Investigation of conductive structures printed using Inkjet technology

Untersuchung von leitfähigen Strukturen gedruckt mit Inkjet-Technologie

Elitsa Gieva^{*}, Georgi Nikolov^{**}, Boyanka Nikolova[‡], Marin Marinov^{**}

*Microelectronics, Technical University of Sofia

Sofia, Bulgaria, e-mail: gieva@ecad.tu-sofia.bg

** Technical University of Sofia, Faculty of Electronic Engineering and Technologies, Department of Electronics,

8, Kliment Ohridski Blvd., BG-1756 Sofia, Bulgaria, gnikolov@tu-sofia.bg; mbm@tu-sofia.bg

[‡]Technology and Management of Communication Systems, Technical University of Sofia

Sofia, Bulgaria, e-mail: bnikol@tu-sofia.bg

Abstract—In this article, the results of study of sensor structures printed by inkjet technology are systematized and presented. Examined are various types of conductive inks, the influence of printing plates on the properties of structures, the number of printed layers, the change in sheet resistance and the influence of the sintering temperature on the parameters of structures.

Zusammenfassung — In diesem Artikel sind die Ergebnisse von Untersuchung von Sensorstrukturen, die mit der InkJet-Technologie gedruckt wurden, systematisiert und vorgestellt. Untersucht sind verschiedenen Arten von leitfähigen Tinten, der Einfluss von Druckformen auf die Eigenschaften von Strukturen, die Anzahl der gedruckten Schichten, die Änderung des Schichtwiderstands und der Einfluss der Sintertemperatur auf die Parameter von Strukturen.

I. EINFÜHRUNG

Die kontinuierliche Verbesserung der mikro- und nanoelektronischen Technologien führt zwangsläufig zu neuen Anforderungen an Sensorelemente und deren Materialien. Einige zusätzliche Anforderungen beziehen sich auf den verstärkten Einsatz von Sensorkomponenten in den Bereichen Prozessmanagement, Umweltüberwachung und Gesundheit. Trotz der Tatsache, dass traditionelle Siliziumtechnologien bei der Herstellung von Sensorelementen nach wie vor eine dominierende Rolle spielen, waren Designer und Forscher in den letzten zehn Jahren mehr daran interessiert, die Eigenschaften verschiedener einzigartigen innovativer Materialien auf die Anforderungen von Sensortechnologien anzuwenden. Ein weiterer Impuls für die Entwicklung dieser Technologie ist die Tatsache, dass Forschungs- und Entwicklungsunternehmen Nanokomposittinten anbieten, die mit herkömmlichen Tintenstrahldruckern verwendet werden. Dies ermöglicht Designern und Forschern die Entwicklung eines Prototypsensors in gemeinsamen Forschungslabors, ohne dass teure und hochtechnologische Geräte erforderlich sind. Auf diese Weise können verschiedene innovative Ideen für kurze Zeiträume auf die Zusammensetzung und Form der gedruckten Sensorelemente angewendet und die Übertragungs-, statischen und dynamischen Eigenschaften analysiert werden.

Die geruckte Elektronik kann in verschiedenen Bereichen eingesetzt werden, wie z.B. bei der Produktion von Solarzellen, elektromagnetischen Abschirmungen, Displays, Leiterplatten, Leuchten, chemischen, Biosensoren und viele andere. Allen Drucktechnologien ist gemeinsam, dass die Druckmaterialien Lösungen auf Tintenbasis sein sollen, die aus funktionellen Materialien wie Metallnanopartikeln (Al, Ag, Au, Cu usw.), einwandigen und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren, Graphen, Keramikpartikel, leitfähige Polymere (PEDOT, PPS, PANI usw.), Biomaterialien und Moleküle bestehen. Um die gewünschte Viskosität und Oberflächenspannung zu erhalten, benötigt die Tintenzusammensetzung möglicherweise zusätzliche Materialien wie Lösungsmittel, Grundierungen und Isolatoren [1].

