УДК 621.382; 621.37

ФУНЦІОНАЛЬНИЙ СТРУМЕНЕВИЙ ДРУК В ЕЛЕКТРОНІЦІ: ТЕХНОЛОГІЯ ТА МАТЕРІАЛИ (ОГЛЯД)

(Закінчення статті. Початок – у попередньому числі журналу)

О.В. Кравчук[1,2], Р.І. Лесюк [3,1], Я.В. Бобицький [1,4], Б.К. Котлярчук [3]

[1] Національний університет „Львівська політехніка", кафедра фотоніки.
[2] Department EFI, G.-S. Ohm University of Applied Sciences, 90489 Nuremberg, Germany.
[3] Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, Львів.
[4] Institute of Technology, University of Rzeszow, 35-959 Rzeszow, Poland.

Article is devoted to complex issue of development history, physical principles and materials for ink-jet technology of functional units and devices formation for electronics. We focus on the synthesis of operational inks and aspects of application of ink-jet printing to patterning of metal nanoparticles, metal-organic complexes, organic compounds for fabrication of thin-film transistors, light-emitting diodes, solar cells, as well as use of carbon nanotubes for energy storage devices and sensors.

Keywords: *ink-jet print, stream technology, nanoparticles, conductivity, touch-controls, carbon nanotubes.*

Синтез колоїдів золота

Важливий вплив на можливість використання наночастинок золота для струменевої технології мав розвиток технології синтезу часток хімічними методами. Зокрема, на базі досліджень *Murray et al.*, *Badia et al.* та ін. [58-62] було розроблено ефективну методику синтезу наночастинок золота з малим і добре прогнозованим діаметром кластера, що було згодом використано у праці *Redinger et al.* [63] в технології струменевого функціонального друку. Цей метод полягає у відновленні іонів золота та формуванні кластерів, захищених моношаром хемосорбованих ліганд алкантіолу, додекантіолу тощо (т.зв. SAMs – self-assembled monolayers, *англ.*). Для реакції в якості прекурсору золота можна використати тетрахлораурат водню $HAuCl_4 \times H_2O$, як відновник – борогідрид натрію ($NaBH_4$). *Grigoropoulos et al.* впродовж 2003-2007 рр. [64-69] широко застосовував колоїди золота для формування різного роду струмопровідних доріжок та покрить, зокрема для напівпровідникового польового транзистора. Ними використовувалися наночастинки золота (d = 1-3 нм), захищені гексантіолом і розчинені в толуолі [63], альфа-терпінеолі [69], і виготовлені за вже загаданою методикою двофазного відновлення із формуванням SAM-шару на поверхні наночастинки [59].

Синтез наночастинок з парів

Метод парофазного синтезу (*англ.: gas evaporation method*) успішно застосований деякими лабораторіями для виготовлення придатних для друку колоїдів срібла, золота та міді з високим вмістом металу (до 58% wt). Спираючись на відомі нам опубліковані роботи [53, 70-72], можемо назвати Harima (Японія) та Advanced Nano Products (Пд. Корея), що змогли навіть вийти на ринок наночорнил з даною технологією.

Для формування нанооб'єктів з парів (газу) необхідно, щоб перехід атомів і молекул у конденсований стан був термодинамічно виправданим. Це досягається перенасиченням парів до певної межі, після якої відбувається гомогенна нуклеація і агрегація утворень. Залишкове перенасичення реалізується через конденсацію чи хемосорбцію на утворених частинках, внаслідок чого ріст частинок випереджає утворення нових центрів конденсації [73]. Загалом, такий процес характеризується високою швидкістю, але незначною контрольованістю. Враховуючи те, що випаровування матеріалу мішені пов'язане із сильним локальним нагрівом, процес коагуляції і коалесценції частинок проходить дуже інтенсивно, а їхні розміри знаходяться у ширших межах у порівнянні з методами хімічного відновлення у розчинах. Відомо, що дуже важливим для виготовлення наночастинок малих розмірів є ефект різкого охолодження [74].

Також створюють умови т.зв. хімічного перенасичення, при якому молекулам газової фази термодинамічно вигідніше прореагувати і тоді конденсувати – аналогічний підхід також використовується у технології хімічного осадження з парів (CVD).

До групи методів газофазного синтезу загалом належать: лазерне випаровування і абляція (як масивних зразків [75-77], так і частинок в аерозолях [78]), конденсація в інертному газі [79], хімічний синтез з парів [80], генерація в іскровому розряді [81], газополуменеве розпилення [82; 83] та інші методи. Основна перевага цих фізичних підходів полягає у їх простоті і невеликій кількості реагентів у порівнянні з т.зв. мокрими хімічними методами. Однак деталі виготовлення високовмісних колоїдів, придатних для струменевого друку електронних компонентів газофазним методом, тримаються виробниками (Harima, ANP, Novacentrix), як правило, у таємниці, оскільки це є предметом значного комерційного інтересу.

Металоорганічні сполуки (МОС)

Історично першими матеріалами, які було застосовано не для друку зображень, а для потреб електроніки, були металоорганічні декомпозити. Згодом на тривалий час про них забули, але сьогодні цей підхід знову активно розвивається.

Використання металоорганічних сполук у чорнилах для струменевого друку є альтернативною колоїдним системам, і зумовлене насамперед відносно високою необхідною температурою обробки останніх, як вже згадувалось, – понад 200 ^{o}C. Такі температури є несумісними з багатьма полімерними підкладками (ПЕТ, FR4, полікарбонат та ін.), які могли б стати дешевою альтернативою поліміду (полімід Dupont Kapton утричі дорожчий від FR4). Крім цього, постійно дискутуються безпечність наночастинок, зокрема срібла, для навколишнього середовища. У той же час металоорганічні сполуки не містять твердих частинок. Це надає перевагу того, що процес забивання сопел проходить значно повільніше. Для сучасних чорнил з МОС характерний високий ваговий вміст металу – до 20%, а процес розкладу і утворення металічної фази потребує температур в околі 150 ^{o}C. У порівнянні з колоїдними системами МОС вирізняє також те, що при спіканні колоїдних систем необхідною умовою контакту наночастинок і росту зерна є деструкція органічного кожуха. Навіть при оптимальних умовах термічної обробки залишається невелика частка вуглецевих сполук, що стримує ріст зерен покриття і зменшує провідність плівки. МОС не містять поверхнево-активних речовин, відтак цей момент при спіканні МОС відсутній.

Уперше МОС-чорнила для електропровідних покрить були використані на поч. 80 років піонерами струменевого функціонального друку К. Тенгом і Р. Вестом для металізації сонячних елементів [84; 85]. Вони використовували МОС як із золотом, так і сріблом. Останнє було важливішим з точки зору застосування технології для металізації сонячних елементів. Попри низьку ефективність виготовлених сонячних елементів через високі резистивні втрати були закладені основи для подальшого розвитку технології. МОС, що використовувались у цих дослідженнях, містили у собі центральний атом металу, з'єднаний з вуглеводневим радикалом (лігандом) через гетеро-атом (S, O, N), на відміну від органічно-металічних сполук, у яких центральний атом металу прив'язаний безпосередньо до атома вуглецю. Наприклад, для виготовлення провідних чорнил із сріблом був використаний неодеканоат срібла. Ліганди третього порядку забезпечували кращу розчинність у ксилені чи толуені порівняно з первинними та вторинними лігандами, а десять атомів вуглецю стали прийнятним компромісом між розчинністю та масовим вмістом металу. Масова частка срібла у розчині становила 20%, розчин був стабільним. При нагріванні зі швидкістю 10 ^{o}C/хв. нанодеканоат срібла починав розкладатись при 175 ^{o}C. Цей процес досягав піку при 230 ^{o}C, а при 250 ^{o}C увесь вуглець покидав структуру. Виготовлялись також розчини на основі 2-етилгексоат-аміну золота, рутенію, вісмуту та міді.

Загалом, до переваг МОС відносять такі фактори: елементи МОС існують як одиничні атоми відразу після розкладання металоорганічних сполук, і бажані процеси утворення сплавів, оксидів тощо проходять швидше; металоорганічні декомпозитні чорнила як молекулярний розчин без будь-яких частинок дають змогу формувати достатньо тонкі плівки; краща однорідність товщини нанесених плівок – морфологія поверхні не є функцією товщини плівки.

На поч. 2000-х років були показані застосування МОС для інк-джет-технології на основі прекурсорів міді та золота. У [50] в якості чорнила був використаний розчин гексаноату міді $\{Cu_2(OH_2)_2(O_2CR)_4$, R = $(CH_2)_4CH_3\}$ в ізопропанолі або хлороформі. Так виготовлялись контак-

ти витоку і стоку тонкоплівкового транзистора, про що свідчить відповідний патент [86]. Золоті струмопровідні доріжки виготовлялися з використанням розчину меркаптопропріоніл-гліцинового порошку у метанолі, а декомпозиція органометалічної фази проходила при T <200 ^{o}C.

