

الکترونیک چاپی بر پایه نانولوله‌های کربنی و نانوصفحات گرافن

محسن محمد رایبی نایینی^{۱*}، مجتبی جلیلی^۱، زهرا رنجبر^۲

۱- استادیار، گروه پژوهشی علوم و فناوری چاپ، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

۲- استاد، گروه پژوهشی سطح و خوردگی، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵۴-۶۵۴.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۶/۱۸ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۶/۲۹ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۶/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۹/۰۹/۳۰

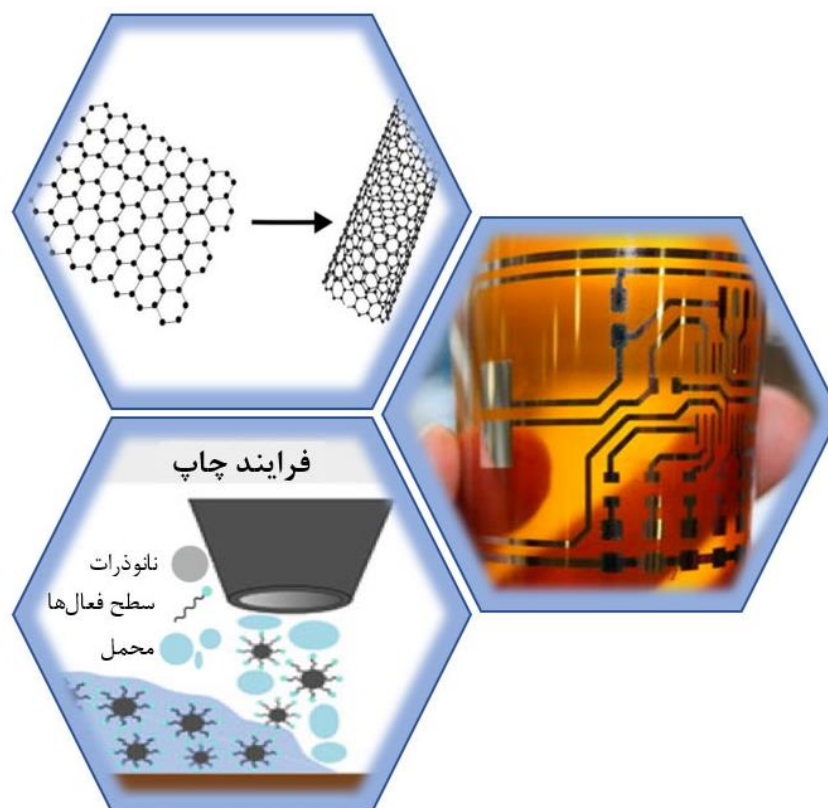
چکیده

در سال‌های اخیر، الکترونیک چاپی، از هر دو بعد پژوهشی و تجاری مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. این توجه از آن جهت بوده است که با بهره‌گیری از الکترونیک چاپی، می‌توان قطعات الکترونیکی را در مقیاس گسترده، قیمت پایین، بر روی بسترهای گوناگون و حتی با قابلیت انعطاف‌پذیری تولید نمود. جز عملگر اصلی در جوهرهای الکترونیک چاپی، نانوذرات رسانای موجود در آنها است. از میان انواع ساختارهای رسانا که می‌توانند در جوهرهای چاپ استفاده شوند، بهره‌گیری از نانوذرات فلزی، نانوسیم‌های فلزی، نانوصفحات گرافن، نانولوله‌های کربنی و پلیمرهای رسانا متداول‌تر است. نانوذرات گرافن و نانولوله‌های کربنی، به واسطه‌ی برخورداری از خواص ویژه و قیمت مناسبی که دارند، ظرفیت خوبی برای استفاده در انواع کاربردهای الکترونیکی نظیر حسگرها، نیمه‌رساناها، الکترودهای شفاف و مدارهای انعطاف‌پذیر دارند. در این مقاله، جنبه‌های مختلف الکترونیک چاپی و آخرین پیشرفت‌های این حوزه، با تاکید بر بهره‌گیری از نانوذرات گرافن و نانولوله‌های کربنی در جوهرهای چاپ مرور گردیده‌اند.

واژه‌های کلیدی

الکترونیک چاپی، الکترونیک انعطاف‌پذیر، گرافن، نانولوله کربنی، جوهر رسانا.

چکیده تصویری





Printed Electronics, Based on Carbon Nanotubes and Graphene Nanosheets

Mohsen Mohammad Raei Nayini^{*1}, Mojtaba Jalili¹, Zahra Ranjbar¹

1- Department of Printing Science and Technology, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

2- Department of Surface Coating & Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P. O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

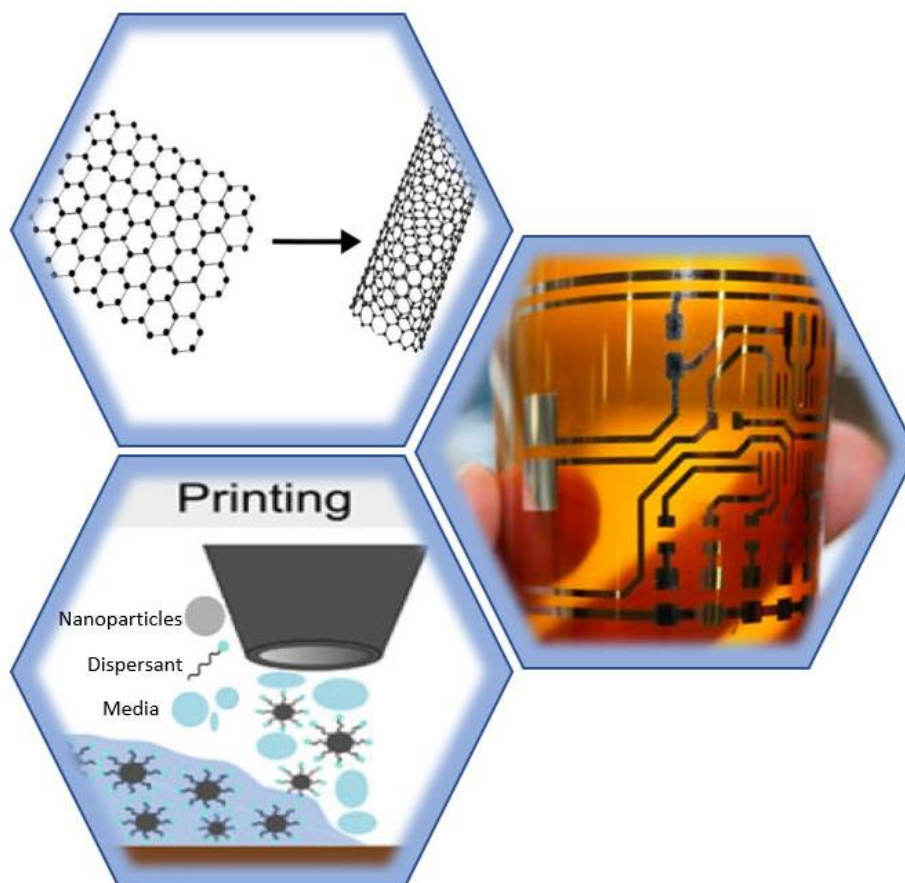
Abstract

Printed electronics has attracted great consideration in recent years, both scientifically and commercially. The attention to printed electronics is attributed to the fact that they facilitate the production of low cost, flexible electronics on various substrates and in large scales. The main functional component of printed electronic inks, is the conductive nanoparticles that are incorporated into them. Among different conductive components that can be incorporated into printing inks, metal nano particles, metal nano wires, graphene nanosheets, carbon nanotubes and conductive polymers are more common. The reasonable properties and relatively low cost of graphene nanosheets and carbon nanotubes, provide them a considerable capability to be used in electronic applications such as sensors, semiconductors, transparent electrodes and flexible and printed electronics. Herein, different aspects and recent developments in printed and flexible electronics has been overviewed with the emphasize on utilizing graphene nanosheets and carbon nanotubes in printing inks.

Keywords

Printed electronics, Flexible electronics, Graphene, Carbon nanotubes, Conductive ink.

Graphical abstract



۱- مقدمه

«الکترونیک چاپی»^۱، فناوری ساخت تجهیزات الکترونیکی با روش‌های مرسوم چاپی نظیر چاپ اسکرین، افست و جوهرافشان است. چاپ تجهیزات در حوزه الکترونیک چاپی با استفاده از جوهرهای موظف^۲ با عملکرد الکتریکی ویژه و بر روی زیرآیندهایی نظیر کاغذ، پلاستیک و منسوجات صورت می‌پذیرد. به طور سنتی، تولید قطعات الکترونیکی با استفاده از روش‌هایی نظیر فتولیتوگرافی^۳، انباشت در خلاء^۴ و آب‌کاری بدون برق^۵ انجام می‌شود. تمامی این روش‌ها چند مرحله‌ای، هزینه‌بر، نیازمند تجهیزات گران‌قیمت و مستلزم بهره‌گیری از مواد شیمیایی خطرناک برای سلامتی و محیط‌زیست هستند که به تشکیل مقدار زیادی مواد زائد منتهی می‌شود. اما بازار به شدت در حال رشد تجهیزات الکترونیکی، نیازمند روش‌های تولید سریع‌تر، ارزان‌تر و با سازگاری بیشتر با محیط‌زیست است. به همین دلیل، تمایل به استفاده از روش‌هایی نظیر چاپ جوهرافشان که روشی غیرتماسی، با الگوی ماتریس دیجیتال نقطه‌ای است، برای ساخت مواردی نظیر برچسب‌های سامانه بازشناسی با امواج رادیویی^۶ (RFID)، ترانزیستورهای فیلم نازک (TFT)^۷، سامانه‌های نورتاب، سلول‌های خورشیدی، الکترودهای شفاف، نمایشگرهای لمسی^۸ و نمایشگرهای انعطاف‌پذیر به شدت مورد توجه قرار گرفته است. همچنین می‌توان ساخت قطعات الکترونیکی به روش فتولیتوگرافی را با روش اسکرین، مقایسه نمود. روش اول، روشی کاهشی^۹، دشوار، چند مرحله‌ای و نیازمند تجهیزات گران‌قیمت است که مقدار زیادی ضایعات به همراه دارد. اما روش افزایشی^{۱۰} چاپ اسکرین، روشی ساده و ارزان قیمت است که تنها از یک مرکب حاوی ذرات با ابعاد میکرو و نانو رسانا بهره می‌برد و صرفاً طی دو مرحله اعمال و پخت انجام می‌شود. نهایتاً میزان رسانایی که به این روش حاصل می‌شود نیز قابل مقایسه با خود ذره رسانا است.

