

UNIVERSITÁ DEGLI STUDI DI PADOVA



DIPARTIMENTO DI SCIENZE CHIMICHE

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA

TESI DI LAUREA

**Produzione di inchiostri a base di nanoparticelle plasmoniche
e relativa applicazione in stampanti a getto d'inchiostro**

Relatore: Prof. Moreno Meneghetti

Correlatore: Dr. Lucio Litti

Laureando: Diego Boin

Matricola: 1194632

Anno Accademico 2021-2022

Indice

1	Introduzione	1
1.1	Principi di Inkjet Printing	1
1.2	Proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle metalliche	2
1.3	Laser Ablation in mezzo liquido	3
2	Materiali e metodi	5
2.1	Reagenti	5
2.2	Strumenti	5
2.3	Produzione delle nanoparticelle d'oro	6
2.4	Preparazione dell'inchiostro	7
2.5	Pattern da stampare	8
2.6	Stampa	9
2.7	Lavaggio cartucce	10
2.8	Distribuzione delle dimensioni degli spot stampati	11
3	Risultati	12
3.1	Osservazione al microscopio	12
3.2	Prove di conduttività elettrica	16
4	Conclusioni	19

Abstract

Nel seguente elaborato sono riportati metodi e risultati con cui è stato sviluppato un inchiostro acquoso a base di nanoparticelle d'oro, successivamente impiegato nella stampa di un elettrodo interdigitato.

Le nanoparticelle plasmoniche di Au sono state sintetizzate in acqua mediante la tecnica LASiS (Laser Ablation Synthesis in Solvent) in flusso continuo. Il colloide è stato poi formulato con polivinilalcol (PVA) e concentrando per centrifugazione ottenendo così un inchiostro da usare per la tecnica dell'inkjet printing.

Il pattern scelto per la stampa inkjet dell'inchiostro a base di nanoparticelle di Au è stato da me prodotto e presenta elementi a complessità crescente in termini di dimensioni e processo di stampa. Infatti, i fingers dell'interdigitato sono stati impostati a 40 μm di larghezza e 40 μm di distanza l'uno dall'altro. La stampante è stata impostata affinché depositasse un unico layer di inchiostro.

Il substrato stampato è stato quindi caratterizzato attraverso misure di resistenza elettrica e di microscopia ottica in bright field e dark field.

I risultati hanno dimostrato che il processo di stampa, così come è stato impostato, è potenzialmente in grado di produrre un film sottile conduttivo in un pattern geometricamente complesso; tuttavia, non garantisce affidabilità in termini di costanza di prestazioni. Ulteriori ottimizzazioni saranno necessarie per migliorare la qualità della stampa per la parte di interdigitato, che per il momento non è stata possibile da ottenere alla risoluzione spaziale richiesta.

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Principi di Inkjet Printing

La tecnologia dell'inkjet printing affonda le sue radici nei primi decenni dell'Ottocento con gli studi di Young, Laplace e Savart e viene sviluppata su scala commerciale attorno alla metà del Novecento [1]. Tale tipologia di stampa prevede la deposizione di materiali in fase liquida, detti inchiostri, sotto forma di gocce uguali tra loro al fine di riprodurre un'immagine su un substrato senza necessitare di stampi. Nel XX secolo, la tecnica ha trovato larga applicazione nel settore grafico, ma negli ultimi decenni il suo impiego è stato rivolto anche alla stampa di materiali e con particolare interesse nell'implementazione di inchiostri funzionali, ossia costituiti da un solvente e da un componente elettricamente rilevante (conduttivo, semiconduttivo o isolante), con l'eventuale presenza di stabilizzanti.

Gli aspetti salienti della stampa a getto d'inchiostro riguardano le modeste quantità di materie prime necessarie, le blande condizioni operative, la scalabilità e la flessibilità, oltre che la semplicità applicativa.

Nel presente elaborato, si propone una formulazione acquosa a base di nanoparticelle d'oro (da qui AuNPs), applicata alla produzione di un pattern personalizzato, elettricamente conduttivo e con dettagli micrometrici. La stampante a disposizione per l'esperienza si avvale di tecnologia DOD (drop on demand)[2, 3]: il meccanismo di espulsione prevede che l'inchiostro si accumuli in ugelli cavi che, dotati di un piezo che si deforma sotto un impulso di potenziale elettrostatico (l'intensità dell'impulso è regolata dal parametro *firing voltage*, mentre il suo sviluppo nel tempo rientra in quello detto *waveform*), subiscono una pressione tale da farlo proiettare all'esterno della cartuccia sotto forma di goccia. Esiste anche una variante termica della tecnica, meno comunemente diffusa nell'ambito della stampa con inchiostri funzionali poiché alte temperature di lavoro possono compromettere l'integrità di questi ultimi.

In fase di stampa, dopo che la goccia viene emessa, impatta sulla superficie di un substrato e qui si appiattisce coprendone una porzione di superficie (spot) variabile a seconda di proprietà come la viscosità o la tensione superficiale dell'inchiostro, ma anche dell'affinità chimica verso

il substrato stesso[4]. Una volta evaporato il solvente, il soluto o disperso rimane aderente al substrato e restituisce, nell'insieme degli spot, il pattern caricato come input digitale.

1.2 Proprietà chimico-fisiche delle nanoparticelle metalliche

Per “nanoparticelle” (da qui “NPs”) si intendono materiali con dimensioni nella scala dei nanometri, con la particolarità di avere caratteristiche chimico-fisiche che deviano sensibilmente da quelle dei singoli atomi o molecole che le compongono, come da quelle dello stesso quando in forma macroscopica.[5]

Quasi tutti i materiali possono essere strutturati (o assemblati) in forma nanometrica, dai polimeri organici, ai composti inorganici, passando per i metalli. In questo elaborato l'attenzione è stata focalizzata sulle nanoparticelle d'oro (da qui AuNPs), di particolare interesse per le loro peculiari proprietà ottiche per la stabilità chimica¹.

Quando NPs metalliche sono investite da una radiazione elettromagnetica con lunghezza d'onda molto maggiore della loro dimensione, subiscono una polarizzazione dei loro elettroni in banda di conduzione², che porta ad una separazione di carica dipolare. La tendenza a ripristinare l'equilibrio di distribuzione di carica sulla particella risulta in una forza di segno opposto alla polarizzazione, data dall'attrazione da parte del reticolo dei nuclei metallici. Quando l'oscillazione collettiva di cariche elettroniche entra in risonanza con la radiazione elettromagnetica incidente, si verifica la risonanza plasmonica di superficie localizzata (LSPR, *Localized Surface Plasmon Resonance*), visibile come banda dello spettro di estinzione delle nanoparticelle.[5,6,7,8]

La posizione della LSPR dipende quindi dalla dimensione e forma della nanoparticella, il suo materiale e l'indice di rifrazione del mezzo che la circonda, come evidenziato negli anni Cinquanta da Turkevich et Al[9]. È infatti riportato come AuNPs sferiche monodisperse di diametro di 20 nm mostrino una banda di assorbimento con massimo a 522 nm. Al crescere delle dimensioni delle particelle, questa banda risulta gradualmente più spostata verso il rosso e più allargata. Il contributo di scattering assume altresì un'importanza crescente nell'estinzione totale a partire dai 50 nm. La forma delle nanoparticelle determina invece l'insorgenza di più bande, fino anche a coprire tutto l'intervallo del visibile, per via dello sviluppo di nuovi e differenti modi plasmonici. Similmen-



Figura 1.1: Fotografia di un campione di AuNPs in soluzione acquosa con PVA dopo essere stato centrifugato. Da notarsi il colore rosso vivo del surnatante.

¹Nella review di Ghosh e Pal [Generalmente le nanoparticelle metalliche sono suscettibili a reazioni con l'atmosfera, come l'ossidazione, cosa che non risulta per l'oro come anche per gli altri metalli dell'undicesimo gruppo.[5]

²la differenza in energia tra la banda di valenza e banda di conduzione dipende dalla dimensione delle nanoparticelle, per via del numero di atomi, e quindi di orbitali atomici, che le compongono

te a quest'ultimo caso, nanoparticelle aggregate tra loro mostrano la tendenza di formare bande allargate verso il rosso, la cui intensità cresce con l'aumentare del livello di aggregazione e, allo stesso tempo, di mostrare una riduzione d'intensità nella banda attorno ai 520 nm.