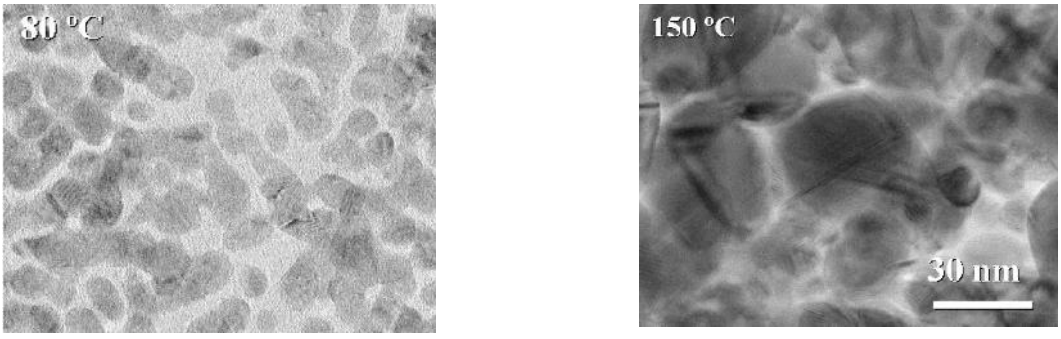
Унікальне чорнило на водяній основі з металоорганічними декомпозитами без стабілізуючих лігандів було застосоване для виготовлення струмопровідних доріжок групою *Jahn et al.* [87]. Відмінність їхнього робочого розчину полягає у тому, що атоми срібла у комплексі $\{AgO_2C(CH_2OCH_2)_3H\}$ безпосередньо з'єднані з атомами кисню без атомів-домішок, що впливає на чистоту майбутніх струмопровідних шарів. Для досягнення необхідних реологічних параметрів для струменевого друку комплекс розмішують з водою, після чого вагова частка срібла становить лише близько 9%. Це у свою чергу дає змогу формувати дуже тонкі шари металу на підкладках (150 нм). При температурі обробки 250 ^{o}C було досягнуто 43% струмопровідності об'ємного срібла ($2{,}7\times10^7$ См/см). У працях [88; 89] використано неодеканоат срібла для струменевого друку і низькотемпературного розкладу і спікання в діапазоні температур 125-200 ^{o}C в атмосфері повітря. Питомий опір виготовлених структур перевищував всього у 2-3 рази питомий опір масивного срібла. Було розроблено також метод формування срібних покрить із неодеканоату срібла при кімнатній температурі під дією УФ випромінювання (365 нм) разом з відновником, і такий підхід давав змогу отримувати 10% від питомої струмопровідності срібла.

Детальний розгляд методів синтезу, характеристик, механізми розкладу МОС, що первинно використовувались в технології хімічного осадження з парів для отримання плівок міді, срібла та золота, можна знайти в огляді [90]. Багато таких сполук доступні сьогодні комерційно.

Ще одним різновидом чорнил для друку електропровідних структур можуть бути суміші двох сполук, одна з яких містить відновник, а інша – сполуку із сріблом (прекурсор). При певній температурі проходить реакція осадження металічного срібла.

За такою схемою запропоновано використання розчину аміачного комплексу срібла $\{Ag(HN_3)_2\}^+$ і диетаноламіну, самоокислювальної речовини [91]. Так, при температурі > 50 ^{o}C диетаноламін генерує формальдегід, який спонтанно реагує з іонами аміачного срібла, внаслідок чого за реакцією срібного дзеркала відбувається осадження металу. Таким чином, температура обробки осадженого срібла може бути суттєво понижена. У даному випадку при 75 ^{o}C за тривалості спікання 20 хв. отримано високу струмопровідність (26% від питомої струмопровідності срібла).

Також в якості реагентів використовують $AgNO_3$ і 1-диметиламіно-2-пропанол. Їх суміш в розчиннику друкують на ПЕТ-підкладки, після чого вона перетворюється у гладкий шар срібла при низьких температурах [92]. Вже при 100 ^{o}C досягається питомий опір структур в межах 13,7±0,44 мкОм·см. Успішний результат отримано друком карбоксилатних срібних МОС [93]. При цьому температури розкладу знаходяться в межах 110-170 ^{o}C, питомий опір структур в околі 90 мкОм·см (тривалість обробки 30 хв.).



а **б**

Рис. 12. Карбоксилатні чорнила при підвищених температурах [92]: при кімнатній температурі розчин є прозорим і безколірним: *а* – при 80 ^{o}C, *б* – при 150 ^{o}C.

Утворення частинок при нагріванні розчину розпочинається при T <100 ^{o}C (рис. 12а). При подальшому збільшенні температури відбувається укрупнення частинок срібла (рис. 12б).

Підсумовуючи, зазначимо, що активізація наукових робіт щодо використання МОС для струменевої технології насамперед пов'язана з прагненням понизити температуру обробки чорнила і використати таким чином в якості підкладки дешеві полімерні матеріали, що відкриє перспективу впровадження технології у масове виробництво. Це успішно вдається дослідникам, як видно з табл. 3. Однак МОС не позбавлені недоліків, серед яких основними є їхня леткість, чутливість до атмосфери повітря та вологості і низька температурна стабільність, що особливо притаманне органо-металічним комплексам.

Таблиця 3. Застосування молекулярних та іонних чорнил для функціонального друку (стислий перелік).

Ме-тал	МОС (молекулярний розчин)	Прекурсор (йонний розчин)	Ваговий вміст, %	T, ^{o}C	R, μΩ·cm	Автори
Cu	CuHex+ ізопропанол, хлороформ	←	-	200	10	Hong et al. (2000) [50]
Au	меркапто-пропріоніл-гліцин + метанол	←	31	400÷500	24	Nur et al. (2002) [94]
Ag	карбоксилат срібла	←	30-50	110÷170	90	Kawazome et al., (2006) [95]
Ag	$\{AgO_2C(CH_2OCH_2)_3H\}$	←	9,1	130÷250	12,5÷3,7	Jahn et al., (2010) [87]
Ag	→	$Ag(NO)_3$		100	13,7	Wu et al. (2011) [92]
Ag	→	$\{Ag(HN_3)_2\}$ OH	-	75	6,15	Chen et al. (2012) [91]

Електроніка з вітаміну С

У 2003 р. у патенті [96] запропоновано використання почергового друку солей металу і відновника для формування струмопровідного рисунку друкованої плати. Пропонувалося використовувати в якості прекурсора солі кобальту, нікелю, срібла, золота, міді і навіть паладію, а в якості відновника – гідрофосфіти, гідразини, борани чи аміноборани, глюкозу, боргідрид, альдегіди, тартрати або сполуки олова. Багато з перерахованих груп сполук є токсичними і небезпечними для навколишнього середовища, а, наприклад, глюкоза чи альдегіди не спроможні відновити метали із солей при нормальних умовах. Все ж практичність даної ідеї доведено у праці [97], де використано розповсюджений нітрат срібла і аскорбінову кислоту (або гідроксиламін, відомий як вітамін С), водні розчини яких заправлялися у різні картриджі струменевого офісного принтера. Низька струмопровідність отриманих структур (0,3% від питомої е/п срібла) частково компенсується високою екологічністю процесу, доступністю й нетоксичністю хімічних сполук. Аналогічні дії із сульфатом міді приводили до утворення металічної фази і її миттєвого окислення і, як наслідок, до відсутності електропровідності.

Органічні струмопровідні матеріали для струменевого друку

З часу відкриття провідності в органічних матеріалах наприкінці 70-их років полімерні напівпровідники знайшли застосування у тонкоплівкових транзисторах [98], світлодіодах [99; 100], сонячних елементах [101], радіочастотних бірках [102] і становлять значний інтерес для промисловості й дослідників насамперед як легкі, гнучкі й доступні матеріали. З кінця 90-их років і до сьогодні знаходимо повідомлення про спроби дослідників відійти від традиційних методів формування органічних пристроїв (вакуумне напилення, літографія, сіткотрафаретний друк, хімічне осадження з парів, центрифугування) і застосувати альтернативні адитивні технології, зокрема функціональний струменевий друк. Основне зав-

дання при адаптації органічних матеріалів для струменевого друку полягає у приготуванні їх розчинів з прийнятними для друку в'язкістю та поверхневим натягом. Серед двох основних категорій струмопровідних органічних матеріалів – на основі малих молекул та на основі спряжених полімерів – другі краще підходять для ink-jet технології через їхню достатньо високу в'язкість, хоча їхня рухливість зазвичай є меншою через випадкову молекулярну орієнтацію або малу довжину спряження [103]. Для виготовленя світлодіодів [99; 100], тонкоплівкових транзисторів (ТПТ, OTFT, OFET) [104-106], дисплейних матриць [107-109], діодів [110], фотовольтаїчних комірок [111] струменевим друком використовувалися розчини-прекурсори спряжених полімерів, зокрема таких як: полівінілкарбазол [112], полі (3,4-етилендіокситіофен) (PEDOT) [108], поліетилендіокситіофен, допований полістиреновою сульфокислотою (PEDOT:PSS) [104; 113], пентацен [114], поліфенілінвінілін [115], поліпірол [113], суміш полі-3-гекситіофену (P3HT) з похідними фулеренів [111] та ін. [116; 117]. Надруковані органічні дисплейні матриці демонструвалися Philips, Seiko-Epson, Toshiba, Cambridge Display Technology. Хімічну будова деяких з цих сполук представлено на рис. 13.