الکترونیک چاپی، در حال حاضر یکی از حوزه‌های به شدت در حال رشد در زمینه علم و فناوری مواد به شمار است. آینده الکترونیک چاپی، به طور مشخص به قطعات الکترونیکی انعطاف‌پذیر دو بعدی و سه بعدی، با قابلیت حمل آسان، قابلیت تا شدن و طول عمر زیاد گره خورده است. این موضوع با توجه به روند رو به رشد تعداد مقالات چاپ شده در زمینه الکترونیک انعطاف‌پذیر، طی ۱۵-۱۰ سال گذشته، قابل تایید به نظر می‌رسد. انعطاف‌پذیری قطعات الکترونیکی، به مفهوم قابلیت این قطعات برای خم و تا شدن مکرر و در عین حال، حفظ عملکرد قطعه است. این ویژگی، یکی از مهم‌ترین جنبه‌های الکترونیک جدید است که قابلیت

ساخت قطعات الکترونیکی پوشیدنی و همچنین تولید ساختارهای الکترونیکی با ابعاد بزرگ، بر روی زیرآیندهای ارزان‌قیمت انعطاف‌پذیر به روش R2R^{۱۱} را فراهم می‌سازد. علاوه بر این، با بهره‌گیری از زیرآیندهای انعطاف‌پذیر، همچنین می‌توان دوام قطعه الکترونیکی را افزایش داد. همین عوامل سبب شده تا آینده روشنی پیش روی این حوزه باشد، به نحوی که تخمین زده می‌شود حجم بازار جهانی الکترونیک چاپی تا سال ۲۰۲۷ به بیش از ۷۳ میلیارد دلار [۱] و تا سال ۲۰۳۵ به بیش از ۳۰۰ میلیارد دلار [۲] برسد که رقم قابل توجهی است [۳].

زیرآیندهای پلیمری نظیر پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) و پلی‌ایمید (PI)، پرکاربردترین زیرآیندها برای الکترونیک چاپی هستند. این مواد فرآیندپذیری ساده و قیمت پایینی دارند و در عین حال از خواص مکانیکی مناسبی برخوردارند که آنها را به گزینه‌هایی ایده‌آل برای تولید قطعات الکترونیکی بزرگ به روش R2R تبدیل می‌کند [۴، ۵]. دیگر زیرآیند انعطاف‌پذیر که در این حوزه مورد استفاده قرار می‌گیرد کاغذ است. از کاغذ برای ساخت قطعات الکترونیکی ارزان‌قیمت نظیر برچسب‌های RFID استفاده می‌شود. منسوجات، دسته‌ی دیگری از زیرآیندها هستند که در الکترونیک چاپی مورد استفاده قرار می‌گیرند. توجه به منسوجات در حوزه الکترونیک چاپی، به ویژه با توجه به اهمیت حوزه‌ی نوپا ولی در حال رشد الکترونیک پوشیدنی^{۱۲} قابل توجه است [۶].

از میان اجزا تشکیل‌دهنده جوهرهای الکترونیک چاپی، جزء اصلی عملگر الکترونیکی، ماده رسانای به کار رفته در جوهر است. این جزء رسانا می‌تواند نانوذرات فلزی [۷]، نانوسیم‌های فلزی [۸]، صفحات گرافنی [۹، ۱۰]، نانولوله‌های کربنی [۱۱]، پلیمرهای رسانا (چه به صورت محلول و چه به صورت پراکنده) [۱۲] و یا ترکیبات آلی فلزی باشد که به عنوان پیشساز ساختار رسانای فلزی عمل کند و پس از اعمال و در مراحل تکمیل پس‌چاپ^{۱۳} به ساختار رسانای فلزی بدل گردد [۱۳]. کارکرد نهایی جوهر و ویژگی‌های مورد انتظار از آن، نظیر میزان هدایت الکتریکی، شفافیت و انعطاف‌پذیری تعیین‌کننده نوع ماده عملگر رسانا خواهد بود.

در این مقاله، مروری بر نانومواد رسانای پایه کربنی (مشخصاً گرافن و نانولوله‌های کربنی)، و قابلیت آنها برای استفاده در الکترونیک چاپی صورت خواهد گرفت. خواص پایه این ساختارها، زیرآیندهای انعطاف‌پذیر قابل استفاده در این حوزه، روش چاپ و فرآیند پس‌چاپ مورد استفاده در آنها و فرمول‌بندی مرکب به صورت اجمالی مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۲- فرآیند چاپ

در این بخش، جنبه‌های حائز اهمیت در استفاده از جوهرهای رسانا مورد بررسی قرار خواهد گرفت. این موارد شامل نوع ذره رسانا، زیرآیندهای معمول در این حوزه و همچنین فرآیند چاپ و پس‌چاپ، متناسب با مواد گوناگون خواهد بود.

¹ Printed electronics

² Functional inks

³ Photolithography

⁴ Vacuum deposition

⁵ Electroless plating

⁶ Radio frequency identification

⁷ Thin film transistors

⁸ Touch screen

⁹ Subtractive technique

¹⁰ Additive technique

¹¹ Roll-to-roll

¹² Wearable electronics

¹³ Post-printing treatment

۲-۱- چاپ

دستیابی به عملکرد چاپی مناسب و تولید قطعات الکترونیکی چاپی با مشخصات مطلوب (هدایت الکتریکی، شفافیت نوری، پایداری حرارتی، انعطاف‌پذیری، امکان تا شدن و پایداری در برابر خم‌شدن‌های مکرر)، مستلزم انتخاب دقیق روش چاپ، ماده رسانا، فرمول‌بندی جوهر و زیرآیند خواهد بود.

برای استفاده از هریک از روش‌های چاپ برای اعمال مواد موظف^۱، باید فرمول‌بندی جوهر، متناسب با آن روش چاپ، تنظیم و بهینه‌سازی شود. به عنوان مثال، جوهرهای چاپ جوهرافشان، باید زمان انبارداری طولانی مدت و پایداری مناسب در داخل چاپگر داشته باشند، از چسبندگی مناسب به زیرآیند برخوردار باشند، کم‌ترین آسیب را به چاپگر وارد کنند و در عین حال از وضوح چاپ مناسبی برخوردار باشند. بنابراین، باید ویژگی‌هایی نظیر، خواص رئولوژیکی، کشش سطحی، تر کنندگی و میزان چسبندگی به زیرآیند در آنها به دقت کنترل شود [۱۴]. به عنوان مثال در روش چاپ جوهرافشان، جوهر رسانا باید کاملاً الزامات یک جوهر رسانای مناسب چاپ گرافیکی را دارا باشد. جوهر باید رفتار نیوتونی، با گرانیوی در حدود ۱۵-۲۰ dyne/cm و کشش سطحی ۷۰-۲۰ داشته باشد [۱۵]. این مولفه‌ها، کاملاً بر فرمول‌بندی جوهر تاثیرگذارند و تعیین‌کننده نوع و میزان اجزاء در فرمول‌بندی و به ویژه جز عملگر رسانا هستند.

برای وارد کردن نانوذرات رسانا، به عنوان یک جزء موظف در جوهرهای رسانا، باید بر چالش‌های متعددی غلبه نمود. اول اینکه، نانوذره رسانا باید در جوهر پایدار باشد و دست‌خوش رسوب و تجمع نشود. بنابراین وارد کردن عوامل پایدارکننده که عمدتاً پلیمری هستند در فرمول‌بندی الزامی خواهد بود. وارد کردن این پایدارکننده‌های پلیمری - به ویژه هنگامی که به مقدار بالای جزء عملگر رسانا در جوهر نیاز باشد- در دستیابی به چاپ‌پذیری مناسب چالش‌برانگیز خواهد بود. چالش دوم، لزوم انجام فرآیند پساچاپ است. انجام این فرآیند به ویژه در جوهرهای پایه فلزی، با توجه به اینکه پایدارکننده‌های پلیمری که اطراف ذرات رسانا را می‌گیرند و از برقراری تماس مناسب بین سطح نانوذرات و به تبع آن دستیابی به هدایت الکتریکی مناسب جلوگیری می‌کنند، ضرورت دارد. در جوهرهای پایه

کربنی هم، با توجه اینکه در بسیاری موارد از اکسید گرافن و نانولوله‌ی کربنی اصلاح سطحی شده استفاده می‌شود، انجام فرآیند پساچاپ برای بازیابی هدایت الکتریکی نانوغرافن و نانولوله‌ی کربنی خام، ضرورت دارد [۱۶]. فرآیند پساچاپ در حالت عادی به صورت حرارتی انجام می‌شود که برای زیرآیندهای حساس به دما کاربردی نیست و باید از روش‌های پساچاپ غیرتخریبی بهره جست [۱۷، ۳]. چالش بعدی به جوهرهای رسانای بر پایه نانوغرافن و نانولوله‌های کربنی ارتباط دارد و آن اینکه علیرغم هدایت الکتریکی بسیار بالایی که دارند، اما سطح ویژه زیادشان موجب می‌شود که جاذبه قوی واندروالس بین آنها برقرار شود و تمایل بسیار بالایی برای تجمع و تشکیل ذرات بزرگ را در آنها القا نماید. تشکیل چنین تجمعاتی موجب گرفتگی نازل و یا حامل تصویر، افزایش گرانیوی و تغییر رفتار رئولوژیکی در جوهر خواهد شد [۱۸]. همچنین مشخص شده است که انتقال بار در تجمعات نانولوله‌های کربنی، تنها از طریق لایه بیرونی تجمع صورت می‌گیرد و نانولوله‌های داخل تجمع، نقشی در انتقال بار ایفا نمی‌کنند و به این ترتیب هدایت الکتریکی مناسبی نیز حاصل نمی‌شود [۱۹].

۲-۲- نانوذرات کربنی

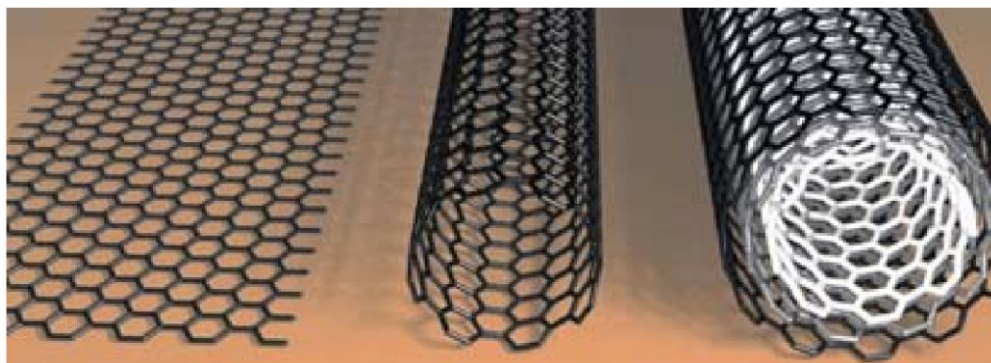
ساختار نانوذرات رسانای کربنی شامل نانوصفحات گرافن، نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره (SWCNT^۲) و نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT^۳) به صورت نمادین در شکل ۱ نمایش داده شده است. می‌توان می‌توان SWCNT را به صورت یک تک‌لایه گرافن در نظر گرفت که لوله شده است. البته با در نظر گرفتن وجود نواقص ساختاری، میزانی از کایرالیته^۴ و چروک‌خوردگی نیز در ساختار پدید می‌آید که منجر به شکل‌گیری بخش‌های تابیده و ماریپیچ در ساختار نانولوله‌های کربنی می‌شود. علاوه بر این، چنانچه چندلوله گرافنی با قطرهای متفاوت، به صورت هم محور و تودرتو قرار گیرند، MWCNT شکل می‌گیرد. قطر نانولوله‌های کربنی و ضخامت و ابعاد صفحات گرافنی، به همراه میزان پیچ‌خوردگی و تابیدگی در آنها، کنترل‌کننده ویژگی‌های این نانوذرات خواهد بود.

² Single-walled carbon nanotubes

³ Multi-walled carbon nanotubes

⁴ Chirality

¹ Functional Materials



شکل ۱: نمایش ساختار (راست) MWCNT، (وسط) SWCNT و (چپ) صفحه گرافنی [۲۰].

