



Doctoral Thesis

Laser-induced forward transfer of SnO₂ for sensing applications

Author(s):

Mattle, Thomas

Publication Date:

2013

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009933910> →

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. 21141

**Laser-induced forward transfer of SnO₂
for sensing applications**

A dissertation submitted to ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by

Thomas Mattle

Master of Science in Physics

University of Zürich born 5 March 1982

citizen of Altstätten SG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. A. Wokaun, examiner

Prof. Dr. T. Lippert, co-examiner

Prof. Dr. D. Günther, co-examiner

2013

Abstract

Laser-Induced Forward Transfer (LIFT) is a deposition method utilizing a laser to transfer a thin layer from a donor onto a receiver substrate with a lateral resolution in the micron range. Often LIFT is enhanced by adding an intermediate dynamic release layer (DRL) whose decomposition provides the energy for transferring the material. The DRL material used in this work is a triazene polymer (TP) which can be photo decomposed by UV laser light.

In this work results on LIFT printing of SnO_2 or precursors of SnO_2 which upon heating lead to the formation of SnO_2 onto gas sensors are presented. Different approaches for preparing LIFT donor substrates for SnO_2 transfers are tested. The SnO_2 donor films are prepared by sputtering and spin coating of commercially available nanoparticles.

Transferring these materials with and without a TP interlayer proved to be difficult and new methods for LIFT of SnO_2 have to be developed. Films from tin based metal-complex precursors are prepared and then transferred by the laser. These films absorb the UV laser light and transfers can be achieved with and without a TP interlayer.

The different materials are transferred onto sensor-like microstructures and are tested for sensitivity towards ethanol in dry and in humid air. Detecting 11 ppm of ethanol is possible and especially the printed SnO_2 based on the metal-complex precursors exhibits in general a very high sensitivity. Detecting CH_4 is also possible and for concentrations as low as 56 ppm CH_4 in air a clear response is obtained.

Commercial SnO_2 gas sensors without coating were used for LIFT printing. The main part of the sensor is a thin membrane holding the SnO_2 and a heater to reach the sensing temperature (450 °C). LIFT printing of the before used materials onto real sensors is possible if the sensor membranes are reinforced prior to printing. It was possible to prepare and transfer in addition to the above mentioned materials, palladium doped SnO_2 precursors. Functional sensors can be produced and results on detecting low concentrations of ethanol and methane can be directly compared to commercial sensors. The LIFT

printed sensors show up to 4 times higher sensitivities to the commercial sensors of Mircrosens SA. The sensitivity towards CH_4 of the sensors containing the palladium doping is significantly enhanced compared to test of sensors with pure SnO_2 .

Transferring SnO_2 based on the same precursor materials is also investigated using a Nd:YAG laser which is more widely applied in industrial processes. Applying the third harmonic of the Nd:YAG laser high quality transfers of the SnO_2 precursors were achieved.

Furthermore, time resolved imaging methods are used to analyze the fundamentals of LIFT. Flyer decomposition and the optimal transfer speed are investigated.

LIFT transfer of an aluminum thin film on TP as DRL is studied with time resolved imaging. The flyers were investigated side- and front-on imaging. Imaging the process from two different viewing points gives a more detailed understanding of the stability of the ejected material during flight. For high fluence ablation i.e. 800 mJ/cm^2 , the flyer is stable for a short time after the ejection and is decomposed completely when it interacts with the shockwave. Material detachments on the edges of the flyer are also observed. For low laser fluences the flyer stays intact, suggesting that transfers should be possible.

The transfer mechanism of SnO_2 and SnO_2 precursors is also investigated using the time resolved imaging method. Transfers of $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$ and SnO_2 nano-particles, both with and without a TP DRL, are investigated and compared to the results acquired with Al on TP. The shockwave and flyer speeds at high laser fluences of $\phi = 650 \text{ mJ/cm}^2$ and at the lower fluences, suitable for the transfer of functional and well defined pixels are analyzed. No influence of the TP DRL on the shockwave and flyer speeds was observed. Material ejected under transfer condition has a velocity of around 200 m/s with a weak shockwave.

