

Микропечать

Е.А.Померанцева, Д.М.Иткис, Е.А.Гудилин

Факультет наук о материалах МГУ им.М.В.Ломоносова

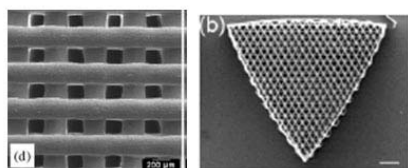
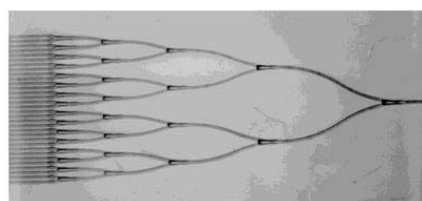
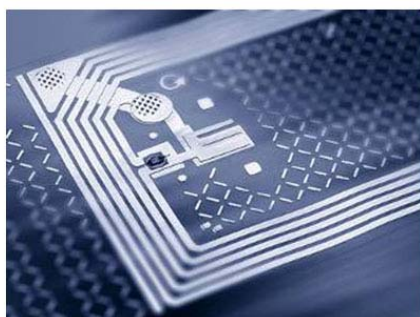
Введение

Использование микропечати является бурно развивающимся современным методом формирования различных устройств гибкой электроники (рис. 1), имеющим близкие перспективы промышленного применения [1-5].



Рис. 1. Примеры устройств гибкой электроники: концепт сотового телефона фирмы Nokia (а, б), гибкий дисплей с органическим светодиодом (в), тонкопленочный транзистор, полученный с помощью метода струйной печати на гибкой пластиковой подложке (г).

К одной из основных проблем, связанных с развитием технологии микропечати, относится разработка фундаментальных подходов к технологиям получения расходных материалов («чернил») с необходимыми функциональными свойствами, а также тщательный физико-химический, морфологический, реологический, метрологический анализ полученных стабильных суспензий и их компонентов. Эта проблема во многом сводится к синтезу и химической модификации разнообразных функционализированных наночастиц с заданными химическим и фазовым составом и морфологией, а также к изучению поведения таких частиц в исходном растворе и при удалении растворителя из ограниченного объема микрокапли. В последнее время во всем мире многие высокотехнологичные компании (Samsung, LG, Degussa / Evonic и др.) переходят на технологии прототипирования и коммерческого изготовления современных устройств микроэлектроники, сенсорики, фотовольтаики с использованием компьютерного дизайна и микропечати. К устройствам гибкой электроники относят электронные устройства, нанесенные на гибкие тонкопленочные подложки (например, пластики), которые обладают высоким потенциалом для новых применений в гибких дисплеях, электронной бумаге, сенсорных матрицах, радиочастотных антеннах-идентификаторах, солнечных батареях, пленочных химических источниках тока, а также умных карточках и ярлыках.



**По оценкам NanoMarkets
годовой оборот мирового
рынка печатной
электроники взлетит
до 7 млрд. долл. к 2010 г.**

- Радиочастотные штрих-коды
- Гибкие дисплеи
- Элементы фотоники
- Источники тока
- Электронная бумага (e-paper)
- Керамические биоматериалы

Рис. 2. Области применения метода микропечати для создания различных функциональных устройств.

Одним из перспективных направлений создания планарных структур является разработка методик нанесения микромассивов люминесцентных и резистивных сенсоров, чувствительных к определенным (взрывоопасным, токсичным, биологически активным) компонентам газовой фазы или физиологических жидкостей. Возможность легкого варьирования состава композитных сенсоров, формирующихся при высыхании микрокапель «чернил», позволяет создавать с помощью микропечати комбинированные устройства (lab-on-chip) для экспресс-анализа сложных газовых смесей и жидкостей. Подобный «комбинаторный» подход является очевидным преимуществом использования микропечати для аналитических и медицинских целей. В случае трехмерной печати становится возможным изготовление мембран, керамических фильтров и других керамических изделий сложной формы, особо стоит отметить интерес к трехмерной печати медицинских имплантатов. По данным различных зарубежных компаний к 2010 году мировой рынок устройств и их компонентов, произведенных с использованием микропечати, составит до 7 миллиардов долларов (рис. 2).

Смарт-карты (smart cards) - устройства размером с кредитную карточку, являющиеся более мощными по сравнению с карточками с магнитной лентой, т.к. в них находится чип памяти/обработки данных. Количество информации, которое можно сохранить на чипе «умной карточки» в 100 раз превышает количество информации, сохраняемой на обычной карточке с магнитной лентой. Большинство таких карточек является контактными, и они должны быть помещены в считывающее устройство, чтобы прочесть или записать информацию на чип. Бесконтактные «умные карточки» оснащены антеннами, которые позволяют карточке, находящейся на достаточно близком расстоянии от соответствующего считывающего устройства, обмениваться информацией. Похожим способом устроены «умные ярлыки» (smart labels) - устройства радиочастотной идентификации (РЧИД) (Radio Frequency Identification – RFID), которые можно использовать для слежения за товарами на товарных складах и в магазинах. Размер таких ярлыков значительно меньше по сравнению с умными карточками. Такие устройства перспективны для работы в системах электронной идентификации и со временем могли бы заменить штрих-коды [1].

Еще одной областью применения гибкой электроники является электроника, интегрированная в одежду (wearable electronics) [1]. Интерес в гибкой электронике, пригодной для носки, возник из необходимости пометать дорогие предметы одежды в сетях розничных магазинов для контроля за количеством товаров на складе и отслеживанием перемещения товаров. В компаниях, предоставляющих услуги по стирке, также пришивают ярлыки (метки), что особенно актуально для больниц и гостиниц, чтобы

отслеживать процессы чистки/стирки и доставки. Для этих целей использовали «умные этикетки», однако производители одежды могли бы в значительной степени изменить дизайн одежды, если бы полимерные проводники, внедряемые в одежду, не претерпевали бы деградации после нескольких циклов стирки.

Современные электронные устройства нуждаются в экранах и дисплеях, которые давали бы ясное изображение информации/рисунков на ярком солнце, для чего с успехом используют органические светодиоды. Современная тенденция к уменьшению портативных устройств поставила проблему наличия большого, способного размещать значительный объем информации дисплея в таких миниатюризированных системах. Решением этой проблемы могут стать гибкие сворачиваемые дисплеи, в которых светоизлучающая матрица интегрирована на гибкий дисплей без необходимости обратной подсветки [1, 6].

Для успешной реализации и внедрения в повседневную жизнь устройств гибкой электроники существует как необходимость создания стабильных концентрированных суспензий полифункциональных материалов, так и разработка методов нанесения таких суспензий на подложку [4, 5].

Актуальность и обоснованность исследований в данной области связана с тем, что создание искусственных микроструктур с помощью струйной микропечати, распределяющая микрообъемы стабильных суспензий – чернил – на плоской поверхности, сочетает в себе универсальность, связанную с полной автоматизацией процесса разработки схем, и чрезвычайно привлекательное соотношение цена / качество для полученных изделий. Освоение данной технологии в сжатые сроки делает возможным запуск в масштабируемое производство целой гаммы новых микроустройств бытового, военного и научного применения, однако с необходимостью требует постоянного выпуска аттестованных расходных материалов.

Методы получения планарных и трехмерных структур. Метод прямой печати и его преимущества перед остальными методами.

В настоящее время для создания электронных устройств нового поколения разработаны и широко применяются методы трафаретной печати, литографии, тонкопленочной технологии гетероструктур. Особо среди них выделяется метод струйной печати, который обладает потенциалом быть использованным в органической электронике, гибкой электронике, биотехнологиях и биомедицинских материалах [2, 4].

В методе трафаретной печати воспроизведение изображения добиваются при помощи печатной формы (трафарета), через которую чернила проникают на подложку. Метод трафаретной печати [7] является дешевым методом нанесения покрытий, который позволяет получать пленки толщиной > 100 нм. В методе трафаретной печати отсутствует необходимость в создании вакуума (как, например, в методах осаждения из газовой фазы) и его можно использовать для подложек любой формы и размера (например, стекла автомобилей, очков и т.д.). Метод трафаретной печати используют для создания многослойных соединений в интегральных микросхемах, гибких сенсоров и гибких нагревателей, однако трафаретная печать не подходит для получения тонких пленок. Кроме того, трафаретная печать – это достаточно медленный способ нанесения покрытий.

Метод трафаретной печати на протяжении уже долгого времени используют для печати толстопленочной электроники и светоизлучающих диодов. Методы микроконтактной печати и мягкой литографии позволяют достичь высокого разрешения, однако сталкиваются с проблемами при необходимости печати множества слоев.

Метод прямой печати с высоким разрешением особенно интересен как альтернатива осаждению в вакууме и литографическим приемам для получения различных функциональных пленочных материалов [4-6, 8]. Среди методов прямой печати различают микроконтактную печать, наноштамповка (nanoimprinting), твердотельную чеканку (solid state embossing), лазерный перенос (laser induced forward transfer) и струйную печать (inkjet printing).

Метод струйной печати является эффективной технологией нанесения изображения и формирования рельефа, а также получения структурированных на микроуровне материалов. Строительными блоками в данном методе являются капли (диаметр которых составляет 20-100 мкм) растворов или дисперсий функциональных материалов. Контроль системы с помощью компьютера позволяет проводить осаждение капель функциональных чернил только в желаемые места на подложке. Для метода струйной печати характерна

гибкость в выборе дизайна печатаемых структур, изменения могут быть внесены быстро с помощью системы программного обеспечения принтера. Кроме того, в качестве чернил можно использовать большой класс материалов, включая органические и биологические материалы, которые несовместимы с устоявшимися методами нанесения рельефа, например, фотолитографией [4-6].