Загалом, при приготуванні чорнил для друку компонентів органічної електроніки рекомендовано уникати прекурсорів з розчинниками ароматичного ряду сполук, оскільки вони можуть пошкодити компоненти друкуючої головки. Ваговий вміст напівпровідникового полімеру зазвичай знаходиться в межах 0,2-3%. Вибір розчинників звужується до води, спиртів та деяких інших сполук, іноді застосовують суміш розчинників, оскільки їхні властивості визначають процес формування краплини (розмір, наявність краплин-сателітів, форму на підкладці), час висихання чорнила, термін зберігання тощо.

Якщо для 3,4-поліетилендіокситіофену, допованого полістиреновою сульфокислотою (PEDOT:PSS), використовують водний розчин [104; 118], для полівінілкарбазолу – хлороформ [112], то на заваді застосування пентацену, рухливість носіїв якого на порядок вища (0,1-3 $см^2$/В·с), тривалий час стояла його нерозчинність. Цю проблему було вирішено синтезом рідкого прекурсору пентацену. Співробітник IBM Afzali *et al.* [119] розробив відносно простий метод синтезу прекурсору пентацену на основі реакції Дільса-Адлера з кислотою Льюіса в якості каталізатора. Продукт реакції добре розчиняється у хлоровмісних розчинниках, тому використувався хлороформ.

Унікальність даного підходу полягає в його одноступеневості і зворотності, тобто для отримання пентацену після нанесення на підкладку продукту реакції (розчину) необхідне лише його нагрівання до 120-160 ^oC, внаслідок чого проходить зворотна реакція Дільса-Адлера. Методом центрифугування були виготовлені OTFT з рухливістю носіїв 0,29 $см^2$/В·с та оптимальною температурою обробки прекурсору 200 ^oC. Даний підхід невдовзі був застосований для синтезу розчину у струменевій технології друку [120]. Вміст пентацену в розчині складав 1% ваги. Хлороформ було замінено на анізол через слабшу здатність останнього до випаровування, а друковані шари оброблялися при 155 ^oC, внаслідок чого досягалися значення рухливості й співвідношення рівнів on-off 0,02 $см^2$/В·с і 10^5 відповідно. У подальших роботах з виготовлення повністю друкованого тонкоплівкового транзистора рухливість було оптимізовано до 0,1 $см^2$/В·с [114]. В якості діелектичного покриття зазвичай використовують розчин полівінілпіролідону (PVP) [75; 113]. Поки не знайдено повідомлень про використання для друку розчинів на основі рубрену, який має одну з найвищих рухливостей носіїв серед органічних напівпровідників (~10 $см^2$/В·с при кімнатній температурі [121]).

Kobayashi et al. (Seiko-Epson) [108] використовував розчин прекурсору полі-р-фенілінвініліну (PPV) для виготовлення повнокольорового дисплею з активною матрицею, комбінуючи струменевий друк та фотолітографію. Цю ж сполуку досліджував і затосовував у PLED концерн Philips [10; 115], масова частка активної сполуки в розчині коливалася в межах 0,5-2%. *Kiguchi et al.* Виготовив кольорові фільтрів для TFD-LCD дисплеїв струменевим друком [122].

Для оптимізації технології та створення структур з наперед заданими геометричними формами зазвичай перед процесом струменевого друку активних компонент застосовують обробку поверхонь гідрофобними чи гідрофільними розчинами в залежності від задачі (наприклад [123; 124]). У такий спосіб *Burns et al.* [124] виготовив струменевим друком органічний ТПТ з довжиною каналу всього 5 мкм, що є близьким до стандартних розмірів каналу в

індустрії (для транзисторів на аморфному кремнії це 2 мкм) [125]. Згодом (2006) ці ж автори досягнули мініатюризації каналу до 250 нм за допомогою комбінації наноімпринтної літографії та струменевого друку розчину PEDOT:PSS. Своєю чергою, *Sele et al.* знайшов спосіб зменшити довжину каналу до 100 нм без використання літографії за допомогою т.з. самосуміщеного струменевого друку [126].

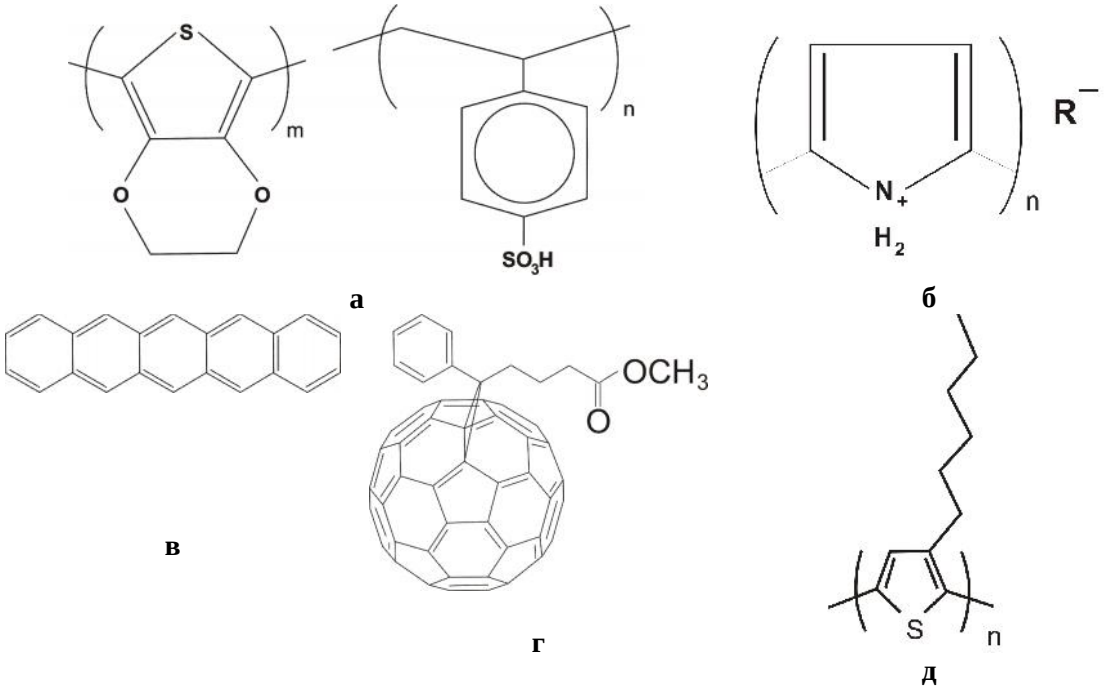


Рис. 13. Хімічна будова: PEDOT:PSS (а), PPy (б), пентацену (в), P3HT:PCBM (г), P3HT (д)

Liu et al. [113] зробив одну з перших спроб виготовити повністю друкований польовий транзистор. Для цього було використано поліпірол (PPy) (хімічна структура на рис. 13б), допований толуен-сульфокислотою для досягнення p-типу провідності; для електродів застосовано PEDOT:PSS. Для друку електродів й активного шару готували водяні розчини (10-20%), а для покращення площинності друкованих структур підкладку підігрівали до температур 40-60 ^{o}C. Хоча транзистор ефективно працював при низьких напругах (порогова U = 4,3 В), було отримано прийнятні значення рухливості (0,1 см^2/В) й відношення „on/off” ≈3×10^3, все ж повністю уникнути літографії таки не вдалося – алюмінієві контакти були сформовані УФ-фотолітографією напилених на кварцову підкладку шарів алюмінію товщиною 200 нм. Струменевий друк активного шару зміг забезпечити товщину на рівні 300 нм, у той час як при традиційній технології центрифугування розчину отримують менше 100 нм. В результаті транзистор володів аномальною поведінкою у включеному стані – т.зв. зворотною провідністю затвору. Це вказує на те, що одним з основних викликів для струменевої технології на ринку буде контроль і забезпечення гомогенності товщини шарів і структур, так необхідних для нанотехнологій сьогодні.

Аналогічний комбінований підхід запропонований у [125], де і алюмінієвий затвор, і пентацен (p-провідний канал) або сполука F16CuPc (n-провідний канал) наносилися масковим випаровуванням у вакуумі, і тільки срібні стік і витік друкувалися струменевим друком – зокрема т.зв. технологією супер-інкджет, яка давала змогу отримувати ширину контактів 1÷2 мкм, тобто сформувати канал мікронної довжини. Ця техніка відома з робіт *Murata et al.* і залишається унікальною досі. Її суть полягає у використанні в якості сопла капіляру з отвором, діаметр якого менший за 1 мкм. З допомогою мікродротини чорнило всередині капіляру заряджалося, прикладався певний тиск. Стінки капіляру оброблялися таким чином, що ставали гідрофільними всередині, а зовні – гідрофобними. При прикладанні різниці потенціалів між чорнилом і зовнішнім електродом <200 В відбувалася генерація краплин суб-фемтолітрового

об'єму, тобто їхні розміри у повітрі становили менше 1 мкм. Так досягалася безпрецедентна роздільна здатність системи „краплина-на-вимогу" [71].