Ein Hauptproblem bei der Konstruktion von gedruckten Sensorelementen besteht darin, dass keine Informationen zu den elektrischen Parametern der verwendeten Tinten und Substrate sowie zur Anzahl der gedruckten Schichten und zum Sintern bei unterschiedlichen Temperaturen vorliegen. In unseren Veröffentlichungen wurden bereits die Auswirkungen verschiedener Arten von Tinten [1] und die unterschiedlichen Eigenschaften von flexiblen Pads [2] vorgestellt. Es ist zu beachten, dass die elektrischen Eigenschaften der fertigen gedruckten Strukturen auch von der Art und Weise abhängen, in der sie hergestellt werden. Dieser Artikel konzentriert sich auf die Untersuchung des Einflusses von Temperatur und Sinterzeit auf den Widerstand von Strukturen und darauf, wie sich der Schichtwiderstand in Abhängigkeit von der Form der Strukturen und der Art des Substrats ändert.

II. UNTERSUCHUNG UNTERSCHIEDLICHER ARTEN VON LEITFÄHIGEN TINTEN

A. Grundparameter von leitfähigen Tinten

Die verwendeten Tinten sind für die Qualität des Tintenstrahldrucks von entscheidender Bedeutung und dies ist der Grund, warum sie eine Reihe von Anforderungen erfüllen müssen, wie z.B.:

- Hohe Stabilität und Langzeitlagerung;
- Niedertemperatursintern (unter 100 ° C);
- Option für schnelles Trocknen;
- ökologische Verträglichkeit;
- Hohe Haftung u.a.

Es existieren viele physikalische Eigenschaften, die die Tintenstrahlverarbeitung von Tinten für gedruckte Elektronik beschreiben, von denen die dynamische Viskosität (η), die Oberflächenspannung (γ), die Dichte (ρ), der Siedepunkt und der pH-Wert wichtiger sind. Für einen erfolgreichen Druck von Funktionstinten, damit sie von Standard-Office-Tintenstrahldruckern verwendet werden können, sollen diese Parameter in bestimmten Bereichen liegen: η zwischen 3 und 10 mPa · s; γ im Bereich von 25 bis 45mN/m; ρ größer als 1 g/cm³; Siedepunkt über 100 °C und pH-Wert zwischen 4 und 9.

Um die gewünschte Viskosität und Oberflächenspannung zu erhalten, benötigt die Tintenzusammensetzung zusätzliche Materialien wie Lösungsmittel und Grundierungen.

Die Kontrolle der Form und der Dicke der einzelnen Schichten während des Druckens hängt davon ab, wie die Tinte auf den Pads getrocknet wird. Tinten zeichnen sich durch zwei Trocknungsarten aus: teilweise und vollständige Trocknung. Andererseits sind die Benetzungseigenschaften des auf dem Substrat abgelagerten Tintenstrahls entscheidend für die Bildung dünner Schichten. Um die Benetzungseigenschaften zu ändern, wird üblicherweise eine Oberflächenbehandlung des Pads verwendet, um den Kontaktwinkel mit dem Tröpfchen zu ändern.

Ein weiteres wichtiges Merkmal der Tinte ist der sogenannte Kaffeering-Effekt. Es entsteht, wenn die Tinte in größeren Mengen vorhanden ist und das Pad vollständig benetzt ist, was zu mehr Tintenmaterial an den Rändern führt. Dieser Effekt wirkt sich nachteilig auf die Bildung homogener Schichten aus, da sich auf der Außenseite der gedruckten Form eine dickere Schicht befindet.

Zwei sind die meist verwendeten Vorgehensweisen für die Reduzierung des Effekts:

- Änderung der Temperatur des Pads. Somit verringert sich die Temperaturdifferenz zwischen Tinte und Substrat, wodurch die Bildung einer gleichmäßigen Schicht ermöglicht wird.
- Die Verwendung eines Systems mit Lösungsmitteln mit hohem Siedepunkt und niedriger Oberflächenspannung, was zu dem sogenannten Marangoni-Flusseffekt führt, der durch die niedrigere Oberflächenspannung der Tinte diese auf die Mitte des Tropfens überträgt, und nicht nach außen.