Аддитивный подход, используемый в методе струйной печати, является основным его преимуществом и обуславливает дешевизну производства устройств, т.к. сокращаются затраты в связи с малым содержанием или полным отсутствием отходов. Другими преимуществами являются простота метода и большое число материалов с различной морфологией, которые можно использовать в качестве подложек. Метод струйной печати является бесконтактным методом, т.е. печатные головки не контактируют с подложками, таким образом, в качестве последних можно использовать даже хрупкие и требующие осторожного обращения подложки. Кроме того, этот метод можно использовать для получения печатных структур большой площади. Еще одним серьезным преимуществом данного метода является возможность многократного нанесения на подложку и создания трехмерных структур. В методе струйной печати нет необходимости использовать маски, что в значительной степени ускоряет процесс получения конечного материала по сравнению с методами литографии. Использование нескольких печатных головок дает возможность проводить печать нескольких различных чернил одновременно и таким образом создавать сложные композитные многофункциональные структуры и устройства.

Основными недостатками метода являются низкое разрешение: $\sim 20\text{-}50$ мкм и необходимость, чтобы поверхностное натяжение используемых чернил должно быть достаточно высоким (> 35 мН/м) с вязкостью в интервале 1-10 сП. Из-за этих реологических ограничений метод струйной печати для создания устройств электроники используется нешироко. Однако ожидается, что разработка новых чернил в форме концентрированных стабильных суспензий значительно поднимет потенциал метода струйной печати.

В обычных устройствах для струйной печати процессы образования и выталкивания жидких капель через отверстие сопла происходят за счет термического и акустического воздействия. Электрогидродинамическая струйная печать отличается тем, что используется электрическое поле, а не термическая или акустическая энергия для создания потока жидкости, необходимого для доставки чернил к подложке. Этот подход использовали для применений со среднеразрешающей способностью (диаметр капли ≥ 20 мкм при использовании сопла диаметром ≥ 50 мкм).

В растущем числе публикаций описывают получение методом струйной печати устройств электроники, отображения информации, разработки лекарств, микромеханических устройств и в других областях [1-6, 8]. Функциональное разрешение, определяемое толщиной самой тонкой непрерывной линии или толщиной самого узкого зазора между линиями, составляет $\sim 20\text{-}30$ мкм. Эта величина определяется в основном диаметром формирующейся капли, который обычно составляет не меньше $\sim 10\text{-}20$ мкм. Некоторые методы позволяют избежать этого ограничения, например, в случае литографически подготовленного рельефа или функционализации поверхности. Эти приемы позволяют ограничить и направить поток капель, когда они ложатся на подложку. Таким образом, можно контролировать величину зазоров между нанесенными на подложку каплями на субмикронном уровне. Эта возможность важна для применения в электронике, где такие зазоры определяют, например, длину канала транзистора. В то же время эти методы улучшают, но не позволяют достичь высокого разрешения. Кроме того, они требуют дополнительных систем нанесения рельефа и обработки, чтобы сформировать вспомогательные особенности на подложке.

Варианты реализации метода микропечати.

Методы прямой печати [4], такие как робокастинг (robocasting), струйная печать, расплавная печать и написание микроручкой (micropen writing) включают сборку чернил из наночастиц слой за слоем. Таким образом, эти методы можно использовать для получения сложных трехмерных структур. Термин «методы прямой печати» описывает методы получения двумерных и трехмерных структур, в которых применяется контролируемая компьютером передвижная панель,двигающая устройство, создающее рисунок (рельеф), т.е. сопло, размещенное в печатной головке, из которого выходят чернила, для создания материалов с контролируемой архитектурой и составом. Было предложено несколько методов прямой печати, с помощью которых можно создавать трехмерные материалы. Эти методы можно разделить на две большие подгруппы: (1) волоконные подходы, например, робокастинг, написание

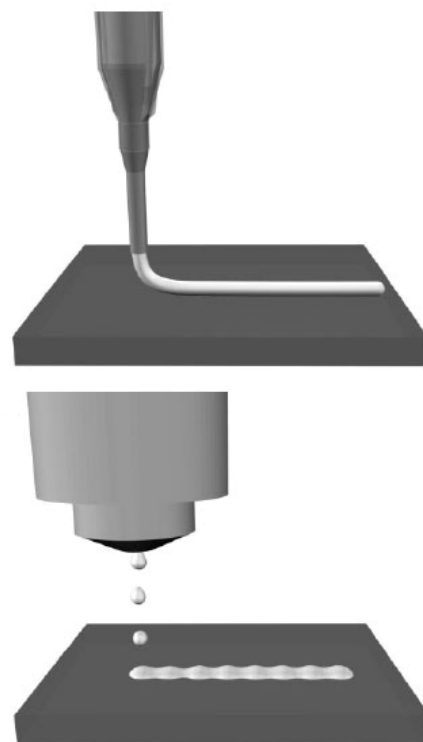


Рис. 3. Схематическое представление основных подходов, используемых в методе струйной печати: волоконная печать (а), капельная печать (б).

микропечать (micropen writing) и плавное нанесение (наплавка, fused deposition) и (2) капельные подходы, например, струйная печать (в частности, метод Drop-on-Demand, DoD) и расплавная печать (рис. 3). В системах DoD нагретая пластина приводит к образованию пузырька пара и выпрыскиванию капельки чернил через сопло. Импульс тока имеет продолжительность порядка нескольких микросекунд и поднимает температуру пластины до $\sim 300^{\circ}\text{C}$. Основной проблемой является забивание сопла высыхающими чернилами. Современные коммерческие пьезоэлектрические принтеры часто используют стеклянные трубочки, плотно вставленные в цилиндры из пьезоэлектрической керамики. В качестве альтернативы в принтерах используют набор пьезоэлектрических пластин, которые управляют каплями в режиме отклонения или выталкивания. В принтерах обоих типов дизайн сопла позволяет делать размер капель очень маленьким и повышать разрешение при печати. Объем капель составляет $\sim 10\text{-}20$ пл (рис. 4).

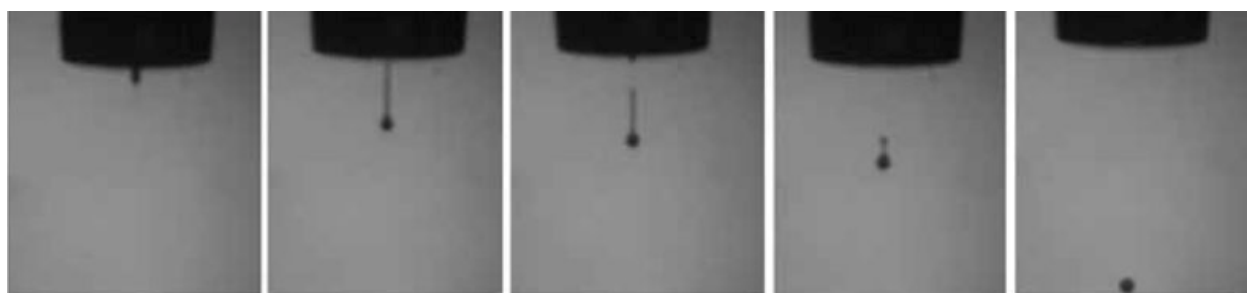


Рис. 4. Образование и выпрыскивание из сопла капли диаметром 60 мкм: показан «хвост», который успевает слиться с основным объемом капли до достижения подложки.

«Чернила» для струйной печати

Для методов прямой печати было разработано большое число различных чернил [4, 9-10]: сильно снижающие вязкость под действием напряжения сдвига коллоидные суспензии, коллоидные гели, расплавы полимеров, разбавленные коллоидные жидкости, воски (воскоподобные вещества) и концентрированные полиэлектролитные комплексы. Эти чернила затвердевают за счет испарения жидкости, гелеобразования или фазового перехода, происходящего за счет изменения температуры или состава растворителя.

