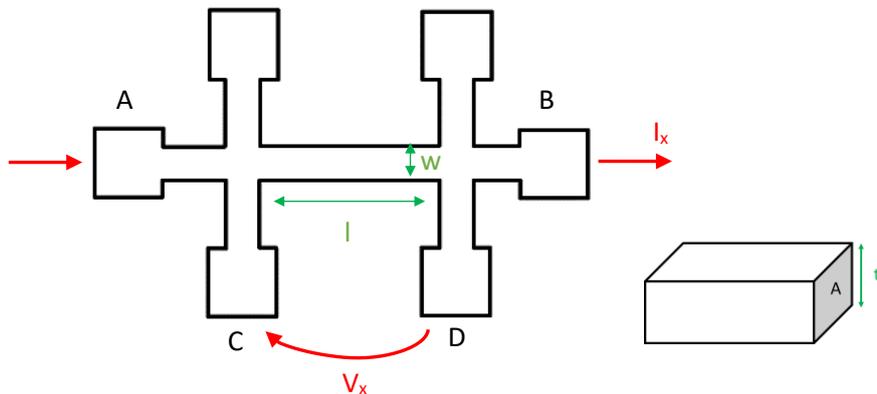


Figura 3.10: Barra di Hall. Dimensioni geometriche e orientamento della corrente e della tensione per le misure a quattro punte.

Nella figura sono indicati lo spessore t , la lunghezza l , la larghezza w e l'area della sezione A della barra di Hall. Forzando una corrente I_x attraverso il campione, e misurando la caduta di tensione V_x , la resistività ρ può essere calcolata come [8]:

$$\rho = \frac{A V_x}{l I_x}$$

Le direzioni della corrente e della tensione sono indicate nella figura. La misura di resistenza può essere effettuata anche con solo due punte. Nell'analisi è difficile tuttavia tenere conto delle resistenze associate alle punte e agli effetti di current spreading, che consistono nella diffusione radiale della corrente vicino al contatto. Con una misura a quattro punte attraverso i contatti che misurano la tensione non scorre corrente, e si evitano così i problemi legati al current spreading [8].

Per caratterizzare le proprietà di conduzione elettrica di un film sottile è utile definire la resistenza di superficie R_{\square} . Essa è data dalla resistività diviso lo spessore del film:

$$R_{\square} = \frac{\rho}{t}$$

La resistenza di superficie non dipende dalle dimensioni geometriche del film, ha le dimensioni di una resistenza e si misura solitamente in ohm per quadro.

3.6 Ottimizzazione di un singolo strato

Il primo obiettivo è ottenere linee conduttive sottili, omogenee e dal profilo regolare. Il risultato della stampa dipende da molti fattori, tra cui la bagnabilità e la temperatura del substrato, la frequenza di getto della testina, il reticolo di stampa e la spaziatura tra le gocce. È necessario testare diverse combinazioni di questi parametri per ottimizzare il processo di deposizione, ed analizzare le proprietà elettriche e la morfologia dei dispositivi ottenuti.

Per studiare le condizioni ottimali di stampa è utile partire da strutture semplici come la barra di Hall. Sono state stampate barre di Hall di tre larghezze diverse (150 μm , 250 μm , 350 μm) per studiare l'omogeneità del film al variare del numero di gocce che compongono il reticolo e per osservare i diversi valori di resistenza. Le dimensioni sono riportate nella Figura 3.11. La stampa di ogni barra di Hall è stata ripetuta più volte per ottenere un maggior numero di campioni.

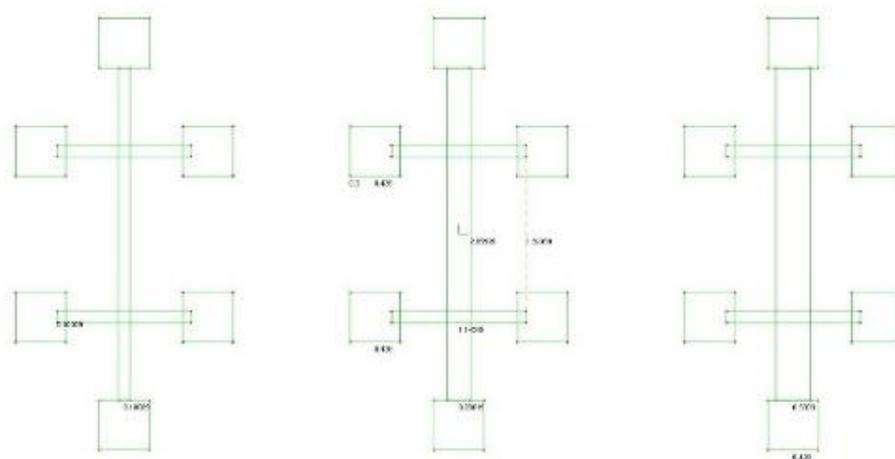


Figura 3.11: Design della barra di Hall: la lunghezza delle barre di Hall è 3,5 mm, la distanza tra i contatti per la tensione è 2,5 mm, i contatti hanno dimensione 400 μm .

Per prima cosa è necessario definire il reticolo di riempimento e la spaziatura tra le gocce. È stato scelto un reticolo di riempimento quadrato, come mostrato nella Figura 3.12, con una distanza tra due gocce adiacenti di $70,7 \mu\text{m}$. La frequenza di getto della testina è stata impostata a $3,48 \text{ kHz}$. Il reticolo di stampa per le Hall bar di larghezza $150 \mu\text{m}$ è costituito da due file di gocce, per quelle di larghezza $250 \mu\text{m}$ da tre file di gocce e per quelle di larghezza $350 \mu\text{m}$ da quattro file di gocce.

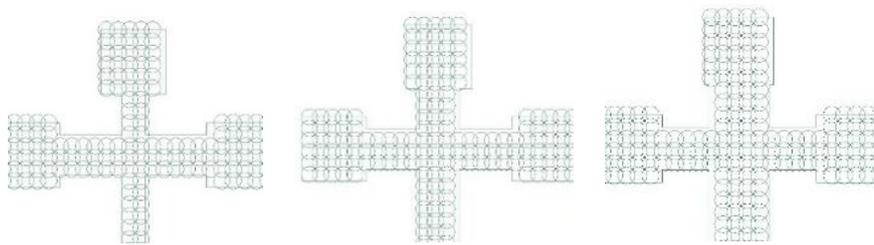


Figura 3.12: Reticolo di stampa e drop spacing delle tre diverse varianti delle barre di Hall.

La temperatura del substrato al momento della stampa influenza la bagnabilità. Sono state testate tre diverse temperature del substrato al momento della stampa per ognuna delle barre di Hall: temperatura ambiente, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ e $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Temperature maggiori accelerano l'evaporazione del solvente al contatto con il substrato.

Dopo la stampa, l'inchiostro è stato lasciato asciugare per 15 minuti a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Per ottenere un film conduttivo è necessario quindi eseguire il sintering. Tutti i campioni sono stati riscaldati a $140 \text{ }^\circ\text{C}$ per 10 minuti con una piastra calda.

L'omogeneità del film e il rispetto della geometria di stampa sono stati analizzati per le diverse condizioni. Per mezzo del profilometro sono state misurate la larghezza e lo spessore della linea conduttiva. Una delle principali cause delle irregolarità del film è il coffee ring effect, che consiste nella tendenza delle nanoparticelle ad accumularsi ai bordi del pattern di stampa durante l'evaporazione del solvente, come analizzato nel paragrafo 2.10.

Durante il drying si osserva che l'evaporazione del solvente procede dai bordi verso l'interno, come si può vedere nella Figura 3.13. Ciò lascia presupporre un coffee ring accentuato, che è confermato dai dati ottenuti con il profilometro.

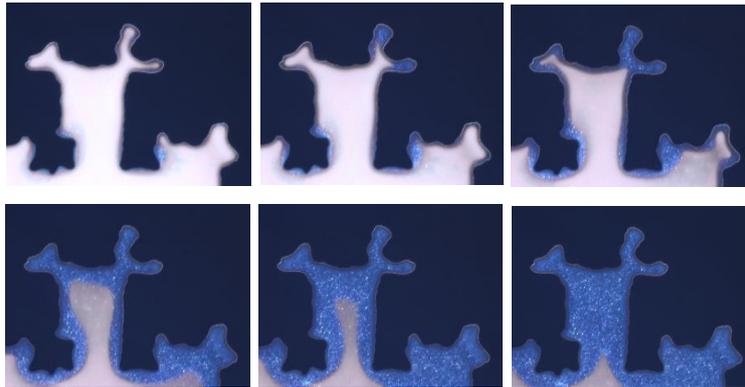


Figura 3.13: La sequenza mostra l'evaporazione del solvente in seguito alla deposizione dell'inchiostro.

Sono state osservate delle interruzioni nei tratti orizzontali della linea metallica in corrispondenza dei diversi raster di stampa, visibili nella Figura 3.14. Queste interruzioni non sono dovute a nozzle non funzionanti, ma all'allineamento tra i raster.



Figura 3.14: Interruzioni nella linea metallica in corrispondenza dei diversi raster di stampa.

Le gocce escono dagli ugelli non perfettamente verticali, ma su un piano leggermente inclinato, pertanto quando la testina si sposta in orizzontale

rimane un gap tra i diversi raster come rappresentato nella Figura 3.15. È possibile inserire una sovrapposizione tra i raster tramite software per cercare di eliminare il gap.

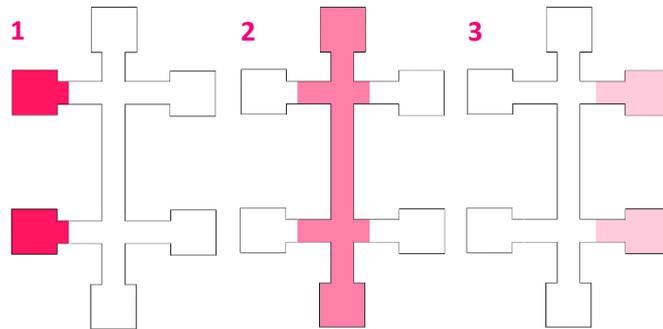


Figura 3.15: Visualizzazione dei raster di stampa.

La Tabella 2 riporta i risultati delle misure con il profilometro, ottenuti per ciascuna delle barre di Hall nelle varie condizioni di stampa (cioè con il substrato a temperatura ambiente, a 40°C o 60°C al momento della deposizione dell'inchiostro).