Die am häufigsten verwendeten leitfähigen anorganischen Tinten basieren auf der Nanopartikel-Technologie. Sie werden durch einen Versiegelungsprozess in Metallnanokristalle (5-100 nm) eingekapselt. Diese Teilchen werden dann in einer einfachen Tintenstrahllösung gelöst.

Tinten auf der Basis von Metallen (Gold, Kupfer, Nickel und Silber) und Kohlenstoffnanopartikel sind seit kurzem im Handel erhältlich. Obwohl Tinten mit Silberund Goldnanopartikeln viel teurer sind als solche mit Kupferpartikeln, werden sie viel häufiger verwendet. Der Grund ist, dass Kupfer in der Luft oxidiert und verliert ihre Leitföigkeit. Die Entwicklung dieser Tintenart zielt auf hauptsächlich eine bessere Druckqualität von elektronischen Bauteilen (passiv und aktiv) und verschiedenen physikalisch-chemische Sensoren. Grundlegende und elektrische Parameter von im Handel erhältlichen Tinten, die für Desktop-Tintenstrahldrucker geeignet sind, sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengefasst.

B. Sintern

Nach dem Bedrucken des Substrats sollte ein Sinterprozeß ausgeführt werden. Zuerst wird das Lösungsmittel entfernt, gefolgt vom Auflösen des einkapselnden organischen Materials. Die Nanopartikel werden somit freigesetzt und verschmolzen, um die gewünschte dünne leitende Schicht zu bilden.

In der Praxis werden mehrere Sinterverfahren angewendet. Das chemische Sintern ist leicht mit Additiven in leitfähiger Tinte zu bewerkstelligen, die zwischen einem Metallnanopartikel und einem Destabilisierungsmittel reagieren und eine Fusion zwischen Metallnanopartikeln erzeugen. Andere Sinterverfahren basieren auf Temperatur, elektrischen Impulsen, Plasma, Infrarotund Ultraviolettstrahlung, Laser- und Mikrowellenbehandlungen und mehr.

In dem vorliegenden Projekt wurde im Hinblick auf die verwendeten Substrate ein Sintern (bis zu 120 ° C) verwendet.Die erforderliche Sintertemperatur der Nanopartikel wird durch die Partikelgröße und das Einkapselungsmittel bestimmt.

 TABELLE I.
 GRUNDPARAMETER VON LEITENDEN TINTEN, GEEIGNET FÜR DESKTOP-TINTENSTRAHLDRUCKER

Inkjet Tinte	Funktionelle Nanopartikel	Substrate	Partikel- gröβe, μm	Minimale Temperatur für Aushärtung, °C
JS-B25P	Silver	Photo paper	0.075	25
(NovaCentrix)				
ICI-003	Copper oxide	Photo paper	85 - 115	N/A
(NovaCentrix)				
JR-700LV	Carbon	Plastics,	N/A	100
(NovaCentrix)		glass, metals		
9102 (Methode	Silver	Paper,	N/A	25
Electronics)		plastics		
TEC-IJ-030	Silver	Glass	0.015	100
(InkTec)				
3800 (Methode	Carbon	Plastics,	N/A	25
Electronics)		glass, paper		

TABELLE II. GRUNDMERKMALE VON LEITENDEN TINTEN, GEEIGNET FÜR DESKTOP-TINTENSTRAHLDRUCKER

Inkjet Tinte	Flächen- widerstand, Ω/□	Volumen- widerstand, μΩ · cm	Viskosität, mPa · s	Oberflächen- spannung mN/m
JS-B25P	0.060 - 0.070	N/A	3.0 - 5.0	28 - 32
(NovaCentrix)				
ICI-003	0.14	4.3	1.0 - 6.5	N/A
(NovaCentrix)				
JR-700LV	Varies	Varies	N/A	Varie
(NovaCentrix)				
9102 (Methode	0.025	N/A	3.5	32
Electronics)				
TEC-IJ-030	0.019	2.88	3-15	27 - 32
(InkTec)				
3800 (Methode	5k-20k	Varies	6-12	25 - 55
Electronics)				

