



Doctoral Thesis

Dielectrophoresis assisted printing of colloids for 2D and 3D submicron structure generation

Author(s):

Schirmer, Niklas C.

Publication Date:

2010

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-006212243> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH No. 19215

**DIELECTROPHORESIS ASSISTED PRINTING
OF COLLOIDS FOR 2D AND 3D SUBMICRON
STRUCTURE GENERATION**

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

Niklas C. Schirmer

Dipl.-Ing.

Universität Karlsruhe (TH), Germany

born January 21st 1981

citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Dimos Poulikakos, examiner
Prof. Dr. Nicholas D. Spencer, co-examiner

2010

Summary

The controlled ejection of liquids and colloids from capillaries is important to many applications, yet it is prohibitively difficult in the submicron range, due to the large resisting capillary pressure at small ejection openings. This pressure is as high as 0(10 bar) for typical colloidal solvents for an orifice diameter of 0(100 nm).

The present thesis introduces a novel on demand non-contact printing technique, which overcomes these limitations. This mechanism relies on the actuation of colloidal particles by electric fields and is found to be based on dielectrophoretic rather than charge relaxation origin. The feasibility of printing 2D and 3D structures with sub-micron feature sizes and resolution exceeding 145,000 dots per inch is demonstrated experimentally and a detailed theoretical analysis of the ejection principle and structure formation on the surface explains the underlying physics of this novel technology.

After giving a general motivation of the work and introducing principles of state of the art ink-jet printing (Chapter 1), the necessary understanding of particle stabilization in carrier solvent is briefly developed (Chapter 2) and the forces acting on these particles are characterized (Chapter 3).

In Chapter 4, the vertical growth of conductive gold nanowires in ambient atmosphere is presented, realized by the on-demand dielectrophoresis assisted deposition of nanoparticle-laden colloids. The nanoparticles in the colloidal droplets combine under the action of van-der-Waals attraction forces on the substrate to form highly flexible vertical nanowires with easily controllable lengths and diameters, all in the range of 150-800 nm. To demonstrate their flexibility, the printed wires are bent to bridge an electrode pair and after annealing at 300°C, the sample gold nanowires demonstrate excellent electrical conductivity considering their size.

Chapter 5 demonstrates the miniaturization potential and reproducibility of the printing process by the generation of large complex deposited patterns exceeding 145,000 dpi in resolution driven by the application of short DC voltage pulses in the orifice region of the printing nozzle.

In Chapter 6, the physics of the 3D structure formation on the substrate is explained after visualization and analysis of various time scales relevant to the printing process. The pinning of the contact line of the printed colloids is investigated, and a parametric variation of the dielectrophoretic variables, the applied voltage and pulse length, is used to investigate the morphology and topography of a host of basic printable 2D and 3D features. It is established that it is possible to obtain uniform particle deposits in 2D, by filling up an initial coffee-ring type non-uniform deposit with a series of subsequently formed drops, all obtained during a single electric pulse.

Moreover, for the first time, the on-demand production of multilayered submicron gold tracks is demonstrated, where the annealed tracks exhibit low electrical resistivity; only twice the value of bulk gold, which is exceptional for their size.

Finally, Chapter 7 gives an example of the multiple applications provided by the printing process presented herein. The directed on-demand 3D printing of conductive wires is employed for the manufacturing of an air core solenoid inductor structure on a prefabricated substrate. The inductor is then characterized regarding its inductance, quality factor and resistivity, all of which show promise for their application into high-frequency antenna devices.

Zusammenfassung

Das kontrollierte Drucken von Flüssigkeiten und Kolloiden aus kapillaren Öffnungen ist von vielfältiger technischer Bedeutung. Je kleiner jedoch der Durchmesser der Kapillare, desto höhere Drücke müssen aufgebracht werden, um dem umgekehrt mit dem Durchmesser skalierenden Kapillardruck entgegenzuwirken. Verwendet man gängige Kolloide und nicht-viskose Flüssigkeiten, so liegt dieser Druck im Bereich von $O(10 \text{ bar})$ für einen Öffnungsdurchmesser der Größenordnung $O(100 \text{ nm})$ – zu hoch, um eine kontrollierte Flüssigkeitsabgabe auf dieser Größenskala mit den gegenwärtigen Mitteln der Technik zu realisieren.