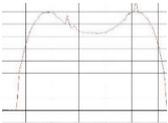
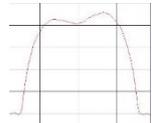
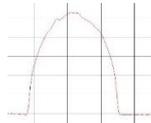
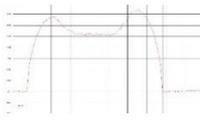
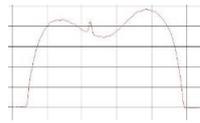
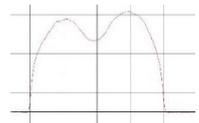
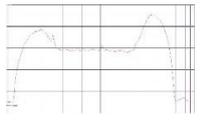
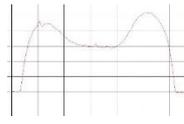
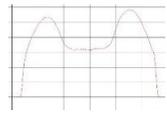
Larghezza pattern		Temperatura chuck		
		Temp. ambiente	40°C	60°C
w =150 µm	Larghezza misurata	285 µm	157 µm	138 µm
	Spessore (picco)	1601 Å	2251 Å	2669 Å
	Spessore (centro)	1258 Å	2083 Å	2651 Å
	Area della sezione	3,73 10 ⁻⁵ mm ²	2,78 10 ⁻⁵ mm ²	2,77 10 ⁻⁵ mm ²
	Immagini profilometro			
w =250 µm	Larghezza misurata	353 µm	226 µm	203 µm
	Spessore (picco)	1723 Å	2196 Å	2481,7 Å
	Spessore (centro)	1293 Å	1821 Å	1840 Å
	Area della sezione	4,97 10 ⁻⁵ mm ²	4,26 10 ⁻⁵ mm ²	4,12 10 ⁻⁵ mm ²
	Immagini profilometro			
w =350 µm	Larghezza misurata	433 µm	296 µm	268 µm
	Spessore (picco)	1685 Å	2327 Å	2663 Å
	Spessore (centro)	1195 Å	1498 Å	1582 Å
	Area della sezione	5,99 10 ⁻⁵ mm ²	5,33 10 ⁻⁵ mm ²	5,31 10 ⁻⁵ mm ²
	Immagini profilometro			

Tabella 2: Misure con il profilometro, per ciascuna delle barre di Hall nelle varie condizioni di stampa (substrato a temperatura ambiente, 40°C o 60°C).

Nel caso delle stampe avvenute con il substrato a temperatura ambiente si osserva che l'inchiostro tende a spandere e che la geometria del pattern non è ben rispettata. Ciò è visibile anche dalle immagini al microscopio, come mostra la Figura 3.16.

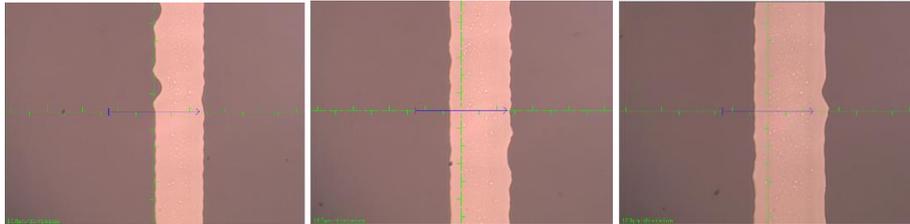


Figura 3.16: Risultato della stampa con il substrato a temperatura ambiente.

Nelle stampe eseguite con il substrato riscaldato a 40 °C si osserva una geometria molto più regolare rispetto al caso precedente, come si può osservare nella Figura 3.17. Il solvente evapora infatti più velocemente al contatto con il substrato e l'inchiostro non ha tempo di spandere.

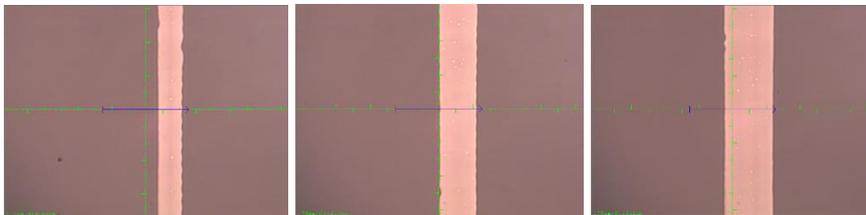


Figura 3.17: Risultato della stampa con il substrato a 40 °C.

Nel caso delle stampe effettuate con il substrato riscaldato a 60 °C si osserva un profilo di stampa leggermente più irregolare rispetto al caso precedente, come si nota nella Figura 3.18. Il solvente evapora troppo rapidamente e le gocce tendono a restare isolate tra loro, peggiorando l'omogeneità del film.

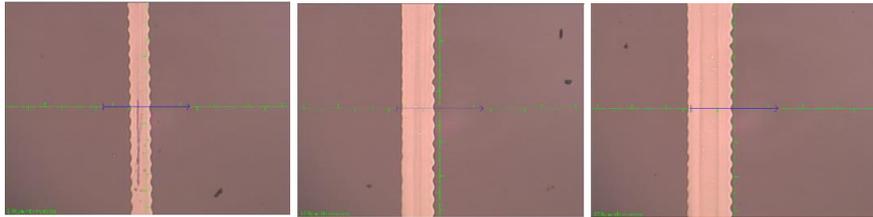


Figura 3.18: Risultato della stampa con il substrato a 60°C.

Dalle considerazioni fatte si può concludere che la migliore condizione di stampa si ottiene con il substrato riscaldato a 40 °C.

Dalle misure di resistenza risulta che la maggior parte dei campioni mostra purtroppo scarsi valori di conducibilità. Nessuna delle barre di Hall stampate mentre il substrato era a temperatura ambiente e a 60 °C era conduttiva. I campioni stampati con il substrato a 40 °C mostrano una moderata conducibilità. La resistenza ottenuta è limitata a 1,8 kΩ nel caso migliore, quindi molto lontana dagli obiettivi. La caratteristica tensione-corrente di una barra di Hall stampata con il substrato a 40°C è riportata nella Figura 3.19.

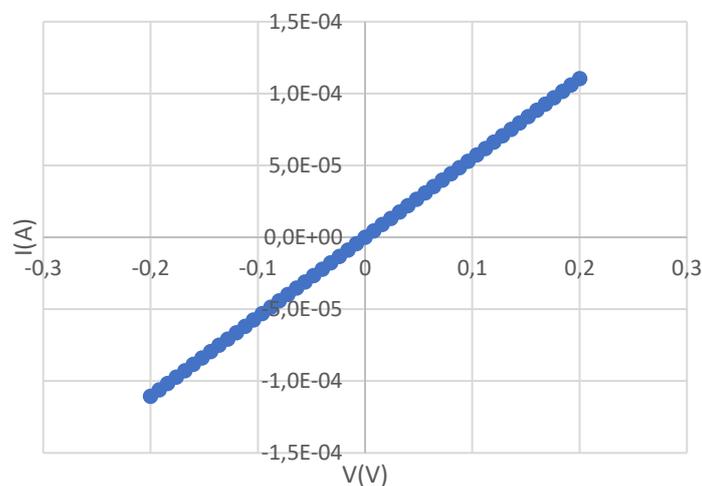


Figura 3.19: Caratteristica I-V di una barra di Hall di larghezza 150 μm stampata con il substrato a 40°C. La resistenza misurata è pari a 1,8 kΩ.

La principale criticità delle stampe effettuate è la scarsa omogeneità del film conduttivo. Reticoli diversi possono produrre risultati diversi di

omogeneità. Dai dati sulla morfologia risulta necessario modificare il pattern di gocce e aumentare la loro sovrapposizione; in questo modo si può aumentare la quantità di inchiostro depositata ed ottenere un film più spesso.

3.7 Stampa di strati multipli

In base alle considerazioni effettuate in seguito alle prime stampe, è stato scelto per le stampe successive un reticolo con una maggiore sovrapposizione tra le gocce, per cercare di ottenere un film più denso ed omogeneo. È stata scelta una distanza tra due gocce adiacenti pari a 35,3 μm . Sono state stampate barre di Hall di larghezza 150 μm e 250 μm . I reticoli di stampa sono riportati nella Figura 3.20.

Durante la stampa la temperatura del chuck è stata mantenuta a 40 °C. Le stampe sono state ripetute sovrapponendo più strati per ottenere spessori maggiori, fino a un massimo di tre strati. Sono stati realizzati più campioni per ogni spessore. Un numero maggiore di campioni è stato realizzato per le barre di Hall di tre strati, che dovrebbero mostrare le resistenze più basse. Dopo ogni stampa l'inchiostro è stato lasciato asciugare per 15 minuti alzando la temperatura del chuck a 60 °C. Il sintering non è stato ripetuto per ogni singolo strato, ma è stato eseguito una volta sola alla fine di tutte le stampe scaldando il substrato a 140 °C per 10 minuti.

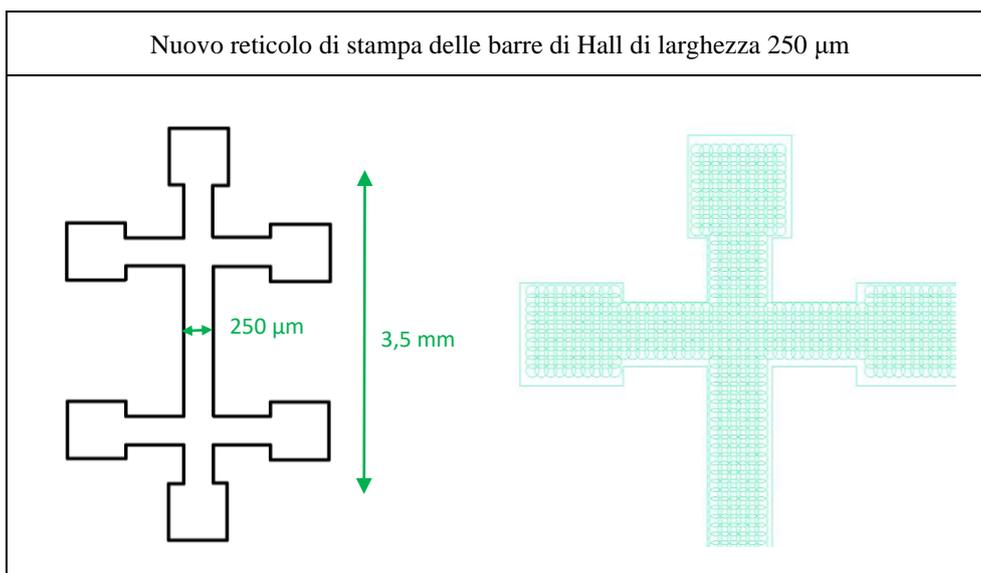
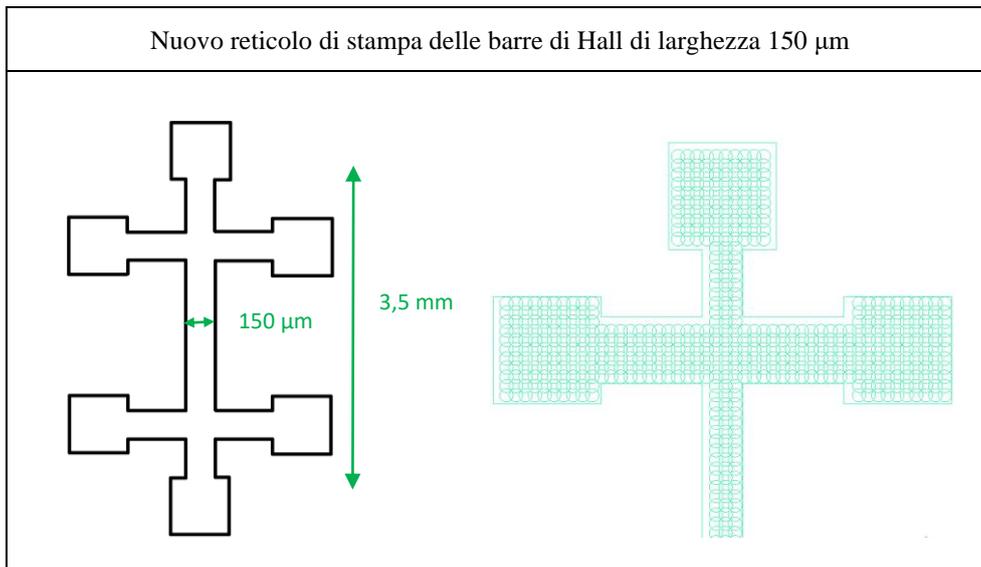