З метою забезпечення стабільності в атмосфері повітря та повної відмови від маскових методів напилення *Ko et al.* для побудови повністю друкованого ТПТ використав модифікований карбоксиловою групою політіофен [69]. Цей матеріал володів нижчою енергією HOMO (highest occupied molecular orbital, *англ.*), і відтак функціонував при нижчому рівні легування р-домішкою (тобто атмосферним киснем), що забезпечувало кращу стабільність у порівнянні з іншим популярним політіофеном P3HT (полі-3-гекситіофен). Робочий матеріал розчиняли у 1,2-дихлобензеновому розчиннику, нагрітому до ≈45 °С. Висока роздільна здатність нанесення контактів досягалася локальним лазерним спіканням струмопровідних покрить, попередньо сформованих друком стабілізованих наночастинок золота. У роботі використовувався аргоновий лазер на довжині хвилі, що відповідала частоті плазмонного резонансу даних частинок (514 нм). В якості діелектрика було застосовано розчин полі-4-вінілфенолу у гексанолі з біндерною присадкою поліметаламін-ко-формальдегіду. Як результат, при оптимальних умовах було досягнуто рухливості польового ефекту 0,002 $см^2$/В/с, відношення on/off $10^3 \div 10^4$ при довжині каналу 17 мкм і робочою напругою -12 В. Ці параметри були одного порядку з параметрами транзистора, виготовленого з цих же матеріалів традиційною технікою напилення, що показало, що технологія друку є перспективною через адаптованість до атмосфери повітря, низьких температур обробки (150 °С), пластикових гнучних підкладок. Усе це мало б дати змогу створювати недорогий продукт високої якості завдяки зниженню виробничих витрат. Також поліанілін, політіофен та поліпірол були успішно застосовані для друку газових сенсорів [127-130].

Матеріали для друку органічних фотовольтаїчних комірок

Як правило, об'єктом досліджень на предмет придатності технології друку до виготовлення сонячних елементів є полімер-фулеренові гетерокомірки. Як відомо, полімер виконує роль абсорбера, де генеруються екситони внаслідок поглинання фотонів. Стандартно використовують так званий об'ємний гетероперехід – тверду об'ємну суміш молекул донора і акцептора для ефективного переносу зарядів у товщі (~100 нм) активного шару. В якості донора часто застосовують такі композиції, як P3HT [111; 131-134], полі(2-метокси-5-(2-етил-гексилокси)-1,4-фенілінвініліn (MEH-PPV) [135] та інші модифікації р-фенілінвініліну.

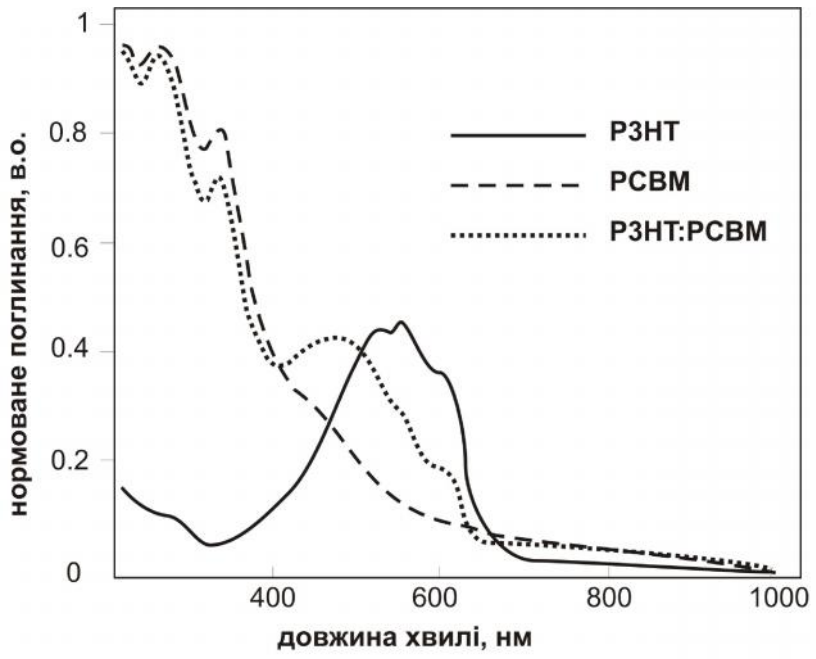


Рис. 14. Спектр поглинання плівок P3HT, PCBM і композиції P3HT:PCBM (адаптовано із [136])

Фулерен виступає акцептором, забезпечуючи ефективну дисоціацію екситонів. Модифікація фулерену необхідна для кращої його розчинності в органічних сольвентах та підвищення ефективності пристрою і найчастіше використовують похідні фулерену $PC_{60,61}BM$ (Phenyl-C61-butyric acid methyl ester, *англ.*) у суміші з P3HT, спектр поглинання яких представлено на рис. 14.

Вперше струменевий друк органічних сонячних елементів був продемонстрований *Shan et al.* [131] і *Marin et al.* [137] у 2004-2005 рр. Цікаво, що *Shan et al.* друкував як PEDOT:PSS, так і активний шар P3HT/$PC_{60}BM$ товщиною 100 нм. Автори порівняли якість і спектри поглинання отриманих двома різними методами нанесення шарів – центрифугуванням і струменевим друком – після однакової термічної обробки (60 ^{o}C), і дійшли висновку щодо їхньої повної подібності, все ж недоліком методу центрифугування була наявність відходів. Хоч виготовлені комірки були скоріше демонстративними і мали дуже низьку ефективність, вони заклали основу для подальших досліджень. Наступною про друкований СЕ повідомила компанія Konarka на основі композиції P3HT і $PC_{61}BM$ (1:1) [111]. Автори *Hoth et al.* (Konarka) показали важливість підбору розчинників для приготування суміші для друку. Робочий розчин готували на суміші розчинників орто-дихлорбензен і месітилен. Саме такий склад у пропорції 68% і 32% забезпечував оптимальне змочування та розтікання суміші на підкладці, покритій PEDOT:PSS. Месітилен як більш летка сполука після друку розчину на підігріту до 40 ^{o}C підкладку і витримування при 140 ^{o}C впродовж 10 хв. випаровувався швидше. Це поступово збільшувало в'язкість залишкового розчину і приводило в результаті до покращеної морфології поверхні (шорохуватість лише 2,6 нм) і якості самого активного шару. Своєю чергою це відобразилося зокрема, у вищому коефіцієнті ідеальності ВАХ у порівнянні з тетраленовими розчинами (1,6 проти 1,3) і у вищому ККД комірок (2,9% проти 1,3%). У комбінації з Ca:Ag (-) та стандартним PEDOT:PSS/ITO (+) електродами найкращі зразки володіли 3%-ефективністю фотоперетворення, що можна вважати високим результатом.

Зазначимо деякі важливі якості сполуки PEDOT:PSS для застосування її у структурі аноду полімерної сонячної комірки – це насамперед оптична прозорість (використовується також як електрод у ЛЕД), розчинність у воді та нескладна технологія нанесення, у тому числі методами центрифугування та друку, більша гладкість поверхні у порівнянні із оксидом індію-олова (ITO), діркова провідність, що робить сполуку бар'єром для електронів і покращує розділення зарядів на інтерфейсі у полімерній сонячній комірці.

Очевидно, що параметри нанесення і постобробки впливають на електричні та оптичні характеристики плівок. Цей аспект досліджено у роботі [133]. Так, було виявлено, що шороховатість результуючого шару з додаванням гліцеролу і етиленгліколь-монобутилового ефіру до водного розчину PEDOT:PSS зменшується з 6 до 1,3 нм. Цікаво, що цим же шляхом вдавалося на 2 порядки підвищувати питому струмопровідність шару PEDOT:PSS. Це підтверджено також іншими роботами і інтерпретується як результат реорганізації і стабілізації ланцюгів PEDOT та PSS підчас термічної обробки через ефект пластифікації [133; 138]. Також зафіксовано чіткий зв'язок між покращеною якістю (гладкістю) поверхні та вищим ККД сонячних комірок на базі друкованого електроду PEDOT:PSS. Ефективність найкращих зразків дещо перевищувала 3%.

У подальших роботах [134] корейські дослідники шляхом комбінування сольвентів та присадок (1,8-октандитіол, о-дихлобензол, хлоронафталін) до розчинів PEDOT:PSS та P3HT/PCBM розробили технологію друку активного шару і катоду СЕ із значно покращеним ККД (3,7%). На жаль, у проаналізованих роботах не повідомляється про такий важливий параметр, як стабільність характеристик у часі і під впливом різних факторів (найперше світла і повітря), що, очевидно, може бути предметом подальших досліджень.