Lo spettro di estinzione dell'oro colloidale prodotto in questo elaborato è caratterizzato da una banda nella regione spettrale del verde con picco a 518 nm nella soluzione iniziale, ottenuta via laser ablation, il quale si riscontra essere traslato a 520 nm dopo la funzionalizzazione con PVA. In entrambi i casi, la sospensione presenta un vivace color rosso.

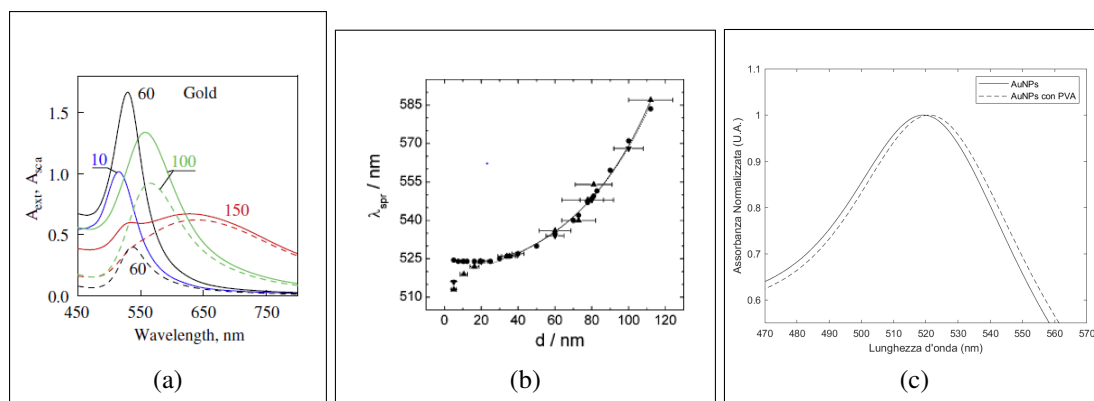


Figura 1.2: a. Figura tratta dall'articolo di Khlebtsov et Al.[7], in cui sono rappresentati in un singolo grafico gli spettri di estinzione (linea continua) e scattering (linea tratteggiata) di sospensioni AuNPs sferiche monodisperse di differenti diametri. Il dominio delle lunghezze d'onda circonda la prima banda di risonanza del plasmonico di superficie.
 b. Correlazione non lineare tra il diametro di AuNPs in acqua e la lunghezza d'onda della LSPR. Cerchi: posizione calcolata; Triangoli con punta in su: AuNPs sintetizzate in laboratorio; AuNPs commerciali. La linea tratteggiata presenta un fitting esponenziale che interpola i punti calcolati per diametri superiori a 25 nm. Figura tratta dall'articolo di Haiss et Al.[10]
 c. Confronto tra i picchi di risonanza plasmonica negli spettri normalizzati delle AuNPs in soluzione acquosa 10 μM di NaCl prima e dopo l'aggiunta di PVA.

1.3 Laser Ablation in mezzo liquido

La tecnica di produzione di nanoparticelle d'oro scelta per l'esperienza descritta in questo elaborato è detta PLAL (*Pulsed Laser Ablation in Liquid*) o LASiS (*Laser Ablation Synthesis in Solvent*).

In breve, questa tecnica consente di produrre nanoparticelle da metalli nobili attraverso il bombardamento con un laser impulsato di un campione massivo (detto *target*) e per tale ragione rientra nel novero delle tecniche *top-down*. In alternativa, la sintesi di NPs metalliche può essere anche effettuata tramite metodi *bottom-up*, di concezione più antica dei primi, che prevedono la riduzione chimica o elettrochimica di ioni metallici in presenza di molecole che ne controllino la crescita. Nel caso dell'oro, un reagente molto spesso impiegato in tali sintesi è l'acido cloroaurico (HAuCl_4), alcuni esempi sono riportati nella review di Khlebtsov et Al.[7].

Tra i principali vantaggi della LASiS, rispetto ad altre sintesi chimiche, si considerano l'assenza di precursori e la completa conversione del reagente a prodotto utile (alta atom economy) e l'assenza di specie chimiche cappanti o surfattanti sulle nanoparticelle metalliche. Da quest'ultima ne consegue che le particelle risultano libere da leganti e dunque siano disponibili per una funzionalizzazione mirata (più efficiente rispetto ad uno scambio di legante), che eventualmente impiegabili per applicazioni che ne sfruttano proprietà localizzate in prossimità della superficie (e.g. come elettrodi o sensori per *Surface Enhanced Raman Scattering*).

Come riportato nella review di Fazio et Al. [11], il meccanismo della LASiS prevede che in un primo momento avvenga l'irraggiamento del campione (target metallico e solvente) ed in particolare del metallo massivo per un periodo di tempo nell'ordine dei nanosecondi. In una porzione di spazio prossima alla superficie del target e limitata per via del solvente liquido, si forma un plasma. Nella regione centrale del plasma le temperature sono generalmente più alte che nei bordi, dove il solvente lo raffredda più repentinamente. Le NPs che si formano nella prima sono risultanti da equilibri termodinamici di crescita ed evaporazione, sono sferiche ed hanno una dispersione relativamente bassa in termini di dimensioni (10-20 nm di diametro), quelle formate ai bordi sono più irregolari. La crescita è descritta come un fenomeno elettrostatico in cui alla NP viene sommato sequenzialmente un elettrone e poi un catione metallico. L'evaporazione dovuta alle alte temperature del plasma compete con la crescita e stabilizza la dimensione delle NPs che si formano nel suo centro. All'uscita dal plasma, le NPs conservano un eccesso di carica negativa che ne previene l'aggregazione. Le NPs vengono in seguito allontanate dal metallo massivo per via di espansione e compressione della bolla di vapore che si forma all'interfaccia tra plasma e solvente ed il colloide risulta stabile per repulsione elettrostatica.

Al termine del processo, il materiale ablato risulta ripartito tra le NPs di dimensione regolare compresa tra i 10 e i 20 nm che si sono formate al centro del plasma, quelle di dimensione e massa irregolare che si sono formate ai margini del plasma, o per aggregazione di altre più piccole, ed infine grossi frammenti di centinaia di nanometri, che in genere si depositano sul fondo del contenitore impiegato. Una attenta calibrazione delle tempistiche e modalità di ablazione (per esempio la salinità del solvente) permette di massimizzare la qualità del materiale ablato.

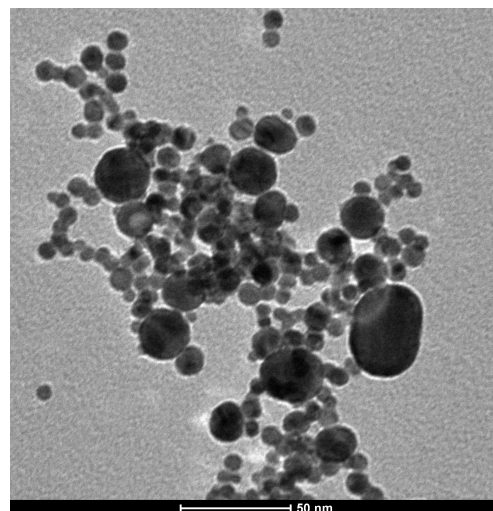


Figura 1.3: Immagine ottenuta mediante TEM di un gruppo di AuNPs da LASiS.