Figura 3.20: Nuovi reticoli di stampa per la serie di stampe con strati multipli.

Ogni strato di metallo depositato influenza la morfologia degli strati che vengono poi sovrapposti. Sono state effettuate delle misure con il profilometro per osservare la qualità del film al crescere degli strati. La resistenza delle barre di Hall è stata studiata in funzione del numero di strati stampati. Le resistenze sono state ottenute con una misura a due punte. Sono state misurate resistività dell'ordine di alcuni Ω/quadro . Le caratteristiche

I-V delle barre di Hall sono riportate nelle Figure 3.21 e 3.22. Le curve risultano molto lineari e c'è una chiara riduzione della resistenza nelle stampe a due e tre strati rispetto alle stampe con un singolo strato. I dati di resistenza di ogni campione e le relative misure di morfologia ottenute con il profilometro sono riportati nelle Tabelle 3 e 4.

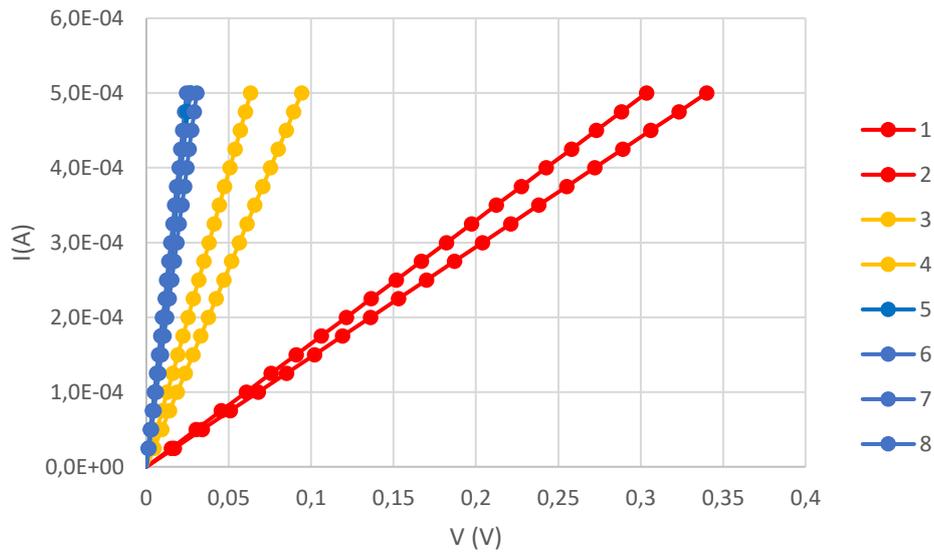


Figura 3.21: Caratteristiche I-V per la serie di barre di Hall di larghezza 150 μm .

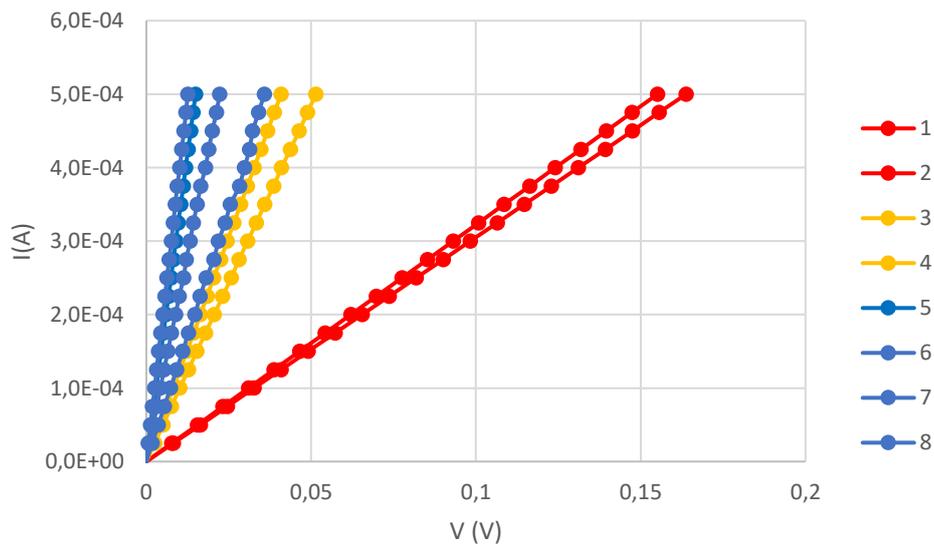
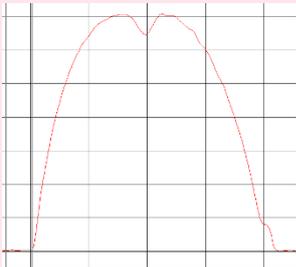
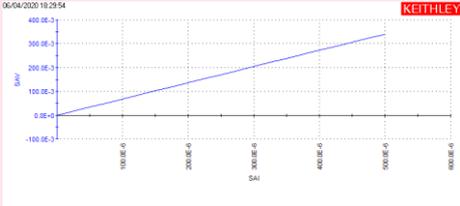
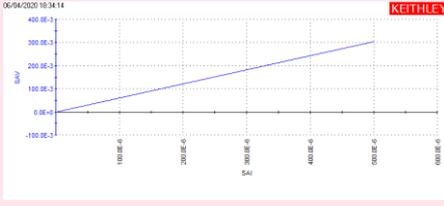
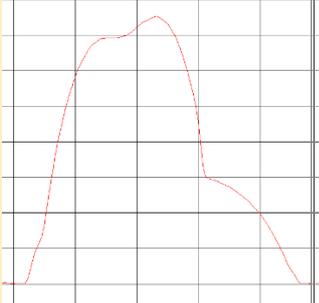
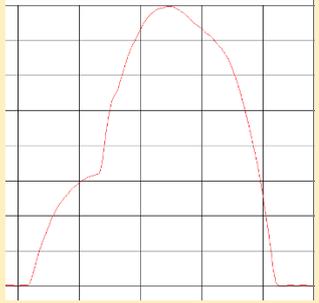
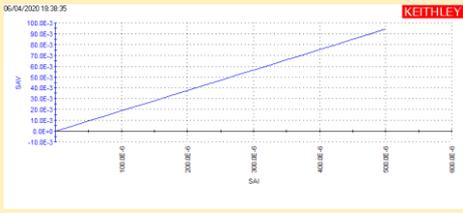
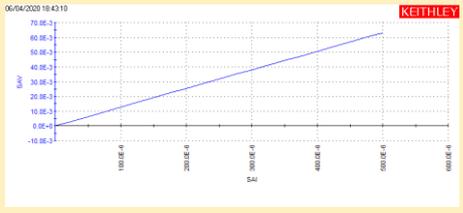
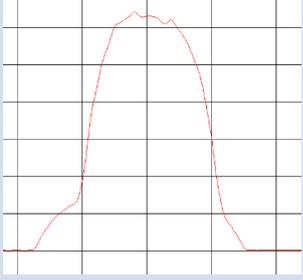
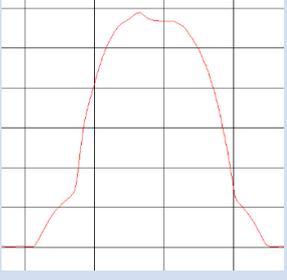
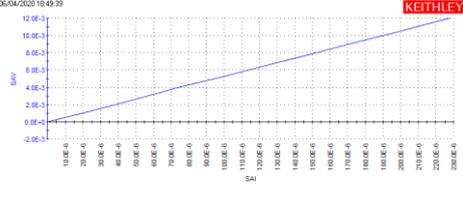
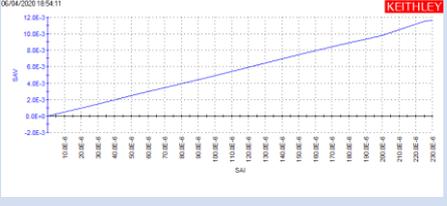


Figura 3.22 Caratteristiche I-V per la serie di barre di Hall di larghezza 250 μm .

Tabella 3: Serie di barre di Hall di larghezza 150 μm .