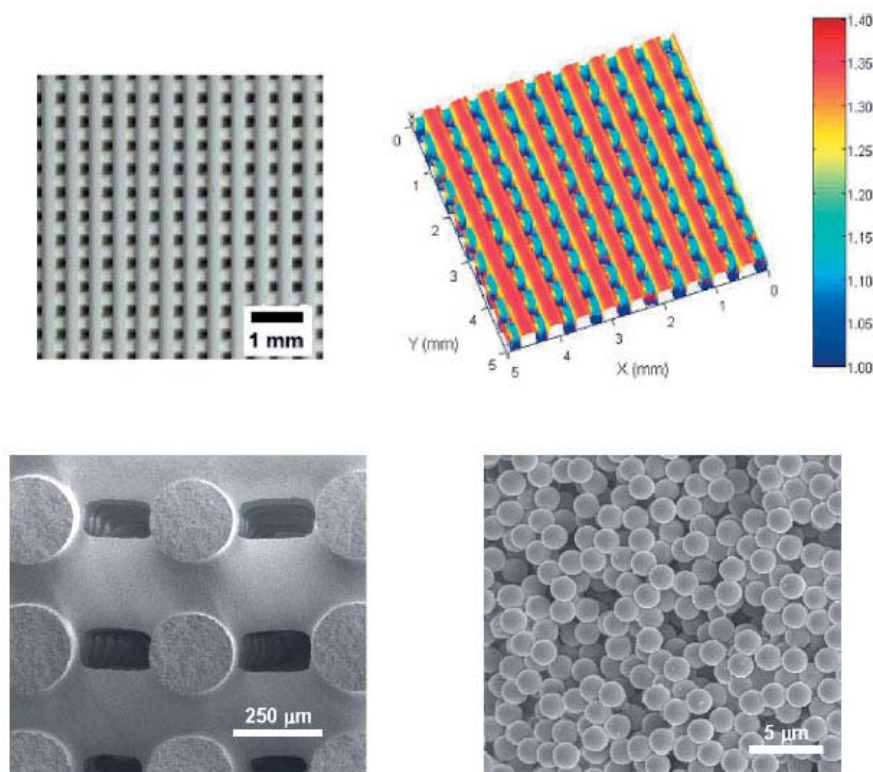


Рис. 5. (а) Оптическое изображение трехмерной периодической структуры с простой кубической геометрией (10 слоев, диаметр стержней 250 мкм), полученной робокастингом из чернил на основе коллоидного геля оксида кремния; (б) соответствующий скан верхней поверхности полученной структуры, где десятый (красный) и девятый (синий) слои обозначены на приложенной цветовой шкале; (в) изображение сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) среза поперечного сечения трехмерной структуры, который показывает, что напечатанные стержни сохраняют свою цилиндрическую форму после нанесения и высыхания; (г) изображения СЭМ частиц коллоидного геля, сохраняющих связанную систему после высыхания.

Путем тщательного контроля состава чернил, реологических свойств и параметров печати можно конструировать трехмерные структуры в виде непрерывного твердого тела, структур с высоким аспектным отношением (отношением ширины к длине) (например, параллельные стенки) или перекрывающимися деталями. Из всех этих структур последние представляют наибольшую проблему для дизайна чернил, т.к. они содержат непрогибающиеся детали, которые должны перекрывать зазоры в низлежащих слоях [4].

В частности, было показано, что концентрированные коллоидные гели с определенными вязкоупругими свойствами могут быть использованы в качестве чернил для прямого нанесения трехмерных периодических структур с непрогибающимися деталями методом робокастинг. Такие коллоидные чернила с размером частиц порядка нескольких микрон позволили получить печатные структуры с размером характерных особенностей ~ 200 мкм или больше (рис. 5). Авторы [4] столкнулись со сложностями (например, забивание сопла) при попытке получить печатные структуры с меньшими характерными размерами из коллоидных чернил.

Однако в дальнейшем были разработаны концентрированные чернила, состоящие из суспензий наночастиц, пригодные для робокастинга двумерных слоев и трехмерных периодических структур с характерными размерами ~ 100 мкм или меньше [10]. Такие чернила должны удовлетворять двум важным критериям. Во-первых, они должны проявлять контролируемый вязкоупругий ответ, т.е. они должны протекать через сопло и затем немедленно «усаживаться», чтобы облегчить сохранение формы нанесенных элементов даже если они перекрывают зазоры в нижележащих слоях. Во-вторых, они должны содержать большое число наночастиц в объемной фракции, чтобы минимизировать сжатие, происходящее за счет высыхания, т.е. ансамбль частиц будет способен сопротивляться напряжению сжатия, возникающему за счет поверхностного натяжения. Эти критерии требуют тщательного контроля сил межчастичного взаимодействия, чтобы сначала получить высококонцентрированные стабильные суспензии с последующим изменением системы (например, pH, ионная сила, или состав растворителя), которые привели бы к переходу жидкость-гель [4, 10].

Вязкость и поверхностное натяжение чернил также являются основными параметрами при дизайне принтеров [4, 9]. При выталкивании капли происходит переход энергии в вязкий поток, поверхностное натяжение капли и кинетическую энергию. Вязкость должна быть достаточно низкой, чтобы канал имел возможность перезаполниться в течение порядка 100 мкс. Поверхностное натяжение должно быть достаточно высоким, а давление достаточно низким, чтобы удерживать каплю в сопле и избежать ее неконтролируемого вытекания. Наибольшую заботу при дизайне чернил вызывает проблема «падения первой капли», которая возникает в связи с забиванием сопла частично засохшими чернилами. Именно забивание сопла является основной причиной, почему растворимые чернила предпочитают коллоидным дисперсиям.

В общем свойства чернил должны соответствовать характеристикам используемого принтера [9]. Обычно вязкость чернил составляет ~ 1 -10 сР, однако можно сконструировать принтеры, которые удерживали бы жидкости с вязкостью до 100 сР.

Полимерные добавки используют для улучшения связки с подложкой, на которой печатают, другие добавки используют для уменьшения вязкости чернил. Увлажнители, низколетучие смешивающиеся с водой жидкости, такие как этиленгликоль, добавляют в количестве 10-20%, чтобы предотвратить высыхание и, таким образом, забивание сопла. Поверхностное натяжение нельзя понижать с помощью поверхностно-активных веществ, т.к. это приводит к смачиванию чернилами лицевой панели вокруг сопла и также препятствует формированию стабильного потока капель. Минимальное поверхностное натяжение должно составлять порядка $35 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Когда капля ударяется о подложку, она адсорбируется. Специальным образом покрытые подложки могут предотвратить растекание чернил и улучшить разрешение за счет адсорбции. Повысить разрешение удастся также при использовании в составе чернил твердых частиц вместо растворимых компонентов.

Чернила на основе коллоидных гелей [4, 10] являются отличными кандидатами для прямой печати сложных трехмерных структур, поскольку их вязкоупругие свойства могут быть изменены в широком интервале, чтобы облегчить поток сквозь сопло и выпускать структурированное волокно, которое сохраняет свою форму даже при перекрывании зазоров в нижележащих слоях напечатанной структуры с учетом двух вышеупомянутых критериев.

Гелевые чернила текут с трехзонным профилем скорости внутри цилиндрического сопла: центральная часть (ядро) движется с постоянной скоростью, тогда как ее окружает оболочка, для которой характерно ламинарное движение, а также тонкий скользящий слой, в котором нет коллоидных частиц, около стенок сопла. Чернила выходят из сопла в форме непрерывного волокна с прочной архитектурой: гелевое ядро/текучая оболочка, что помогает удержать форму и позволяет слиться с ранее нанесенными

деталю в точке контакта. После осаждения текучая оболочка быстро трансформируется в гелированное состояние за счет связывания притягивающихся частиц.

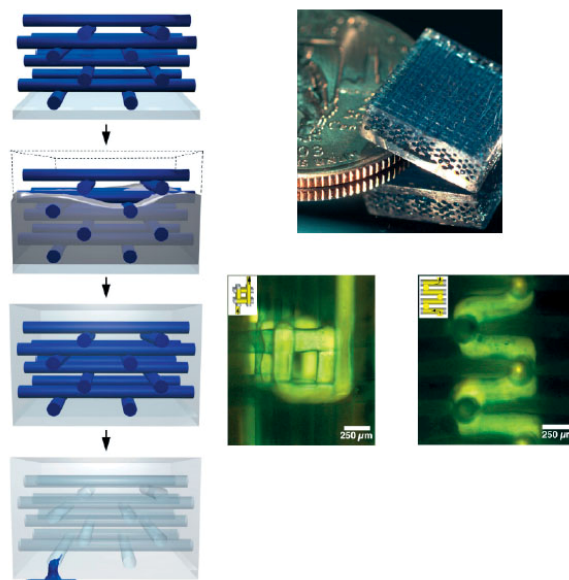


Рис. 6. (а) Схематичное представление процесса изготовления трехмерных микрососудистых сетей, показывающее (сверху вниз) многослойную каркасную структуру, получающуюся после нанесения чернил, пропитывания этого каркаса смолой и высыхании и удалении чернил с образованием переплетенной

Воскообразные материалы служат отличными летучими чернилами для прямой печати трехмерных микрососудистых сетей (рис. 6) [4]. Во-первых, эти чернила должны течь сквозь узкое сопло при большом напряжении сдвига, но при этом не прогибаться при нормальных условиях, даже если они перекрывают зазоры в нижележащих слоях. Во-вторых, каркас чернил должен сохранять свою форму при пропитывании смолой и ее высыхании. В результате каркас чернил должен переходить в жидкое состояние при умеренных температурах, чтобы облегчить его доставание из полимерной матрицы, оставляя переплетенный связанный каркас микроканалов.