Capitolo 2

Materiali e metodi

2.1 Reagenti

- Acqua bidistillata
- Acqua MilliQ
- Cloruro di Sodio:
- Oro
- Polivinilalcol: *Fluka*; Grado di polimerizzazione = 500; Massa polimerica media = 22000 Da
- * Solventi tecnici:
 - Acqua regia (1:3 HNO₃-HCl)
 - 2-Propanolo (IPA): *Sigma-Aldrich*; puro al $\geq 99.8\%$
 - Acetone: *Sigma-Aldrich*; puro al $\geq 99.5\%$
 - soluzione pulente per siringhe *Hamilton* 18310

2.2 Strumenti

- Laser Quantel *Q-Smart 450*
- Spettrofotometro *Cary 5000 UV-Vis-NIR*
- Stampante Fujifilm *Dimatix Material Printer DMP-2800*
- Microscopio ottico Renishaw con ottica Leica
- Tester *FSK-830LN*

2.3 Produzione delle nanoparticelle d'oro

Per la LASiS è stata impiegato come target una pastiglia d'oro di massa 0.5582 g e come solvente circa un litro di soluzione 10 μmol di NaCl in acqua bidistillata.

Il laser utilizzato ha sorgente Nd:YAG a 1064 nm con durata dell'impulso di 9 ns e frequenza di irraggiamento di 20Hz. La potenza utilizzata è pari a 1.54 W e lo spot circolare d'impatto sul target è di circa 2 mm di diametro.

Il processo viene svolto in flusso continuo attraverso una pompa peristaltica che permette il riciclo del mezzo acquoso dentro e fuori dalla celletta in vetro in cui è depositato il target di Au. È stato necessario provvedere manualmente al periodico aggiustamento della posizione del target relativamente allo spot fissato del laser al fine di garantire che quest'ultimo impattasse omogeneamente su un target in progressivo deterioramento.

La purezza e la concentrazione della soluzione sono state monitorate nel tempo mediante misure di estinzione effettuate allo spettrofotometro UV-Vis-NIR. In assenza di bande nel rosso e nel vicino infrarosso (indicanti la presenza di aggregati d'oro, non funzionali agli scopi dell'esperienza), ci si è focalizzati sul picco di assorbimento a circa 520 nm, terminando la laser ablation quando questo ha raggiunto un'assorbanza di 0.7.

Al termine delle operazioni, si osserva che la pastiglia d'oro è quasi del tutto consumata, ne rimangono soltanto schegge di piccole dimensioni.

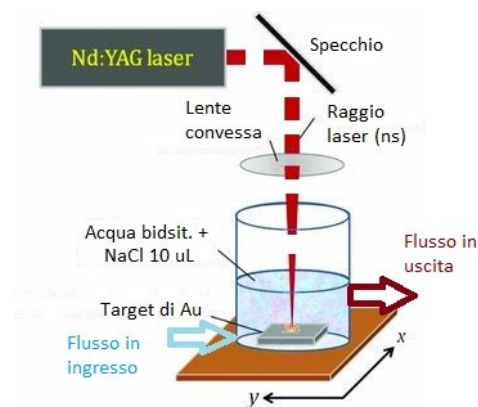
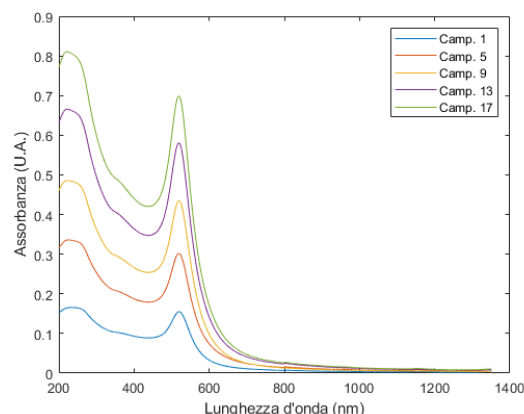


Figura 2.1: Rappresentazione schematica dell'impianto allestito per la LASiS in flusso continuo descritta nel paragrafo 2.3.

Figura 2.2: Nell'immagine sono riportati sovrapposti alcuni degli spettri di estinzione effettuati periodicamente al fine di monitorare la concentrazione delle nanoparticelle nella soluzione di ablazione. La durata complessiva della LASiS in flusso continuo si è attestata attorno alle 9 ore ed ogni campionamento è effettuato a 35 minuti dal precedente.



2.4 Preparazione dell'inchiostro

La procedura di riferimento, nell'esperienza esposta, è parte di un know-how recentemente acquisito dal gruppo che mi ha ospitato, il Nanostructures Optics Laboratory, ed in prossima pubblicazione.

È stata preparata una soluzione di PVA sciogliendone, per sonicazione a 69°C, 0.5142 g in 40.0 ml di acqua bidistillata.

Sono stati miscelati 30.0 ml di quest'ultima soluzione a 270.0 ml della soluzione contenente nanoparticelle d'oro, così da prevenirne l'aggregazione quando sottoposte a pressione come nelle fasi di centrifugazione e di espulsione dalla cartuccia durante la stampa. La miscela è stata posta in agitazione con ancorretta magnetica per circa un'ora e mezza. Dopodichè la composizione della soluzione di AuNPs e PVA è stata stimata attraverso l'applicazione Matlab progettata e implementata da Litti L. e Meneghetti M.[12], basata su simulazioni BEM (*Boundary Element Method*), e ne risulta che la concentrazione di nanoparticelle è pari a 0.614 nM, con una distribuzione di stati di aggregazione che ne prevede il 70% in forma monoparticellare, il 9% come biparticellare ed il 14% come triparticellare.

In seguito, la soluzione così ottenuta viene purificata e concentrata per centrifugazione. Allo stesso tempo, il processo di centrifugazione permette anche di ridurre la dispersione in termini di dimensioni delle particelle, eliminando la frazione di particelle più piccole. Aliquote da 10 ml di soluzione iniziale sono caricate in provette falcon, poi sottoposte a cicli di centrifugazione di 3 ore, alla velocità di 4470 RCF e a temperatura ambiente. Al termine della centrifugazione, si rimuove il surnatante e si aggiunge nuova soluzione madre nella falcon al fine di ripristinare il volume iniziale. Dopo aver mescolato il contenuto della falcon, sottoponendolo per qualche minuto a sonicazione, si reitera il processo, a partire dalla centrifugazione, fino a quando tutta la soluzione iniziale è stata concentrata.

Dopo tre cicli di centrifugazione, sono stati così trattati circa 230 ml di soluzione iniziale e da questa sono stati ottenuti circa 2 ml di soluzione concentrata (chiamato da qui in avanti semplicemente "inchiostro").

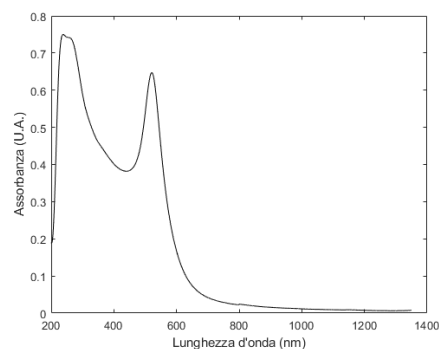


Figura 2.3: Spettro di estinzione della soluzione di AuNPs e PVA a cui sono riferite le stime nel paragrafo.

Per stimare la concentrazione della soluzione, si è effettuato uno spettro UV-Vis su un campione diluito 1:100 (5.0 μl di inchiostro in 495.0 μl di acqua MilliQ). A partire da questo e con l'ausilio del medesimo software citato in precedenza, si è stimato che la concentrazione di nanoparticelle è pari a 153 nM.

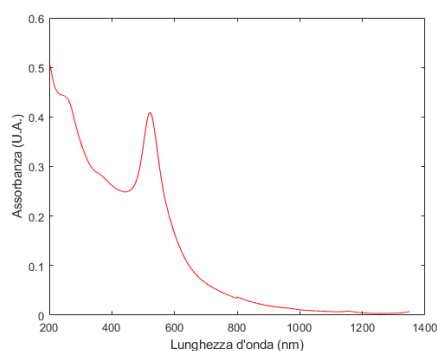


Figura 2.4: Spettro di estinzione dell'inchiostro diluito 1:100 a cui sono riferite le stime riportate nel paragrafo.