1	2
Strati: 1	Strati: 1
	
Larghezza: 210 μm	Larghezza: 220 μm
Spessore: 0,69 μm	Spessore: 0,67 μm
Area sezione: $1,07 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 680 Ω	Resistenza 606 Ω
Resistività: 2078,8 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 2587,1 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 30,1 Ω/\square	Resistenza di superficie: 38,6 Ω/\square

3	4
Strati: 2	Strati: 2
	
Larghezza: 225 μm	Larghezza: 204 μm
Spessore: 1,41 μm	Spessore: 1,52 μm
Area sezione: $1,92 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $2,01 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 188 Ω	Resistenza: 126 Ω
Resistività: 1031,3 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 723,6 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 7,3 Ω/\square	Resistenza di superficie: 4,7 Ω/\square

5	6
Strati: 3	Strati: 3
	
Larghezza: 165 μm	Larghezza: 173 μm
Spessore: 3,13 μm	Spessore: 2,94 μm
Area sezione: $3,01 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $2,91 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 52 Ω	Resistenza: 49 Ω
Resistività: 447,2 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 407,4 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 1,4 Ω/\square	Resistenza di superficie: 1,4 Ω/\square

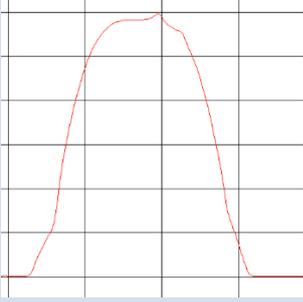
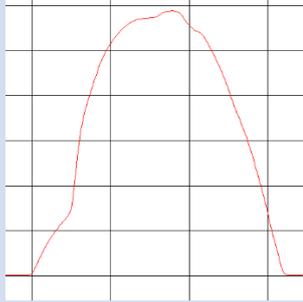
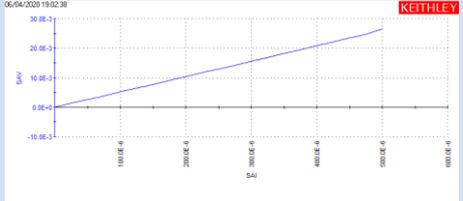
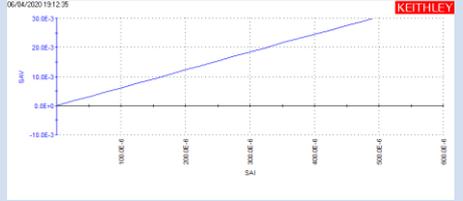
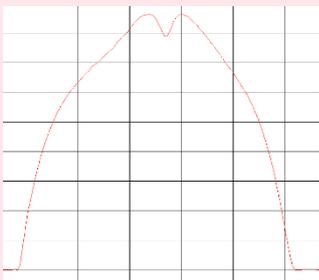
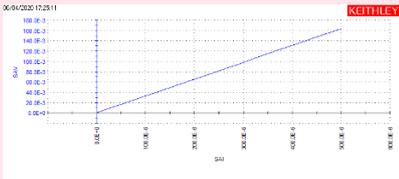
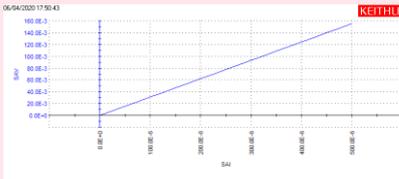
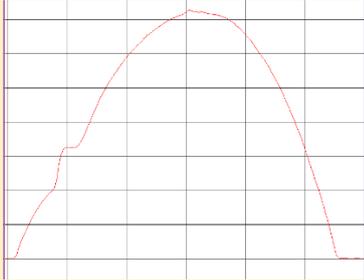
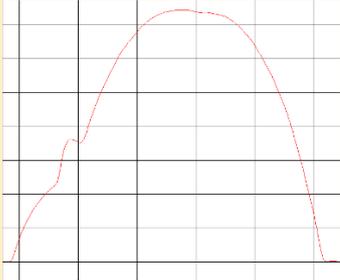
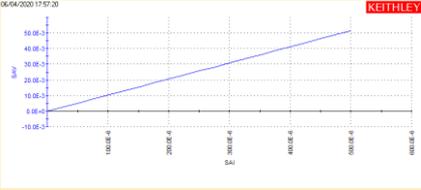
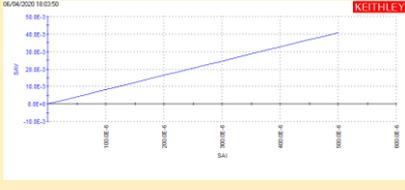
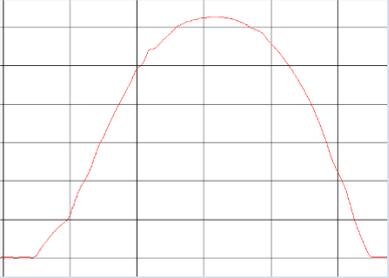
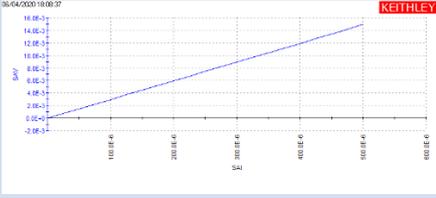
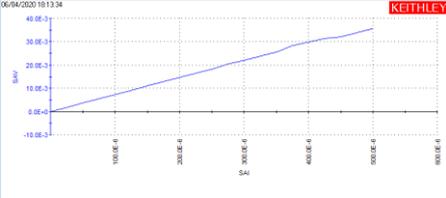
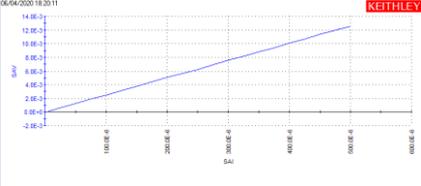
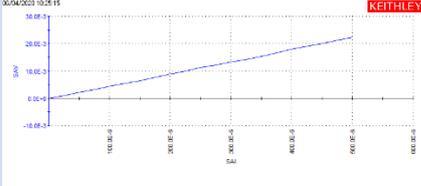
7	8
Strati: 3	Strati: 3
	
Larghezza: 146,5 μm	Larghezza: 163,5 μm
Spessore: 2,92 μm	Spessore: 2,85 μm
Area sezione: 2,79 10^{-4} mm^2	Area sezione: 3,03 10^{-4} mm^2
	
Resistenza: 52 Ω	Resistenza: 61 Ω
Resistività: 414,5 $\mu\Omega$ cm	Resistività: 528,1 $\mu\Omega$ cm
Resistenza di superficie: 1,4 Ω/\square	Resistenza di superficie: 1,9 Ω/\square

Tabella 4: Serie di barre di Hall di larghezza 250 μm .

1	2
Strati: 1	Strati: 1
	
Larghezza: 267 μm	Larghezza: 267 μm
Spessore: 0,84 μm	Spessore: 0,83 μm
Area sezione: $1,65 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $1,63 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 327 Ω	Resistenza: 310 Ω
Resistività: 1541,5 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 1443,7 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 18,4 Ω/\square	Resistenza di superficie: 17,4 Ω/\square

3	4
Strati: 2	Strati: 2
	
Larghezza: 271 μm	Larghezza: 267 μm
Spessore: 1,78 μm	Spessore: 1,81 μm
Area sezione: 3,1 10^{-4} mm^2	Area sezione: 3,3 10^{-4} mm^2
	
Resistenza: 102 Ω	Resistenza: 81 Ω
Resistività: 903,4 $\mu\Omega$ cm	Resistività: 763,7 $\mu\Omega$ cm
Resistenza di superficie: 5,1 Ω/\square	Resistenza di superficie: 4,2 Ω/\square

5	6
Strati: 3	Strati: 3
	
Larghezza: 258 μm	Larghezza: 252 μm
Spessore: 3,2 μm	Spessore: 3,09 μm
Area sezione: $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $4,99 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 30 Ω	Resistenza: 72 Ω
Resistività: 437,1 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 1026,5 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 1,4 Ω/\square	Resistenza di superficie: 3,3 Ω/\square

7	8
Strati: 3	Strati: 3
	
Larghezza: 253 μm	Larghezza: 233 μm
Spessore: 3,11 μm	Spessore: 3,32 μm
Area sezione: $5,03 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$	Area sezione: $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$
	
Resistenza: 25 Ω	Resistenza: 43 Ω
Resistività: 359,2 $\mu\Omega \text{ cm}$	Resistività: 638,8 $\mu\Omega \text{ cm}$
Resistenza di superficie: 1,2 Ω/\square	Resistenza di superficie: 1,9 Ω/\square

Dalle osservazioni con il profilometro si nota che il pattern di gocce più ravvicinate ha prodotto un film più omogeneo e che i profili delle linee sono molto più regolari. Il grado di sovrapposizione tra i diversi strati è buono, come mostra la Figura 3.23.

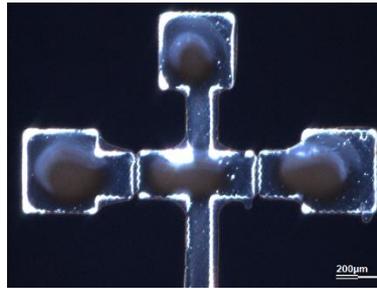


Figura 3.23 Sovrapposizione di due strati vista al microscopio.

Si osservano in alcuni campioni delle instabilità nel getto di inchiostro, come mostra la Figura 3.24. È necessario probabilmente calibrare ancora la frequenza di getto e la velocità di spostamento delle testine.

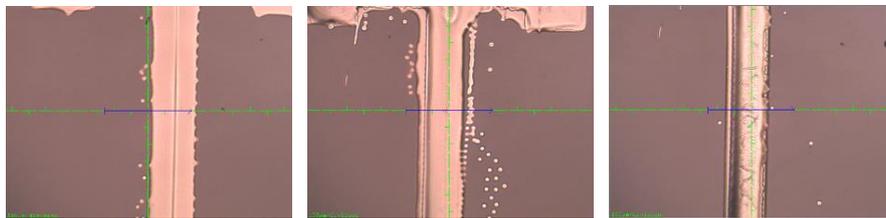


Figura 3.24 Le immagini mostrano campioni di uno strato, due strati e tre strati. Si notano delle instabilità nel getto di inchiostro.

La riduzione della resistenza è meno evidente tra le stampe di due e tre strati rispetto ai campioni di un singolo strato. Per verificare la possibilità di ridurre ulteriormente i valori di resistenza al crescere dello spessore del film, l'esperimento è stato ripetuto per le barre di Hall di larghezza $150\ \mu\text{m}$ sovrapponendo fino ad otto strati. La temperatura di sintering è stata alzata leggermente da 140 a $150\ ^\circ\text{C}$.

I dati sulla resistenza sono stati ottenuti in questo caso con una misura a quattro punte, come mostra la Figura 3.25.

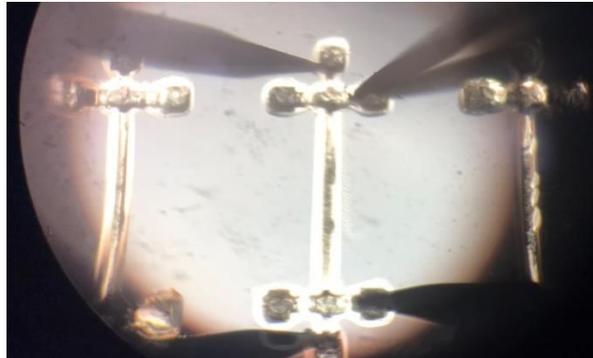


Figura 3.25: Misura a quattro punte, posizionamento degli aghi dei manipolatori.