Дизайн концентрированных чернил, подходящих для прямой печати на микроуровне, представлял большую проблему. Вязкоупругие чернила, такие как

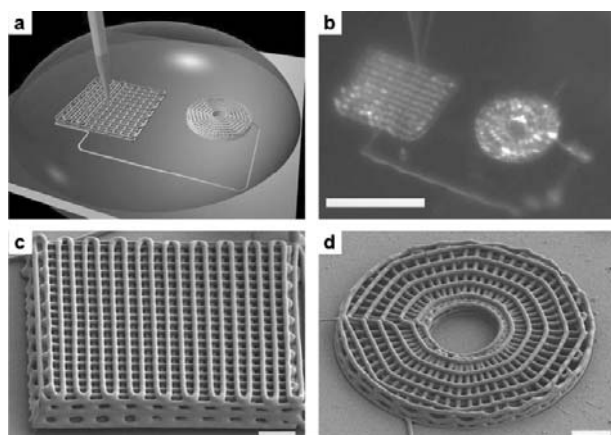


Рис. 7. (а) Схематическое представление процесса нанесения чернил (масштаб не соблюден). Чернила состоят из концентрированных полиэлектролитных комплексов и помещены в шприц, погруженный в резервуар, содержащий раствор, вызывающий коагуляцию (на рисунке – полусферическая капля), внутри которого чернила наносят на стеклянную подложку. (б) Оптическое изображение, полученное *in situ* в процессе нанесения показывает детали, обозначенные на рисунке (а), включая сопло, находящееся в процессе построения трехмерной периодической структуры, и изображение законченной трехмерной радиальной структуры. Изображение размазано, т.к. объекты помещены в резервуар, содержащий раствор, вызывающий коагуляцию. (в) Трехмерная периодическая решетка с тетрагональной геометрией (8 слоев, диаметр структурного блока (волокна) 1 мкм). (г) Трехмерная радиальная структура (5 слоев, диаметр структурного блока (волокна) 1 мкм).

коллоидные гели или летучие органические чернила, описанные выше, либо испытывают проблему забивания отверстия сопла или нуждаются в высоком давлении, чтобы начать течение чернил. Авторы [4] взяли за основу идею процесса плетения паутины для разработки полиэлектролитных комплексов, которые были бы менее сложны по составу по сравнению с натуральным шелком. Для создания чернил использовали полиэлектролитные комплексы, содержащие нестехиометричные смеси полианионов и поликатионов. Сначала исследовали смеси полиакриловой кислоты (ПАК) и полиэтиленimina (ПЭИ), которые представляли собой 40% раствор полиэлектролита в воде. Путем регулирования соотношения анионных (COONa) и катионных (NH_x) групп и комбинируя эти группы в условиях, которые улучшают полиэлектролитные обменные реакции, были получены гомогенные жидкости в широком

интервале составов и обладали необходимыми вязкостями для их свободного протекания сквозь микрокапиллярные отверстия сопел различного диаметра ($D = 0.5 - 5.0$ мкм).

Эти концентрированные полиэлектролитные чернила [4] быстро сгущаются, после чего получают непрогибающиеся волокна (или стержни) после нанесения в резервуар с водно-спиртовой смесью, вызывающей коагуляцию (рис. 7). Точный механизм коагуляции и упругость чернил определяются электростатикой в обогащенном водой резервуаре или составом смеси в обогащенном спиртом резервуаре. Показано, что ПАК/ПЭИ чернила ($[\text{COONa}]/[\text{NH}_x]=5.7$) проявляют большой рост упругости чернил от 1 Па (жидкая фаза) до 10^5 Па (коагулированная фаза) в резервуаре, содержащем 83-88% изопропилового спирта. При этих условиях, нанесенные волокна чернил достаточно упруги, чтобы сохранялась форма, но все еще сохраняют достаточную гибкость для непрерывного потока и связыванию (адгезии) с подложкой или нижележащими слоями. Подобный дизайн чернил может быть успешным в случае других полиэлектролитных смесей, включая биологически, электрически и оптически активные вещества.

Методы получения наноматериалов при использовании микропечати

Были получены водные чернила из наночастиц BaTiO_3 , покрытых полиакриловой кислотой [11]. Взаимодействие между частицами контролировали путем изменения ионной силы раствора за счет добавления однозарядных или двухзарядных солей. Полиакриловая кислота представляет собой линейный полиэлектролит, содержащий одну карбоксильную группу на мономер. При полной ионизации всех карбокси-групп, что происходило в условиях эксперимента ($\text{pH} \sim 9$), полиакриловая кислота приобретает отрицательный заряд. Напротив, наночастицы BaTiO_3 при этих условиях заряжены положительно. За счет сильного притяжения между противоположно заряженными частицами, полиакриловая кислота адсорбируется на поверхности наночастиц BaTiO_3 , что приводит к изменению полярности заряда. Отрицательно заряженные покрытые полиакриловой кислотой частицы стабильны в растворах с низкой ионной силой, однако быстро агрегируют в суспензиях с высокой ионной силой. Концентрированные суспензии наночастиц ($\text{pH} 9$, $[\text{Zn}^{2+}] = 0.006$ М) использовали для прямой печати двумерных слоев и трехмерных периодических структур.

Другим примером является описанное в литературе получение наночастиц золота, покрытых самособирающимся монослоем (ССМ) [1]. Для этого HAuCl_4 помещали в раствор толуола, содержащего длинноцепочечное поверхностно активное вещество, с образованием двухфазной системы. 1.5 г бромида тетроактиламмония ($\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{BrN}$)

смешивали с 80 мл толуола и добавляли к 0.31 г гидрата тетрахлорауровой кислоты ($\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) в 25 мл деионизованной воды. В результате энергичного перемешивания ионы AuCl_4^- были переведены в органическую фазу (толуол), а водную фазу удалили. Затем в раствор золота при перемешивании добавляли необходимое количество покрывающего вещества (гексантиола). После этого в органическую фазу быстро добавляли восстановитель – боргидрид натрия (NaBH_4) для зародышеобразования нанокристаллов. Реакция протекала при комнатной температуре в течение 3.5 часов, после чего толуол удаляли, а оставшиеся черные частицы суспензировали в этаноле. Затем частицы отмывали этанолом и ацетоном и высушивали. Полученные таким образом покрытые монослоем наночастицы золота суспензировали в альфа-терпинеоле для получения концентрации 10 масс. %. Использование САМ важно, т.к. с его помощью контролируют размер наночастиц, улучшают стабильность полученных чернил и добиваются нужных оптических свойств, проявляющихся за счет образования связей Au -тиол. Размер полученных наночастиц находился в диапазоне 1 – 3 нм. Из полученных таким образом чернил получали проводящие дорожки золота.

Материалы и устройства, полученные с помощью струйной печати, можно классифицировать согласно методам получения исходных частиц или суспензий, а также функциональным свойствам. Ниже описаны некоторые классы материалов.

В методе струйной печати можно использовать материалы, полученные с помощью золь-гель метода [12]. Так, были напечатаны самособирающиеся гибридные слоистые наноструктуры из золь-геля и растворов мономеров в смеси вода/спирт [13]. Напечатанные гибридные слои представляли собой агломераты наночастиц. Часто для дальнейшего применения необходимо провести термическую обработку полученных таким образом пленок при температурах выше 500°C для уплотнения слоев. Однако отжиг

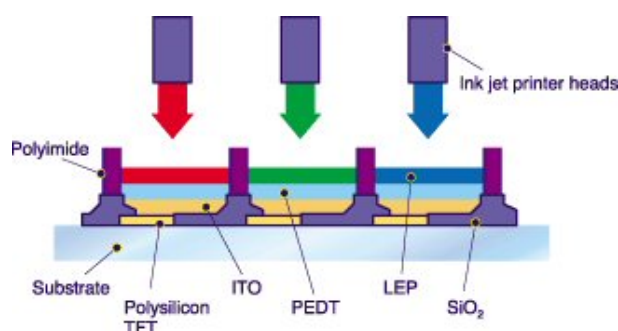


Рис. 8. Схематическое изображение процесса струйной печати светодиодов.

при высоких температурах несовместим с использованием в качестве подложек полимеров и других органических материалов. В качестве альтернативы было предложено проводить уплотнение с помощью лазера, однако для структур большой площади этот процесс займет много времени. Возможно также получать неорганогибридные гибридные

материалы методом печати, однако в этом случае полимерная матрица может ослабить проявление желаемых свойств неорганических материалов.

В последнее время метод струйной печати все чаще используют для получения светодиодов с слоями носителей заряда в виде полимеров или органических молекул (рис. 8) [6]. Такие устройства часто представляют собой четырехслойные структуры (катод, электронный проводник, дырочный проводник, анод). Начиная со смешанного оксида индия/олова, покрывающего проводящий стеклянный анод, последующие слои можно наносить методом спин-коатинга, за счет испарения или струйной печати. Однако использование метода струйной печати в данном случае затруднительно, т.к. возникают проблемы при печати гомогенных слоев, не содержащих незаполненных чернилами пустот. Такие пустоты приводят к закорачиванию устройства [7].

Основной проблемой при печати органических транзисторов является относительно большой размер капель в методе струйной печати (20-100 мкм) [14, 15]. Однако были проведены работы по струйной печати тонких линий с использованием ступенчатых поверхностей подложек, так что чернила притягивались к ступеньке по мере высыхания. Печатание электрода с обеих сторон литографически полученного барьера (5 мкм) позволили получить канал (5 мкм) хотя диаметр капель при печати составлял 50 мкм.

При печати проводящих полимеров использовали несколько приемов [16]. Раствор полимера печатали на твердую подложку и затем допировали до получения проводящей формы в парах йода. Также полимер печатали на слой допанта ($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$), чтобы получить проводящую форму. Кроме того, мономер печатали на слой окислителя, чтобы вызвать полимеризацию и допирование одновременно. Разрешение составило порядка 50 мкм.