2.5 Pattern da stampare

Il pattern scelto per la stampa è quello di un elettrodo interdigitato. Questo tipo di dispositivi, utili per analisi conduttimetriche nel campo della sensoristica[13], richiedono grande precisione nella costruzione in quanto i pin (detti anche "fingers") terminali risultano spessi poche decine di micrometri e distanziati altrettanto. Al fine di ottenere un interdigitato funzionante, i fingers terminali non devono toccarsi, precludendo quindi il passaggio di corrente in assenza di un mezzo che li connetta.

Il disegno progettato prevede la presenza di tre quadrati di dimensioni 5x5 mm, utili per agevolare il contatto con un generatore, i bracci sono lunghi 10 mm e larghi 1 mm e presentano dei raccordi di lato lungo di 2 mm e lato corto di 1 mm che terminano con i pin.

I pin hanno spessore di 40 μm e sono lunghi 0.5 mm. La separazione tra i pin è fissata a 40 μm e la compenetrazione è pari a 0.3 mm.

Si fa notare che i due set di pin sono orientati su assi ortogonali, a cui ci si riferisce come x (orizzontale) e y (verticale). Lo scopo è quello di verificare in generale le performance della stampante, differenziando la risoluzione che si può ottenere sull'asse x e sull'asse y, e valutare la qualità della stampa attraverso misure di resistenza elettrica e osservazione in microscopia ottica.

Per effettuare il disegno è stato impiegato il software gratuito per immagini vettoriali *Inkscape*. Il file è stato esportato in primo luogo come portable network graphics (estensione .png) e successivamente convertito in bitmap monocromatico, così da poter infine convertirlo nel for-

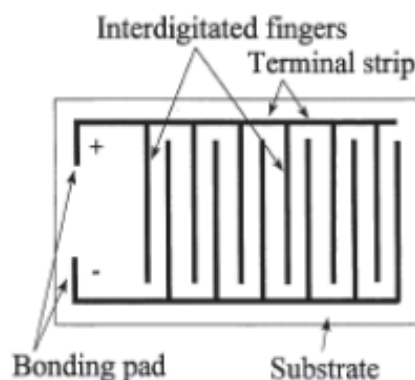


Figura 2.5: Rappresentazione schematica di un elettrodo interdigitato [14].

mato proprietario della stampante (.ptf) per mezzo del software ad essa collegato.



Figura 2.6: Pattern digitale per come appare nel suo formato *bitmap monocromatico*.

2.6 Stampa

Il substrato solido scelto per la stampa è stato un vetrino da microscopio di spessore 1 mm (marca: *Thermo Scientific - Menzel-Gläser*). Prima della stampa, questo è stato sottoposto ad una procedura di lavaggio costituita da una doppia sonicazione da 15 minuti, prima con acetone e poi con alcol isopropilico. L'asciugatura è stata eseguita tramite flusso di azoto gassoso in entrambi i casi.

Da microscopia in dark field si è osservata l'ingente presenza di polvere ed altri corpuscoli indesiderabili sulla superficie del vetrino e dell'oggetto stampato, è pertanto consigliabile procedere con la stampa immediatamente dopo aver concluso la pulizia del substrato. Se questo non dovesse dimostrarsi sufficiente, si potrebbe modificare la routine di lavaggio aggiungendo una sonicazione in soluzione piranha seguita da abbondanti risciacqui con acqua bidistillata prima delle due in solvente organico. In questo caso, è necessario valutare con cautela la durata del trattamento con acido, poichè esso tende ad aumentare l'idrofilicità del vetro e, di conseguenza, favorisce l'aumento della superficie di contatto con la goccia d'inchiostro (che è acquoso), a discapito della risoluzione della stampa.

La cartuccia utilizzata per la stampa presenta ugelli con capacità di espulsione pari a 10 pL. Sebbene questa sia dotata di 16 ugelli, per motivi legati all'omogeneità ed alla regolarità di espulsione delle gocce di inchiostro, ne è stato utilizzato uno soltanto.

Prima dell'utilizzo, l'inchiostro è stato sottoposto a sonicazione per qualche minuto al fine di allontanare gas disciolti e migliorarne l'uniformità. Per caricare il modulo della cartuccia sono stati inseriti circa 150 μL di inchiostro, quantità ampiamente in eccesso rispetto a quella necessaria per realizzare le stampe qui presentate, e la cartuccia così preparata è stata lasciata a riposare per circa un'ora.

Per la deposizione dell'inchiostro è stato impostato un drop spacing di 15 μm , ritenuto tale da permettere una sufficiente sovrapposizione tra gocce ai fini di ottenere un film conduttivo, e una conseguente risoluzione di 1693 dpi¹. Dato che la precisione dichiarata dal produttore per la deposizione in uno stesso punto in due strati successivi è di 25.0 μm , si è scelto di procedere ad una stampa a singolo layer di inchiostro, in modo da favorire l'accuratezza nella rappresentazione del pattern.

¹*Dots per Inch*: numero di punti stampati su un segmento di lunghezza di un pollice.

In ultimo, il substrato stampato è stato sottoposto a cottura in forno tubolare a 500°C per 3 ore in flusso d'aria forzato, condizioni che, secondo conoscenze pregresse, risultano sufficienti a degradare completamente il PVA in H₂O e CO₂.

2.7 Lavaggio cartucce

La stampante ha richiesto qualche giorno per poter essere messa in condizioni operative e questo è stato dovuto principalmente a due fattori: difficoltà nello sbloccare ugelli funzionanti delle cartucce ed il fatto che l'inchiostro viene usato più concentrato rispetto a quello del know-how già a disposizione.

Per risolvere il primo punto, si è provato inizialmente a far flussare o aspirare eventuali residui ostruenti gli ugelli applicando pressione positiva o negativa attraverso il raccordo interno cartuccia-modulo di stampa² con esiti non soddisfacenti.

Un secondo tentativo, rivelatosi efficace, è stato invece il metodo della pulizia per sonicazione con solvente. La procedura proposta prevede la doppia sonicazione della cartuccia per 35 minuti prima in soluzione diluita 1:20 in volume di soluzione pulente per siringhe *Hamilton 18310* in acqua distillata e poi in alcol isopropilico puro al 99.8%. Prima della stampa con inchiostro, è necessario effettuare un ciclo di pulizia e stampa equipaggiando la cartuccia con modulo caricato con la soluzione Hamilton e poi con alcol isopropilico.

Il secondo punto affrontato riguarda la difficoltà di eiezione di un inchiostro più concentrato in AuNPs e quindi, verosimilmente, più viscoso³. Per forzarne l'uscita, si è agito impostando un potenziale alla membrana piezoelettrica di 18 V ed una waveform con le seguenti caratteristiche: altezza della cartuccia di 1 mm, temperatura del piatto a 40°C, slew rate = 1.09, duration = 30.080 μ s, width = 57.920 μ s.

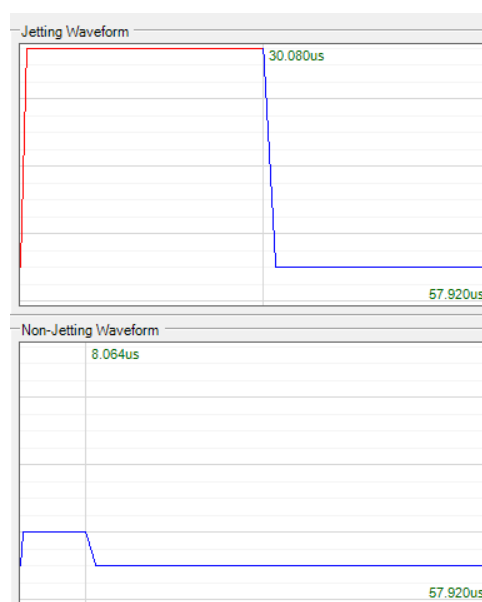


Figura 2.7: Waveform impostata nell'esperimento.

²Serbatoio contenente il carico per la stampa, e.g. inchiostro o specie chimiche per la pulizia.

³Da manuale d'uso, la viscosità consigliata dell'inchiostro è pari a 10-12 cPs[15], per confronto l'acqua ha viscosità pari a circa 1 cPs ($\eta_{\text{H}_2\text{O}}(25\text{C}) = 0.89 \text{ cPs}$)[16]. Per via della bassa quantità di inchiostro a disposizione, non è stato possibile caratterizzarlo sotto questo punto di vista.