ساختارها از sp^2 به sp^3 می‌شود که نقص شبکه‌ای در آن ایجاد می‌کنند و هدایت الکتریکی را به شدت کاهش می‌دهند. علاوه بر این، انتقال الکترونی بین ذرات مختلف موجود در فرمول‌بندی، بسیار کمتر از انتقال الکترونی درون صفحه‌ای است و یک عامل محدودکننده هدایت الکتریکی به حساب می‌آید. هر دو این عوامل، انجام فرآیندهای پساچاپ را به منظور بازیابی ساختار ذره اولیه (به ویژه در مواردی که عامل‌دار کردن سطح با رویکرد کووالانسی رخ داده) و همچنین بهبود انتقال الکترونی بین ذره‌ای را ضروری می‌سازد [۲۲، ۲۳].

۲-۳- زیرآیند

بسته به کارکرد نهایی قطعه الکترونیکی مورد نظر، زیرآیند باید با دقت زیادی انتخاب شود. خواص زیرآیند کاملاً بر عملکرد نهایی قطعه تاثیرگذار خواهد بود. زیرآیندهای مورد استفاده در الکترونیک چاپی انعطاف‌پذیر، باید بتوانند ثبات ابعادی و هندسی خود را تحت تغییر شکل مکانیکی به طور کامل حفظ کنند و در عین حال، از لحاظ خواص الکتریکی دچار افت قابل توجه نشوند. به طور کلی زیرآیندهای مورد استفاده در الکترونیک چاپی انعطاف‌پذیر به سه دسته تقسیم می‌شوند: پلیمرها، کاغذ و منسوجات [۱].

۲-۳-۱- پلیمرها

خواص فیزیکی مکانیکی زیرآیندهای پلیمری، به ویژه میزان شفافیت، نفوذپذیری به رطوبت و اکسیژن، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و مقاومت الکتریکی آن، کاملاً بر عملکرد قطعه الکترونیکی نهایی تاثیرگذار است [۲۴]. طیف وسیعی از پلیمرها می‌توانند در الکترونیک چاپی مورد استفاده قرار گیرند که ویژگی مشترک آنها عبارت است از: قیمت پایین، فرآیندپذیری مناسب، سبکی و امکان استفاده در مقیاس بزرگ [۵].

نرخ نفوذ اکسیژن ($OXTR^4$) و نرخ نفوذ بخار آب ($WVTR^5$) از مهم‌ترین متغیرها در این زمینه هستند. در بسیاری کاربردها، وجود اکسیژن و یا بخار آب در محیط، می‌تواند موجب تخریب قطعه الکترونیکی چاپی شود. این موضوع به ویژه در مورد قطعات الکترونیک آلی حساسیت بالایی دارد. به همین دلیل در این موارد حتی قطعه مورد نظر کپسوله می‌شود. در چنین مواردی، استفاده از زیرآیندهایی با کمینه نرخ نفوذ بخار آب و اکسیژن ضرورت دارد. در شکل ۲، محدوده مجاز میزان $OXTR$ و $WVTR$ زیرآیند پلیمری و پلیمر کپسوله‌کننده، برای برخی قطعات الکترونیکی نمایش داده شده است. انواع پلیمرهای پرکاربرد در حوزه الکترونیک چاپی، چه در مواردی که نیاز به کشسانی نباشد، نظیر PET، PI و پلی اتیلن نفتالات (PEN^6) و چه در مواردی که نیاز به کشسانی باشد نظیر پلی‌یورتان، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ($PDMS^7$) و کوپلیمرهای دسته‌ای استایرن-

ساختار ویژه این ترکیبات که هیبریداسیون مولکولی sp^2 و تشکیل پیوند π بین اتم‌های کربن را به دنبال دارد، خواص جذابی را به این ساختارها بخشیده است. پیوند کربن-کربن در این ترکیبات بسیار مستحکم و حتی مستحکم‌تر از پیوندهای کربن-کربن sp^3 ، ساختار الماس است. به همین دلیل، این ساختارها، پایداری مکانیکی و ضریب انتقال حرارت بسیار بالایی دارند. از سوی دیگر، الکترون‌های مشارکت کنند در اتصال π که در بالا و پایین ساختار لانه‌زنبوری صفحات گرافنی حضور دارند، می‌توانند آزادانه در ساختار حرکت کنند و یک ابر الکترونی را در اطراف این صفحات شکل دهند و به موجب آن، هدایت الکتریکی مشابه فلزات را در ساختار ایجاد کنند. اما این در ساختار نانولوله‌های کربنی که صفحه‌ی گرافنی از حالت تخت خارج شده و لوله می‌شود و قطر محدود این ساختار استوانه‌ای، تعداد حالات الکترونی را محدود می‌سازد. بنابراین، در نانولوله‌های کربنی، بر خلاف نانوغرافن، رفتار الکترونیکی می‌تواند از حالت شبه‌فلزی فاصله گیرد و در نتیجه تراز فرمی^۱ در گاف انرژی^۲ واقع شود که منجر به بروز رفتار نیمه‌رسانایی در این ساختارها می‌شود. طبیعتاً قطر نانولوله‌های کربنی با گاف انرژی آنها رابطه‌ی عکس خواهد داشت [۲۰]. میزان کاپالیته نانولوله‌های کربنی، تعیین‌کننده بروز رفتار رسانا و یا نیمه‌رسانا در آن خواهد بود. چنانچه در سنتز و جداسازی نانولوله‌های کربنی میزان کاپالیته کنترل نشود، نسبت نانولوله‌های کربنی تشکیل شده با رفتار الکتریکی شبه فلزی به نانولوله‌های تشکیل شده با رفتار نیمه‌رسانا با نسبت ۱ به ۲ خواهد بود [۲۱].

نانوغرافن و نانولوله‌های کربنی، خواص الکترونیکی، نوری، حرارتی و مکانیکی ویژه‌ای دارند که آنها را مبدل به جایگزین‌های مناسبی برای نانوذرات فلزی در الکترونیک چاپی تبدیل نموده است. این ساختارها، دارای هدایت الکتریکی بسیار بالای درون صفحه‌ای هستند به طوری که ذرات منفرد حتی مقاومت الکتریکی ذاتی کمتر از $10^{-6} \Omega$ از خود نشان می‌دهند. البته این مقاومت الکتریکی، با افزایش تعداد لایه‌ها و همچنین میزان نواقص شبکه‌ای و کاپالیته، افزایش پیدا می‌کند. از سوی دیگر، همانطور که عنوان گردید، به واسطه‌ی سطح ویژه بسیار زیاد این ذرات و تمایل بالای آنها به ایجاد تجمع، پراکنش و پایدارسازی آنها چه در محیط‌های آلی و چه در محیط‌های آبی با دشواری بسیاری مواجه است. به همین دلیل، معمولاً برای وارد کردن آنها در فرمول‌بندی جوهرهای مورد استفاده در الکترونیک چاپی، سطح آنها را اصلاح شیمیایی می‌کنند. فرآیند اصلاح شیمیایی سطح این ساختارها می‌تواند به دو صورت کووالانسی و غیر کووالانسی صورت پذیرد. در اصلاح سطح با رویکرد کووالانسی، اگرچه امکان وارد کردن طیف وسیعی از گروه‌های عاملی نظیر اسید کربوکسیلیک، کربونیل، هیدروکسیل، اپوکسی و غیره بر روی سطح می‌شود که پراکنش این ذرات را تسهیل می‌کند و برهمکنش‌شان با بستر را بهبود می‌بخشد، اما موجب تغییر هیبرید لایه‌های بیرونی این

³ Glass transition temperature

⁴ Oxygen transfer rate

⁵ Water vapor transfer rate

⁶ Polyethylene naphthalate

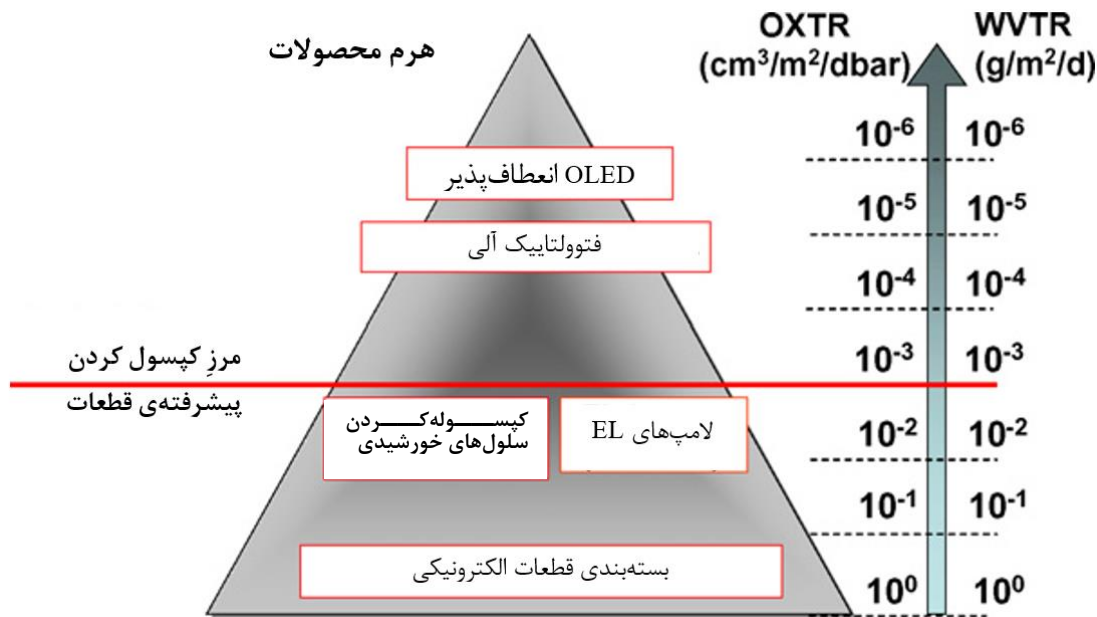
⁷ Poly(dimethylsiloxane)

¹ Fermi level

² Band gap

اتیلن-بوتادی-ان-استایرن (SEBS)^۱، همگی از مقاومت بالا در برابر نفوذ اکسیژن و رطوبت بهره‌مند هستند [۲۴].

^۱ Styrene-ethylene-butadiene-styrene



شکل ۲- میزان OXTR و WVTR مورد نیاز برای کپسوله کردن انواع قطعات الکترونیکی. [۲۴].

با گسترش توجهات به الکترونیک پوشیدنی و منسوجات الکترونیک، استفاده از منسوجات به عنوان زیرآیند در الکترونیک چاپی، اهمیت بسیاری یافته است. مشکلاتی که در مورد تهیه الکترونیک چاپی بر بستر زیرآیند کاغذی برشمرده شد، تماماً در مورد منسوجات الکترونیکی نیز موضوعیت دارد. منسوجات نیز عموماً مقاومت حرارتی بالایی ندارند و در طراحی فرآیند پساچاپ برای آنها باید این موضوع در نظر گرفته شود. منسوجات نیز همانند کاغذ می‌توانند جذب آب و حلال داشته باشند و نفوذپذیری بالایی نیز دارند. اینکه منسوجات از الیاف مجزا تشکیل شده‌اند، ساخت الکترونیک چاپی یکپارچه بر بستر آنها را با دشواری روبرو می‌سازد. همچنین علاوه بر این، منسوجات با بدن انسان تماس دارند و فعالیت‌های انسانی، تنش زیادی را به الکترونیک چاپی که در منسوجات به کار رفته وارد می‌آورد. بنابراین، الکترونیک چاپی بر بستر منسوجات، باید هم تاثیر نامطلوبی بر بدن انسان بر جای نگذارد و هم اینکه در برابر انواع خمش‌های پی‌درپی مکانیکی، چرخه‌های تر و خشک و همچنین شستشوی متوالی پایداری داشته باشد [۲۸].