Многие из вышеперечисленных материалов можно напечатать в виде мелких частиц или растворов [5]. Т.к. необходимо избегать осаждения в чернилах, размер частиц не должен превышать 1 мкм. Дисперсии должны быть очень стабильными и необходимо избегать агрегации, которая повышает вязкость, а это в свою очередь ограничивает максимально возможный объем частиц до очень мелких (< 100 нм) частиц. Преимуществами суспензий, состоящих из частиц, является лучшая стабильность кристаллических форм материалов по сравнению с растворами, более высокая концентрация активных форм, и большая легкость иммобилизации форм в напечатанном слое. Одной из очевидных целей является печать суспензий, состоящих из наночастиц золота или других металлов для формирования проводников, необходимых для электроники.

Магнитные чернила [17] используют для печати чеков, обычно с использованием лазерных принтеров. Магнитные чернила, состоящие из наночастиц, разработали и для метода струйной печати. В этом случае частицы должны быть настолько мелкими, чтобы они находились в суперпарамагнитном состоянии для предотвращения агрегации в составе чернил, однако при высыхании они должны образовывать плотно упакованную магнитную пленку.

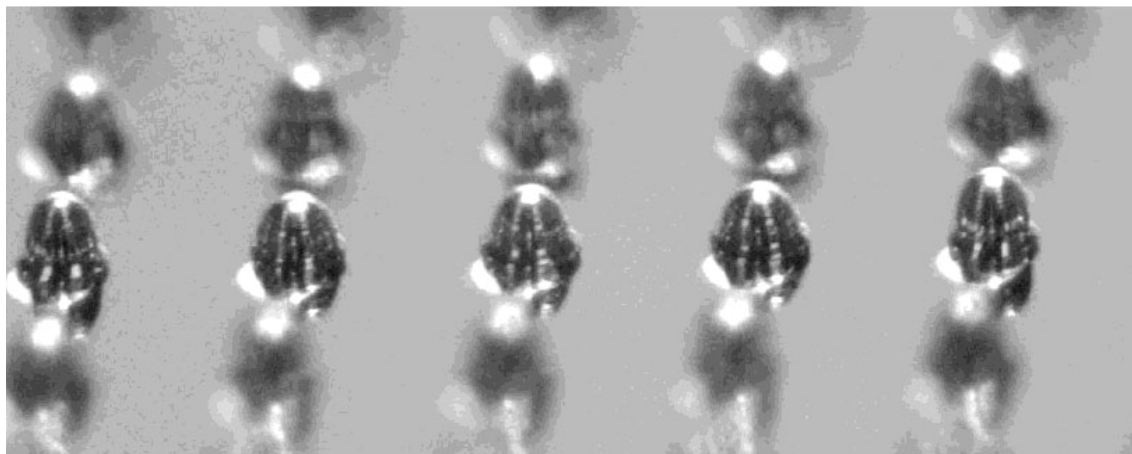


Рис. 9. Капли припоя диаметром 100 мкм, нанесенные на поверхность методом струйной печати.

Будучи слабовязкой жидкостью, припой является очевидной целью для струйной печати для применения в печати микросхем или полупроводниковых устройств [5]. Была предложена система для печати однородных капель диаметром 100 мкм (рис. 9).

Также возможно формировать электроды путем печати раствора металлического прекурсора с последующим превращением в металл. Описана печать чернил, содержащих металлоорганические соединения серебра, которые превращались в металл при температуре ниже 300°C [18]. Для многослойной печати проводили отжиг после печати каждого слоя. Добавление висмута позволило улучшить адгезию, однако потребовало дополнительного отжига. С использованием прекурсора недавно были напечатаны медные контакты [19].

Как уже было сказано выше, струйная печать является одним из методов, позволяющий получать проводящие дорожки с использованием чернил на основе органических и неорганических прекурсоров серебра или меди [20]. Восстановление прекурсора до соответствующего металла происходит в процессе термической обработки структур, полученных методом печати. Однако чаще в качестве чернил используют дисперсии благородных металлов, обычно золота или серебра. В этом случае также необходим этап отжига для обеспечения проводимости

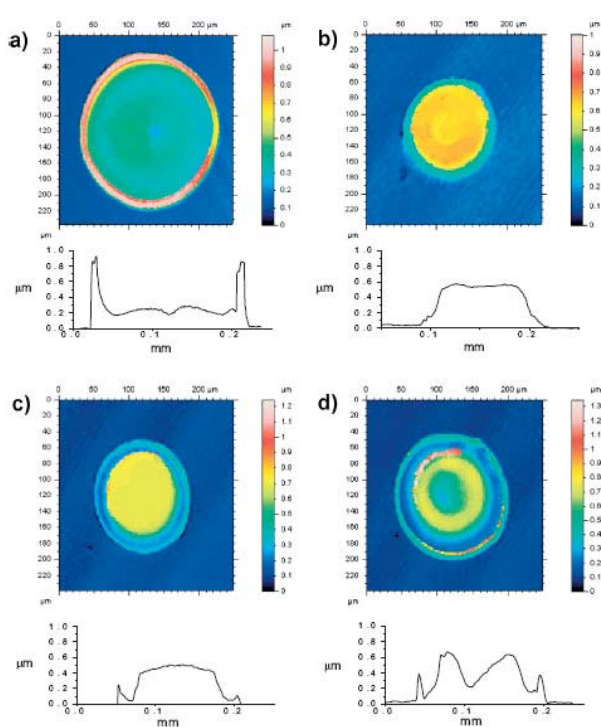


Рис. 11. Оптические изображения и поперечные сечения композитных пленок, полученных методом струйной печати из растворов CdTe, содержащих 1 масс. % поливинилового спирта в воде (а), смеси вода/этиленгликоль (98:2 по объему) (б), смеси вода/этиленгликоль (95:5 по объему) (с) и смеси вода/этиленгликоль (90:10 по объему) (д).

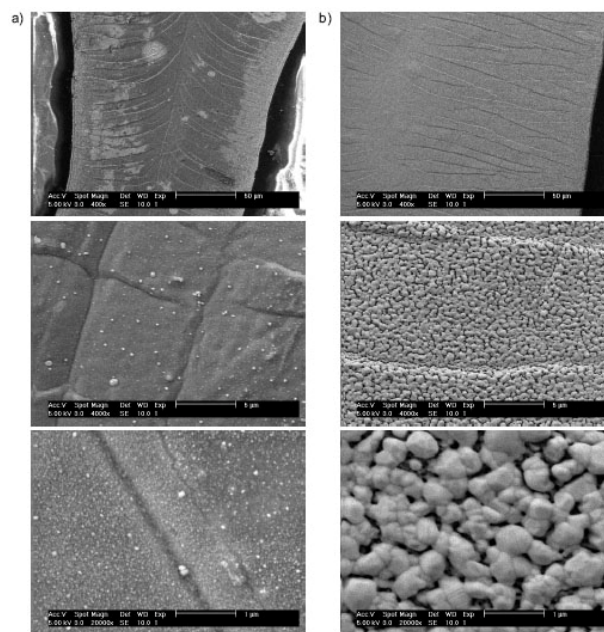


Рис. 10. Изображения СЭМ проводящих дорожек из серебра, полученных методом струйной печати на подложке из полиамида до (а) и после (б) микроволнового отжига. Увеличение сверху вниз: 400х, 4000х и 20 000х.

полученных дорожек. Использование наночастиц позволяет уменьшить температуру отжига в силу высокого отношения поверхности к объему.

Отжиг напечатанных слоев можно проводить несколькими способами. При обычном спекании, как правило, необходимо использовать температуры выше 200°C. Таким образом, большинство потенциально привлекательных материалов подложки, например, термопластичные полимеры, не могут быть использованы. Один из редких, если не единственный, органический материал подложки, который можно использовать в сочетании с обычным отжигом – дорогостоящий полиамид ($T_g = 385^\circ\text{C}$). Кроме того, необходимо использовать

длительные времена для спекания (60 мин или больше), что делает этот способ неподходящим для промышленности. В качестве альтернативы был разработан метод лазерного спекания. Лазер следует по проводящим дорожкам, за счет чего проходит селективное спекание, без воздействия на материал подложки. Однако этот метод является дорогостоящим и сложным с точки зрения технического воплощения. Было также предложено использовать микроволновое нагревание, которое является быстрым, простым и дешевым методом, позволяющим проводить селективное спекание только напечатанных деталей устройств. Метод микроволнового спекания применяли в сочетании с коммерческими дисперсиями наночастиц серебра в тетрадекане, содержащем 60% серебра по массе. В качестве подложки использовали полиамид при температуре 150°C. Для предотвращения нестабильности и протекания чернил использовали медленную печать со скоростью 1.25 мм/с. Было установлено, что оптимальным расстоянием между каплями при печати является 100 мкм. При уменьшении этого расстояния капли растекались, а при увеличении – не образовывалась сплошная линия, необходимая для обеспечения проводимости. На рис. 10 показана типичная морфология полученных методом струйной печати дорожек серебра [20].

Еще одним примером использования метода струйной печати функциональных материалов является печать люминесцентных композитов на основе квантовых точек CdTe [21]. Интерес к квантовым точкам обусловлен возможностями их применения в оптоэлектронике. Наиболее интересными особенностями квантовых точек являются их фотохимическая стабильность и определяемые размером оптические свойства (т.е. длину волны фотолюминесценции квантовых точек можно изменить путем изменения их среднего размера). Одной из проблем струйной печати функциональных материалов является явление, называемое «кофейное пятно». Это явление заключается в скоплении значительного количества материала на границах напечатанной структуры. Это выражается, например, в том, что детали, которые должны иметь форму однородных точек, вместо этого приобретают цилиндрическую форму по контуру точки. Очевидно, что для квантовых точек этот эффект имеет негативные последствия, т.к. неоднородная форма будет приводить к ухудшению оптоэлектронных свойств.