Крім друку активних шарів та електродів СЕ, також запропоновано деякі інші шляхи застосування струменевого друку. Наприклад, *Pi et al.* [139] запропонував друк тонкого шару розчину наноточок кремнію на поверхню стандартної монокристалічної кремнієвої комірки. Завдяки двом ефектам – покращенню антивідбивних властивостей поверхні та спектральному перетворенні падаючого випромінювання – було досягнуто підвищення ККД елемента на 0,3% в абсолютному вимірі.

Загалом, прослідковується чітка перспектива застосування адитивних технологій нанесення, зокрема методу інк-джет, у виготовленні як окремих шарів, так повністю всіх компонентів деяких видів сонячних елементів, насамперед – для органічних сонячних модулів, які в майбутньому можуть зробити електроенергію від сонця суттєво доступнішою. Основними перевагами струменевої технології тут виступають локальність нанесення, безвідходність, прецизійність, низька температура обробки. Основними викликами можна вважати контроль якості поверхонь, країв структур, забезпечення довгострокової стабільності, тому мікрофлюїдика, синтез нових матеріалів та підбір композицій для розчинів є одними з основних напрямків, якими можна досягнути поступу у даній сфері.

Інші матеріали для друку компонентів електронних приладів

Враховуючи значну кількість публікацій, не можна оминути увагою приклади застосування чорнил на основі різних алотропних форм вуглецю, насамперед вуглецевих нанотрубок (ВНТ) та графену, а також вуглецевої сажі для потреб електроніки. Сфери застосування – резистори, тонкоплівкові транзистори, електроди літій-іонних батарей, прозорі електроди, обкладинки суперконденсаторів, сенсори тощо.

Синтезу, очищенню та вивченню характеристик ВНТ присвячено багато ґрунтовних досліджень та оглядів [140; 141]. Унікальні властивості цього матеріалу зумовлені високою доступною площею поверхні (~ 430 $м^2$ / г), низьким питомим електричним опором (90 мкΩ·см при 300 К [142] для металічних ВНТ), рівномірним розподілом розміру пор (середнє <2 нм), надзвичайно високою польовою рухливістю (для індивідуальних ВНТ 79000 $см^2$/В/с [143]]) та частотою зрізу ~ 100 ГГц [144]. Відомо, що вони можуть володіти як напівпровідниковими властивостями, так і металічними в залежності від їхньої хіральності.

ВНТ зазвичай отримують за допомогою трьох основних методів: дуговий розряд, лазерна абляція і хімічне осадження з парової фази (CVD), останній з яких особливо поширений у даний час. За допомогою методу CVD можна виростити плівки як із випадковою, так і впорядкованою орієнтацією ВНТ. Впорядковані нанотрубок можуть бути використані для пристроїв із високою мобільністю носіїв та молекулярної електроніки, де управління позиціонуванням має важливе значення. Плівки з впорядкованими ВНТ можуть бути виготовлені з використанням різних методів, зокрема, за допомогою прикладання електричних або магнітних полів під час вирощування ВНТ, спрямованого потоку газу або використання підкладки з певною структурою гратки. Вважається, що плівки з випадково впорядкованими ВНТ є більш відтворюваними і практичнішими для застосування [145]. Однак процес CVD вимагає досить високих температур, несумісних, зокрема, з гнучкими підкладками, а для забезпечення локальності потребує маскової технології та не піддається до рулонного виробництва.

Останнім часом як у промисловості, так і в наукових колах спостерігається активний інтерес до методів створення плівкових покриттів з використанням розчинів. У порівнянні з методами прямого вирощування, процеси, що базуються на використанні розчинів, мають низку переваг, серед яких: низька температура (<100 °С) процесу, сумісність з пластиковими субстратами, відсутність потреби високовакуумних систем, що істотно знижує витрати; нанесення з використанням рулонної технології може відбуватися при прийнятних швидкостях до 0,00508 м/с. Для отримання тонких плівок ВНТ з високою провідністю важливими є відомі фактори: якість ВНТ матеріалів, стабільність ВНТ чорнил і ступеня дисперсії ВНТ, вибір та активація поверхні підкладки, нанесення, покриття і сушіння, видалення диспергаторів після покриття та включення додаткових зв’язуючих матеріалів для підвищення адгезії і стійкості.

Внаслідок високого співвідношення сторін ВНТ на них діють значні сили Ван дер Ваальса, які викликають їхнє злипання і утворення великих пучків. Тому однією з основних проблем при виготовленні плівок ВНТ є розділення трубок за допомогою методів, які б не викликали зниження їхньої електропровідності. Виділяють чотири основні категорії дисперсій ВНТ, що використовуються у дослідженнях [140]:

(1) з поверхнево-активними речовинами в якості диспергаторів (у тому числі аніонні, катіонні і неіонні поверхнево-активні речовини);

(2) з полімерами в якості диспергаторів;

(3) прямі дисперсії незмінених або функціоналізованих ВНТ в органічних розчинниках і воді;

(4) з іншими дисперсійними добавками, такими як ДНК, білки, крохмаль тощо. Очевидно, що дисперсійні домішки повинні бути видалені після нанесення плівок через їхню електроізолюючу природу. Це є досить складною задачею, адже часто речовини, які найкраще розділяють нанотрубки, також найсильніше взаємодіють з трубками і, отже, їх найважче видалити.

Використання ПАР для диспергування ВНТ при виготовленні плівки є найпоширенішим шляхом через їхню здатність індивідуалізувати нанотрубки при високих концентраціях, а також через те, що їх можна видалити при подальшому промиванні плівок [146; 147]. Крім цього, більшість ПАР розчиняються у воді, що призводить до використання дисперсій ВНТ на водній основі. Також тут перевагою є те, що ПАР нековалентно взаємодіють з ВНТ, і таким чином можна уникнути впливу на притаманні ВНТ електричні, механічні й хімічні властивості. Один з механізмів стабілізації полягає у наступному: гідрофобний кінець поверхневоактивної речовини прикріпляється до ВНТ, в той час як гідрофільний кінець допомагає тягнути ВНТ в розчинники, такі, як вода. Було виявлено, що π-подібний стекінг бензольних кілець допомагає зв'язуванню ПАР та ВНТ. Серед ПАР інтенсивно вивчаються Triton X-100, додецилсульфат натрію (SDS), і додецилбензолсульфонат натрію (NaDDBS).

Ефективна стабілізація ВНТ визначається молекулами ПАР, які лежать на поверхні трубки паралельно до осі циліндра. При успішній стабілізації отримують високу частку індивідуальних ВНТ, а це призводить до підвищення провідності плівки ВНТ. Зокрема, використання NaDDBS дає змогу одержати 63% індивідуальних ВНТ в розчині у концентрації до 20 мг/мл [147].

Дисперсії ВНТ також можуть бути виготовлені без ПАР з використанням органічних розчинників [148; 149]. Однією з переваг диспергування нанотрубок без ПАР є можливість мінімізації небажаних залишків у сформованих плівках. Вивчення дисперсії зосереджується як на використанні незмінених, так і функціоналізованих ВНТ [150]. *Bahr et al.* виявив [151], що найкращими розчинниками для диспергування ВНТ є 1,2-дихлорбензол (95 мг/л), хлороформ (31 мг/л) та N-метилпірролідон (10 мг/л). Крім цього, функціоналізовані нанотрубки можуть бути диспергованні у воді, що доцільно з огляду на екологічність та біосумісність виробництва. Функціоналізація в екстремальних кислотах може генерувати достатньо функціональних груп, щоб полегшити розчинність ВНТ у воді [152]. Однак, велика кількість індукованих дефектів і нековалентна функціоналізація є перешкодою для високої рухливості носіїв вздовж ВНТ.

Повідомлення щодо струменевого друку ВНТ зосереджені навколо таких основних напрямків:

– виготовлення прозорих електродів, струмопровідних елементів і покрить;
– технологія тонкоплівкових транзисторів;
– друк електродів для пристроїв збереження енергії, зокрема літій-іонних батарей, електрохімічних конденсаторів;
– виготовлення сенсорів.

Стисла зведена інформація щодо використання розчинів на основі вуглецю для струменевого друку елементів пристроїв подана у табл. 4.

Таблиця 4. Застосування матеріалів на основі вуглецю у технології струменевого друку.