III. EINFLUSS DER SINTERTEMPERATUR AUF DEN WIDERSTAND DER STRUKTUREN

In der vorliegenden Arbeit werden nur die Ergebnisse für die leitfähige Silber-Nanopartikel-Tinte von NovaCentrix [6] vorgestellt. Die Hauptparameter der Tinte sind: Silbernanopartikel mit einem Durchmesser von 75 nm, einer Konzentration von Ag 25% -Nanopartikeln, beschichtet mit Ethylenglykol, Schmelzpunkt bis 100 ° C, eingetaucht in Polyethylenglykol 4 (tert-Octylphenyl). Die Dicke einer Schicht dieser Tinte liegt zwischen 1 und 1,5 μ m.

Die Strukturen werden mit einem Epson C88+ Desktopdrucker auf zwei verschiedenen Arten von flexiblen Pads gedruckt. Es werden NovaCentrix PET-Folie und Normalpapier verwendet. Dieser Artikel präsentiert eine Studie über die Auswirkung der Sintertemperatur auf den Widerstand der Beständigkeit verschiedener gedruckter Strukturen. Zu diesem Zweck wurden drei verschiedene Topologien entwickelt. Die durchgeführten Messungen zeigen, dass die elektrischen Parameter der gedruckten Strukturen neben der verwendeten Tinte und dem verwendeten Pad in hohem Maße von der Form der Struktur abhängen.

Abbildung 1 zeigt die drei untersuchten Formen. Die ausgewählten Testformen sind entsprechend den Anforderungen für Kompatibilität mit dem hergestellten Messstecker bemessen (Abb. 1d). Es werden 3 Schichten mit ungefähr der gleichen Größe der Drucke (ca. $15 \times 15mm$) gedruckt.



Abb. 1. Unterschiedliche Formen der Teststruktur: a) Quadrat, b) Kreis, c) Kreuz d) Verbindung der Struktur mit dem Messstecker.

Die Ergebnisse für alle drei auf unterschiedlichen Substrattypen gedruckten Strukturen sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die optimale Sintertemperatur beträgt $100^{\circ}C$, da bei $120^{\circ}C$ entweder der Widerstand zunimmt oder Sättigung erreicht wird. Es ist auch zu berücksichtigen, dass mit den verwendeten Geräten Widerstände in der Größenordnung von Milliohm mit größerem Fehler gemessen werden, da die Auflösung des Messsystems erreicht wird.

In Tabelle 3 sind die ermittelten Widerstandswerte für die drei auf PET und Papier gedruckten Strukturen in $m\Omega/$ angegeben. Die Widerstände werden bei vier verschiedenen Sintertemperaturen (60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C) für 60 Minuten sowie bei nicht gesinterten Strukturen gemessen [7].

TABELLE III. SCHICHTWIDERSTAND IN $MOhm / \Box$ DER STRUKTUREN

Form,	Ohne	60°C	80°C	100°C	120°C
	sintern				
Cross,	5,89	9,29	9,40	4,08	5,33
PET					
Cross,	4050,48	5374,05	2876,12	578,74	3227,58
paper					
Disc,	5,55	15,18	15,18	6,80	36,14
PET					
Disc,	2531,80	8663,37	4856,04	1713,10	3453,38
paper					
Square,	143,55	53,82	50,76	30,82	25,72
PET					
Square,	2441,96	8317,01	12033,14	10705,72	2366,38
paper					

Die erhaltenen experimentellen Ergebnisse können bei der Konstruktion verschiedener Sensorelemente unter Verwendung der beschriebenen Technologie verwendet werden. Der vorgeschlagene Ansatz kann auch den Einfluss der Sinterbedingungen (Temperatur und Zeit) auf andere elektrische Parameter von Strukturen untersuchen [7].