۲-۴- فرآیند پساچاپ

همانطور که عنوان گردید، برای دستیابی به خواص الکتریکی مطلوب در الکترونیک چاپی، انجام فرآیندهای پساچاپ در بسیاری موارد امری ضروری است. این فرآیند به منظور حذف عوامل آلی در بر گیرنده ذرات

دیگر مولفه کلیدی در انتخاب پلیمر مطلوب به عنوان زیرآیند، T_g آن است. همانطور که گفته شد، در بسیاری موارد، برای دستیابی به خواص الکترونیکی مطلوب ناگزیر از انجام فرآیندهای پساچاپ خواهیم بود. این فرآیندها که به طور معمول مستلزم حرارت‌دهی قطعه چاپ شده است، می‌تواند پلیمر زیرآیند را دچار تغییر شکل غیربرگشت‌پذیر و یا حتی تخریب کند. به همین دلیل متناسب با فرآیند پساچاپ مورد نظر باید پلیمری با T_g بالا انتخاب شود. استفاده زیاد از پلیمرهایی نظیر PI (با T_g حدود $310-410^\circ\text{C}$) یا PEN (با T_g حدود $125-120^\circ\text{C}$) در الکترونیک چاپی نیز به همین دلیل است [۲۶، ۲۵].

۲-۳-۲- کاغذ

کاغذ زیرآیندی ارزان قیمت است و از آنجا که فرآیندهای چاپ اساساً بر مبنای آن توسعه یافته‌اند، از چاپ پذیری بسیار مناسبی برخوردار است. اما در عین حال برای استفاده به عنوان زیرآیند در الکترونیک چاپی، نواقصی دارد که از آن جمله می‌توان به جذب آب و حلال، نفوذپذیری بالا و تخلخل زیاد اشاره کرد. هرچند که بسیاری از این نواقص می‌توانند با فرآیندهایی نظیر اصلاحات شیمیایی، افزودن پرکننده و یا اعمال پوشش پیش‌چاپ تخفیف یابند [۲۷]. البته این زیرآیندها نیز نظیر زیرآیندهای پلیمری، مقاومت دمایی پایینی دارند که انجام فرآیند پساچاپ برای بهبود خواص الکترونیکی را با محدودیت روبرو می‌سازد.

۲-۳-۳- منسوجات

در این روش، از لامپ‌های فلش و لیزر برای تابش پرتوهای الکترومغناطیس نظیر زیرقرمز، مرئی و فرابنفش و انتقال انرژی به الگوی چاپ شده استفاده می‌شود. در این رویکرد، سطح الگوی چاپ شده، حرارت داده می‌شود و از طریق رسانش، به لایه‌های زیرین الگوی چاپی نیز انتقال می‌یابد. کنترل چرخه زمانی پالس‌های انرژی، شدت تابش و طول موج آن باید به نحوی انتخاب شود که هم فرآیند حرارت‌دهی الگوی چاپ شده به صورت کامل محقق شود و در عین حال زیرآیند دچار آسیب نگردد [۱۷].

۲-۴-۵- روش مایکروویو

در این روش، الگوی چاپ‌شده برای مدت بسیار کوتاهی در معرض امواج مایکروویو قرار می‌گیرد. عمق نفوذ امواج مایکروویو در ساختارهای فلزی بسیار کم و در حدود ۱-۲ mm است، این روش به صورت ویژه برای الگوهای چاپی حاوی ذرات فلزی، بر بسترهای با مقاومت الکتریکی بسیار پایین مناسب است. به این ترتیب خود ساختار طرح چاپی، تا عمق نفوذ امواج مایکروویو حرارت می‌بیند و میزان افزایش دمای سطح زیرآیند بسیار محدود خواهد بود [۳۳، ۱۷].

۲-۴-۶- روش پرتو الکترونی

در این رویکرد، الگوی چاپی با استفاده از باریکه الکترونی تحت تابش قرار می‌گیرد که میزان قابل توجهی از انرژی را به الگوی چاپی منتقل می‌سازد که عوامل آلی را به راحتی تخریب می‌کند و هدایت الکتریکی بالایی را حاصل می‌آورد. در عین حال، آسیب حداقلی به زیرآیند وارد می‌شود [۳۴].

۲-۴-۷- روش شیمیایی

روش‌های شیمیایی، به طور کلی شامل زدودن لایه سطحی موجود بر روی نانوذرات رسانا با استفاده از عوامل شیمیایی می‌باشند. این روش‌ها یا لایه جذب شده سطحی و عوامل سطحی را از بین می‌برند و یا اینکه آن را از سطح جدا کرده و موجب به هم چسبیدن ذرات می‌شود. از مهم‌ترین امتیازهای این روش عبارتند از: عدم نیاز آن به تجهیزات و فرآیندهای پیچیده، قابلیت انجام در دمای محیط و قابلیت استفاده بر روی زیرآیندهای حساس به نور و دما [۳۶، ۳۵].

۲-۵- انعطاف‌پذیری الگوهای چاپی الکترونیکی و پایداری آنها در برابر خمش

عبارت انعطاف‌پذیری، اشاره به قابلیت یک ساختار مسطح، برای متحمل شدن خمش و پیچش‌های مکرر است، بدون از دست دادن ویژگی‌های اولیه. خم و تا کردن یک الگوی رسانا، می‌تواند از یک سو موجب جدایش الگوی چاپی از زیرآیند شود و از سوی دیگر، اتصال ذرات رسانا را مختل کند و به این ترتیب میزان هدایت الکتریکی را در الگوی چاپی مورد نظر، کاهش دهد و یا آن را به طور کامل قطع کند. این موضوع به ویژه در

رسانا و تسهیل انتقال بار بین ذرات منفرد، بازیابی ساختار مطلوب و در مورد نانوذرات فلزی، تف‌جوشی^۱ آنها صورت می‌پذیرد. این فرآیند به روش‌های متفاوتی صورت می‌پذیرد که در ادامه به اختصار توضیح داده خواهند شد.

۲-۴-۱- روش حرارتی

متداول‌ترین فرآیند پساچاپ در الکترونیک چاپی، حرارت‌دهی است. در این فرآیند، عوامل آلی که ذرات رسانا را در بر گرفته‌اند، از طریق تخریب، تخییر، واجذب و غیره، از سطح ذرات جدا می‌شوند و از ساختار خارج می‌گردند. به این ترتیب تماس بین سطح ذرات رسانا برقرار شده و هدایت الکتریکی بهبود می‌یابد. در نانوذرات فلزی، سطح ویژه بالا و فشار موئینگی، حتی موجب می‌شود که تف‌جوشی ذرات در دمایی بسیار پایین‌تر از دمای ذوب آنها رخ دهد که همین امر، هدایت الکتریکی را به شدت بهبود می‌بخشد. این روش اما مشکلاتی نیز به دنبال دارد که مهم‌ترین آنها، عدم امکان استفاده از آن برای زیرآیندهای حساس به حرارت است. به همین دلیل، روش‌های دیگری برای جایگزینی آن توسعه یافته‌اند [۲۹].

۲-۴-۲- روش الکتریکی

در این رویکرد، الگوی چاپ شده، تحت اختلاف پتانسیل نسبتا بالا قرار می‌گیرد که منجر به برقراری جریان الکتریکی در ساختار می‌شود. جریان یافتن الکتریسیته منجر به افزایش دمای الگوی چاپی و به تبع آن افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. در این رویکرد، نقاط تماس نانوذرات رسانا که منشاء افزایش مقاومت الکتریکی هستند، بیشتر در معرض افزایش دما هستند و به این ترتیب در این نقاط، فرآیند خارج شدن ساختارهای آلی جذب شده بر روی سطح ذرات تسهیل می‌شود. در این رویکرد، زمان فرآیند پساچاپ بسیار کوتاه است، زیرا آیند دچار افزایش حرارت کمی می‌شود و علاوه بر این، طی فرآیند برقراری اختلاف پتانسیل و با رصد کردن شدت جریان می‌توان در هر لحظه، میزان تاثیرگذاری فرآیند پساچاپ بر سنجش نمود [۳۰].

۲-۴-۳- روش پلاسما

پلاسما، گازی است که تحت اعمال انرژی به صورت یونیزه در آمده باشد. پلاسما می‌تواند گروه‌های عاملی سطحی و یا عوامل آلی جذب شده بر روی سطح نانوذرات را حذف نماید [۳۱]. این روش عموماً در دمای کمتر از ۱۰۰ °C انجام می‌شود و به همین دلیل برای استفاده بر روی زیرآیندهای حساس به دما بسیار مناسب است [۳۲].

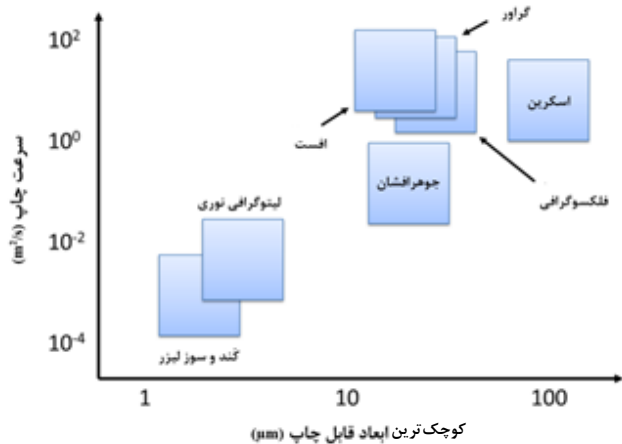
۲-۴-۴- روش نوری

^۱ Sintering

مقاله

آن برای چاپ انواع جوهر بر روی انواع بستر توسعه یافته است که ظرفیت مناسبی را برای توسعه الکترونیک چاپی مبتنی بر آن فراهم آورده است.

عدم نیاز این روش به حامل تصویر هم امکان ظرفیت سفارشی سازی بالا، در عین حفظ قیمت پایین، که در الکترونیک چاپی ضرورت دارد را به این روش می‌بخشد [۴۱]. چاپ جوهرافشان به طور کلی به دو دسته تقسیم می‌شود که عبارتند از پیوسته و قطره به درخواست (DOD).



شکل ۳- مقایسه تخمینی سرعت چاپ و کوچک‌ترین ابعاد قابل چاپ، در روش‌های متداول چاپ / [۴۰].

در روش اول، قطره‌های جوهر به صورت پیوسته و با نرخ مشخصی از نازل شلیک و باردار می‌شوند. قطرات باردار شده از بین دو صفحه عبور می‌کنند که امکان اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی و به تبع آن برقراری میدان الکتریکی را دارند. به این ترتیب، در نقاط تصویری، صفحات اختلاف پتانسیل الکتریکی اعمال شده و قطرات منحرف شده و به سطح زیرآبند می‌رسند. سایر قطرات مجدداً جمع‌آوری شده و بازبایی می‌گردند. در روش DOD، قطرات تنها در نقاط تصویری از نازل خارج می‌شوند که خروج قطره نیز به دو صورت حرارتی و یا پیزوالکتریک صورت می‌پذیرد [۴۱].