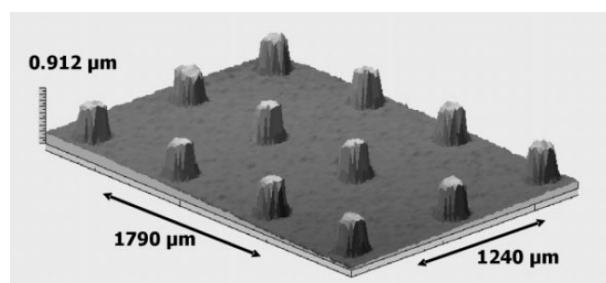


Рис. 12. Трехмерное изображение набора точек полученных методом струйной печати из водного раствора поливинилового спирта / CdTe (молярное соотношение 15.6), содержащего 2 об. % этиленгликоля.

Одним из подходов, позволивших решить эту проблему, является печать чернил, содержащих два растворителя, где температура кипения одного из растворителей выше, чем другого, что приводит к уменьшению скорости испарения на линии контакта. Так была описана струйная печать сформированных водорастворимых люминесцентных квантовых точек CdTe, стабилизированных тиогликолевой кислотой или 3-меркаптопропионовой кислотой и помещенных в матрицу поливинилового спирта. Добавление поливинилового спирта приводило к существенному увеличению вязкости раствора. Гомогенность толщины точек была значительно улучшена путем добавления 2 об. % этиленгликоля, что позволило избавиться от эффекта «кофейного пятна» (рис. 11, 12). В качестве подложек использовали оксид индия олова и стекло [21].

Сенсоры на основе SnO_2

Химические сенсоры представляют собой элементы глобальной информационной технологии. Они являются средством химической диагностики человека, окружающей среды, технологического процесса, действующего механизма и т.д. Химический сенсор является датчиком концентрации и обладает следующими основными свойствами: непрерывность действия, обратимость показаний, простота конструкции, миниатюрность, дешевизна, низкая цена, возможность совмещения с информационными сетями. Высокая чувствительность, селективность и долговременная стабильность являются наиболее важными параметрами сенсора.

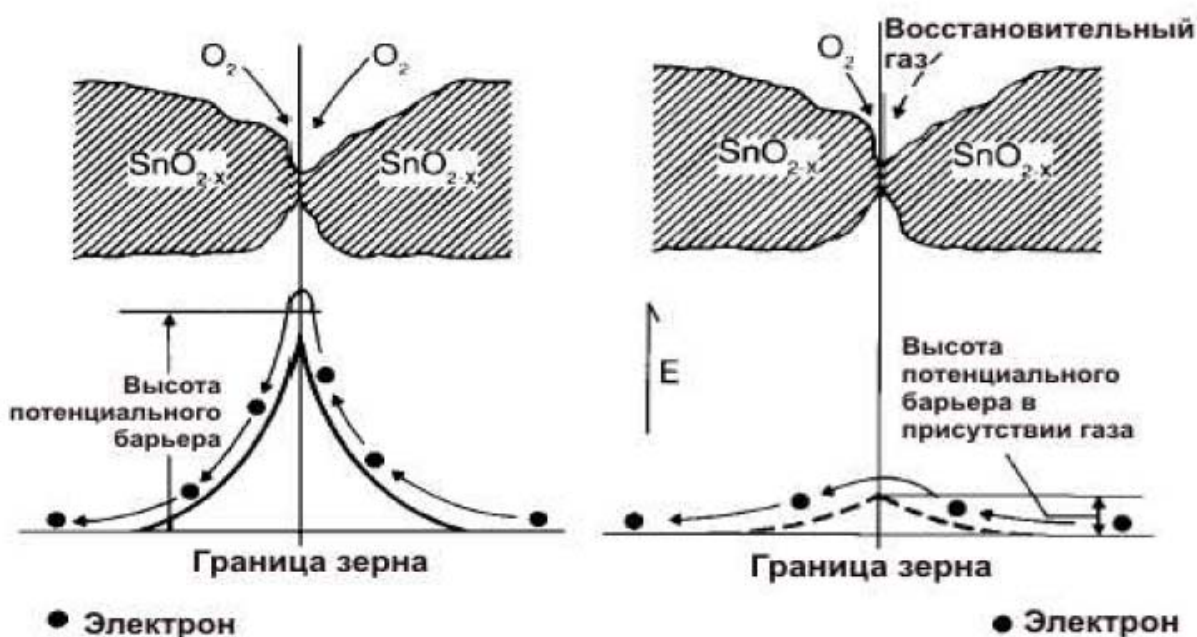


Рис 13. Механизм возникновения сигнала в полупроводниковом газовом сенсоре в присутствии газа восстановителя.

Полупроводниковые газовые сенсоры входят в группу электрических химических сенсоров, которые представляют информацию о составе окружающей среды в виде электрического сигнала. Принцип действия полупроводниковых газовых сенсоров основан на эффекте зависимости электрофизических свойств материала (нанокристаллического или мелкокристаллического оксида металла, обычно SnO_2) от концентрации хемосорбированных молекул [22] (рис 13). На воздухе на поверхности полупроводниковых материалов формируется слой адсорбированного кислорода. Этот процесс включает в себя физическую адсорбцию молекул O_2 и захват ими электронов из приповерхностного слоя полупроводника (рис.13а):

Как правило, в присутствии паров воды проводимость полупроводниковых оксидов типа SnO_2 увеличивается. Данные по механизмам адсорбции различных газов на диоксиде олова и сенсорной чувствительности по отношению к ним собраны в обзоре [23]. В качестве материалов для газовых сенсоров к настоящему времени исследовано большое число оксидов, первым из которых был ZnO . Наибольшее практическое применение получил SnO_2 благодаря высокой чувствительности и долговременной стабильности получающихся датчиков.

В результате хемосорбции кислорода, вблизи поверхности кристалла полупроводника образуется обедненный слой, концентрация электронов в котором меньше, чем в объеме, что приводит к увеличению высоты потенциального барьера на межкристаллитной границе. Взаимодействие поверхности полупроводникового оксида с газом-восстановителем (рис. 13б), например CO , приводит к снижению концентрации хемосорбированного кислорода, и росту электропроводности материала. Соотношение между сопротивлением сенсора и концентрацией детектируемого газа можно представить формулой:

$$R = A * C^\alpha, \text{ где}$$

R – электрическое сопротивление сенсора,

A, α - постоянные, зависящие от типа сенсора,

C – концентрация газа.

Природа сенсорного сигнала в полупроводниках связана прежде всего с процессом хемосорбции молекул, протекающем с участием свободных электронов в приповерхностном слое материала. Впервые эффект изменения проводимости полупроводников при адсорбции на их поверхности различных молекул из газовой фазы наблюдали Бреттейн и Бардин в 1953 и Хейланд в 1954 году. Этот эффект был успешно использован для решения задачи детектирования газов: Сейама 1962, Тагучи 1970.

К материалу для полупроводниковых газовых сенсоров предъявляется ряд требований, необходимых для создания и продолжительного безотказного функционирования промышленного датчика:

- чувствительность к требуемым газам;
- рабочая температура ниже 500-550°C;
- электронная (реже дырочная) проводимость с абсолютным значением для готового материала $10^{-2} \div 10^{-7} \text{ Ом}^{-1}$ при рабочей температуре сенсора;
- обратимое взаимодействие с определяемыми газами;
- быстрое действие (времена отклика менее 15 сек для высоких концентраций и менее 3 мин для низких концентраций);
- долговременная стабильность и малый дрейф характеристик сенсора.

Многие из перечисленных выше характеристик взаимосвязаны и определяются фундаментальными свойствами вещества, такими как преобладающий тип атомных дефектов в кристаллической структуре, температура плавления, коэффициенты диффузии и т.п. В работах [24-26] приведён ряд параметров, характеризующих полупроводниковые оксиды, представляющие наибольший интерес для использования в газовых сенсорах.

Оксид олова SnO_2 в форме тонких плёнок широко используется благодаря своим оптическим, проводящим и сенсорным свойствам. SnO_2 является полупроводником n-типа, что обуславливает возможность обнаруживать различные газы за счёт изменения проводимости на поверхности за счёт процессов адсорбции и десорбции. Тонкие плёнки SnO_2 получали методом струйной печати и проводили исследование полученного материала в качестве анода для литий-ионных источников тока, сенсорные свойства полученных плёнок исследованы не были [27].

Чернила на основе оксида олова готовили следующим образом. Наночастицы SnO_2 получали с помощью золь-гель метода с использованием P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) в качестве темплата. Раствор чернил получали добавлением 50 мг полимерного гипердисперсанта CH10B в 10 мл смешанного раствора со следующим соотношением компонент: дистиллированная вода / абсолютный этанол / диэтилгликоль / триэтаноламин / изопропиловый спирт = 56:18:5:1:1 по массе. В полученную смесь добавляли 600 мг нанопорошка SnO_2 , после чего проводили помол в шаровой мельнице в течение 5 ч. Таким образом получили стабильную суспензию SnO_2 .