IV. EINFLUSS DER FORM DER STRUKTUREN UND DES SUBSTRATS AUF DEN SCHICHTWIDERSTAND

Um den Einfluss der gedruckten Strukturen und des Substrattyps auf den Schichtwiderstand zu untersuchen, haben wir den Widerstand gemessen und den Schichtwiderstand für drei verschiedene Formen auf drei verschiedenen Substrattypen berechnet – konventionelles Papier 80 g/m^2 und Dicke d = 0,1 mm, Reispapier (90 $g/m^2, d = 0,078 mm$) und Novele-PET-Folie (d = 0,1 mm) [5]. Ziel ist es zu untersuchen, wann der geringste Schichtwiderstand bei unterschiedlichem Substratt und unterschiedlicher Geometrie erreicht wird.

Form	Different substrates			
CROSS	PET [mΩ]	Paper [mΩ]	Tracing [mΩ]	
$R_{AC,DB}$	0.50	143.60	12.40	
R _{DB,AC}	1.50	116.30	12.70	
R _{VER}	1.10	129.95	12.55	
R _{CA,BD}	1.10	135.00	13.50	
R _{BD,CA}	0.50	115.90	12.40	
R _{HOR}	0.80	125.45	12.95	
P _c	4.08	578 73	57 78	

 TABELLE IV.
 Messergebnisse für die Kreuzform (Abb. 1c) auf verschiedenen Substrate

 TABELLE V.
 Messergebnisse für die quadratische Form (Abb. 1a) auf verschiedenen Substrate

Form	Different substrates			
SQUARE	PET [mΩ]	Paper [mΩ]	Tracing [mΩ]	
R _{AC,DB}	6.60	2360.00	52.60	
R _{DB,AC}	6.60	2363.00	52.60	
R _{VER}	6.60	2361.50	52.60	
R _{CA,BD}	6.40	2369.00	52.90	
R _{BD,CA}	7.60	2357.00	53.40	
R _{HOR}	7.00	2363.00	53.15	
R _s	30.82	10705.72	239.63	

TABELLE VI. MESSERGEBNISSE FÜR DIE DISKFORM (ABB. 1B) AUF VERSCHIEDENEN SUBSTRATE

Form DISC	Different substrates			
	PET [mΩ]	Paper [mΩ]	Tracing [mΩ]	
R _{AC,DB}	1.20	451.00	92.10	
$R_{DB,AC}$	0.30	299.00	25.30	
R _{VER}	0.75	375.00	58.70	
R _{CA,BD}	1.90	456.00	73.10	
$R_{BD,CA}$	2.60	306.00	112.10	
R _{HOR}	2.25	381.00	92.60	
Rs	6.8	1713.1	342.84	

In diesem Projekt wird die Anwendung einer modifizierten Van der Pauw-Methode zur Messung des Schichtwiderstands von symmetrischen flexiblen Druckstrukturen vorgestellt. Der Einfluss der verschiedenen Substrate und Formen der Strukturen auf den Schichtwiderstand wird untersucht. Aus der Studie haben wir Ergebnisse erhalten, die stark von der Art des Substrats abhängen. Das verwendete Verfahren ermöglicht eine automatisierte Bewertung der Qualität der gedruckten leitfähigen Schichten. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 4, 5 und 6 für die drei verschiedenen Formen von Abb. 1 zusammengefasst, die auf die drei verschiedenen Substrate gedruckt sind.

Abbildung 2 veranschaulicht graphisch die Abhängigkeit des Schichtwiderstands der drei verschiedenen Formen.



Sheet resistance of different forms

Die gleiche Abhängigkeit wird beobachtet, wenn sich der Schichtwiderstand in verschiedenen Formen ändert. Die Differenz liegt in der Größenordnung der Werte des Schichtwiderstandes. Bei PET-Pads weist der Flächenwiderstand für alle drei verschiedenen Formen die niedrigsten Werte auf. Die Größe liegt im Bereich einige Milohm. Als nächstes kommt der Schichtwiderstand der Strukturen auf Reispapier. Der Schichtwiderstand dieser Strukturen ist im Bereich von 50 bis mehreren hundert Miliohm. Den größten Schichwiderstand haben die Strukturen auf Papier mit Werten im Bereich bist einigen Ohm. Die von gewählte Messmethode ist für unterschiedliche, uns symmetrische Formen geeignet.