Струмопровідні покриття, резистори, прозорі струмопровідні плівки				
Основний матеріал	*Прозорість*	*Принтер*	*Вихідні параметри (активний опір)*	*Автори*
БВНТ[1]	–	Lenovo	< 20 kΩ/м	Fan et al., 2005 [153]
БВНТ (–COOH)	–	Canon BJC4550	40 kΩ/м	Kordas et al., 2006 [154]

[1] багатостінні вуглецеві нанотрубки

ОВНТ[2]+PEDOT/PSS	+	Canon BJC4550, Fujifilm-Dimatix DMP 2831	1÷10 kΩ/м (до 90% прозорості)	Mustonen et al., 2007 [155]
ОВНТ (–PMAS*[3])	+	Hewlett Packard Deskjet 690C	100÷40 kΩ/м (70% прозорості)	Small et al., 2007 [156]
ОВНТ (у диметилформаміді)	+	MicroJet Co. (1 сопло)	20 мкΩ·м (до 85% прозорості)	Song et al., 2008 [157]
1) БВНТ(–NaDDBS) +PEDOT–PSS (50:50) 2) ОВНТ (нестабілізовані) +PEDOT–PSS (50:50) 3) ОВНТ–PEG +PEDOT–PSS (50:50)	–	Fujifilm-Dimatix DMP 2831	4 kΩ/м 600 Ω/м 225 Ω/м	Denneulin et al., 2009 [158]
Оксид графену, гнучке струмопровідне покриття	–	Hewlett-Packard Deskjet K7108	100÷900 См/м	Huang et el., 2011 [159]

Тонкоплівкові транзистори

Основний матеріал	*Принтер*	*Вихідні параметри (рухливість, $см^2/В/с$; on/off)*	*Автори*
ВНТ в N-метил-2-піролідоні	Комерційний принтер (модель не вказано)	0,07; 10^2	Beecher et al., 2007 [160]
ВНТ, розчин CJ-28 (Brewer Science, Inc.)	Optomec's M^3D Aerosol Jet	–; 10^2; 5 ГГц	J. Vaillancourt, 2008[4] [161]
ОВНТ у *N, N* – диметилформамід (<0,001 мк г/мл,)	(Picojet-1000 W, Microjet, 30 мкм і 50 мкм діаметр сопла	1.6÷4.2; 10^4÷10^5	Okimoto et al., 2010 [162]

Пристрої збереження та генерації енергії (акумулятори, суперконденсатори, паливні комірки)

Пристрій	*Основний матеріал*	*Принтер*	*Вихідні параметри*	*Автори*
Паливна комірка на полімерному електроліті	20 wt% Pt на вуглецевій сажі (HiSPECTM 3000) в якості каталізатора	Lexmark Z32	Густина потужності: 852 мВт(мг)$^{-1}$ Pt (0,51 мг Pt·$см^{-2}$) 17,600 мВт(мг)$^{-1}$ Pt (0,021 мг Pt·$см^{-2}$)	Taylor et al., 2007 [163]
Суперконденсатор (електроліти PVA/H_3PO_4, $LiPF_6$/EC:DEC)	ОВНТ (Carbon Solutions Inc.)	–	Густина енергії і потужності, питома ємність: 6 Вт·год/кг 23 кВт/g 70 кВт/кг ~36 Ф/г	Kaempgen et al., 2009 [164]
Суперконденсатор на полімерному електроліті (PVA/ H_3PO_4)	ОВНТ (*Carbon Solutions Inc*.) / (RuO_2)-нанодротини (стабілізація ВНТ у додецилсульфаті	Epson Artisan 50 п'єзо	18,8 Вт·год/кг, 96 кВт/кг, 138 Ф/г	Chen et al., 2010 [165]

[2] одностінні вуглецеві нанотрубки
[3] полі(2-метоксианілін-5-сульфонова кислота)
[4] У роботі всупереч назві використано аерозольну технологію друку, яку відносять до іншого класу адитивних методів нанесення матеріалів – т.з. M3D.

	натрію, водяний розчин)			
Графеновий електрод суперконденсатора	Оксид графену	Dimatix DMP 2800	6,74 Вт год/кг при 0,190 кВт/кг 48-132 Ф/г	Le et al., 2011 [166]
		Сенсори		
Основний матеріал	*Фізичний принцип*	*Принтер*	*Вихідні параметри Речовина виявлення, чутливість, діапазон:*	*Автори*
ОВНТ (дуговий розряд), стабілізовані додецил-сульфатом натрію, розчинені у поліетиленіміні+ етиленгліколь (20%)	зміна активного опору	Hewlett Packard Deskjet 693 C	метанол 0.015% ppm^{-1} 300-2000 ppm	Mabrook et al., 2009 [167]
ОВНТ (Carbon Solutions) у диметилформаміді	зміна перерізу відбивання у однобітової пасивної РЧІБ[5] (частота 868 МГц)	Dimatix DMCLCP-11610	аміак, окис азоту; –	Yang et al., 2009 [168]
Вуглецева сажа / полімер	зміна активного опору через розбухання полімеру	Microdrop MD-K-130-030	ацетон, толуол 0,29 ppm^{-1} мінімальна кількість виявлення 100 ppm час відгуку (0–90%) 20 хв.	Loffredo et al., 2009 [169]

Також відомі застосування розчинів на основі нанопорошків SnO_2 [170], $LiMn_2O_4$ [171], $LiCoO_2$ [172], $Li_4Ti_5O_{12}$ [173] і вуглецевої сажі [174] для створення ультратонких електродів (2–4 мкм) літій-іонних акумуляторів струменевим друком.

4. Висновок

За останні два десятиліття струменевий друк як науково обґрунтована технологія зайняв широку нішу серед адитивних методів нанесення матеріалів і на даний час є унікальним інструментарієм – при відносно невеликих затратах він здатний безконтактно забезпечити формування струмопровідних покрить, прозорих електродів, світлодіодів, тонкоплівкових транзисторів, резисторів, конденсаторів, сонячних комірок, електродів пристроїв накопичення енергії, сенсорів та багато інших функціональних вузлів рулонним способом при низьких температурах, причому без відходів. Аналіз численних публікацій на цю тематику засвідчив такі тенденції. Технологія розвивається у напрямку збільшення роздільної здатності і наближається до одномікронного рубежу. У цьому ключі перспективною є технологія супер-інкджет та електрогідродинамічна технологія струменевого друку; розвиток матеріалів, зокрема органічних стабілізаторів, біндерів, розчинників, підбір їхніх концентрацій забезпечив і здатний покращувати контрольованість процесу генерації краплини, задане поводження на підкладці після друку і при спіканні; значних успіхів у покращенні роздільної здатності досягнуто шляхом попередньої обробки підкладок комбінованим способом; помітне зниження температур пост-обробки друкованих структур, зокрема спікання, досягнуто шляхом використання нових металоорганічних сполук, послідовного друку солей металу та відновника, що в цілому здатне знизити температуру обробки нижче 100 ^oC. Це, своєю чергою, відкриває очікувані можливості застосовувати друк на дешевих полімерних підкладках і навіть на тканині та папері. Примітно, що срібні розчини останнє десятиліття були опорним матеріалом для друку

[5] РЧІБ – радіочастотна ідентифікаційна бірка (RFID tag, англ.)

струмопровідних покрить і контактів здебільшого завдяки розвиненій технології синтезу, добрим струмопровідним властивостям срібла, його відносно довготривалій стабільності. Однак висока ціна цього металу стимулює розвиток альтернативних матеріалів здебільшого на основі міді як дешевшого аналогу. Вбачається, що і дисплейні технології, і технологія сонячних комірок з розвитком органічних напівпровідників все частіше застосовуватимуть переваги струменевого друку, оскільки зараз надходить час „гнучкої" електроніки та екологічних технологій. Важливим викликом, на який доведеться реагувати, є стабільність характеристик друкованих пристрої у часі під впливом зовнішніх факторів – на цю тему ми не знайшли майже жодних повідомлень у фаховій літературі. Стаття не охопила всього спектру питань, пов'язаних із циклом виготовлення струменевою технологією елементів і приладів електроніки, зокрема таке громіздке питання як спікання та пост-обробка матеріалів після друку ми залишаємо для майбутнього розгляду.