Per le considerazioni effettuate nel paragrafo 3.5, le resistenze associate alle punte della probe station diventano infatti rilevanti nel caso si vogliano misurare resistenze piccole, dell'ordine di 20Ω o inferiori. Le caratteristiche I-V e le resistenze dei campioni ottenute con una misura a quattro punte sono riportate nella Figura 3.26. Un confronto tra misure a due punte e a quattro punte per campioni di spessori diversi è mostrato nella Figura 3.27.

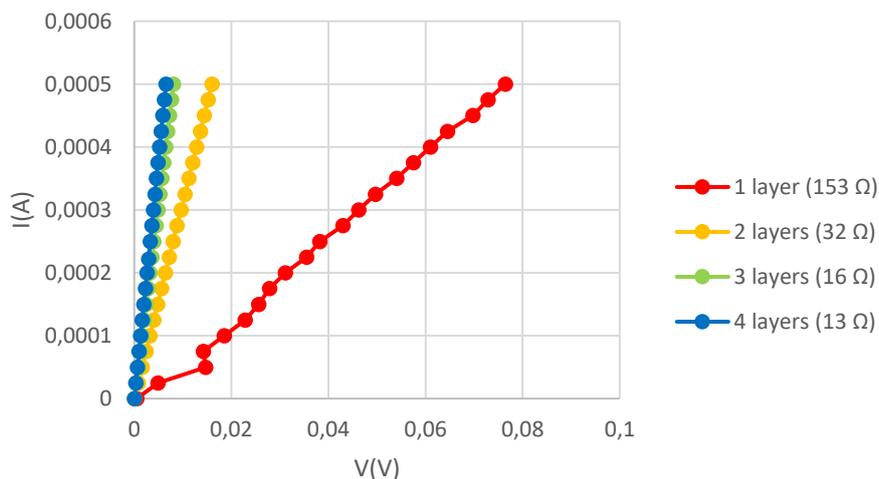


Figura 3.26: Caratteristiche I-V e resistenze dei campioni, ottenute con una misura a quattro punte.

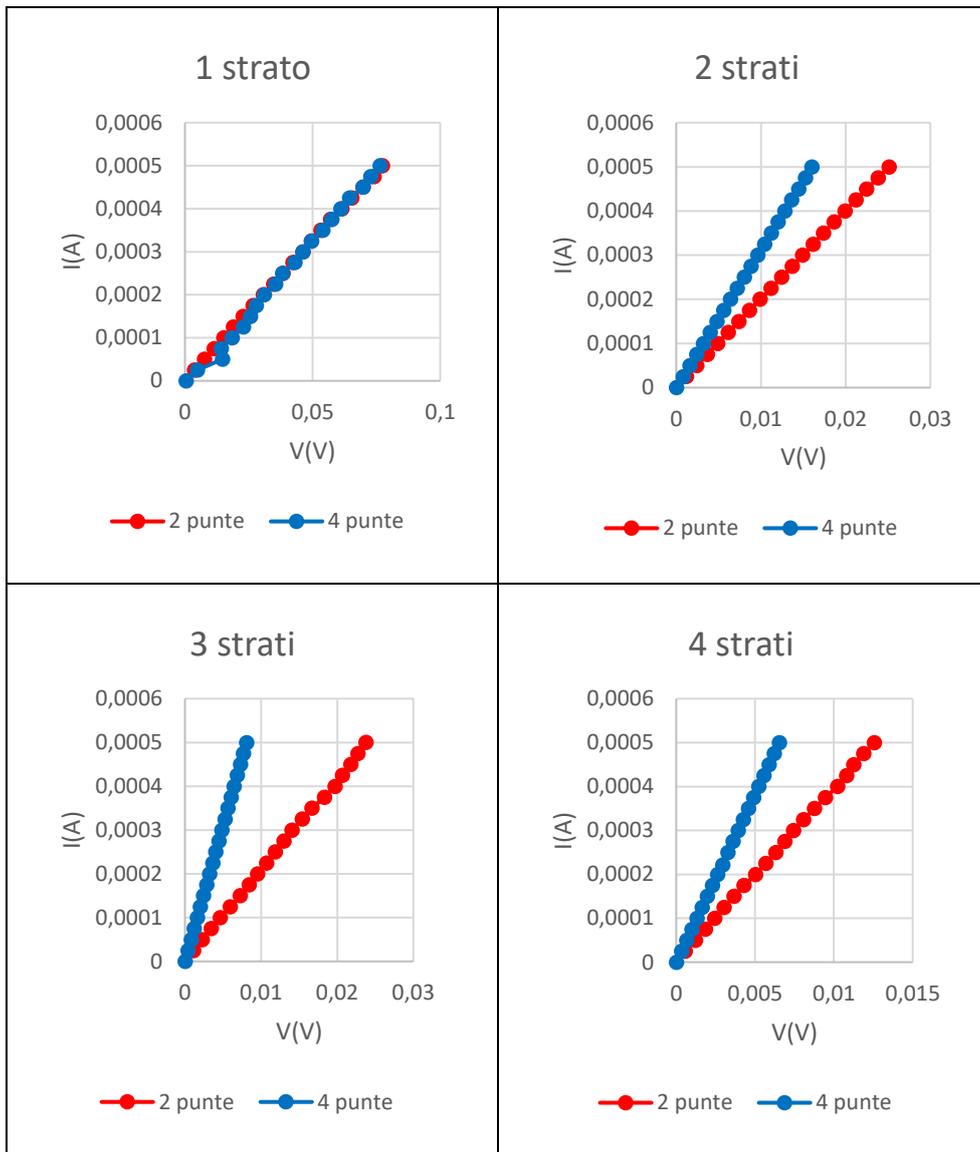


Figura 3.27: Confronto tra misure a due punte e quattro punte.

Si registra un miglioramento delle resistenze rispetto alle stampe precedenti al crescere del numero di strati. La misura a quattro punte permette inoltre una maggiore accuratezza per le resistenze più piccole. La maggiore variazione nei dati di resistenza tra le diverse stampe effettuate si osserva per i campioni di un singolo strato, che in questo caso mostrano una resistenza pari a circa 150Ω . Con un solo strato, la maggiore o minore sovrapposizione

tra le gocce nel pattern di stampa e le variazioni di temperatura del substrato possono modificare radicalmente l'omogeneità del film.

La resistenza più bassa è stata ottenuta con un campione di quattro strati spesso 3,88 μm ed è pari a 13 Ω , che corrispondono a una resistenza di superficie di circa 0,37 Ω/quadro . Questi risultati si avvicinano a quanto indicato dal produttore NovaCentrix che indicano come obiettivo il raggiungimento di una resistenza di superficie di 0,1 Ω/quadro , ottenuta con uno spessore di circa 3 μm . Ulteriori accorgimenti che possono essere adottati per ottenere migliori risultati di resistenza di superficie saranno studiati nel paragrafo seguente. I dati completi relativi agli spessori e alla morfologia dei campioni sono riportati nella Tabella 5.

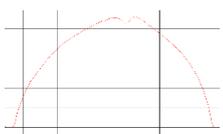
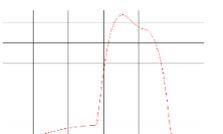
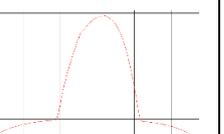
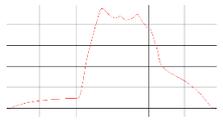
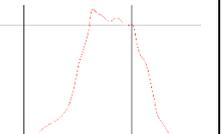
Strati: 1	Strati: 2	Strati: 3	Strati: 4
			
Spessore: 0,53 μm	Spessore: 1,85 μm	Spessore: 2,74 μm	Spessore: 3,88 μm
Area sezione: 1,17 10^{-4} mm^2	Area sezione: 2,08 10^{-4} mm^2	Area sezione: 2,99 10^{-4} mm^2	Area sezione: 3,94 10^{-4} mm^2
Strati: 5	Strati: 6	Strati: 7	Strati: 8
			
Spessore: 4,74 μm	Spessore: 7,1 μm	Spessore: 6,77 μm	Spessore: 8,74 μm
Area sezione: 5,34 10^{-4} mm^2	Area sezione: 6,38 10^{-4} mm^2	Area sezione: 7,36 10^{-4} mm^2	Area sezione: 9,05 10^{-4} mm^2

Tabella 5: Spessori e morfologia dei campioni all'aumentare del numero di strati sovrapposti.

Purtroppo è stato misurato un peggioramento delle resistenze dal quinto strato in poi. Anche dalle misure con il profilometro si osserva una morfologia particolarmente irregolare per gli strati più spessi. Le cause potrebbero essere il non perfetto allineamento tra i diversi strati e la formazione di crepe nel film durante la stampa, visibili nella Figura 3.28. Probabilmente è necessario calibrare meglio la temperatura del chuck durante l'asciugatura, ed evitare i continui stress termici dovuti alle oscillazioni della temperatura.

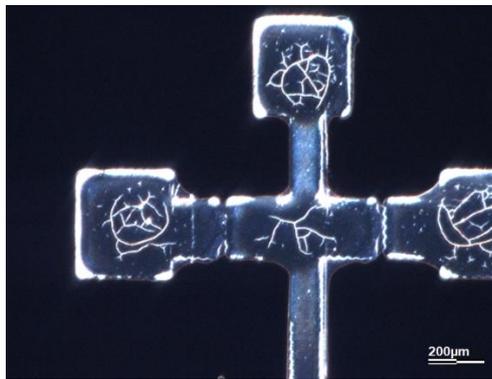


Figura 3.28: Formazione di crepe durante l'asciugatura.

3.8 Possibili ottimizzazioni del processo di stampa e lavori futuri

È possibile ottimizzare ulteriormente il processo di stampa per cercare di ottenere risultati di resistenza di superficie ancora più bassi. Alcuni accorgimenti riguardano:

1. Ottimizzazione del pattern di stampa. È possibile testare un drop spacing più piccolo, intorno ai 20 – 25 μm per cercare di ottenere spessori ancora maggiori per un singolo strato ed avvicinarsi allo spessore di 3 μm riportato dal produttore.
2. Aumento della risoluzione di stampa. La larghezza desiderata per la linea metallica che costituisce la spirale è pari a 80 μm, e coincide con lo splat diameter misurato con la testina da 10 pL. La linea conduttiva risulterebbe composta quindi da una sola fila di gocce, e sarebbe richiesto un

allineamento perfetto tra di esse e tra gli strati sovrapposti. È possibile testare l'impiego di una testina di stampa da 1 pL per ottenere una più alta risoluzione delle linee conduttive.