از میان روش‌های چاپی، روش جوهرافشان DOD، به واسطه مزایای متعددی که دارد و از آن جمله می‌توان به غیرتماسی بودن، سرعت مناسب، کم‌هزینه بودن، سازگاری با محیط زیست، بر جای گذاشتن ضایعات کم و امکان استفاده از آن در ابعاد کوچک و بزرگ اشاره کرد، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از این روش در زمینه الکترونیک چاپی نیز چشمگیر بوده است. به ویژه، پس از آنکه چاپ جوهرافشان، با روش‌هایی نظیر E-Jet^۵ و AJP^۶ اصلاح گردید و قابلیت چاپ با وضوح میکرونی را به دست آورد، این روش، به گزینه‌ای بسیار کارآمد برای ساخت قطعات الکترونیکی تبدیل شد. در روش چاپ E-Jet،

مورد الکترونیک پوشیدنی بسیار مهم است. میزان چسبندگی الگوی چاپی معمولاً با استفاده از چسب‌های مخصوصی به روش پوست‌کندن^۱ انجام می‌شود [۳]. میزان انعطاف‌پذیری نیز با سنجش میزان تغییر مقاومت الکتریکی الگوی چاپی، پس از خمش‌های چند باره مورد بررسی قرار می‌گیرد [۳۷]. به طور کلی، ترک‌خوردگی الگوی چاپی در حین خمش و مشکلات ناشی از آن، در الگوهای حاوی ساختارهای فلزی چالش‌برانگیزتر است و بیشتر رخ می‌دهد. ساختارهای الکترونیک چاپی توسعه یافته بر مبنای نانوگرافن و نانولوله‌های کربنی، انعطاف‌پذیری بسیار بهتری دارند و این یک امتیاز مهم برای این ساختارها به شمار می‌رود. حتی در مواردی، گزارشات جالبی از ایجاد خاصیت خودترمیم شونده در ساختارهای رسانا، با استفاده از نانوگرافن و نانولوله‌های کربنی منتشر گردیده است [۳۸، ۳۹].

۳- مواد و فرمول‌بندی جوهر چاپ

روش‌های بسیار متنوعی از نوشتن مستقیم و روش‌های لایه‌نشانی افزایشی برای ساخت تجهیزات الکترونیکی ۲ بعدی وجود دارد که از آن جمله می‌توان به پوشش‌دهی دورانی^۲، پوشش‌دهی پاششی، غوطه‌وری و یا استفاده از فیلم‌کش اشاره کرد. همچنین انواع روش‌های چاپی نظیر اسکرین، فلکسوگرافی، گراور، جوهرافشان و کند و سوز لیزر^۳ نیز به همین منظور مورد استفاده قرار می‌گیرند. هر یک از این روش‌ها، ویژگی‌هایی دارند که استفاده از آنها را در تولید نوع خاصی از ادوات الکترونیک چاپی میسر می‌سازد. وضوح الگوی قابل ساخت و همچنین سرعت تولید در هر یک از این روش‌ها متفاوت است و تلاش برای استفاده از هر یک از این روش‌ها در تولیدهای ابزارهای الکترونیکی چاپی باید با در نظر گرفتن این ویژگی‌ها صورت پذیرد. البته بخش قابل توجهی از پژوهش‌ها در الکترونیک چاپی، معطوف به اصلاح این روش‌ها برای افزایش وضوح چاپ و در نتیجه فراهم کردن امکان چاپ میکرومدارها است. شکل ۳ تصویری تخمینی از قابلیت‌های روش‌های مرسوم چاپ، از نظر سرعت و وضوح چاپ به دست می‌دهد [۴۰]. در این بخش، پژوهش‌های صورت گرفته برای توسعه انواع جوهرهای چاپ قابل استفاده در الکترونیک چاپی، بر پایه‌ی نانوگرافن و نانولوله‌های کربنی به اجمال مرور خواهند شد.

۳-۱- چاپ جوهرافشان

یکی از جذاب‌ترین روش‌های چاپ ساختارهای الکترونیکی، چاپ جوهرافشان است. چاپ جوهرافشان روش بسیار مناسبی برای استفاده در الکترونیک چاپی است، چرا که می‌تواند بدون نیاز به حامل تصویر، در ضخامت‌ها و ابعاد متنوعی چاپ را انجام دهد. این روش به یک روش چاپ عمومی در مقیاس خانگی و صنعتی تبدیل شده و انواع گوناگونی از

^۴ Drop-on-demand

^۵ Electrohydrodynamic jet

^۶ Aerosol Jet printing

^۱ Peeling

^۲ Spin coating

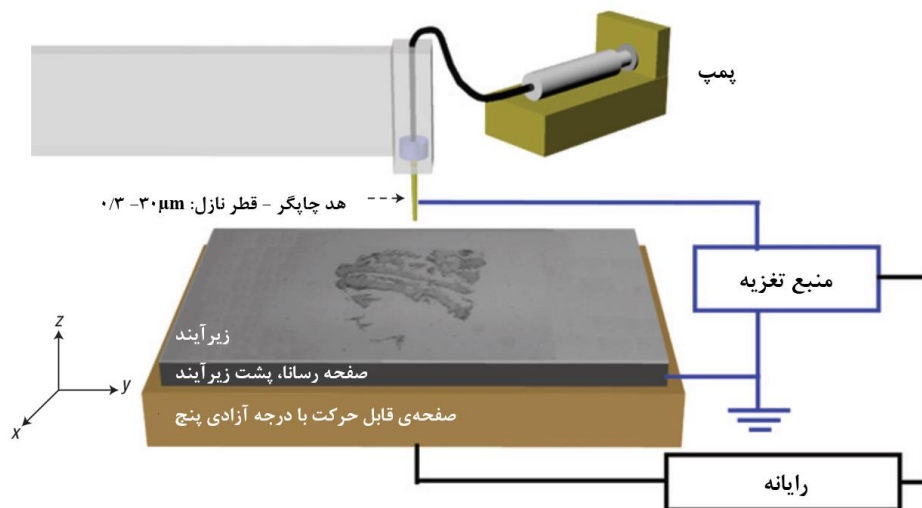
^۳ Laser ablation

کارآمدی آن را در الکترونیک چاپی ارتقاء داده، AJP است. در این فرآیند، جوهر به طریقی از جمله با امواج فراصوت، به صورت اروسول در آمده و به جریان یک گاز خنثی انتقال می‌یابد. در ادامه، این جریان اروسول به وسیله جریان یک گاز دیگر متمرکز شده و باریکه نازکی از آن تشکیل شده و به سطح زیرآیند پرتاب می‌شود. به این ترتیب، امکان چاپ الگوهای با دقت بسیار بالا، از هر ماده‌ای که قابلیت تشکیل اروسول را داشته باشد فراهم می‌شود. توصیف تصویری ساز و کار این فرآیند در شکل ۵ نمایش داده شده است [۴۴، ۱].

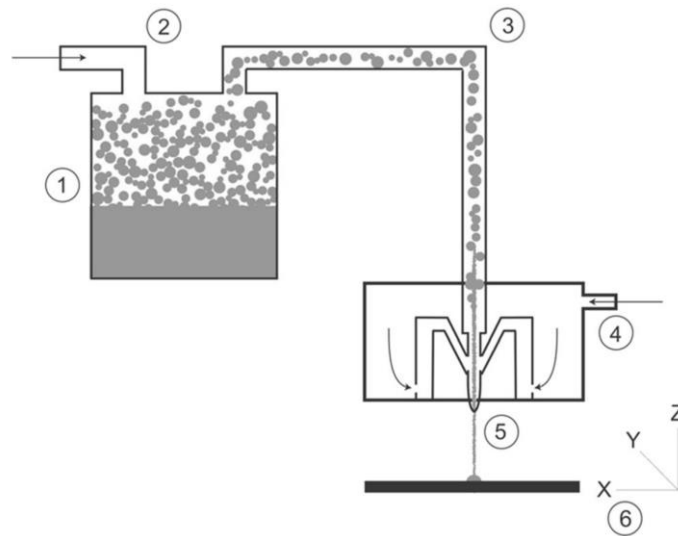
استفاده از نانوذرات گرافن در چاپ جوهرافشان نخستین بار در سال ۲۰۱۲ گزارش گردید. در این جوهر از حلال^۱ NMP برای پراکنش نانوذرات استفاده شده بود و پایدارکننده و پیونده در فرمول‌بندی به کار گرفته نشد.

^۱ N-methyl pyrrolidone

قطر نازل در مقایسه با چاپ جوهرافشان بسیار کمتر است. به نحوی که قطر نازل این دستگاه تا حدود چند صد نانومتر نیز کاهش یافته است. اما پاشش جوهر از نازلی با این ابعاد کوچک، به فشار بسیار زیادی نیاز دارد. اما در عین حال، بیرون کشیدن جوهر از چنین مجرای نازکی به نیروی خیلی زیاد احتیاج ندارد. به این ترتیب در این روش چاپ، به جای استفاده از نیروی مکانیکی بلور پیزوالکتریک و یا روش حرارتی برای بیرون راندن سیال، از یک میدان الکتریکی برای بیرون کشیدن سیال از داخل نازل اکتفا شده است. در این فرآیند، اختلاف پتانسیلی بین نوک نازل و زیرآیند برقرار می‌شود که جوهر را از نازل به بیرون می‌کشد. یک سرنگ هم وظیفه انتقال مرکب به داخل نازل را بر عهده دارد. به این ترتیب ابعاد قطرات بسیار کوچک‌تر خواهد بود و به واسطه اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی بین نوک نازل و نقطه تصویری مورد نظر، قطره از محل خود منحرف نشده و دقیقاً به نقطه مورد نظر از الگو اصابت می‌کند. به این ترتیب امکان چاپ الگوهایی با دقت بیش از $10\ \mu\text{m}$ وجود خواهد داشت [۴۳، ۴۲]. توصیف تصویری این فرآیند در شکل ۴ نمایش داده شده است. اصلاح دیگری که در روش چاپ جوهرافشان صورت گرفته و



شکل ۴- توصیف تصویری ساختار چاپگر E-Jet. اعمال اختلاف پتانسیل الکتریکی بین نازل پوشش‌داده شده با فلز، (با قطر داخلی چند صد نانومتر تا چند ده میکرون) و زیرآیند، موجب جریان یافتن جوهر از نازل به واسطه نیروی الکترودینامیک می‌شود. تشکیل هندسه و طرح الگو، با صفحه جایجا شونده زیرین است که با رایانه کنترل می‌شود. پمپ سرنگی یا اعمال فشار پنوماتیک، وارد کردن جوهر به داخل نازل را بر عهده دارد [۴۲].



شکل ۵- توصیف تصویری ساز و کار EJP. (۱) تشکیل اروسول به روش فراصوت و یا اتومایزر پنوماتیک (۲) وارد کردن گاز حامل، برای انتقال اروسول، (۳) انتقال و بازیابی اروسول، (۴) متمرکز کردن، (۵) انتقال اروسول به زیرآیند و (۶) جابجایی میز حامل زیرآیند به منظور تشکیل الگوی طراحی شده [۴۵].