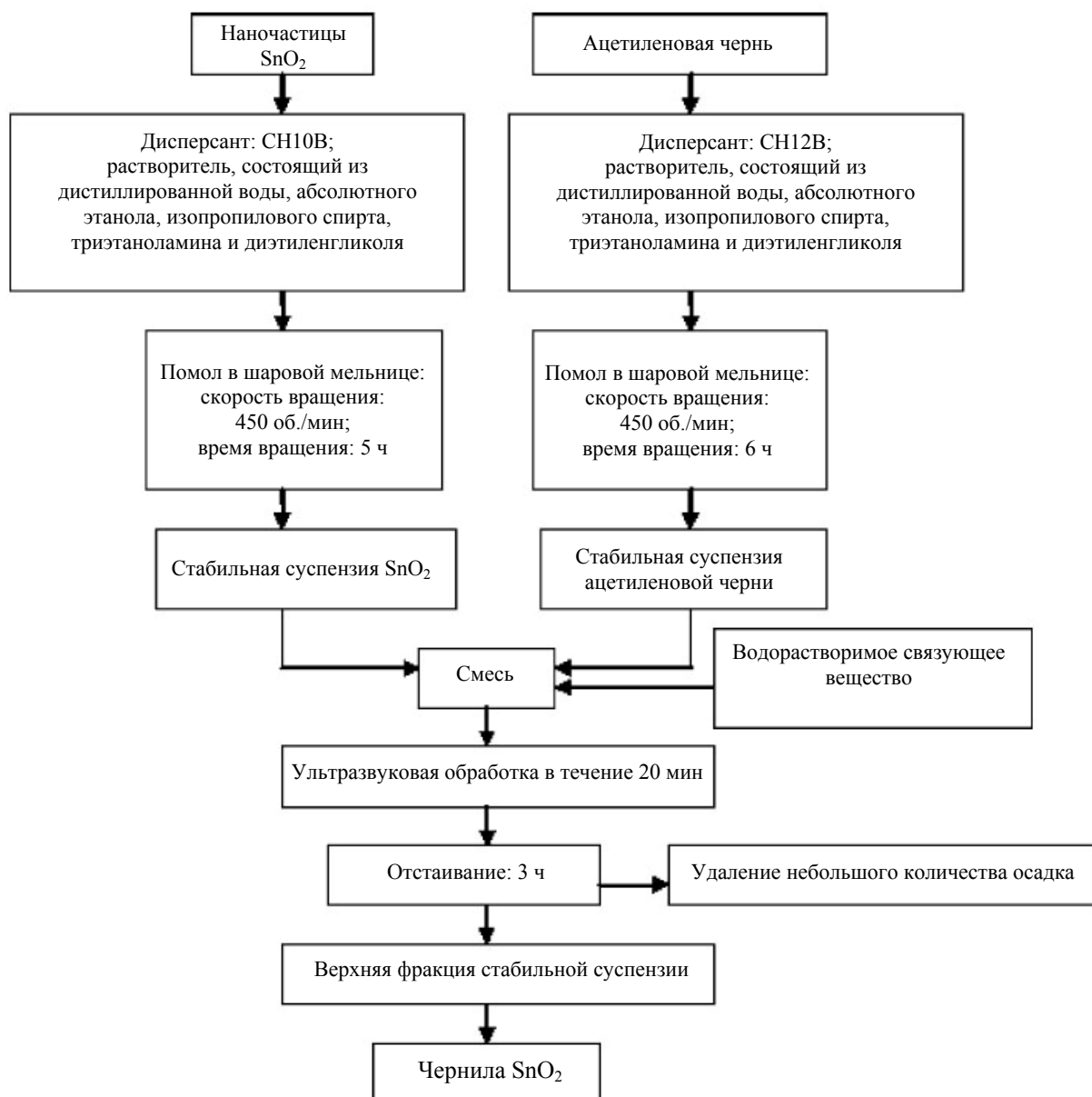


Рис. 14. Схематическое представление процесса образования чернил на основе оксида олова для исследования электрохимической активности в процессах внедрения/экстракции лития.

Для исследования электрохимических свойств по внедрению/экстракции лития активный материал анода (SnO_2) необходимо смешать с проводящей добавкой. В описываемой работе в качестве проводящей добавки использовали ацетиленовую чернь. Чернила на основе ацетиленовой черни получали аналогичным образом с использованием полимерного гипердисперсанта CH12B. 100 мг CH12B растворяли в 10 мл смешанного растворителя, описанного выше, и добавляли 40 мг ацетиленовой черни. Приготовленную таким образом смесь подвергали помолу в шаровой мельнице в течение 6 ч. Стабильные суспензии SnO_2 и ацетиленовой черни смешивали в объемном соотношении 1:1, в

качестве связующего вещества добавляли водорастворимую карбоксиметилцеллюлозу, которая не разрушала стабильности дисперсии. После этого полученную смесь подвергали ультразвуковой обработке в течение 20 минут, оставляли на 3 ч, после чего избавлялись от небольшого количества осадка. Оставшуюся стабильную часть полученной суспензии SnO_2 использовали в качестве чернил для печати пленок. В качестве подложки использовали медную фольгу. Процесс получения чернил на основе оксида олова для исследования электрохимической активности полностью представлен на блок-схеме, изображенной на рис. 14. Для достижения значительных емкостей в электрохимических тестах были получены 10-тислойные структуры. Пленки SnO_2 высушивали под инфракрасным излучением при температуре 80°C в течение 2 ч и сжимали под давлением 8 МПа. Изображения полученных таким образом пленочных электродов показаны на рис. 15.

Заключение. Проблемы и перспективы.

Приведенные выше примеры иллюстрируют широкий круг материалов, которые можно получить с применением метода струйной печати. Существует потребность в разработке технологии быстрой прямой печати, которая позволяла бы получать устройства из материалов при низкой температуре, например, органических

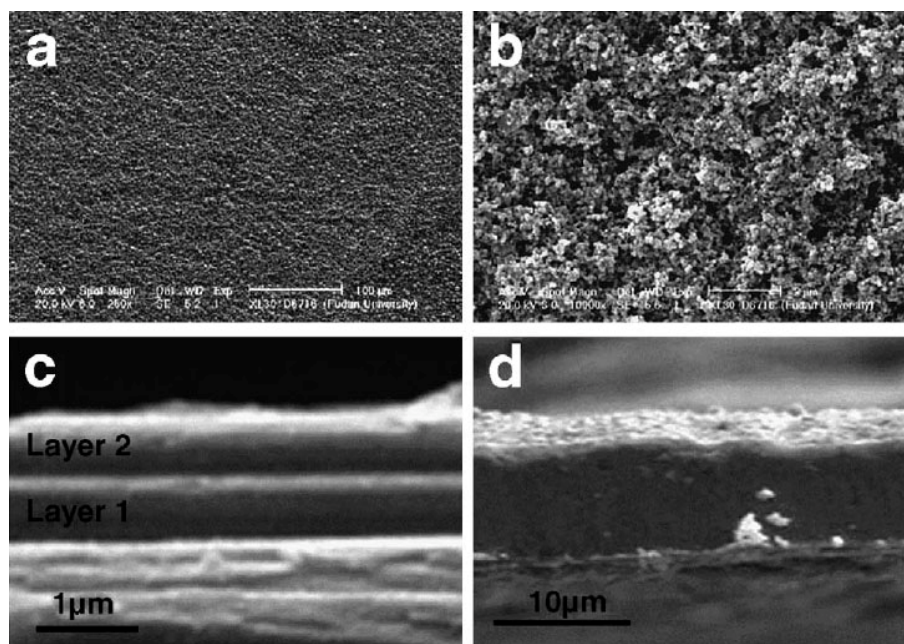


Рис. 15. Изображения СЭМ тонких пленок SnO_2 , полученных методом струйной печати. (a) Двухслойная пленка, увеличение (250х), (b) двухслойная пленка, увеличение (10 000х), (c) поперечное изображение двухслойного тонкопленочного электрода, увеличение (15 000х), (d) поперечное изображение десятислойного напечатанного электрода, увеличение (1000х).

полупроводников, полимеров и биополимеров. Необходимо также развивать технологии

печати трехмерных структур. Также необходимо добиваться более высокого разрешения при печати. Отдельную проблему представляет подбор гибких подложек для печати, особенно, органических веществ. Низкое поверхностное натяжение, характерное для полимеров, делает процесс смачивания более сложным и изгибание подложки подразумевает необходимость, чтобы напечатанная система была прочной.

Если чернила наносят на неадсорбирующую поверхность, они имеют тенденцию образовывать отдельные капельки, а не однородный слой на поверхности. При печати на прозрачной подложке это можно контролировать за счет использования набухающего полимерного слоя, прозрачного, но пористого слоя, и огрубленной поверхности. Если конечный материал должен быть построен из нескольких наложенных слоев, то эти вопросы смачиваемости должны быть решены для чернил на предыдущим слое чернил.

Проблема сохранения хорошей адгезии между металлами и полимерами была поставлена для изготовления гибких панелей электросхем методом печати. Однако они в основном будут зависеть от высокоэнергетических методов для нанесения металлов или высокотемпературного ламенирования. Если нам нужно напечатать электросхемы на полимерных подложках при низкой температуре, необходимо разработать способы химического связывания и печатных слоев-связок (адгезивов).