3. Miglioramento della bagnabilità. Alcune tecniche di pulizia del substrato potrebbero influenzare notevolmente le caratteristiche di bagnabilità ed aumentare l'idrofobicità del substrato, evitando che l'inchiostro spanda sul una volta depositato. Ad esempio è possibile provare una pulizia con acqua deionizzata prima della stampa, ed eventualmente una seconda pulizia con isopropanolo o con detergenti antistatici (prodotti a base d'acqua che rimuovono l'elettricità statica). Anche l'uso di una pistola antistatica può essere utile per substrati soggetti ad elettricità statica. Per modificare la bagnabilità e le proprietà dell'interfaccia possono essere testati anche dei trattamenti con monostrati auto-assemblati.
4. Test di diverse formulazioni degli inchiostri. Formulazioni differenti degli inchiostri possono essere impiegati per studiare gli effetti della tensione superficiale e della viscosità sulla stabilità del getto e sull'adesione al substrato. In particolare, l'inchiostro JS-A191 dovrebbe dare migliori risultati in termini di adesione, mentre JS-A211 potrebbe essere meno soggetto al cracking durante l'asciugatura.
5. Utilizzo di un forno a convezione per la fase di sintering termico. Il trattamento per mezzo della piastra calda è meno efficace rispetto a quanto ottenibile con un forno a convezione poiché la superficie della stampa rimane esposta all'aria a temperatura ambiente. La conduttività termica del substrato e il contatto non perfetto con la superficie della piastra calda limitano la quantità effettiva di calore trasferita al film metallico.

Le condizioni di stampa elaborate e via via perfezionate nell'esecuzione delle prove sperimentali su semplici geometrie con la macchina Ceradrop F-Serie riportate nei paragrafi precedenti, con la messa a punto degli accorgimenti

appena suggeriti, costituiranno la base di partenza per cercare di realizzare con stampa inkjet la spirale metallica dell'induttore planare descritto nel Capitolo 1.

Capitolo 4

Prospettive future dell'elettronica stampata

Lo sviluppo dell'elettronica stampata presenta ancora numerose sfide di natura scientifica e tecnologica. L'ottimizzazione della tecnologia inkjet dipende dallo studio delle interazioni tra i materiali che compongono inchiostri e substrato e i trattamenti di post-processo. In particolare due aree su cui si concentra la ricerca sono lo studio di nuovi materiali conduttivi dotati delle migliori performance di resistività e il perfezionamento delle tecnologie di processo. Inoltre, per rendere possibile l'impiego dell'elettronica stampata nella produzione di massa di dispositivi sono necessarie tecnologie di processo a basso costo che permettano di trattare grandi aree in tempi ridotti. Questo capitolo presenterà alcuni aspetti su cui la ricerca si sta concentrando nell'ambito dei materiali e delle tecnologie di processo e che potrebbero essere applicati in prospettiva per la stampa di induttori per migliorare le performance elettriche e le caratteristiche del dispositivo.

4.1 Materiali ad alta conducibilità: inchiostri di grafene

Uno dei materiali più promettenti per la stampa di pattern conduttivi è il grafene. Esso è un materiale dalla struttura unica, poiché è formato da singoli strati di atomi di carbonio. Le ottime proprietà elettriche e le caratteristiche meccaniche del grafene suscitano grande interesse nella ricerca scientifica, in particolare per le sue possibili applicazioni nella produzione di dispositivi elettronici [13].

Il grafene è costituito da uno strato monoatomico di atomi di carbonio ibridati nella forma sp^2 , organizzati in modo da formare un reticolo bidimensionale dalla forma esagonale "a nido d'ape", mostrato nella Figura 4.1 [11]. Lo spessore di uno strato bidimensionale di grafene costituito

da un solo strato di atomi è di 0,34 nm [13]. Il grafene è estremamente flessibile e resistente e conduce molto bene calore ed elettricità. Molti materiali bidimensionali come il grafene sono compatibili con una fabbricazione in fase liquida. Nell'ambito dell'elettronica stampata il grafene può essere utilizzato per produrre inchiostri conduttivi [11]. Il grafene inoltre è otticamente trasparente e flessibile meccanicamente [11]. Inchiostri basati sul grafene potrebbero risultare particolarmente vantaggiosi nella stampa di dispositivi elettronici flessibili.

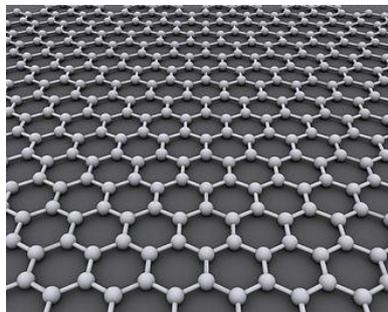


Figura 4.1: Struttura del grafene: gli atomi formano un reticolo bidimensionale dalla forma esagonale. (21)

Diverse tecniche sono state messe a punto per ottenere una dispersione liquida di grafene. Esso può essere ottenuto direttamente tramite esfoliazione, ad esempio a partire dalla grafite. Per ottenere degli inchiostri adatti per la stampa inkjet è importante che la soluzione sia stabile e che abbia caratteristiche reologiche compatibili con il processo di stampa. Due formulazioni in particolare sono state impiegate per la stampa inkjet:

- nella prima formulazione l'inchiostro contiene degli agenti leganti, che permettono di controllarne la viscosità e prevengono la sedimentazione delle nanoparticelle, migliorando la stabilità del getto e la qualità della stampa. Tuttavia per ottenere film conduttivi è necessario eliminare i leganti durante il sintering. Ciò richiede temperature molto alte, superiori a 400 °C [11];

- nella seconda formulazione l'inchiostro non contiene leganti. Il vantaggio di un inchiostro privo di leganti è la bassa temperatura richiesta per il sintering: una conduttività di circa 3000 S/m è stata ottenuta ad una temperatura di soli 70 °C. Le caratteristiche reologiche di questa formulazione tuttavia non sono ideali per la stampa. La bassa viscosità, inferiore a 2 cP, rende infatti difficoltoso controllare il getto di inchiostro e realizzare pattern ad alta risoluzione. In assenza di leganti inoltre i materiali tendono ad aggregarsi e possono ostruire gli ugelli [11].

La produzione di inchiostri di grafene di alta qualità in larga scala, a basso costo e con un impatto ambientale sostenibile è ancora difficoltosa. La maggior parte dei solventi impiegati nella produzione di inchiostri basati sul grafene, come n-methylpyrrolidone e dimethylformaldeide sono tossici e poco ecologici e hanno un'alta temperatura di ebollizione. Una ulteriore ottimizzazione della formulazione degli inchiostri è ancora necessaria per poter impiegare solventi non tossici a base di acqua o alcol, dalla temperatura di ebollizione più bassa [13].

4.2 Stampa inkjet di materiali ferromagnetici

Gli induttori sono composti solitamente da un nucleo magnetico costituito da materiali ad alta permeabilità magnetica, la cui funzione è quella di incrementare, confinare e guidare il campo magnetico [4]. A questo scopo possono essere impiegati film sottili di materiale ferromagnetico, consentendo così di ridurre le dimensioni del dispositivo. Come è stato analizzato nel Capitolo 1, negli induttori la presenza del nucleo magnetico dà origine a perdite dovute all'isteresi e alle correnti parassite. È necessario quindi che il materiale scelto abbia basse perdite di isteresi per ridurre la dissipazione di energia e la generazione di calore, e alta resistività per ridurre le correnti parassite. Perdite di isteresi basse corrispondono ad una bassa

intensità del campo magnetico di coercizione. Esso è il campo magnetico inverso che è necessario applicare ad un materiale per annullare la sua magnetizzazione dopo un ciclo di isteresi [4]. È inoltre preferibile che il materiale sia caratterizzato da un alto valore di saturazione magnetica, che si verifica quando ad un incremento dell'intensità del campo magnetico esterno non corrisponde più un aumento della magnetizzazione del materiale [4]. Solitamente per il nucleo vengono utilizzati materiali magnetici dolci come le ferriti, caratterizzati da un diagramma di isteresi stretto e ripido [4].

Le tecniche di stampa possono essere applicate alle nanoparticelle ferromagnetiche per ottenere strati di materiale sottili e uniformi, con un processo produttivo rapido e a basso costo [23]. Sono state compiute numerose ricerche che hanno dimostrato la possibilità dell'impiego nella stampa inkjet di nanoparticelle ferromagnetiche. In particolare, tramite stampa inkjet sono stati realizzati film di ferrite NiZn per componenti RF che promettono di avere buone potenzialità per quanto riguarda la permeabilità ad alta frequenza, l'alta resistività e le basse correnti di eddy, a un costo non elevato [24].

Come si può osservare nella Figura 4.2, il diagramma di isteresi per il film di ferrite NiZn mostra le caratteristiche di un materiale magnetico dolce. Si osserva che all'aumentare della temperatura di sintering aumentano la cristallinità e le dimensioni dei domini magnetici. Inoltre la saturazione magnetica M_s aumenta e l'intensità del campo magnetico di coercizione H_c diminuisce [24]. H_c e M_s sono strettamente legati alla dimensione dei domini e alla cristallinità: se i domini magnetici sono di grandi dimensioni, i bordi che li delimitano possono essere spostati con facilità anche da deboli campi magnetici [24]. Le temperature di sintering impiegate per ottenere la migliore cristallinità della ferrite sono molto elevate e variano tra 500 e 700 °C [24]. Temperature di sintering così alte potrebbero però non essere adatte a molti tipi di substrati. Le condizioni di stampa ottimali hanno consentito di ottenere spessori fino a 5 μm con un singolo strato di stampa [24].

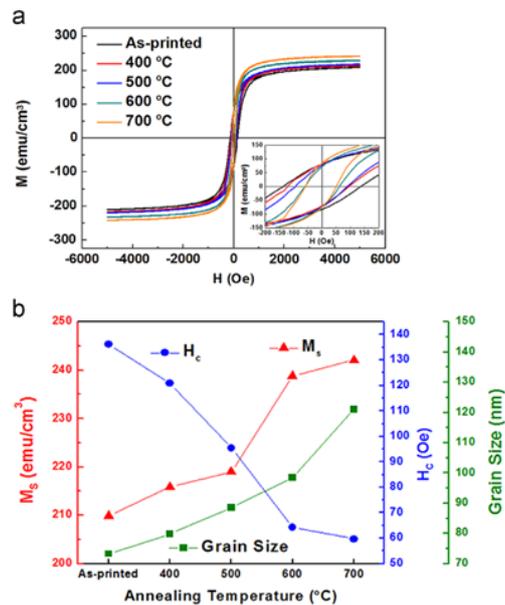


Figura 4.2: Curva di isteresi M-H per la ferrite NiZn in funzione della temperatura di annealing. Sono rappresentate la saturazione magnetica M_s , il campo magnetico di coercizione H_c , la dimensione dei domini in funzione delle temperature di annealing. (22)

Uno dei principali fattori che contribuiscono alle perdite resistive è il limitato spessore del conduttore metallico realizzabile tramite stampa inkjet (per le considerazioni sulle caratteristiche reologiche fatte nel Capitolo 2). Sono inoltre presenti all'interno della spira effetti di prossimità causati dai campi magnetici generati dai tratti conduttivi vicini tra loro, specialmente se l'induttore opera a frequenze dell'ordine dei megahertz [25]. L'implementazione di strutture tridimensionali costituite da materiali ferromagnetici può essere una soluzione per consentire di ridurre le perdite resistive nell'induttore.