مقایسه‌ای را مورد توجه قرار داد. در این پژوهش، مقاومت سطحی جوهر پایه گرافن که در ۲۰۰ لایه و بر بستر PI چاپ شده و نهایتاً تحت فرآیند پساچاپ حرارتی در جو خنثی و در دمای بیش از ۳۰۰ °C قرار گرفت، با الگوی چاپ شده از همان جوهر و در ۱۰ لایه و بدون انجام فرآیند پساچاپ مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که میزان مقاومت الکتریکی نمونه دوم، بیش از ۲۰ برابر نمونه اول است که تفاوت بسیار زیادی است [۵۴]. دوپ کردن نانوصفحات گرافن با عوامل مختلف از جمله مایعات یونی [۵۵]، پلی‌انیلین [۵۶] و یا دوپ کردن شیمیایی و وارد کردن هترواتم‌ها [۵۷] در ساختار گرافن نیز از دیگر راهکارهای اصلاح خواص الکتریکی گرافن است.

رویکرد دیگر، اصلاح سطحی نانوصفحات گرافن است. به این منظور از اکسید گرافن به جای گرافن استفاده می‌شود. روش معمول تهیه اکسید گرافن، بهره‌گیری از روش هامر^۴ است. این فرآیند با اکسایش گرافیت و یا گرافن در حضور اسید سولفوریک، اسید نیتریک و پرمنگنات پتاسیم انجام می‌شود. اکسید گرافن، حاوی گروه‌های عاملی هیدروکسیل، کربونیل، اسید کربوکسیلیک و اپوکسی است که پراکنش این ساختار در محیط‌های آلی و آبی را تسهیل می‌کند [۵۸]. البته نهایتاً و پس از چاپ، باید به نحوی، ساختار گرافن بازیابی شود و هیبریداسیون اتم‌های کربن، مجدداً به sp^2 تغییر پیدا کنند. این کار معمولاً با قرار دادن الگوی چاپ شده در معرض محلول و یا بخارات HI و HBr و تحت اعمال حرارت انجام می‌شود [۵۹، ۶۰].

در حوزه نانولوله‌های کربنی، بزرگ‌ترین چالش دستیابی به یک پراکنه عاری از تجمعات، پایدار، با غلظت مناسب و با چاپ‌پذیری مناسب است. در نانولوله‌های کربنی هم پراکنش ذرات در انواع حلال‌های آلی نظیر DMF [۶۱، ۶۲] و NMP [۶۳] و یا استفاده از انواع پراکنش‌گرهای یونی نظیر SDS [۶۴] و غیر یونی نظیر Tween 20، Tween 80 [۶۵] و

از این جوهر برای چاپ ترانزیستور نیمه‌شفافی با میزان گذردهی نوری ۸۰٪ در طول موج ۵۵۰ nm و میزان مقاومت سطحی $30 \text{ k}\Omega \cdot \text{sq}^{-1}$ استفاده شد [۴۶]. در ادامه سایر ترکیبات حلالی و انواع پیوندها در این جوهرها مورد استفاده قرار گرفت که الگوهایی با ویژگی‌های بسیار بهتر را حاصل نمود [۲۹]. انواع حلال‌های آلی برای پراکنش نانوصفحات گرافن مورد استفاده قرار گرفته که از آن جمله می‌توان به دی‌کلروبنزن [۴۷]، DMF^۱ [۱۶]، NMP [۴۶]، تریپینول [۴۸] و مخلوط‌های حلالی نظیر سیکلوهگزانون/تریپینول [۴۹] و اتانل/تریپینول [۵۰] اشاره نمود. البته در کنار این موارد، حلال‌هایی نظیر اتیلن گلیکول و گلیسرین نیز به طور معمول در بسیاری از مرکب‌ها استفاده می‌شوند. بهره‌گیری از پراکنش‌گرهایی نظیر CTAB^۲ و SDS^۳ نیز در صورت نیاز به پراکنش در محیط‌های آبی ضرورت دارد [۵۱].

جوهرهای چاپ حاوی گرافن را به طور کلی می‌توان به دو دسته حاوی اجزاء پلیمری و عاری از آن تقسیم‌بندی نمود. از مهم‌ترین ترکیبات پلیمری در جوهرهای چاپ پایه گرافن می‌توان به اتیل سلولز [۴۹، ۵۲]، PVP [۱] و نیتروسولوز [۵۳] اشاره نمود. استفاده از این ترکیبات در فرمول‌بندی اگرچه پایداری و خواص مکانیکی محصول نهایی را بهبود می‌دهد، اما همانطور که گفته شد، نهایتاً نیاز به انجام فرآیند پساچاپ و خارج کردن این ترکیبات از سطح ذرات نانو خواهد بود. اما از سوی دیگر، عدم استفاده از ترکیبات پلیمری در فرمول‌بندی نیز موجب می‌شود که پایداری پراکنه افت کرده و غلظت نانوذرات در فرمول‌بندی نهایی و پایداری شده بسیار کاهش یابد. در این صورت و چنانچه به هدایت الکتریکی بالا نیاز باشد، باید چاپ در تعداد لایه‌های زیاد انجام شود. به منظور ارائه تصویر دقیق‌تر از میزان اثربخشی چاپ لایه‌های متعدد و انجام فرآیند پساچاپ بر هدایت الکتریکی الگوی نهایی می‌توان نتایج یک پژوهش

^۱ Dimethylformamide

^۲ Cetyltrimethylammonium bromide

^۳ Sodium dodecyl sulfate

^۴ Hummer method

دیگر، مش الگو بر یکنواختی الگوی نهایی اثر نگذارد و در کنار تمامی این موارد، پس از انتقال جوهر به سطح، شکل آن تا حد امکان حفظ شود و عرض الگو افزایش نیابد. به این منظور از انواع پراکنش‌گرها و اصلاح‌کننده‌های رئولوژیکی در فرمول‌بندی استفاده می‌شود که PVP، مونوپروپیلن گلیکول و دی‌پروپیلن گلیکول از آن دسته‌اند [۷۵].

۳-۳- چاپ گراور

چاپ گراور، در میان انواع روش‌های چاپ تماسی، پایین‌ترین گرانروی را دارد. بنابراین در وارد کردن میزان نانوذرات و پراکنش آنها با محدودیت مواجه است. اما از سه جهت روشی بسیار جذاب در چاپ‌های موظف و الکترونیک چاپی است. اول اینکه ساختار حال تصویر در چاپ گراور و فرآیند ساخت آن به نحوی است که اجازه تولید الگوهای با وضوح تصویر بسیار بالا را فراهم می‌سازد. دوم اینکه حامل تصویر در این روش فلزی است و بر خلاف روش چاپ فلکسوگرافی، این امکان را به فرمول‌کننده می‌دهد که انواع حلال‌ها را بدون ایجاد مشکل برای حامل تصویر مورد استفاده قرار دهد. سومین امتیاز مهم این روش، سرعت بسیار بالای آن است. در این روش، ساختار حفرات حامل تصویر و خواص فیزیک جوهر (گرانروی و کشش سطحی) آن باید به نحو صحیحی تنظیم شوند تا هم انتقال مرکب به نقاط تصویری به درستی و به طور کامل انجام شود و هم زدودن نقاط غیرتصویری حامل تصویر از جوهر، کامل انجام شود و انتقال جوهر به این نقاط صورت نگیرد. از سوی دیگر عدم بهینه‌سازی مناسب این عوامل به پخش شدن نامطلوب جوهر بر روی زیرآیند و یا عدم اتصال مناسب ذرات به یکدیگر را در پی دارد. در یک نمونه از پژوهش‌هایی که نتایج آن در سال ۲۰۱۴ منتشر شد، جوهر چاپ رسانا بر پایه گرافن و اتیل سلولز به روش گراور بر روی سطح انعطاف‌پذیر چاپ گردید. با استفاده از این جوهر، خطوط بلند رسانا، با عرض کمتر از $30\ \mu\text{m}$ و با تکرارپذیری مناسب بر روی زیرآیند تهیه شدند [۴۸]. استفاده از نانولوله‌های کربنی در جوهر گراور در تهیه TFT نیز گزارش شده است. [۷۶]

۳-۴- چاپ فلکسوگرافی

در چاپ فلکسوگرافی گرانروی در مقایسه با سایر روش‌های چاپ تماسی پایین است. به طور معمول، حامل تصویر در چاپ فلکسوگرافی، ساختار پلیمری آنیلوکس شده است. در صورتی که حلال موجود در فرمول‌بندی جوهر این ساختار الاستومری را تخریب کند و یا بتواند موجب متورم شدن این ساختار پلیمری گردد، الگوی طراحی شده قابل‌تامین نخواهد بود. به این ترتیب در فرمول‌بندی این نوع جوهرها محدودیت‌هایی وجود خواهد داشت. البته در استفاده از چاپ فلکسوگرافی در چاپ الکترونیک، بخش مهمی از تلاش‌ها بر اصلاح این روش برای دستیابی به دقت چاپ بالاتر بوده است. در یک نمونه از این تلاش‌ها، نانولوله‌های کربنی عمودی رشد داده شده بر روی سطح، به عنوان حامل تصویر مورد استفاده قرار گرفتند. به این ترتیب الگوهای با دقت چاپ حدود $20\ \mu\text{m}$ و با ضخامت بسیار پایین به دست آمد. [۷۷].

چاپ فلکسوگرافی جوهر نیمه‌شفاف بر پایه‌ی گرافن، به عنوان الکترو

Triton X100 [۶۶] برای پراکنش در محیط آبی گزارش شده است. در فرآیند پراکنش نانولوله‌های کربنی، از آنجایی که معمولاً یک مرحله صاف کردن و یا سانتریفیوژ به منظور جداسازی تجمعات و ذرات ناپایدار انجام می‌پذیرد، غلظت دقیق نانوذرات در پراکنه مشخص نیست ولی به طور کلی، طیف وسیعی از غلظت پراکنه پایدار نانولوله کربنی در پژوهش‌های مختلف گزارش شده است که تا غلظت $10\ \text{g/lit}$ را در بر می‌گیرد [۶۷]. فرآیند پراکنش نانولوله‌های کربنی چه در حضور پراکنش‌گر و چه در غیاب آن، نیاز به اعمال تنش شدید دارد. این کار معمولاً با استفاده از امواج فراصوت و همونایزر انجام می‌شود. در بسیاری موارد، به منظور بهبود پراکنش و برهمکنش سطح نانولوله کربنی با پراکنش‌گر، سطح آن را به صورت شیمیایی عامل‌دار می‌کنند. در همین راستا از انواع واکنش‌های اکسایش برای ایجاد عوامل اکسیژن‌دار بر روی سطح بهره گرفته می‌شود که از آن جمله می‌توان به واکنش با مخلوط اسید سولفوریک و آب‌اکسیژنه [۶۱] و یا اسید نیتریک اشاره نمود [۶۹]. حتی گزارش شده است که استفاده از سوپراسیدها نظیر اسید کلروسولفونیک، حتی بدون نیاز به اعمال تنش بالا می‌تواند پراکنه کاملاً پایدار نو عاری از تجمع نانولوله‌های کربنی را حاصل نماید [۷۰]. البته باید توجه داشت که هر دوی این رویکردها یعنی اصلاح شیمیایی سطح نانولوله‌های کربنی و استفاده از پراکنش‌گر، موجب کاهش قابل توجه میزان هدایت الکتریکی می‌شود. رفع این نقیصه در مواردی که از پراکنش‌گر استفاده شده با شستشوی الگوی نهایی تا حدی انجام‌پذیر است ولی در مورد اصلاح شیمیایی ساختار سطحی، این کار با دشواری زیادی همراه خواهد بود [۱].