2.8 Distribuzione delle dimensioni degli spot stampati

Per capire quali fossero effettivamente le dimensioni delle gocce emesse dalla cartuccia durante la stampa, come detto anche in funzione della bagnabilità del substrato, si è optato per la produzione di un pattern avente pixels abbastanza separati⁴ da isolare ogni singola goccia. Questa stampa è stata caratterizzata per microscopia ottica acquisendo immagini con obiettivo 50x, analizzate poi tramite software *ImageJ*.

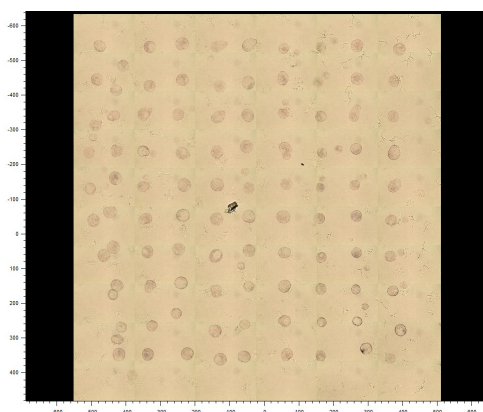


Figura 2.8: Immagine del campione riportata nella versione adattata al fine di accomodare l'analisi automatica da parte del software. In primo luogo, il file iniziale è stato convertito in formato 8bit, in seguito è stata applicata la funzione *threshold*, che ha evidenziato gli spot, infine, dopo aver convertito la scala dell'immagine dai pixel ai millimetri ed aver pulito manualmente l'immagine, è stata applicata la funzione *Analyze Particles*, che ha estratto informazioni da tutte le porzioni contornate in azzurro.

Il campione complessivo comprende 113 spot.

Il software ne estrae la superficie e, approssimandone la forma come circolare, sono stati calcolati i diametri. Come si evince da figura 2.8, il valore medio calcolato per il diametro delle gocce depositate su substrato è di $26.16 \pm 0.93 \mu\text{m}$. I valori inferiori a questi, generalmente meno frequenti, sono probabilmente da imputare a gocce satellite formatesi a causa di un'imperfetta espulsione dall'ugello della cartuccia. Proprio queste ultime sono riscontrabili nell'immagine 2.8 come quegli elementi che esulano dal pattern ordinato che ricomprende maggioranza degli spot.

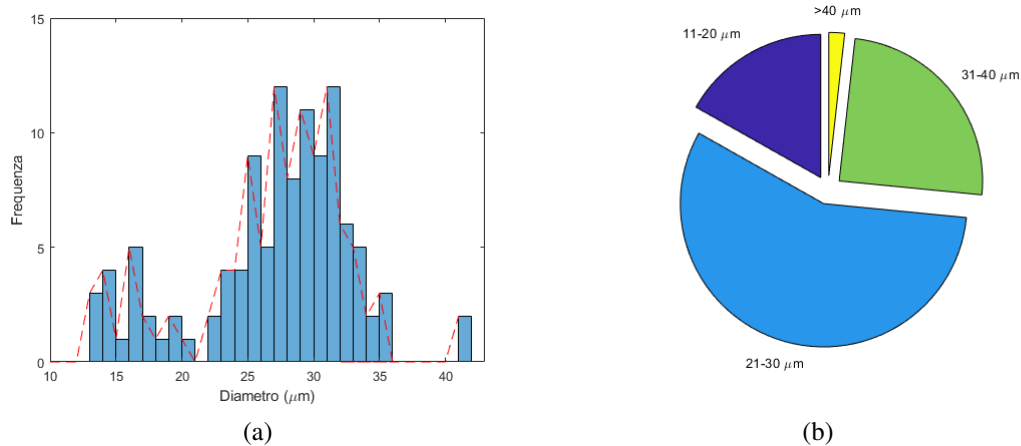


Figura 2.9: Differenti rappresentazioni grafiche della distribuzione delle dimensioni degli spot nel campione analizzato.

⁴254 dpi, a cui corrisponde un drop spacing di $100 \mu\text{m}$.

Capitolo 3

Risultati

3.1 Osservazione al microscopio

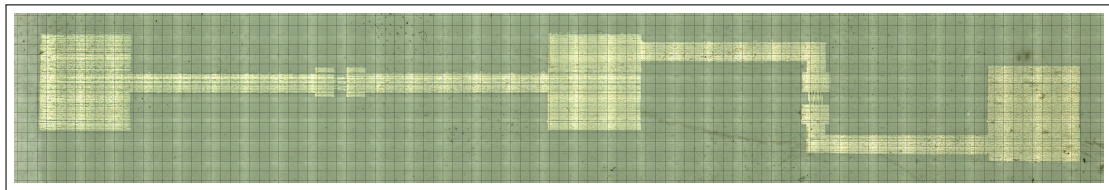


Figura 3.1: Immagine **a**: fotografia al microscopio ottico dell'interdigitato stampato. La griglia aggiunta è composta da quadrati di lato $500\mu\text{m}$. Ottica 5x.

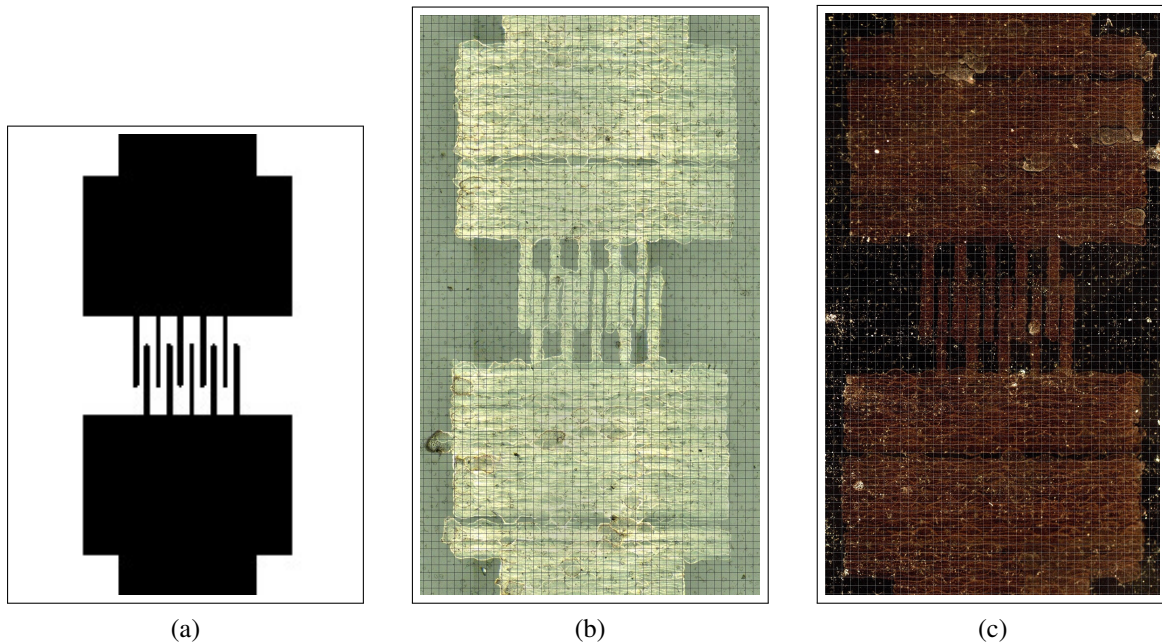
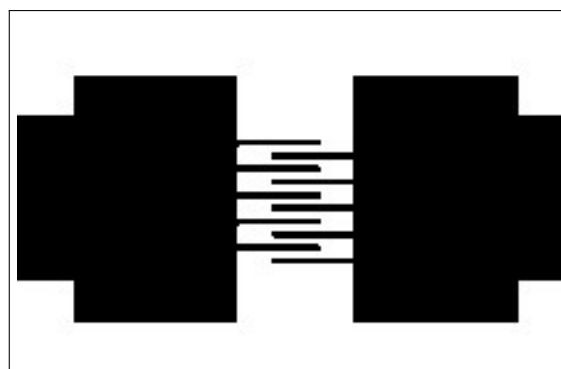
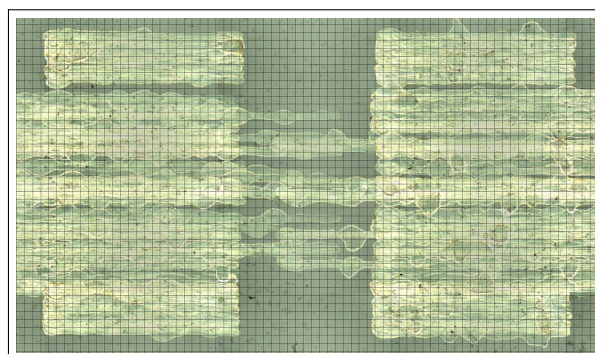