Ad esempio, nella struttura realizzata da M. Bissannagari, T. H. Kim, J. G. Yook, J. Kim [25], sono state stampate delle pareti di ferrite NiZn con tecnica inkjet disposte su uno strato di ferrite depositato in precedenza. Per le pareti è stato ottenuto uno spessore di 5 μm . Le pareti sono state poi riempite con argento tramite stampa inkjet, sovrapponendo più strati di stampa. La struttura è mostrata nella Figura 4.3.

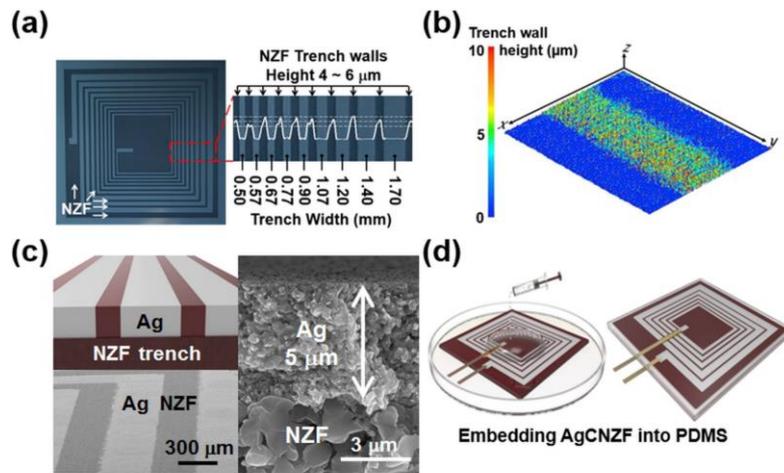


Figura 4.3: Struttura tridimensionale: realizzazione di pareti di ferrite NiZn e di una spirale di argento dall'alto aspect ratio. (23)

Con l'applicazione convenzionale della tecnologia di stampa inkjet è difficile ottenere per il conduttore spessori superiori a $1\ \mu\text{m}$, anche attraverso numerose deposizioni di argento, principalmente a causa della bassa viscosità degli inchiostri metallici. In questa struttura il maggiore aspect ratio della spirale permette di ridurre i valori di resistività. Inoltre le pareti di ferrite riducono gli effetti di prossimità nella spirale, ottenendo una distribuzione di corrente più uniforme nella linea metallica [25].

4.3 Tecniche di sintering: sintering fotonico IPL

Una delle principali limitazioni nell'impiego delle nanoparticelle metalliche nell'elettronica stampata riguarda le temperature richieste dal processo di sintering, che potrebbero non essere compatibili con molti tipi di substrati per il rischio di danneggiarli. Inoltre la produzione di dispositivi su larga scala per mezzo della stampa inkjet richiede di poter eseguire in modo rapido il trattamento di ampie superfici. La ricerca si sta concentrando sullo studio di tecniche di sintering che possono limitare la temperatura a cui è sottoposto il substrato, agendo in modo selettivo sull'inchiostro. Un esempio di queste tecniche è il sintering fotonico Intense Pulsed Light (IPL) [26].

L'IPL è una tipologia di sintering fotonico in cui il substrato viene illuminato con una radiazione pulsata di breve durata (minore di 1 ms), alta energia e ampia banda. Lo spettro della radiazione copre tipicamente le regioni dell'infrarosso, della luce visibile e dell'ultravioletto. L'ampio spettro permette di trattare una grande varietà di materiali metallici, tra cui argento, rame, oro e nichel, e substrati come vetro, carta e materiali plastici [27].

La fonte di luce utilizzata è solitamente una lampada di Xenon, che emette luce nell'intervallo di lunghezze d'onda tra 200 e 1200 nm [11]. Gli impulsi di luce sono assorbiti dalle nanoparticelle, che si scaldano al punto da fondersi tra loro. Intense pulsazioni di luce della durata di circa un millisecondo possono generare localmente e velocemente nel metallo temperature fino a 1000 °C, senza riscaldare eccessivamente il substrato [28]. La durata e l'intensità delle pulsazioni e la loro frequenza di ripetizione devono essere attentamente calibrate per ottenere risultati ottimali. Un calore eccessivo rischia infatti di distruggere le strutture metalliche depositate [11]. Uno schema del processo di sintering fotonico IPL è rappresentato nella Figura 4.4. Con questa tecnica di sintering sono state ottenute resistività dell'ordine di 2-10 volte le resistività di bulk [11]. Come parametro di riferimento e confronto, per mezzo di un sintering termico delle nanoparticelle di argento alla temperatura di 220 °C per un tempo di un'ora è stata ottenuta una resistività del film pari a 2,2 volte la resistività di bulk [29]. Il processo di sintering fotonico inoltre può consentire di trattare grandi aree di circa 200 cm² in meno di due millisecondi [27].

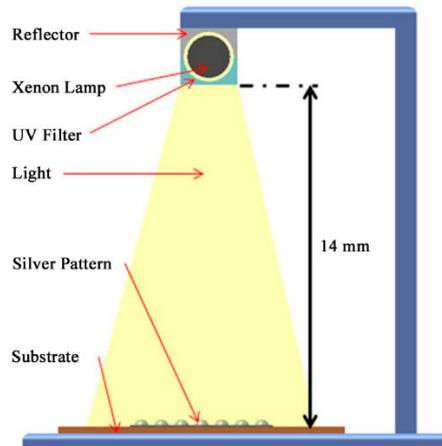


Figura 4.4: Rappresentazione del processo di sintering IPL per mezzo di una lampada di Xenon. (24)

Il sintering fotonico è stato impiegato per il trattamento di nanoparticelle metalliche come rame, argento e oro, per nanoparticelle dielettriche e per materiali magnetici dolci come cobalto, ferrite e iron nickel permalloy. Il sintering fotonico può essere vantaggioso nei metalli soggetti a ossidazione come il rame, poiché può avvenire in tempi molto più rapidi rispetto ai trattamenti termici, riducendo la possibilità che il rame ossidi [27].

Possiamo considerare alcuni assunti di riferimento per studiare l'assorbimento della radiazione da parte delle nanoparticelle. Le nanoparticelle metalliche sono caratterizzate da un notevole assorbimento della luce visibile, in misura molto maggiore del substrato. Il loro colore infatti può essere considerato prevalentemente nero. Le nanoparticelle assorbono il calore facilmente e sinterizzano rapidamente, poiché sono caratterizzate da un alto rapporto tra area di superficie e massa. Il film conduttivo non trattiene bene il calore e si raffredda rapidamente, minimizzando così i danni al substrato [27].

In particolare è stata studiata l'efficacia del sintering fotonico per il trattamento delle nanoparticelle di argento. Gli spettri di assorbimento delle nanoparticelle metalliche e dei substrati più comuni sono riportati nella

Figura 4.5. Le nanoparticelle assorbono la maggior parte della luce proveniente dalla lampada nelle frequenze del visibile e dell'UV, rendendo possibile il sintering [27]. Le nanoparticelle di argento assorbono e diffondono la luce con estrema efficienza. Ciò avviene perché sulla superficie della nanoparticella gli elettroni di conduzione oscillano in modo collettivo quando sono sollecitati da specifiche lunghezze d'onda. Questo fenomeno è detto surface plasmon resonance [30]. Gli elettroni hanno specifiche modalità di vibrazione a seconda della forma e della dimensione della nanoparticella [31]. Le proprietà ottiche delle nanoparticelle dipendono in particolare dalle dimensioni e dalla forma delle stesse e dall'indice di rifrazione della superficie del mezzo. Le particelle più piccole hanno un picco di assorbimento per lunghezze d'onda vicine a 400 nm [30]. Particelle più grandi hanno un picco a frequenze più alte.

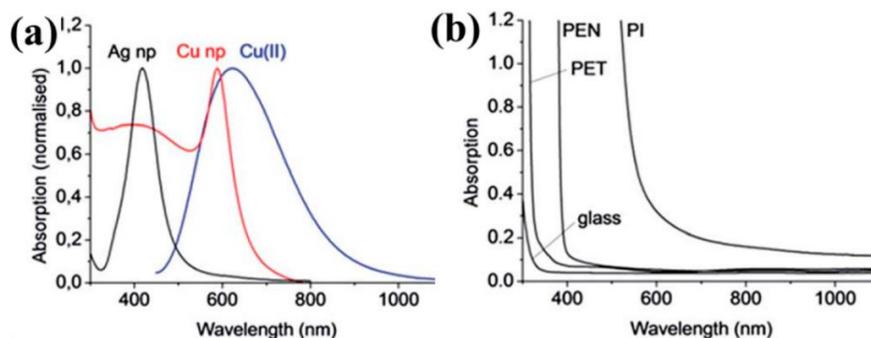


Figura 4.5: Spettri di assorbimento degli inchiostri a base di nanoparticelle metalliche di argento e rame e di alcuni substrati comunemente utilizzati. (25)

Come mostrato nella figura, molti substrati composti da vetro e da polimeri come PET, PEN e PI presentano un forte assorbimento nelle frequenze dell'ultravioletto. Selezionando solo alcune componenti dello spettro è possibile quindi effettuare il sintering delle nanoparticelle in modo selettivo (ad esempio filtrando ed eliminando le componenti UV), lasciando il substrato inalterato [32].

4.4 Prospettive future

L'elettronica stampata presenta una serie di sfide uniche dal punto di vista tecnologico e della ricerca scientifica, poiché prospetta un completo cambiamento dei processi produttivi dei dispositivi elettronici. Grazie all'utilizzo di questa tecnica innovativa si prospettano notevoli vantaggi in termini di flessibilità ed economicità del processo produttivo, con la possibilità di impiegare materiali dalle proprietà diverse nella realizzazione di dispositivi.