۳-۲- چاپ اسکرین

در میان انواع روش‌های چاپ، چاپ اسکرین به طور معمول بیشترین ضخامت را لایه چاپی را فراهم می‌کند. همین موضوع، این روش را به گزینه‌ای بسیار مناسب برای استفاده در الکترونیک چاپی مبدل می‌سازد. از دیگر سو، جوهرهای چاپ تماسی، در مقایسه با جوهرهای چاپ جوهرافشان، گرانروی بالاتری دارند. در بین روش‌های چاپ تماسی هم که محدوده بسیار وسیعی از گرانروی را پوشش می‌دهند، جوهر چاپ اسکرین گرانروی در میان طیف قرار می‌گیرند و گرانروی آنها از مرتبه‌ی $1000\ \text{mPa}\cdot\text{s}$ است. بنابراین می‌توان غلظت بالاتری از ذرات رسانا را بدون نگرانی از رسوب ذرات، در فرمول‌بندی وارد نمود. البته عوامل محدودکننده‌ای نیز برای استفاده از چاپ اسکرین در الکترونیک چاپی وجود دارد و مهم‌ترین آنها، محدودیت وضوح تصویر است. در روش چاپ اسکرین، کلیشه مش مشخصی دارد که محدودکننده وضوح طرح نهایی است.

گزارش‌های متعددی از استفاده از چاپ اسکرین در الکترونیک چاپی، بر پایه گرافن خام [۷۱]، اکسید گرافن [۷۲]، SWCNT [۷۳] و MWCNT [۷۴] ارائه گردیده است. در این جوهرها، برای دستیابی به بیشینه وضوح تصویر ممکن، نیاز به تامین خواص رئولوژیکی مناسبی دارد که از یک سو چاپ‌پذیری مناسب و عبور جوهر از میان کلیشه فراهم شود، از سوی

مقاله

فلزات اشاره کرد. همین ویژگی‌ها سبب شده است تا در دو دهه گذشته اقبالی زیادی به آنها صورت گیرد و بتوانند در کاربردهای گوناگون مورد استفاده قرار گیرند. از آن جمله می‌توان به الکترونیک چاپی اشاره نمود. انواع روش‌های چاپی تماسی و غیرتماسی، با توجه به سازوکارهایی که دارند، ظرفیت‌های مختلفی برای تهیه‌ی قطعات الکترونیکی دارند. وضوح چاپ، سرعت چاپ، ضخامت فیلم چاپی، نوع حامل تصویر، زیرآیندهای قابل چاپ و غیره همگی متغیرهای وابسته به روش چاپ هستند. از سوی دیگر، قطعات الکترونیکی متفاوت، کارکردها و الزامات متفاوتی دارند که نهایتاً انتخاب روش چاپ متناسب با آن انتخاب می‌شود. تلاش‌های زیادی صورت گرفته است تا انواع روش‌های چاپی و فرمول‌بندی‌های متفاوت مرکب‌های چاپ بر پایه نانوساختارهای کربنی رسانا، برای ساخت ادوات الکترونیکی، از انواع نمایشگرها و حسگرها، تا ترانزیستورها، الکترودها و خازن‌ها توسعه یابد. به موازات این تلاش‌ها فعالیت‌های گسترده‌ای نیز در راستای بهینه‌سازی روش‌های چاپی جهت ارتقاء ظرفیت آنها در الکترونیک چاپی صورت گرفته است. با توجه به موفقیت‌های به دست آمده، به نظر می‌رسد رشد شتابانی در انتظار الکترونیک چاپی بر پایه نانوساختارهای رسانای کربنی باشد.

تشکر و قدردانی

نویسنده از حمایت‌های مادی و معنوی پژوهشگاه رنگ برای انجام این مطالعه سپاسگزاری می‌نماید.

شمارنده^۱ در سلول‌های خورشیدی حساس‌شده با ماده رنگزا (DSSC) به دفعات گزارش شده است [۷۸]. از جوهرهای فلکسوگرافی بر پایه نانولوله‌های کربنی نیز برای ساخت ترانزیستورهای TFT و حتی ترانزیستورهای تحرک الکترونی بالا (HEMT^۳) استفاده شده است [۷۹].

۴- نتیجه‌گیری

سرعت رشد حوزه الکترونیک چاپی، از هر دو منظر تجاری و علمی بسیار زیاد و خیره‌کننده است. علت این میزان توجه به این موضع، ظرفیت بالای آن برای جایگزینی برخی محصولات و یا توسعه محصولات جدید است. امکان تولید قطعات الکترونیکی در مقیاس بالا، با قیمت پایین، بر روی زیرآیندهای متنوع و امکان دستیابی به ساختارهای الکترونیکی انعطاف‌پذیر و کشسان با استفاده از الکترونیک چاپی، آینده‌ی روشنی را برای این حوزه از دانش تصویر می‌کند. جزء اصلی عملگر، در جوهرهای چاپ مورد استفاده در این زمینه، ذرات رسانا هستند. این مواد رسانا عمدتاً نانوذرات فلزی و یا نانوساختارهای کربنی اعم از گرافن و نانولوله‌های کربنی هستند. نانوگرافن و نانولوله‌های کربنی نیز خواص ویژه و شگفت‌انگیزی دارند که از آن جمله می‌توان به خواص الکترونیکی ویژه، مدول بسیار بالا و در عین حال چگالی بسیار پایین در مقایسه با

¹ Counter electrode

² Dye sensitized solar cells

³ High electron mobility transistor

۵- مراجع

1. A. Kamyshny, S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics", Chem. Soc. Rev. 48, 1712-1740, 2019.
2. M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, G. E. Jabbour. "Inkjet printing—process and its applications", Adv. Mater. 22, 673-685, 2010.
3. A. Kamyshny, S. Magdassi. "Conductive Nanomaterials for Printed Electronics", Small. 10, 3515-35, 2014.
4. S. J. Benight, C. Wang, J. B. H. Tok, Z. Bao. "Stretchable and self-healing polymers and devices for electronic skin". Prog Polym Sci. 38, 1961-1977, 2013.
5. K. D. Harris, A. L. Elias, H. J. Chung. "Flexible electronics under strain: a review of mechanical characterization and durability enhancement strategies". J. Mater. Sci. 51, 2771-2805, 2016.
6. W. Zeng, L. Shu, Q. Li, S. Chen, F. Wang, X. M. Tao. "Fiber-Based Wearable Electronics: A Review of materials, fabrication, devices, and applications", Adv. Mater. 26, 5310-5336, 2014.
7. W. Wu. "Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review". Nanoscale. 9, 7342-72, 2017.
8. V. B. Nam, D. Lee. "Copper nanowires and their applications for flexible, transparent conducting films: a review", Nano Mater. 6, 47, 2016.
9. B. H. Nguyen, V. H. Nguyen. "Promising applications of graphene and graphene-based nanostructures". Adv Nat Sci: Nanosci. Nanotechnol, 7, 023002, 2016.
10. H. Jang, Y. J. Park, X. Chen, T. Das, M.-S. Kim, J.-H. Ahn. "Graphene-Based Flexible and Stretchable Electronics", Adv. Mater. 28, 4184-202, 2016.
11. T. Kim, M. Cho, K. J. Yu. "Flexible and stretchable bio-integrated electronics based on carbon nanotube and graphene", Mater. 11, 1163, 2018.
12. W. Dang, V. Vinciguerra, L. Lorenzelli, R. Dahiya. "Printable stretchable interconnects", Flexible Printed Electron. 2, 13003, 2017.
13. Y. Farraj, M. Grouchko, S. Magdassi. "Self-reduction of a copper complex MOD ink for inkjet printing conductive patterns on plastics". Chem. Commun. 51, 1587-90, 2015.
14. S. K. Tam, K. Y. Fung, G. S. H. Poon, K. M. Ng. "Product design: Metal nanoparticle-based conductive inkjet inks", AIChE J. 62, 2740-53, 2016.
15. Y. F. Liu, M. H. Tsai, Y. F. Pai, W. S. Hwang. "Control of droplet formation by operating waveform for inks with various viscosities in piezoelectric inkjet printing". Appl. Phys. A. 111, 509-516, 2013.
16. J. Li, F. Ye, S. Vaziri, M. Muhammed, M. C. Lemme, M. Östling. "Efficient inkjet printing of graphene". Adv. Mater. 25, 3985-3992, 2013.
17. S. Wünsch, R. Abbel, J. Perelaer, U. S. Schubert. "Progress of alternative sintering approaches of inkjet-printed metal inks and their application for manufacturing of flexible electronic devices", J. Mater. Chem. C. 2, 10232-102361, 2014.