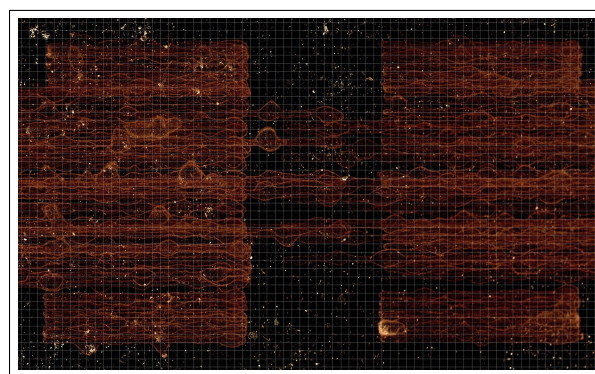
Figura 3.2: Set di pin verticali della stampa. a) dettaglio dell'input di stampa in formato bitmap; b) immagine al microscopio della stampa in bright field, ottica 10x; c) immagine al microscopio della stampa in dark field, ottica 20x. Nelle immagini al microscopio è applicata una griglia di quadrati di lato $40\mu\text{m}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 3.3: Set di pin orizzontali della stampa. a) dettaglio dell'input di stampa in formato bitmap; b) immagine al microscopio della stampa in bright field, ottica 10x; c) immagine al microscopio della stampa in dark field, ottica 20x. Nelle immagini al microscopio è applicata una griglia di quadrati di lato $40 \mu\text{m}$.

Dalle immagini acquisite è possibile ricavare informazioni circa la qualità del processo di stampa.

Osservando l'elemento stampato prima di tutto nel suo insieme, emergono subito due aspetti: la scarsa uniformità del film e la totale assenza di alcune righe, saltate in fase di deposizione.

In primis, si può vedere che nell'estensione del film si contrappongono regioni in cui il colore dorato è marcato per via dell'alta concentrazione di spot, mentre in altre il metallo sembra distribuirsi sul perimetro di chiazze o linee, lasciando degli spazi centrali sensibilmente diluiti. Ciò è dovuto all'effetto di "coffee ring" descritto nell'articolo di Deegan et Al.[17], che si verifica nell'ambito dell'evaporazione del solvente da gocce di una soluzione o colloide interagente con

un substrato che ne fissa il perimetro. Il progressivo allontanamento del solvente come vapore induce correnti interne alle gocce che ne spingono il soluto/disperso verso i bordi.

In contrasto a tale fenomeno, che causa diluizione del materiale elettricamente conduttivo nella regione centrale del film stampato, sono presenti diverse proposte in letteratura.

Una prima possibilità riguarda il pretrattamento del substrato al fine di aumentarne l'idrofobicità, così da indurre nelle gocce un alto angolo di contatto e la conseguente concentrazione della fase dispersa nella zona centrale dello spot durante e dopo l'evaporazione del solvente. Si nota, tuttavia, che tale misura indurrebbe una riduzione delle dimensioni degli spots stampati e dunque la necessità di aggiornare completamente i parametri operativi ottimali.

Un'alternativa è data dal provocare correnti convettive che controbilancino il trasporto di materia verso la periferia dello spot sfruttando l'effetto Marangoni¹[3, 4,18,19] ottenuto imponendo che nella fase disperdente della goccia si formino delle regioni di contatto tra liquidi con differente tensione superficiale o aggiungendo un nuovo componente alla soluzione, come per esempio il glicol etilenico², o causando gradienti di temperatura nel solvente stesso per contatto con il substrato preriscaldato. Come fatto notare da Soltman e Subramanian[18], inoltre, essendo il processo di formazione dei *coffee rings* dipendente dal perimetro del fluido depositato, una goccia isolata ne è maggiormente soggetta rispetto ad una linea, specie se questa è uniforme. E dunque lecito aspettarsi un arginamento del fenomeno già una volta ottimizzate le condizioni di stampa.

La seconda criticità riscontrata, relativa all'assenza di alcune sequenze di spots, ha a che fare con l'affidabilità dello strumento di stampa in sé. L'operatore, infatti, non ha possibilità di monitorare il corretto funzionamento della testina di stampa ed eventualmente effettuare manutenzione tempestivamente; pertanto, l'otturazione di un ugello può causare la mancata deposizione in diverse gocce. La probabilità di imbattersi in intere righe "bianche" è verosimilmente ridotta dalla stampa di più layers, contestualmente impraticabile a causa dell'insufficiente ripetibilità dei punti nei diversi strati.

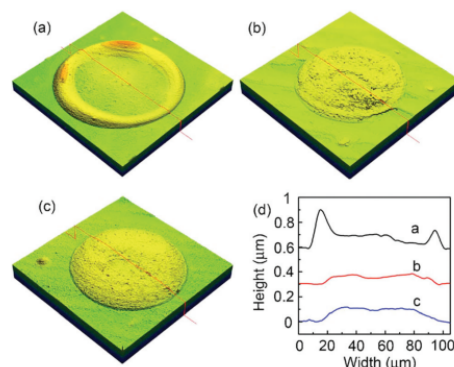


Figura 3.4: Figura presa dall'articolo di Nayak et Al.19, in cui è presentata la distribuzione delle nanoparticelle d'argento contenute in inchiostri acquosi a diversa percentuale in peso di glicol etilenico, assente nel caso (a) e in maggior quantità in (c) che in (b). Nell'immagine (d) è raffigurata la sezione bidimensionale. L'aggiunta di una frazione di solvente più altobollente dell'acqua è una strategia per abbattere i flussi di NPs all'interno della goccia durante l'evaporazione dei solventi, responsabili del *coffee ring effect*

¹Flussi di materia che si verificano all'interfaccia tra due liquidi con differenza di tensione superficiale, la velocità del flusso è proporzionale a tale differenza.

²che ha minor tensione superficiale dell'acqua ed è più altobollente[16]

Spostando ora l'attenzione sulle figure 3.3 e 3.6, è interessante notare che si possono distinguere due differenti morfologie di linea stampata tra quelle annoverate nell'articolo degli stessi Soltman e Subramanian[18]. La stampa lungo l'asse x (parallelo alla direzione di movimento della testina di stampa) rientra nella forma detta *bulging*, in cui il distanziamento tra le gocce è insufficiente e ne causa la coalescenza, per cui si riscontra un'instabilità della linea stampata che viene resa come un alternarsi di chiazze di grandi dimensioni a segmenti sottili e diluiti. Seppur meno visibile per via della maggior densità degli spot, si osserva una analoga morfologia nelle righe costituenti la regione compatta del film. In entrambe le situazioni, la resa della stampa in questione incide sulla qualità del prodotto, nel primo caso abbatte la precisione nella riproduzione dei dettagli ed infatti i fingers dell'interdigitato sono pressochè fusi tra loro, mentre nel secondo caso si osserva un'accentuazione del *coffee ring effect*, per via della formazione di gocce particolarmente grandi, che peggiora sensibilmente l'uniformità del film con verosimili ripercussioni sulla conduttività.