Abbildung 3 zeigt grafisch die Änderung des Flächenwiderstands für jede der drei Substrate.



Abb. 3. Schichtwiderstandsänderung für die drei Substrate.

V. ZUSAMMENFASSUNG

In diesem Artikel werden die Ergebnisse der Verwendung der InkJet-Technologie für gedruckte flexible Strukturen vorgestellt. Die Auswirkung der Sintertemperatur auf den Widerstand der Strukturen wurde untersucht und es wurde experimentell festgestellt, dass die am besten geeignete Sintertemperatur 100 ° C betrug.

Es wurde auch experimentell festgestellt, dass die Form der gedruckten Strukturen und die Art des Kissens einen Einfluss auf den Schichtwiderstand der Strukturen haben.

Alle verallgemeinerten Ergebnisse und vorgeschlagenen Ansätze zum Messen und Analysieren der Parameter gedruckter Strukturen können verwendet werden, um die Eigenschaften von Strukturen zu qualifizieren, die auf unterschiedlichen Substraten mit unterschiedlichen Schichten, unterschiedlichen Formen und Sintertemperaturen gedruckt sind. Forschung und Analyse können bei der Gestaltung sensorischer Elemente hilfreich sein

DANKSAGUNG

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Projekts DM17-9/20.12.2017 "Research, design and modeling of flexible nanocomposite sensors based on inkjet technology", gefördert von dem Nationalen Forschungsfonds.

REFERENCES

- Nikolova, B.M., Nikolov, G.T., Gieva, E.E., Ruskova, I.N., Functional Inks for Inkjet Printed Sensors, 9th National Conference with International Participation, ELECTRONICA 2018 - Proceedings 8439600, 2018
- [2] Boyanka Marinova Nikolova; Georgi Todorov Nikolov; Elitsa Emilova Gieva; Ivelina Nikolaeva Ruskova, Dielectric Properties Measurement of Flexible Substrates, XXVII International Scientific Conference Electronics – 2018, Article number 8549643, Sozopol; Bulgaria; 13 - 15 September 2018; Category number CFP18H39-ART; Code 143063
- [3] S. Jiang, "Inkjet Printing of Nano-Silver Conductive Ink on PET Substrate", A Senior Project Presented to The Faculty of the Materials Engineering Department California Polytechnic State University, San Luis Obispo, June 2017
- [4] Boyanka Nikolova, Elitsa Gieva, Georgi Nikolov, Ivelina Ruskova and Mladen Mladenov, "Sintering Temperature Influence over Sheet Resistance of Inkjet Printed Layers", Conference "Electronica 2019", May 16 - 17, 2019, Sofia, Bulgaria
- [5] Elitsa Emilova Gieva, Georgi Todorov Nikolov, Boyanka Marinova Nikolova and Ivelina Nikolaeva Ruskova, "Temperature Sensing with Inkjet Printed Structures", Proc. XXVIII International Scientific Conference Electronics - ET2019, September 12 - 14, 2019, Sozopol, Bulgaria, 978-1-7281-2574-9/19 ©2019 IEEE.
- [6] https://www.novacentrix.com/products/inkjet-starter-kits date accessed: 01.09.2019
- [7] Boyanka Nikolova, Georgi Nikolov, Elitsa Gieva, Ivelina Ruskova and Mladen Mladenov, "Influence of Temperature over Impedance of Different Inkjet Printed Patterns and Substrates", 31st International Conference on Microelectronics, Niš, Serbia, September 16th-18th, 2019
- [8] Elitsa Gieva, Georgi Nikolov and Boyanka Nikolova, "Sheet Resistance Measurement of Inkjet Printed Layers", 42nd International Spring Seminar on Electronics Technology ISSE2019, May 15-19, 2019