18. L. Hu, D. S. Hecht, G. Grüner. "Carbon Nanotube Thin films: fabrication, properties, and applications", *Chem. Rev.* 110, 5790-844, **2010**.
19. H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, P. Avouris, B. Lenglener. "Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes", *Phys Rev Lett.* 85, 5186-5189, **2000**.
20. A. P. Graham, G. S. Duesberg, W. Hoenlein, F. Kreupl, M. Liebau, R. Martin, "How do carbon nanotubes fit into the semiconductor roadmap?", *Appl. Phys. A.* 80, 1141-51, **2005**.
21. G. D. Nessim. "Properties, synthesis, and growth mechanisms of carbon nanotubes with special focus on thermal chemical vapor deposition", *Nanoscale.* 2, 1306-23, **2010**.
22. M. Rogala, I. Wlasny, P. Dabrowski, P. J. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Kozłowski, "Graphene oxide overprints for flexible and transparent electronics", *Appl. Phys. Lett.* 106, 041901, **2015**.
23. A. Stern, S. Azoubel, E. Sacyani, G. I. Livshits, D. Rotem, S. Magdassi, "Conductivity enhancement of transparent 2D carbon nanotube networks occurs by resistance Reduction in all junctions", *J. Phys. Chem. C. Nanomater Interfaces.* 122, 14872-6, **2018**.
24. S. Logothetidis. "flexible organic electronic devices: Materials, process and applications". *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*, 152, 96-104, **2008**.
25. S. Ghoshal. "Polymer/carbon nanotubes (CNT) nanocomposites processing using additive manufacturing (three-dimensional printing) technique: An overview", *Fibers.* 5, 40, **2017**.
26. J. Perelaer, A. W. De Laat, C. E. Hendriks, U. S. Schubert. "Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation", *J Mater Chem.* 18, 3209-3215, **2008**.
27. A. Barhoum, P. Samyn, T. Öhlund, A. Dufresne. "Review of recent research on flexible multifunctional nanopapers", *Nanoscale.* 9, 15181-15205, **2017**.
28. S. Park, S. Jayaraman. "Smart textiles: wearable electronic systems". *MRS Bull.* 28, 585-591, **2011**.
29. Q. Huang, Y. Zhu. "Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications", *Adv. Mater. Technol.* 4, 1800546, **2019**.
30. M. L. Allen, M. Aronniemi, T. Mattila, A. Alastalo, K. Ojanperä, M. Suhonen, "Electrical sintering of nanoparticle structures", *Nanotechnol.* 19, 175201, **2008**.
31. S. Wünscher, S. Stumpf, J. Perelaer, U. S. Schubert. "Towards single-pass plasma sintering: temperature influence of atmospheric pressure plasma sintering of silver nanoparticle ink". *J. Mater. Chem. C.* 2, 1642-1649, **2014**.
32. F. M. Wolf, J. Perelaer, S. Stumpf, D. Bollen, F. Kriebel, U. S. Schubert, "Rapid low-pressure plasma sintering of inkjet-printed silver nanoparticles for RFID antennas", *J. Mater. Res.* 28, 1254, **2013**.
33. J. Perelaer, M. Klockenburger, C. E. Hendriks, U. S. Schubert. "Microwave flash sintering of inkjet-printed silver tracks on polymer substrates", *Adv Mater.* 21, 4830-4834, **2009**.
34. Y. Farraj, M. Biemann, S. Magdassi. "Inkjet printing and rapid ebeam sintering enable formation of highly conductive patterns in roll to roll process", *RSC Adv.* 7, 15463-15467, **2017**.
35. Z. Hui, Y. Liu, W. Guo, L. Li, N. Mu, C. Jin, "Chemical sintering of direct-written silver nanowire flexible electrodes under room temperature", *Nanotechnol.* 28, 285703, **2017**.
36. M. J. Coutts, M. B. Cortie, M. J. Ford, A. M. McDonagh. "Rapid and controllable sintering of gold nanoparticle inks at room temperature using a chemical agent", *J Phys Chem C Nanomater Interfaces.* 113, 1325-1328, **2009**.
37. S. M. Bidoki, J. Nouri, A. A. Heidari. "Inkjet deposited circuit components". *J Micromech Microeng.* 20, 055023, **2010**.
38. S. A. Odom, T. P. Tyler, M. M. Caruso, J. A. Ritchey, M. V. Schulmerich, S. J. Robinson, "Autonomic restoration of electrical conductivity using polymer-stabilized carbon nanotube and graphene microcapsules", *Appl Phys Lett.* 101, 043106, **2012**.
39. Q. Zhang, L. Liu, C. Pan, D. Li, "Review of recent achievements in self-healing conductive materials and their applications", *J. Mater. Sci.* 53, 27-46, **2018**.
40. G. Grau, J. Cen, H. Kang, R. Kitsomboonloha, W. J. Scheideler, V. Subramanian. "Gravure-printed electronics: recent progress in tooling development, understanding of printing physics, and realization of printed devices", *Flexible Printed Electron.* 1, 023002, **2016**.
41. S. Kholghi Eshkalak, A. Chinnappan, W. A. D. M. Jayathilaka, M. Khatibzadeh, E. Kowsari, S. Ramakrishna. "A review on inkjet printing of CNT composites for smart applications", *Appl. Mater. Today.* 9, 372-386, **2017**.
42. J.-U. Park, M. Hardy, S. J. Kang, K. Barton, K. Adair, D. Kishore Mukhopadhyay, "High-resolution electro hydrodynamic jet printing", *Nat. Mater.* 6, 782-789, **2007**.
43. M. S. Onses, E. Sutanto, P. M. Ferreira, A. G. Alleyne, J. A. Rogers. "Mechanisms, capabilities, and applications of high-resolution electrohydrodynamic jet printing", *Small.* 11, 4237-4266, **2015**.
44. E. B. Secor. "Principles of aerosol jet printing". *Flexible Printed Electron*, 3, 035002, **2018**.
45. N. J. Wilkinson, M. A. A. Smith, R. W. Kay, R. A. Harris. "A review of aerosol jet printing—a non-traditional hybrid process for micro-manufacturing", *Int J Adv Manuf Tech.* 105, 4599-4619, **2019**.
46. F. Torrisi, T. Hasan, W. Wu, Z. Sun, A. Lombardo, T. S. Kulmala, "Inkjet-printed graphene electronics", *ACS Nano.* 6, 2992-3006, **2012**.
47. T. Hasan, F. Torrisi, Z. Sun, D. Popa, V. Nicolosi, G. Privitera, "Solution-phase exfoliation of graphite for ultrafast photonics", *Physica. status solidi.* 247, 2953-2957, **2010**.
48. E. B. Secor, S. Lim, H. Zhang, C. D. Frisbie, L. F. Francis, M. C. Hersam. "Gravure Printing of Graphene for Large-area Flexible Electronics", *Adv. Mater.* 26, 4533-4538, **2014**.
49. E. B. Secor, P. L. Prabhuramirashi, K. Puntambekar, M. L. Geier, M. C. Hersam. "Inkjet printing of high conductivity, flexible graphene patterns", *J. Phys. Chem. Lett.* 4, 1347-1351, **2013**.
50. J. Li, M. C. Lemme, M. Östling. "Inkjet Printing of 2D Layered Materials", *Chem. Phys. Chem.* 15, 3427-3434, **2014**.
51. B. Nazari, Z. Ranjbar, A. R. Moghaddam, G. Momen, B. Ranjbar. "Dispersing graphene in aqueous media: Investigating the effect of different surfactants", *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Aspects.* 582, 123870, **2019**.
52. E. B. Secor, B. Y. Ahn, T. Z. Gao, J. A. Lewis, M. C. Hersam. "Rapid and Versatile Photonic Annealing of Graphene Inks for Flexible Printed Electronics", *Adv. Mater.* 27, 6683-6688, **2015**.
53. E. B. Secor, T. Z. Gao, A. E. Islam, R. Rao, S. G. Wallace, J. Zhu, "Enhanced Conductivity, Adhesion, and Environmental Stability of Printed Graphene Inks with Nitrocellulose". *Chem Mater.* 29, 2332-2334, 2017.
54. C.-L. Lee, C.-H. Chen, C.-W. Chen. "Graphene nanosheets as ink particles for inkjet printing on flexible board", *Chem. Eng. J.* 230, 296-302, **2013**.
55. E. O. Polat, H. B. Uzlu, O. Balci, N. Kakenov, E. Kovalska, C. Kocabas. "Graphene-Enabled Optoelectronics on Paper", *ACS. Photonics.* 3, 964-971, **2016**.
56. Z. Huang, L. Li, Y. Wang, C. Zhang, T. Liu. "Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review", *Compos Commun.* 8, 83-91, **2018**.

57. L. K. Putri, W. J. Ong, W. S. Chang, S. P. Chai. "Heteroatom doped graphene in photocatalysis: A review", *Appl. Surf. Sci.* 358, 2-14, **2015**.
58. N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, C. H. Voon. "Synthesis of graphene oxide using modified hummers method: solvent influence", *Procedia Engineering.* 184, 469-477, **2017**.
59. Y. Su, J. Du, D. Sun, C. Liu, H. Cheng. "Reduced graphene oxide with a highly restored π -conjugated structure for inkjet printing and its use in all-carbon transistors", *Nano Res.* 6, 842-852, **2013**.
60. I. Wlasny, M. Rogala, P. Dabrowski, P. J. Kowalczyk, A. Busiakiewicz, W. Kozłowski, "Finding optimal HBr reduction of inkjet printed graphene oxide for flexible electronics", *Mater. Chem. Phys.* 181, 409-414, **2016**.
61. M. Mohammad Raei Nayini, S. Bastani, Z. Ranjbar. "Synthesis and characterization of functionalized carbon nanotubes with different wetting behaviors and their influence on the wetting properties of carbon nanotubes/polymethylmethacrylate coatings", *Prog Org Coat.* 77, 1007-14, **2014**.
62. H. Okimoto, T. Takenobu, K. Yanagi, Y. Miyata, H. Shimotani, H. Kataura, "Tunable Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Produced Exclusively via Inkjet Printing", *Adv. Mater.* 22, 3981-3986, **2010**.
63. P. Beecher, P. Servati, A. Rozhin, A. Colli, V. Scardaci, S. Pisana, "Ink-jet printing of carbon nanotube thin film transistors", *J. Appl. Phys.* 102, 043710, **2007**.
64. J. Yu, N. Grossiord, C. E. Koning, J. Loos. "Controlling the dispersion of multi-wall carbon nanotubes in aqueous surfactant solution", *Carbon.* 45, 618-23, **2007**.
65. R. Rastogi, R. Kaushal, S. K. Tripathi, A. L. Sharma, I. Kaur, L. M. Bharadwaj. "Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants", *J. Colloid. Interface. Sci.* 328, 421-428, **2008**.
66. H. Wang, W. Zhou, D. L. Ho, K. I. Winey, J. E. Fischer, C. J. Glinka, "Dispersing single-walled carbon nanotubes with surfactants: A Small Angle Neutron Scattering Study", *Nano Lett.* 4, 1789-93, **2004**.
67. S. Azoubel, S. Shemesh, S. Magdassi. "Flexible electroluminescent device with inkjet-printed carbon nanotube electrodes". *Nanotechnology.* 23, 344003, **2012**.
68. R. P. Tortorich, J.-W. Choi. "Inkjet Printing of Carbon Nanotubes". *Nanomater.* 3, 453-68, **2013**.
69. A. Denneulin, J. Bras, F. Carcone, C. Neuman, A. Blayo. "Impact of ink formulation on carbon nanotube network organization within inkjet printed conductive films", *Carbon.* 49, 2603-14, **2011**.
70. V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, P. K. Rai, N. Behabtu, V. Prieto, "True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials", *Nature Nanotechnol.* 4, 830-834, **2009**.
71. W. J. Hyun, E. B. Secor, M. C. Hersam, C. D. Frisbie, L. F. Francis. "High-resolution patterning of graphene by screen printing with a silicon stencil for highly flexible printed electronics", *Adv. Mater.* 27, 109-115, **2015**.
72. D. W. Zhang, X. D. Li, H. B. Li, S. Chen, Z. Sun, X. J. Yin, "Graphene-based counter electrode for dye-sensitized solar cells", *Carbon.* 49, 5382-5388, **2011**.
73. X. Cao, H. Chen, X. Gu, B. Liu, W. Wang, Y. Cao, "Screen printing as a scalable and low-cost approach for rigid and flexible thin-film transistors using separated carbon nanotubes", *ACS Nano.* 8, 12769-76, **2014**.
74. J. Li, L. Liu, D. Zhang, D. Yang, J. Guo, J. Wei. "Fabrication of polyaniline/silver nanoparticles/multi-walled carbon nanotubes composites for flexible microelectronic circuits". *Synth. Met.* 192, 15-22, **2014**.
75. K. Arapov, E. Rubingh, R. Abbel, J. Laven, G. de With, H. Friedrich. "Conductive screen printing inks by gelation of graphene dispersions". *Adv. Funct. Mater.* 26, 586-93, **2016**.
76. D. Kim, Y. Jung, J. Sun, C. Yeom, H. Park, D. G. Jung, "Fully gravure printed complementary carbon nanotube TFTs for a clock signal generator using an epoxy-imine based cross-linker as an n-dopant and encapsulant", *Nanoscale.* 8, 19876-81, **2016**.
77. S. Kim, H. Sojoudi, H. Zhao, D. Mariappan, G. H. McKinley, K. K. Gleason, "Ultrathin high-resolution flexographic printing using nanoporous stamps". *Sci. Adv.* 2, **2016**.
78. J. Baker, D. Deganello, D. T. Gethin, T. M. Watson. "Flexographic printing of graphene nanoplatelet ink to replace platinum as counter electrode catalyst in flexible dye sensitised solar cell", *Mater. Res. Innovations.* 18, 86-90, **2014**.
79. K. Higuchi, S. Kishimoto, Y. Nakajima, T. Tomura, M. Takesue, K. Hata, "High-Mobility, Flexible Carbon Nanotube Thin-Film Transistors Fabricated by Transfer and High-Speed Flexographic Printing Techniques", *Appl. Phys. Express.* 6, **2013**.