Probabilmente, aumentando il drop spacing a $20 \mu\text{m}^3$, al costo di diminuire la quantità di materiale conduttivo depositato, si è possibile ottenere una stampa più omogenea e meglio risolta.

Lungo l'asse y (ortogonale alla direzione di movimento della testina di stampa) si osserva un comportamento di tipo *stacked coins*, poichè tempo che intercorre nella deposizione di due gocce contigue è tale da far sì che la prima delle due si sia già asciugata quando la seconda viene rilasciata; pertanto, nella stampa sono distinguibili i perimetri dei singoli spot. Dalle immagini a disposizione, acquisite dall'alto rispetto alla stampa, appare che i bordi dei fingers siano nettamente meglio definiti rispetto al caso citato in precedenza, è tuttavia molto probabile che il film stampato in questo modo presenti uno spessore discontinuo. Inoltre, si può notare che i fingers più problematici, riguardo la presenza di contatti con i vicini, sono del tutto sovrapponibili alla particolare deformazione che si è sviluppata nel file bitmap monocromatico al momento della riformattazione alla risoluzione di 1693 pixel^4 , infatti è visibile come alcuni sono più spessi di altri e per questo il software della stampante ha imposto la deposizione di coppie di spots orizzontali lungo lo sviluppo in colonna. In seguito,

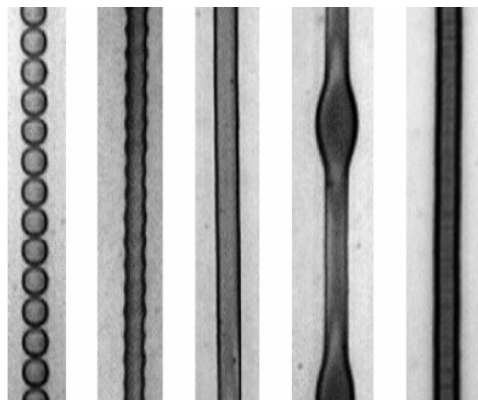


Figura 3.5: Immagine tratta da Soltman e Subramanian[18]. Sono rappresentati esempi di linea stampata, rispettivamente da sinistra a destra: linea a spot isolati; linea smerlata; linea uniforme; linea a bozzi (*bulging*); linea di tipo *stacked coins*, con ingrandimento alla destra.

³Come tentativo estremo si può provare $25 \mu\text{m}$, ma in questo caso aumenta fortemente il rischio ottenere una sovrapposizione degli spots insufficiente a permettere la conduzione di corrente elettrica da parte dello stampato.

⁴Scelta affinché, con un drop spacing di $15 \mu\text{m}$, avvenisse la deposizione di una goccia in corrispondenza di ogni pixel.

dato che la doppia deposizione rende i pin più spessi, anche gocce depositate in una stessa riga sono più vicine del previsto e, poiché molto prossime tra loro nella sequenza di deposizione, è ragionevole ipotizzare possano entrare in contatto quando ancora fluide e dunque sviluppare una coalescenza direttamente riscontrabile come punto di giunzione tra fingers adiacenti.

Nel caso in cui fosse necessario ricondurre la forma della stampa all'uniformità ottimale, si ipotizza che, oltre agli eventuali aggiustamenti del drop spacing descritti sopra, potrebbe essere sufficiente agire sul periodo intercorrente tra le deposizioni di righe adiacenti nelle colonne di spot che formano i fingers. In questa logica, si propone di modificare il design del film conduttivo in modo tale che gli spot di interesse aggettino verticalmente dal resto della struttura, così che, essendo gli unici elementi delle rispettive righe, siano stampati a brevi distanze di tempo.

In quanto alle problematiche sorte per via delle deformazioni del bitmap di partenza, si ipotizza che queste si possano risolvere tramite modulazione delle dimensioni del disegno digitale, sempre tenendo conto del diametro degli spot. Pur non disponendo di un criterio generale, dalle prove effettuate con misure⁵ a 20, 30 e 40 μm si nota che la miglior definizione si ottiene a 30 μm , pertanto è paradossalmente verosimile che dei pins più risolti si sarebbero potuti ottenere a dimensioni addirittura inferiori a quelle testate nella pratica.

Alle condizioni sperimentali implementate, la stampa di maggior qualità si è ottenuta lungo l'asse y, direzione in cui i fingers sono parsi decisamente meglio risolti ed anche più colorati, indice del maggior contenuto (ovvero della minor dispersione) di materiale funzionale. I dati a disposizione non permettono, tuttavia, di distinguere una direzione di stampa preferenziale in senso assoluto. È evidente la suscettibilità delle prestazioni rispetto alle condizioni di lavoro, quest'ultime possono, infatti, ripercuotersi in diversa misura sulle due direzioni, favorendo alternativamente l'una o l'altra.

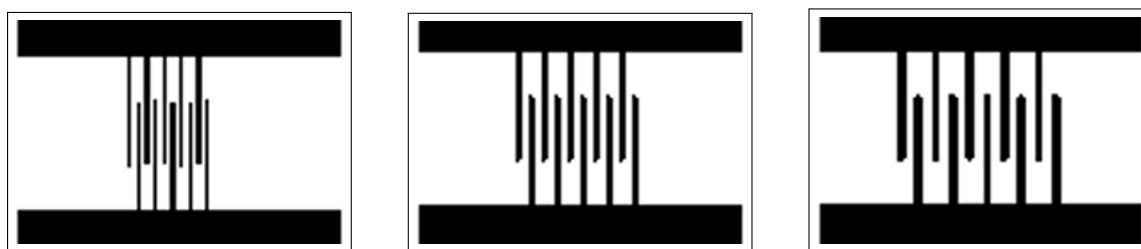


Figura 3.6: Ingrandimenti relativi alla regione dei fingers verticali nei bitmap monocromatici a risoluzione 1693 dpi con rispettive dimensioni di 20, 30, 40 μm da sinistra a destra.

3.2 Prove di conduttività elettrica

Le prove sono state effettuate innestando sulla stampa molteplici contatti, costituiti da strisce di lamina di rame adesiva connesse al disegno in più punti tramite della pasta di carbonio conduttiva e collegati, in fase di analisi, ad un tester.

⁵Riferite a spessore e distanziamento tra i fingers.

Si è riscontrato che nella stampa completa nessun tratto conduce corrente elettrica. Risulta tuttavia che una stampa precedentemente eseguita ed incompleta dal punto di vista della realizzazione del disegno abbia una resistenza compresa tra i 1300 ed i 7230 Ω^6 .

Per dare una stima della conduttività del film, è stato fatto ricorso all'equazione ed alle approssimazioni che seguono:

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{L}{W * H} \quad (3.1)$$

Dove:

σ : Conduttività elettrica

R : Resistenza misurata sperimentalmente

L : Lunghezza del segmento di film, di 10 mm

W : Larghezza del segmento di film, di 1 mm

H : Spessore del film, approssimato come omogeneo e di circa 200 nm, come suggerito da ricerche precedenti

Da tale calcolo approssimato, si riporta l'ottimo risultato secondo il quale la conduttività del film sottile stampato sta nell'ordine di grandezza di $10^4 S cm^{-1}$, confrontabile con il valore riportato da Cui et Al. per un film di oro massivo, pari a $4.5 * 10^5 S cm^{-1}$ [20].

Dal momento che entrambe le stampe appartengono ad una stessa sessione (stessa cartuccia, stesse impostazioni di stampa, stesso inchiostro), le ipotesi circa l'assenza di conduttività di uno dei due esemplari potrebbero riferirsi ad una cottura insufficiente, con conseguente allontanamento incompleto del PVA, oppure alle discontinuità presenti sul film.

Nella prima ipotesi, dei residui polimerici adsorbiti sulle nanoparticelle metalliche limiterebbero il contatto tra le superfici, che è elemento essenziale per consentire il passaggio di corrente elettrica. Tale ipotesi è supportata dal fatto che, in fase di cottura, il campione è stato collocato in una posizione più decentrata all'interno del fornello tubolare rispetto al caso del campione di film conduttivo.