Die vorliegende Arbeit untersucht ein neuartiges berührungsfreies Druckverfahren, das die bedarfsgerechte Abgabe von kleinsten Flüssigkeitsmengen aus Kapillardüsen ermöglicht, indem in Flüssigkeit suspendierte Nanopartikel mit Hilfe elektrischer Felder aktiviert werden. Die theoretische Analyse des Mechanismus zeigt dabei, dass das Verfahren nicht auf Ladungsrelaxation (typisch für Elektrosprayverfahren), sondern auf dielektrophoretischer Aktuierung der Partikel in der Lösung basiert. Kombiniert mit einem System einzeln ansteuerbarer Verschiebebühnen ermöglicht das Verfahren dabei den Druck von zwei- und dreidimensionalen Strukturen bei einer Auflösung von mehr als 145.000 dpi (dots per inch).

Nach einer systematischen Einordnung der vorliegenden Technologie in den aktuellen Stand der Technik und einer Einführung in die Prinzipien des Tintenstrahldruckens (Kapitel 1) werden Mechanismen zur Partikelstabilisierung in Flüssigkeiten erläutert (Kapitel 2) und die Wirkung elektrostatischer Kräfte auf ebensolche Partikel charakterisiert (Kapitel 3).

Kapitel 4 beschreibt das senkrechte Wachstum von leitfähigen Goldnanodrähten basierend auf dielektrophoretischer Aktuierung von Nanopartikelkolloidtropfen unter Standardumgebungsbedingungen. Dabei ermöglichen sowohl das kontrollierte Verdampfen der Trägerflüssigkeit als auch die Wirkung von Oberflächenkräften (van-der-Waals Kräfte) zwischen

den Partikeln das Wachstum hochflexibler senkrechter Nanodrähte von kontrollierbarer Länge mit Durchmessern im Bereich von 150-800. Nach thermischer Behandlung bei 300°C und aufgespannt über einem Elektrodenpaar erweisen die auf diese Weise produzierten Drähte eine exzellente elektrische Leitfähigkeit.

Nicht nur das Miniaturisierungspotenzial, sondern auch die Reproduzierbarkeit des vorliegenden Verfahrens werden in Kapitel 5 anhand des Druckens von komplizierten großskaligen Mustern nachgewiesen. Die Technik beruht hierbei auf kurzen Gleichspannungspulsen, die zwischen der Düsenöffnung und dem Substrat angelegt werden.

Mittels Visualisierung der Druckmuster und Analyse der verschiedenen involvierten Zeitskalen wird in Kapitel 6 die physikalische Grundlage für das Wachstum von dreidimensionalen Strukturen erarbeitet. Eine detaillierte Untersuchung des Verhaltens der Flüssig-Gas-Festkörperkontaktlinie des gedruckten Kolloids schließt sich an, und anhand systematischer Variation der im Dielektrophoreseprozess angelegten Spannung und ihrer Pulslänge wird die Morphologie der gedruckten zwei- und dreidimensionalen Partikelstrukturen untersucht. Die Eignung des Verfahrens für gezielte Herstellung homogener (ebener) Partikelablagerungen wird nachgewiesen, indem eine ursprüngliche ringförmige gedruckte Struktur (Coffee-Ring) in ihrem Inneren mit sequenziell nachfolgenden kolloidalen Tropfen aufgefüllt wird.

Darüberhinaus wird erstmalig die Herstellung von mehrlagigen leitfähigen Goldleiterbahnen mit Durchmessern kleiner als einem Mikrometer demonstriert, welche nach Sinter- und Anlassbehandlung den nur etwa doppelten spezifischen Widerstand von kristallinem Gold aufweisen.

Die vorliegende Arbeit schließt mit einer Anwendung zum kontrollierten mikrometerskaligen Drahtwachstum (Kapitel 6): Eine Luftkernspule wird auf einer vorgefertigten Elektrodenstruktur erstellt und hinsichtlich ihrer Induktivität und Güte charakterisiert. Die Messungen versprechen dabei eine gute Anwendbarkeit als Bauteil für Hochfrequenzantennen.