ЛІТЕРАТУРА:

68. Ko, S., et al., Fabrication of inkjet printed flexible electronics by low temperature subtractive laser processing. Proceedings of the IMECE, Orlando, FL, USA Nov, 2005: p. 5-10.
69. Ko, S.H., et al., All-inkjet-printed flexible electronics fabrication on a polymer substrate by low-temperature high-resolution selective laser sintering of metal nanoparticles. Nanotechnology, 2007. 18(34): p. 345202.
70. Radivojevic, Z., et al., Optimised curing of silver ink jet based printed traces. arXiv preprint arXiv:0709.1842, 2007.
71. Murata, K., et al., Super-fine ink-jet printing: toward the minimal manufacturing system. Microsystem technologies, 2005. 12(1-2): p. 2-7.
72. Felba, J. and H. Schaefer, Materials and technology for conductive microstructures, in Nanopackaging2009, Springer. p. 239-263.
73. Swihart, M.T., Vapor-phase synthesis of nanoparticles. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2003. 8(1): p. 127-133.
74. Kruis, F.E., H. Fissan, and A. Peled, Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications—a review. Journal of Aerosol Science, 1998. 29(5): p. 511-535.
75. Mafune, F., et al., Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. 104(39): p. 9111-9117.
76. Mafuné, F., et al., Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation. The Journal of Physical Chemistry B, 2000. 104(35): p. 8333-8337.
77. Tsuji, T., et al., Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. Applied Surface Science, 2002. 202(1): p. 80-85.
78. Nichols, W., et al., Large-scale production of nanocrystals by laser ablation of microparticles in a flowing aerosol. Applied Physics Letters, 2001. 78(8): p. 1128-1130.
79. Maisels, A., et al., Synthesis of tailored composite nanoparticles in the gas phase. Applied Physics Letters, 2000. 77(26): p. 4431-4433.
80. Nasibulin, A.G., et al., Nanoparticle synthesis by copper (II) acetylacetonate vapor decomposition in the presence of oxygen. Aerosol Science & Technology, 2002. 36(8): p. 899-911.
81. Weber, A.P., M. Seipenbusch, and G. Kasper, Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry A, 2001. 105(39): p. 8958-8963.
82. Keskinen, H., et al., Generation of silver/palladium nanoparticles by liquid flame spray. Journal of materials research, 2004. 19(5): p. 1544-1550.
83. Mädler, L., et al., Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis. Journal of Aerosol Science, 2002. 33(2): p. 369-389.
84. Teng, K. and R. Vest, Liquid ink jet printing with MOD inks for hybrid microcircuits. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on, 1987. 10(4): p. 545-549.
85. Teng, K. and R.W. Vest, Metallization of solar cells with ink jet printing and silver metallo-organic inks. Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, IEEE Transactions on, 1988. 11(3): p. 291-297.

86. Kydd, P.H., S. Wagner, and H. Gleskova, Material and method for printing high conductivity electrical conductors and other components on thin film transistor arrays, 2001, Google Patents.
87. Jahn, S.F., et al., Inkjet Printing of Conductive Silver Patterns by Using the First Aqueous Particle-Free MOD Ink without Additional Stabilizing Ligands. Chemistry of Materials, 2010. 22(10): p. 3067-3071.
88. Dearden, A.L., et al., A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks. Macromolecular Rapid Communications, 2005. 26(4): p. 315-318.
89. Valeton, J.J., et al., Room temperature preparation of conductive silver features using spin-coating and inkjet printing. Journal of Materials Chemistry, 2010. 20(3): p. 543-546.
90. Grodzicki, A., et al., Copper (I), silver (I) and gold (I) carboxylate complexes as precursors in chemical vapour deposition of thin metallic films. Coordination chemistry reviews, 2005. 249(21): p. 2232-2258.
91. Chen, S.-P., et al., Silver Conductive Features on Flexible Substrates from a Thermally Accelerated Chain Reaction at Low Sintering Temperatures. ACS applied materials & interfaces, 2012. 4(12): p. 7064-7068.
92. Wu, J.-T., et al., Inkjet printing of low-temperature cured silver patterns by using AgNO3/1-dimethylamino-2-propanol inks on polymer substrates. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. 115(22): p. 10940-10945.
93. al., M.K.e., Low temperature printing wiring with Ag salts pastes. 39th Int. Symp. on microelectronics IMAPS, - San Diego, 2006: p. 1050–1054.
94. Nur, H., et al., Ink-jet printing of gold conductive tracks. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. 13(4): p. 213-219.
95. Kawazome, M., et al., Nano Particles Fine Pitch Wiring for Printed Electronics. Micromeritics, 2006(50): p. 27-31.
96. D.R. Johnson, W.N.D., A.W. Kynaston-Pearson, Depositing solid materials. World Patent WO2003049515 A1. 2003.
97. Bidoki, S., et al., Ink-jet fabrication of electronic components. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2007. 17(5): p. 967.
98. Fuchigami, H., A. Tsumura, and H. Koezuka, Polythienylenevinylene thin-film transistor with high carrier mobility. Applied Physics Letters, 1993. 63(10): p. 1372-1374.
99. Vaart, N., et al., Towards large-area full-color active-matrix printed polymer OLED television. Journal of the Society for Information Display, 2005. 13(1): p. 9-16.
100. Bale, M., et al., Ink-jet printing: The route to production of full-color P-OLED displays. Journal of the Society for Information Display, 2006. 14(5): p. 453-459.
101. Tang, C.W., Multilayer organic photovoltaic elements, 1979, Google Patents.
102. Ziemelis, K., Putting it on plastic. Nature, 1998. 393(6686): p. 619-620.
103. Kawase, T., et al., Inkjet printing of polymer thin film transistors. Thin Solid Films, 2003. 438: p. 279-287.
104. Sirringhaus, H., et al., High-resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits. Science, 2000. 290(5499): p. 2123-2126.
105. Lee, D.-H., et al., Inkjet printed high-mobility indium zinc tin oxide thin film transistors. J. Mater. Chem., 2009. 19(20): p. 3135-3137.
106. Lim, J.A., et al., Inkjet-Printed Single-Droplet Organic Transistors Based on Semiconductor Nanowires Embedded in Insulating Polymers. Advanced Functional Materials, 2010. 20(19): p. 3292-3297.
107. Utsunomiya, S., et al. 21.3: Flexible Color AM-OLED Display Fabricated Using Surface Free Technology by Laser Ablation/Annealing (SUFTLA®) and Ink-jet Printing Technology. in SID Symposium Digest of Technical Papers. 2003. Wiley Online Library.
108. Kobayashi, H., et al., A novel RGB multicolor light-emitting polymer display. Synthetic Metals, 2000. 111: p. 125-128.
109. Dijksman, J., et al., Precision ink jet printing of polymer light emitting displays. Journal of Materials Chemistry, 2007. 17(6): p. 511-522.
110. Liu, Y. and T. Cui, Polymer-Based Rectifying Diodes on a Glass Substrate Fabricated by Ink-Jet Printing. Macromolecular Rapid Communications, 2005. 26(4): p. 289-292.
111. Hoth, C.N., et al., High photovoltaic performance of inkjet printed polymer: fullerene blends. Advanced materials, 2007. 19(22): p. 3973-3978.

112. Hebner, T., et al., Ink-jet printing of doped polymers for organic light emitting devices. Applied Physics Letters, 1998. 72(5): p. 519-521.
113. Liu, Y., K. Varahramyan, and T. Cui, Low-Voltage All-Polymer Field-Effect Transistor Fabricated Using an Inkjet Printing Technique. Macromolecular Rapid Communications, 2005. 26(24): p. 1955-1959.
114. Molesa, S.E., et al. A high-performance all-inkjetted organic transistor technology. in Electron Devices Meeting, 2004. IEDM Technical Digest. IEEE International. 2004. IEEE.
115. Duineveld, P., et al., Poplymer, Method of its Preparation, and Eelectronic Device, 2002, WO Patent 2,002,096,970.
116. Arias, A., et al., All jet-printed polymer thin-film transistor active-matrix backplanes. Applied Physics Letters, 2004. 85(15): p. 3304-3306.
117. Paul, K.E., et al., Additive jet printing of polymer thin-film transistors. Applied Physics Letters, 2003. 83(10): p. 2070-2072.
118. Liu, Y., T. Cui, and K. Varahramyan, All-polymer capacitor fabricated with inkjet printing technique. Solid-State Electronics, 2003. 47(9): p. 1543-1548.
119. Afzali, A., C.D. Dimitrakopoulos, and T.L. Breen, High-performance, solution-processed organic thin film transistors from a novel pentacene precursor. Journal of the American Chemical Society, 2002. 124(30): p. 8812-8813.
120. Volkman, S.K., et al. Inkjetted organic transistors using a novel pentacene precursor. in Materials Research Society Symposium Proceedings. 2003. Cambridge Univ Press.
121. Xie, W., et al., High Mobility Transistors Based on Single Crystals of Isotopically Substituted Rubrene-d28. The Journal of Physical Chemistry C, 2013.
122. Kiguchi, H., et al., Completion of TFD-LCDs with Color Filters by Pigment Inkjet Printing. Technical Digest of Asia Display/IDW, 2001. 1: p. 1745.
123. Stutzmann, N., R.H. Friend, and H. Sirringhaus, Self-aligned, vertical-channel, polymer field-effect transistors. Science, 2003. 299(5614): p. 1881-1884.
124. Burns, S.E., et al., Inkjet printing of polymer thin-film transistor circuits. MRS bulletin, 2003. 28(11): p. 829-834.
125. Sekitani, T., et al., Organic transistors manufactured using inkjet technology with subfemtoliter accuracy. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. 105(13): p. 4976-4980.
126. Sele, C.W., et al., Lithography-Free, Self-Aligned Inkjet Printing with Sub-Hundred-Nanometer Resolution. Advanced materials, 2005. 17(8): p. 997-1001.
127. Mabrook, M., C. Pearson, and M. Petty, Inkjet-printed polypyrrole thin films for vapour sensing. Sensors and Actuators B: Chemical, 2006. 115(1): p. 547-551.
128. Li, B., et al., Inkjet printed chemical sensor array based on polythiophene conductive polymers. Sensors and Actuators B: Chemical, 2007. 123(2): p. 651-660.
129. Loffredo, F., et al. Gas Sensor Devices Obtained by Ink-jet Printing of Polyaniline Suspensions. in Macromolecular Symposia. 2007. Wiley Online Library.
130. Crowley, K., et al., An aqueous ammonia sensor based on an inkjet-printed polyaniline nanoparticle-modified electrode. Analyst, 2008. 133(3): p. 391-399.
131. Shah, V.G. and D.B. Wallace. Low-cost solar cell fabrication by drop-on-demand ink-jet printing. in Proc. IMAPS 37th Annual International Symposium on Microelectronics. 2004.
132. Aernouts, T., et al., Polymer based organic solar cells using ink-jet printed active layers. Applied Physics Letters, 2008. 92: p. 033306.
133. Eom, S.H., et al., Polymer solar cells based on inkjet-printed PEDOT: PSS layer. Organic Electronics, 2009. 10(3): p. 536-542.
134. Eom, S.H., et al., High efficiency polymer solar cells via sequential inkjet-printing of PEDOT: PSS and P3HT: PCBM inks with additives. Organic Electronics, 2010. 11(9): p. 1516-1522.
135. Lund, J., et al., Polymer Solar Cells. The Report of the 4th Semester Project Period on the Nanotechnology Education. Aalborg University, Denmark, 2006.
136. Cook, S., R. Katoh, and A. Furube, Ultrafast studies of charge generation in PCBM: P3HT blend films following excitation of the fullerene PCBM. The Journal of Physical Chemistry C, 2009. 113(6): p. 2547-2552.
137. Marin, V., et al., Ink-Jet Printing of Electron Donor/Acceptor Blends: Towards Bulk Heterojunction Solar Cells. Macromolecular Rapid Communications, 2005. 26(4): p. 319-324.
138. Kim, J., et al., Enhancement of electrical conductivity of poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/poly (4-styrenesulfonate) by a change of solvents. Synthetic Metals, 2002. 126(2): p. 311-316.