La tecnologia di stampa può offrire grandi opportunità a livello commerciale. Il valore del mercato dell'elettronica stampata nel 2019 è stato stimato pari a 9,8 miliardi di dollari, e si prevede che crescerà a 19,8 miliardi di dollari nel 2024, per un tasso annuo di crescita composto del 15,1 %. La crescita sarà sostenuta principalmente dalla diffusione di dispositivi smart sempre connessi, e dalla sempre maggiore domanda nell'elettronica di consumo di dispositivi sottili, flessibili ed energeticamente efficienti [33].

Le sfide tecnologiche che l'elettronica stampata deve superare per raggiungere il livello di maturità necessario per rendere possibili le tante applicazioni sono ancora notevoli. Le potenzialità per il suo futuro sono però grandi in termini di applicazioni innovative. Essa potrà contribuire alla trasformazione industriale ed economica in corso in Europa e nel mondo nota come *Industria 4.0*. Grazie alla sua natura di tecnologia additiva, l'elettronica stampata rende infatti possibile una maggiore digitalizzazione, automazione e integrazione dei processi produttivi, e potrà quindi favorire la nascita di nuovi mercati e di nuove attività.

Conclusioni

In questo lavoro si è evidenziata la natura multidisciplinare dell'elettronica stampata. Sono state approfondite ad esempio le conoscenze di chimica, per la formulazione dei materiali e le loro proprietà, di fisica, per il comportamento reologico degli inchiostri e per i processi di evaporazione e sintering, di elettronica, per l'analisi delle performance dei dispositivi stampati.

Il progetto di tesi si è concentrato sulla produzione e l'ottimizzazione di linee conduttive metalliche realizzate con inchiostri di nanoparticelle di argento. Per prima cosa è stata selezionata una formulazione dell'inchiostro dotata di caratteristiche reologiche adatte alla stampa inkjet che potesse consentire di ottenere buoni risultati in termini di conducibilità. Per studiare le condizioni ottimali per la stampa inkjet e selezionare i parametri più adatti per la formulazione utilizzata sono state realizzate delle strutture semplici, come la barra di Hall. In particolare sono stati studiati l'impulso di tensione da applicare alle testine piezoelettriche, la frequenza di getto, il pattern di stampa e la temperatura del substrato, e sono state testate diverse condizioni per l'asciugatura e per il trattamento termico di sintering. I campioni ottenuti sono stati caratterizzati elettricamente e sono state adottate delle strategie per ottimizzare il processo di stampa e le performance dei dispositivi. Sono stati stampati strati multipli sovrapposti per ottenere dei valori più bassi di resistenza. Le esperienze di laboratorio hanno restituito come miglior risultato una resistenza di superficie del film conduttivo pari a circa $0,37 \Omega/\text{quadro}$. Ciò è stato ottenuto nel caso della stampa di una barra di Hall di spessore $3,88 \mu\text{m}$ realizzata tramite quattro strati sovrapposti. Questi risultati sono soddisfacenti in quanto si avvicinano al valore di riferimento indicato dal produttore degli inchiostri NovaCentrix nel datasheet, che riportano una

resistenza di superficie di $0,1 \Omega/\text{quadro}$, ottenuta con uno spessore di circa $3 \mu\text{m}$.

La resistenza di superficie deve essere ulteriormente ridotta per minimizzare le perdite resistive nell'induttore ed avvicinarsi ad un valore target di $5 \text{ m}\Omega/\text{quadro}$. Le condizioni di stampa elaborate sono però una buona base di partenza per proseguire nella realizzazione con stampa inkjet degli induttori planari che compongono il trasformatore. Ulteriori accorgimenti potranno essere implementati per migliorare la qualità dei film e le loro proprietà elettriche, ad esempio effettuando dei trattamenti per il substrato in modo da migliorarne la bagnabilità ed implementando trattamenti termici di sintering che garantiscano una maggiore efficienza in termini di trasferimento di calore.

Bibliografia

- [1] Z. Cui, *Printed Electronics: Materials, Technologies and Applications*, Singapore: Wiley, 2016, pp. 1-19, 54-64, 106-111, 129-131, 134-136, 316-337.
- [2] E. Kunnari, J. Valkama, M. Keskinen, P. Mansikkamäki, Environmental evaluation of new technology: printed electronics case study, *Journal of Cleaner Production*, vol. 17, n. 9, p. 791–799, 2009.
- [3] Electronics Weekly, 13 Marzo 2019 [Online]. URL: <https://www.electronicweekly.com/news/printed-electronics-one-foot-future-2019-03/>.
- [4] C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica II Elettromagnetismo e Ottica*, Napoli: Liguori Editore, 1999, pp. 319-322, 363-366, 379, 483.
- [5] T. Y. M. Nguyen, Ferrite-based micro-inductors for Power Systems on Chip: from material elaboration to inductor optimisation, Universite Toulouse III Paul Sabatier, 2015, pp. 19-22, 30-35.
- [6] Nanotechnology - Electrodeposition [Online]. URL: <http://nanopoint.blogspot.com/2008/08/nanotechnology-electrodeposition.html>.
- [7] T. A. Green, Gold Electrodeposition for Microelectronic, Optoelectronic and Microsystem Application, *Gold Bulletin*, vol. 40, n. 2, pp. 105-114, 2007.
- [8] J. D. Plummer, M. D. Deal, P. B. Griffin, *Silicon VLSI Technology: Fundamentals, Practice and Modeling*, India: Pearson, 2009, pp. 113-117, 570-572.
- [9] E. Gili, M. Caironi, H. Sirringhaus, Picoliter Printing, *Comprehensive Nanoscience and Technology*, vol. 4, pp. 117-143, 2011.
- [10] Publishing and Printing: Advanced Topics in Printing Techniques, 29 giugno 2017 [Online]. URL: <http://piams.org/cij-vs-dod-inkjet-printing/>.

- [11] S. Magdassi, A. Kamyshny, *Nanomaterials for 2D and 3D Printing*, Weinheim: Wiley-VCH, 2017, pp. 1-10, 27-43, 124-131, 161-166, 184-196.
- [12] *Slide e appunti del corso Silicon Based Sensors and Actuator Systems 2*, Professor S. Ingebrandt, RWTH Aachen, 2018.
- [13] D. S. Saidina, N. Eawwiboonthanakit, M. Mariatti, S. Fontana, C. Hérold, Recent development of graphene based ink and other conductive material based inks for electronic materials, *Journal of Electronic Materials*, vol. 48, p. 3428–3450, 2019.
- [14] *Slide del corso Chimica delle Superfici ed Interfasi*, Dott. G. Fioravanti, Università degli studi dell'Aquila, 2018.
- [15] P. T. Bishop, L. J. Ashfield, A. Berzins, A. Boardman, V. Buche, J. Cookson, R. J. Gordon, C. Salcianu, P. A. Sutton, Printed gold for electronic applications, *Gold Bulletin*, vol. 43, p. 181–188, 2010.
- [16] B. Cruz, A. Albrech, P. Eschlwech, E. Biebl, Inkjet printing of metal nanoparticles for green UHF RFID tags, *Advances in Radio Science*, vol. 17, pp. 119-127, 2019.
- [17] S. Hamacher, B. Bachmann, B. Wolfrum, A. Yakushenko, Development of a gold nanoparticle conductive ink with a relatively low sintering temperature, *TechConnect Briefs*, Vol. 4, Informatics, Electronics and Microsystems: TechConnect Briefs 2017, pp. 141 - 144, 2017.
- [18] A. Mavuri, A. G. Mayes, M. S. Alexander, Inkjet printing of polyacrylic acid-coated silver nanoparticle Ink onto Paper with Sub-100 Micron Pixel Size, *Materials*, vol. 12, n. 14, p. 2277, 2019.
- [19] C. Riva, G. G. Gentili, *Appunti di campi elettromagnetici*, Segrate (Milano): Maggioli Editore, 2013, pp. 113-114.
- [20] Metalon® Conductive Inks [Online]. URL: <https://www.novacentrix.com/>.
- [21] F-serie [Online]. URL: <http://www.ceradrop.com/en/products/f-serie/>.
- [22] Dimatix Materials Printer & Cartridges Datasheet [Online]. URL: https://www.fujifilmusa.com/shared/bin/DMP-2831_Datasheet.pdf.

- [23] H. Lee, B. S. Cook, K. P. Murali, M. Raj, M. M. Tentzeris, Inkjet Printed High-Q RF Inductors on Paper Substrate With Ferromagnetic Nanomaterial, *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 26, n. 6, pp. 419-421, 2016.
- [24] M. Bissannagari, J. Kim, Inkjet printing of NiZn-ferrite films and their magnetic properties, *Ceramics International*, vol. 41, n. 6, pp. 8023-8027, 2015.
- [25] M. Bissannagari, T. H. Kim, J. G. Yook, J. Kim, All inkjet-printed flexible wireless power transfer module: PI/Ag hybrid spiral coil built into 3D NiZn-ferrite trench structure with a resonance capacitor, *Nano Energy*, vol. 62, pp. 645-652, 2019.
- [26] K. A. Schroder, S. C. McCool, W. F. Furlan, Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films, *TechConnect Briefs*, Vol. 3, Technical Proceedings of the 2006 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, pp. 198 - 201, 2006.
- [27] J. West, M. Carter, S. Smith, J. Sears, Sintering - Methods and Products, InTech, 2012, pp. 173-188.
- [28] A. Albrecht, A. Rivadeneyra, A. Abdellah, P. Lugli and J. F. Salmerón, Inkjet printing and photonic sintering of silver and copper oxide nanoparticles for ultra-low-cost conductive patterns, *Journal of Materials Chemistry C*, n. 16, pp. 3546-3554, 2016.
- [29] J. Niittynen, R. Abbel, M. Mäntysalo, J. Perelaer, U. S. Schubert, D. Lupo, Alternative sintering methods compared to conventional thermal sintering for inkjet printed silver nanoparticle ink, *Thin Solid Films*, vol. 556, pp. 452-459, 2014.
- [30] S. J. Oldenburg, Silver Nanoparticles: Properties and Applications [Online]. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html>.
- [31] R. Desai, V. Mankad, S. K. Gupta, P. K. Jha, Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment, *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, vol. 4, pp. 30-34, 2012.

- [32] B. H. Jun, W. Y. Rho, Silver Nano/microparticles: Modification and Applications, Basel: MDPI, 2019, pp. 176-179.
- [33] Printed Electronics Market Worth \$19.8 Billion by 2024 - Exclusive Report by MarketsandMarkets™ [Online]. URL: <https://www.bloomberg.com/press-releases/2019-12-18/printed-electronics-market-worth-19-8-billion-by-2024-exclusive-report-by-marketsandmarkets>.