In seconda istanza, come possibile notare da immagini al microscopio, la stampa è risultata poco omogenea tra righe di spot parallele, e questo crea evidentemente un ostacolo alla conduzione elettrica.

⁶Si riscontra passaggio di corrente anche dopo 24 giorni.

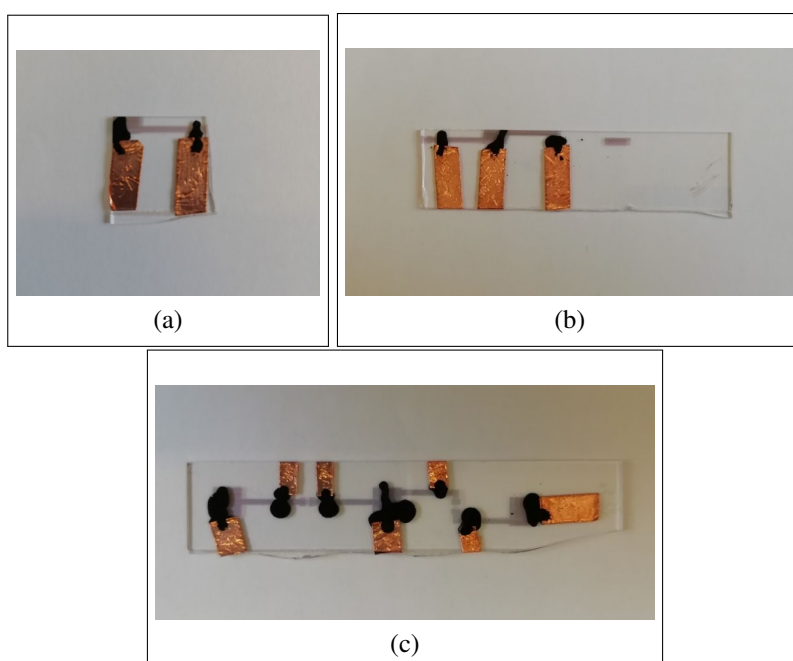


Figura 3.7: Fotografia del setup sperimentale utilizzato per verificare la capacità di condurre corrente elettrica da parte delle stampe. In (a) e (b) sono mostrati i due frammenti della prima stampa eseguita, incompleta, ma in grado di trasportare corrente elettrica. Nel caso di (b) ci si riferisce al tratto tra il secondo e terzo contatto verso destra. L'immagine (c) raffigura la seconda stampa, completa, ma non in grado di condurre corrente elettrica.

Capitolo 4

Conclusioni

Alla luce dei risultati conseguiti ed analizzati, si confermano le interessanti potenzialità della tecnica di Inkjet Printing di inchiostri funzionali, in particolare nella microfabbricazione di elettrodi.

In primo luogo si evidenzia la semplicità applicativa della prassi seguita. La tecnica di preparazione dell'inchiostro a base di nanoparticelle d'oro appare robusta, perchè di natura quasi esclusivamente strumentale, a partire dalla LASiS per arrivare alla centrifugazione finale. Allo stesso modo, la progettazione dei pattern di stampa e la stampa stessa sono procedure prettamente digitalizzate, quindi, oltre che semplici, anche personalizzabili. Sono inoltre da segnalare le modeste quantità di reagenti e stabilizzanti utilizzate complessivamente, oltre alla totale assenza di precursori chimici, in una tecnica che risulta dunque particolarmente efficiente dal punto di vista dell'atom economy.

Il rinvenimento più significativo è stato il riscontro della capacità di condurre corrente elettrica da parte di uno dei film monolayer stampati.

In prospettiva futura, risulta, tuttavia, imprescindibile la ricerca finalizzata ad ottimizzare le condizioni operative di stampa, per poter esprimere appieno le ampie potenzialità della tecnica. Dal punto di vista della conduttività elettrica, l'obiettivo è il miglioramento dell'omogeneità del film stampato, mediante l'abbattimento dell'effetto di *coffee ring*. A questo scopo sono state proposte diverse misure possibili, tra cui l'aggiunta di componenti chimiche come il glicol etilenico nell'inchiostro o il preriscaldamento del substrato, così da sfruttare correnti di Marangoni, in alternativa, è valutata la possibilità di pretrattare quest'ultimo per ridurre la bagnabilità.

In fase di design è essenziale tener conto che ogni pixel del file digitale corrisponde ad uno spot, pertanto le dimensioni di quest'ultimo costituiscono un vincolo fondamentale sia per ottenere linee stabili ed uniformi, che per la resa di dettagli fini ben risolti. A questo proposito, è dunque consigliabile, una volta impostate le condizioni di stampa (composizione dell'inchiostro, bagnabilità del substrato), precedere la progettazione del pattern con un'analisi statistica sul diametro degli spot.

Bibliografia

- [1] Cummins G.; Desmulliez, M., P., Y. *Volume 38*, **2012**, *Circuit World*, 193–213.
- [2] Tekin, E.; Smith, P. J.; Schubert, U. S. *Soft Matter*, **2008**, *4*, 703-713.
- [3] Beedasy, V.; Smith, P., *J.Nanomaterials*, **2020**, *13*.
- [4] Singh, ; Haverinen, H., M.; Dhagat, P.; Jabbour, G., E. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 673-685.
- [5] Ghosh, S. K.; Pal, T. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 4797-4862.
- [6] Novotny, L.; Hecht, B. *Principles of Nano-Optics*, Cambridge University Press, 2006, 378 - 380.
- [7] Khlebtsov, N., G. ; Dykman, L., A. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, **2010**, *111*, 1-35.
- [8] Daniel, M.; Astruc, D. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 293-346.
- [9] Turkevich, J.; Garton, G. ; Stevenson, P., C. *J. Coll. Sci. Imp. U. Tok.*, **1954**, *9*, 26-35.
- [10] Haiss, W. ; Thanh, N., T., K.; Aveyard, J.; Fernig, D., G. *Chem. Rev.*, **2007**, *79*, 4215-4221.
- [11] Fazio, E.; Gökce, B.; De Giacomo, A.; Meneghetti , M.; Compagnini, G.; Tommasini, M.; Waag, F.; Lucotti, A.; Zanchi, C., G.; Ossi, P., M.; Dell’Aglia, M.; D’Urso, L.; Condorelli, M.; Scardaci, V.; Biscaglia, F.; Litti, L.; Gobbo, M.; Gallo, G.; Santoro, M.; Trusso, S.; Neri, F. *Nanomaterials*, **2020**, *10(11)*.
- [12] Litti, L. ; Meneghetti, M. *Roy. Soc. Ch.*, **2019**, *21*, 15515-15522.
- [13] Sheppard, N.F.; Tucker, R., G., Jr; Wu, C. *Anal. Chem.*, **1993**, *65*, 1199-1202.
- [14] Mazlan, N., S.; Ramli, M., M.; Abdullah, M., M., A., B.; Halin, D., S., C.; Isa, S., S., M.; Talip, L., F., A.; Danial, N., S.; Murad, S., A., Z.; *3rd Electronic and Green Materials International Conference 2017*, **2017**
- [15] Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual,
[\https://usermanual.wiki/Document/L68P0Fujifilm20\](https://usermanual.wiki/Document/L68P0Fujifilm20)
[\DimatixDMP280020User20Manual20v13.11464600.pdf](https://usermanual.wiki/Document/L68P0Fujifilm20)

- [16] Rumble, J., R. *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2019-2020, 6-241; 6-190 - 6-192.
- [17] Deegan, R., D.; Bakajin, O.; Dupont, T., F.; Huber, G.; Nagel, S., R.; Witten, T., A. *Phys. Rev. E*, **2000**, *62*, 756-765.
- [18] Soltman, D.; Subramanian, V. *Langmuir*, **2007**, *24*, 2224-2231.
- [19] Nayak, L.; Mohanty, S.; Nayak, S., K.; Ramadoss, A. *J. Mater. Chem. C*, **2019**, *7*, 8771-8795.
- [20] Cui, W.; Lu, W.; Zhang, Y.; Lin, G.; Wei, T.; Jiang, L. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2010**, *358*, 35-41.