139. Pi, X., L. Zhang, and D. Yang, Enhancing the Efficiency of Multicrystalline Silicon Solar Cells by the Inkjet Printing of Silicon-Quantum-Dot Ink. The Journal of Physical Chemistry C, 2012. 116(40): p. 21240-21243.
140. Hu, L., D.S. Hecht, and G. Gruner, Carbon nanotube thin films: fabrication, properties, and applications. Chemical Reviews, 2010. 110(10): p. 5790-5844.
141. Saito, R., Physical properties of carbon nanotubes (paperback). 1998.
142. Kane, C., et al., Temperature-dependent resistivity of single-wall carbon nanotubes. EPL (Europhysics Letters), 1998. 41(6): p. 683.
143. Dürkop, T., et al., Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. Nano Letters, 2004. 4(1): p. 35-39.
144. Zhang, L.L. and X. Zhao, Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. Chemical Society Reviews, 2009. 38(9): p. 2520-2531.
145. Gruner, G., Carbon nanotube films for transparent and plastic electronics. J. Mater. Chem., 2006. 16(35): p. 3533-3539.
146. Matarredona, O., et al., Dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions of the anionic surfactant NaDDBS. The Journal of Physical Chemistry B, 2003. 107(48): p. 13357-13367.
147. Islam, M., et al., High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. Nano Letters, 2003. 3(2): p. 269-273.
148. Furtado, C., et al., Debundling and dissolution of single-walled carbon nanotubes in amide solvents. Journal of the American Chemical Society, 2004. 126(19): p. 6095-6105.
149. Giordani, S., et al., Fabrication of stable dispersions containing up to 70% individual carbon nanotubes in a common organic solvent. physica status solidi (b), 2006. 243(13): p. 3058-3062.
150. Ham, H.T., et al., Singlewall carbon nanotubes covered with polypyrrole nanoparticles by the miniemulsion polymerization. Polymer, 2005. 46(17): p. 6308-6315.
151. Bahr, J.L., et al., Dissolution of small diameter single-wall carbon nanotubes in organic solvents? Chemical Communications, 2001(2): p. 193-194.
152. Fu, K. and Y.-P. Sun, Dispersion and solubilization of carbon nanotubes. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2003. 3(5): p. 351-364.
153. Fan, Z., et al., Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes-based ink. Journal of materials science, 2005. 40(18): p. 5075-5077.
154. Kordás, K., et al., Inkjet printing of electrically conductive patterns of carbon nanotubes. Small, 2006. 2(8-9): p. 1021-1025.
155. Mustonen, T., et al., Inkjet printing of transparent and conductive patterns of single-walled carbon nanotubes and PEDOT-PSS composites. physica status solidi (b), 2007. 244(11): p. 4336-4340.
156. Small, W.R., Inkjet Printing of Transparent, Electrically Conducting Single-Walled Carbon-Nanotube Composites. Small, 2007. 3(9): p. 1500-1503.
157. Song, J.-W., et al., Inkjet printing of single-walled carbon nanotubes and electrical characterization of the line pattern. Nanotechnology, 2008. 19(9): p. 095702.
158. Denneulin, A., et al., The influence of carbon nanotubes in inkjet printing of conductive polymer suspensions. Nanotechnology, 2009. 20(38): p. 385701.
159. Huang, L., et al., Graphene-based conducting inks for direct inkjet printing of flexible conductive patterns and their applications in electric circuits and chemical sensors. Nano Research, 2011. 4(7): p. 675-684.
160. Beecher, P., et al., Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors. Journal of Applied Physics, 2007. 102(4): p. 043710-043710-7.
161. Vaillancourt, J., et al., All ink-jet-printed carbon nanotube thin-film transistor on a polyimide substrate with an ultrahigh operating frequency of over 5 GHz. Applied Physics Letters, 2008. 93: p. 243301.
162. Okimoto, H., et al., Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing. Advanced materials, 2010. 22(36): p. 3981-3986.
163. Taylor, A.D., et al., Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells. Journal of Power Sources, 2007. 171(1): p. 101-106.
164. Kaempgen, M., et al., Printable thin film supercapacitors using single-walled carbon nanotubes. Nano Letters, 2009. 9(5): p. 1872-1876.
165. Chen, P., et al., Inkjet printing of single-walled carbon nanotube/RuO2 nanowire supercapacitors on cloth fabrics and flexible substrates. Nano Research, 2010. 3(8): p. 594-603.

166. Le, L.T., et al., Graphene supercapacitor electrodes fabricated by inkjet printing and thermal reduction of graphene oxide. Electrochemistry Communications, 2011. 13(4): p. 355-358.
167. Mabrook, M., et al., The morphology, electrical conductivity and vapour sensing ability of inkjet-printed thin films of single-wall carbon nanotubes. Carbon, 2009. 47(3): p. 752-757.
168. Yang, L., et al., A novel conformal RFID-enabled module utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications. Antennas and Wireless Propagation Letters, IEEE, 2009. 8: p. 653-656.
169. Loffredo, F., et al., Ink-jet printing technique in polymer/carbon black sensing device fabrication. Sensors and Actuators B: Chemical, 2009. 143(1): p. 421-429.
170. Zhao, Y., et al., A novel and facile route of ink-jet printing to thin film SnO< sub> 2</sub> anode for rechargeable lithium ion batteries. Electrochimica acta, 2006. 51(13): p. 2639-2645.
171. HUANG, J.-J. and Z.-Y. JIANG, Electrochemical Performance of $LiMn_2O_4$ Thin Film Electrode Fabricated by Ink-Jet Printing Technique. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008. 24(9): p. 1563-1567.
172. Huang, J., et al., Electrochemical properties of $LiCoO_2$ thin film electrode prepared by ink-jet printing technique. Thin Solid Films, 2008. 516(10): p. 3314-3319.
173. Zhao, Y., et al., High-performance thin-film $Li_4Ti_5O_{12}$ electrodes fabricated by using ink-jet printing technique and their electrochemical properties. Journal of Solid State Electrochemistry, 2009. 13(5): p. 705-711.
174. Lee, J.-H., et al., Strategic dispersion of carbon black and its application to ink-jet-printed lithium cobalt oxide electrodes for lithium ion batteries. Journal of Power Sources, 2011. 196(15): p. 6449-6455.

Отримано редакцією 18.05.2013 р.

Кравчук Олександр Володимирович, аспірант кафедри фотоніки. Національний університет „Львівська політехніка”.
E-mail: kravchuk.oleksandr@ukr.net

Лесюк Ростислав Ігорович, кандидат технічних наук, молодший науковий співробітник відділу фізико-механічного моделювання. Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України.
E-mail: rostyslav.lesyuk@ndsu.edu
rolebox@ukr.net

Бобицький Ярослав Васильович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фотоніки (ФОТ). Національний університет „Львівська політехніка”.
E-mail: bobitski@lp.edu.ua

Котлярчук Богдан Костянтинович, кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник відділу фізико-механічного моделювання. Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України.
E-mail: kotlyar_stcu@mail.lviv.ua