Печатание большого числа слоев чернил на твердой поверхности с выдерживанием некоторого времени для высыхания предыдущего слоя приведет к перерастворению, пересуспензированию или переплавлению каждого предыдущего высохшего слоя в чернилах каждого свеженанесенного слоя. Необходимо разработать механизм для затвердевания с предотвращением дальнейшего растворения слоя чернил до нанесения каждого следующего слоя. Одним из решений может быть использование УФ или термической обработки. Также этого можно достичь путем печати пары различных чернил, которые бы реагировали с образованием твердого слоя путем скручивания или за счет золь-гель превращения. Кроме того, этот нерастворимый слой может представлять собой плотную или пористую матрицу, которая будет вбирать в себя активный материал. Таким образом, видится вполне возможным формировать один слой через взаимодействие нескольких различных чернил, или формировать трехмерную структуру из нескольких слоев.

Многие технологии по изготовлению устройств зависят от наличия однородных непроводящих слоев, разделяющих активные компоненты. Однако слои, полученные с помощью метода струйной печати, часто содержат «дырочки». Есть публикации о получении бездефектных слоев методом струйной печати, однако большинство авторов сообщают о трудностях в избежании закорачивания между слоями. Поэтому для

изготовления реальных устройств необходимо дательное понимание причин образования «дырочек» в напечатанных слоях.

Разрешение является одним из серьезных вопросов в случае фотопечати, однако в методе струйной печати эта проблема частично является компромиссом между размером капли и скоростью, которая не окажет воздействия на печатание устройств. Таким образом, более предпочтительными оказываются системы, которые позволяют варьировать размер капли при печати, чтобы острые углы печатать более медленно, а большие площади внутри – быстро. Если диаметр капли уменьшить с в настоящее время используемого 20-30 мкм, ограничения, возникающие за счет протекания вязкого потока через маленькое отверстие сопла, вряд ли позволят достичь толщины линий < 10 мкм в методе прямой печати. Однако, существует возможность использования контролируемого смачивания подложек с нанесенным рельефом для уменьшения ширины линий, однако необходимо разработать методики как этот прием можно было бы применить для получения второго и последующих слоев при печати трехмерных структур. При попытках сравнения методов прямой печати и фотолитографии, нужно помнить, что методы многослойной печати являются в большей степени трехмерными и могут позволить печатать гораздо большего числа слоев.

Одним из интересных вопросов с точки зрения материалов является печать высокопроводящих металлических электродов. В напечатанном слое наночастиц должен быть хороший контакт между частицами для достижения высокой проводимости, однако суспензии наночастиц содержать слои поверхностно-активных веществ на поверхности частиц. Способ использования чистых металлов в качестве прекурсоров успешен, однако в нем используются очень высокие температуры, неподходящие для большинства материалов подложек. Кроме того, электродный слой должен быть сильно связывающим и гибким. Те же проблемы актуальны и в случае печати слоев с высокими диэлектрическими константами, сильным пьезоэлектрическим ответом и полупроводниковыми свойствами; свойства пленок, полученных низкотемпературными химическими методами, как правило, хуже свойств материалов, полученных в процессе испарения или отжига.

Тонкие слои и разбавленные чернила делают построение сложных структур методом струйной печати достаточно медленным процессом. Трехмерная (3D) печать позволяет избежать этого путем печати только связки на достаточно толстые слои порошков. Струйная печать воскообразных материалов значительно медленна по сравнению с другими методами, однако позволяет достичь высокого разрешения. При печати большого числа слоев, каждый предыдущий слой должен успеть затвердеть, чтобы

предотвратить растворение материала этого слоя в материале следующего слоя. Любая такая химическая реакция займет, вероятно, не меньше 1 минуты и это ограничит скорость всего процесса.

Список использованных источников

1. S.H. Ko, H. Pan, C.P. Grigoropoulos, C.K. Luscombe, J.M.J. Frechet, D. Poulidakos. All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. // *Nanotechnology*. 2008. V.18 P.345202.
2. J. Whitmarsh. Flexible electronics: silicon meets paper and beyond. // *Microelectronics International*. 2005. V.22/3 P.16.
3. J.-U. Park, M. Hardy, S.J. Kang, K. Barton, K. Adair, D.K. Mukhopadhyay, C.Y. Lee, M.S. Strano, A.G. Alleyne, J.G. Georgiadis, P.M. Ferreira, J.A. Rogers. // High-resolution electrodynamic jet printing. // *Nature Materials*. 2007. V.6 P.782.
4. J.A. Lewis. Direct ink writing of 3D functional materials. // *Advanced Functional Materials*. 2006. V.16 P.2193.
5. P. Calvert. Inkjet printing for materials and devices. // *Chem. Mater.* 2001. V.13 P.3299.
6. R.A. Street, W.S. Wong, S.E. Ready, M.L. Chabinyc, A.C. Arias, S. Limb, A. Salleo, R. Lujan. Jet printing flexible displays. // *Materials Today*. 2006. V.9 P.32.
7. D.A. Pardo, G.E. Jabbour, N. Peyghambarian. Application of screen printing in the fabrication of organic light-emitting devices. // *Advanced Mater.* 2000. V.12. P.1249.
8. H. Sirringhaus, T. Shimoda. Inkjet printing of functional materials. // *MRS Bulletin*. 2003. P. 802.
9. J.E. Smay, J. Cesarano III, J.A. Lewis. Colloidal inks for directed assembly of 3-D periodic structures. // *Langmuir*. 2002. V.18 P.5429.
10. Q. Li, J.A. Lewis. Nanoparticle inks for directed assembly of three-dimensional periodic structures. // *Advanced Materials* 15 (2003) 1639-1643.
11. W.J. Tseng, S.-Y. Lin, S.-R. Wang. Particulate dispersion and freeform fabrication of BaTiO₃ thick films via direct inkjet printing. // *J. Electroceram.* 2006. V.16. P.537.
12. A. Atkinson, J. Doorbar, A. Hudd, D.L. Segal, P.J. White. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 1997. V.8 P.1093.
13. R. Danzebrink, M.A. Aegerter. // *Thin Solid Films*. 1999. V. 351 P.115.
14. Z.R. Bao, A. John, H.E. Katz. // *J. Mater. Chem.* 1999. V.9. P.1895.
15. Z. Bao. // *Adv. Mater.* 2000. V.12 P.227.

16. D. Pede, G. Serra, D. DeRossi. // Mater. Sci. Eng. C. 1998. V.5 P.289.
17. R. Chandrasekhar, S.W. Charles, K. O'Grady. // J. Imaging Technol. 1987. V.13 P.55.
18. R.W. Vest, E.P. Tweedell, R.C. Buchanan. // Int. J. Hybrid Microelectron. 1983. V.6 P.261.
19. C.M. Hong, S. Wagner. // IEEE Electron Device Lett. 2000. V.21 P.384.
20. J. Perelaer, B.-J. de Gans, U.S. Schubert. Ink-jet printing and microwave sintering of conductive silver tracks. *Advanced materials* 18 (2006) 2101-2104.
21. E. Tekin, P.J. Smith, S. Hoepfner, A.M.J. van den Berg, A.S. Susa, A.L. Rogach, J. Feldmann, U.S. Schubert. Inkjet printing of luminescent CdTe nanocrystal-polymer composites. *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 23-28.
22. D. Kohl. *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*. // *Sensors and Actuators* **18** (1989) 71-113.
23. Heiland G., Kohl D. *Physical and chemical aspects of oxide semiconductor gas sensor*. // *Chemical Sensor Technology* (ed. By T. Seyama) Elsevier, 1988, p. 15-38.
24. Mc Aleer J.F., Moseley P.T., Norris J.O.W, Williams D.T., *Tin dioxide gas sensors – Part 1. Aspects of surface chemistry related by electrical conductance variations*. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1987, vol. 83, p. 1323-1340.
25. Lalauze R., Pijolat C., Vincent S., Bruno L. *High sensitive materials for gas detection*. // *Sensors and Actuators B*, 1992, vol. 8, p.237-243.
26. Gutierrez F.J., Ares L., Robla J. I., Horillo M. C., Sayago I., Agapito J.A. *Properties of polycrystalline gas sensors based on d.c. and a.c. electrical measurements*. // *Sensors and Actuators B*, 1992, vol. 8, p.231-235.
27. Y. Zhao, Q. Zhou, L. Liu, J. Xu, M. Yan, Z. Jiang. A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO₂ anode for rechargeable lithium batteries. *Electrochimica Acta* 51 (2006) 2639-2645.
28. Xu H., Zhou H., Zhu G., Chen J., Liao C. Synthesis of tin-doped indium oxide nanoparticles by an ion-exchange and hydrothermal process // *Materials Letters* 2006, № 60. C. 983 – 985.
29. Yanagisawaa K., Udawatte C.P., Nasu S. Preparation and characterization of fine indium tin oxide powders by a hydrothermal treatment and postannealing method // *Materials Research Society* 2000, № 6. C. 1404 – 1408.
30. Song J.E., Lee D.K., Kim H.W., Kim Y.I., Kang Y.S. Preparation and characterization of monodispersed indium–tin oxide nanoparticles // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2005, C. 539 – 542.
31. Sujatha Devi P., Chatterjee M., Ganguli D. Indium tin oxide nanoparticles through an emulsion technique // *Materials Letters* 2002, № 55. C. 205 – 210.

32. Itoh Y., Abdullah M. and Okuyama K. Direct preparation of nonagglomerated indium tin oxide nanoparticles using various spray pyrolysis methods //Materials Research Society 2002, № 4. C. 1077 – 1086.