Zusammenfassung

Unter *Laser-Induced Forward Transfer* (LIFT) versteht man eine Methode, bei der mit Hilfe eines Lasers dünne Filme von einem Donor auf ein Trägersubstrat übertragen werden. Dabei können Auflösungen im Mikrometerbereich erreicht werden. Der LIFT-Prozess kann von einem zusätzlichen *Dynamic Release Layer* (DRL) unterstützt werden. Die gasförmigen Zersetzungsprodukte der DRL liefern die nötige Energie, um ein Material zu transferieren. Als DRL-Material wurde in dieser Arbeit ein *Triazenepolymer* (TP) verwendet, welches durch das UV-Licht des Lasers vollständig in gasförmige Produkte zersetzt wird.

In dieser Arbeit werden die Resultate von LIFT-Prozessen von SnO₂-Vorläufersubstanzen auf Gassensoren gezeigt, wobei die Vorläufersubstanzen thermisch zu SnO₂ zersetzt werden. Verschiedene Ansätze, um LIFT-Donorsubstrate herzustellen, wurden getestet. Donorsubstrate wurden durch Sputtern oder durch Rotationsbeschichten von kommerziell verfügbaren SnO₂-Nanopartikeln in Wasser hergestellt.

Das Transferieren dieser Materialien stellte sich als anspruchsvoll heraus und führte zu ungenügenden Resultaten, weshalb neue Methoden zur Herstellung von LIFT-Donorsubstraten entwickelt wurden. Neu wurden deshalb Filme, basierend auf Zinn-Komplexen, hergestellt und anschliessend transferiert. Diese Filme absorbieren UV-Licht, weshalb ein Transfer mit und ohne TP-Zwischenschicht möglich ist.

Diese unterschiedlichen Materialien wurden auf sensor-ähnliche Mikrostrukturen übertragen und anschliessend auf ihre Sensitivität gegenüber Ethanol, sowohl in trockener als auch in feuchter Luft, getestet. Mit allen Proben können 11 ppm Ethanol nachgewiesen werden. SnO₂, basierend auf den Metallkomplex-Vorläufersubstanzen, zeigt bereits für 11 ppm EtOH eine Sensitivität nahe der Sättigungsgrenze. Das Detektieren von CH₄ ist ebenfalls möglich. Niedrige Konzentrationen bis zu 56 ppm können mit einem eindeutigen Signal nachgewiesen werden.

Kommerzielle Gassensoren ohne SnO₂-Beschichtung wurden mit der LIFT-Technik

beschichtet. Die Hauptkomponente des Sensors bildet eine dünne Membrane, die mit SnO_2 beschichtet sowie mit einem Heizelement versehen ist, um den Sensor auf die nötige Arbeitstemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ zu heizen. Der LIFT-Prozess der oben beschriebenen Materialien auf kommerzielle Sensoren ist nur erfolgreich, wenn diese Membrane vor dem Drucken verstärkt wird. Nebst den oben beschriebenen Materialien wurden zusätzlich Palladium-dotierte SnO_2 -Vorläufersubstanzen erfolgreich auf Sensoren übertragen.

Funktionsfähige Sensoren wurden mit dem LIFT-Prozess hergestellt und anschliessend konnte die Sensitivität gegenüber Ethanol und Methan direkt mit den kommerziellen Sensoren verglichen werden. Die mit LIFT-Prozess gedruckten Sensoren sind im Vergleich zu den kommerziellen Sensoren von *Microsens SA* bis zu vier Mal sensitiver. Im Vergleich zu reinen SnO_2 -Sensoren verfügen die Palladium-dotierten Sensoren über eine verhältnismässig höhere Sensitivität gegenüber CH_4 als für EtOH.

Weil der Nd:YAG-Laser in industriellen Prozessen heute oft und vielseitig zur Anwendung kommt, wurden die Transfers der SnO_2 -Vorläufersubstanzen mit dem Nd:YAG-Laser ebenfalls untersucht. Mit der Frequenzverdreifung des Nd:YAG-Lasers konnten ebenfalls qualitativ hochwertige Transfers der SnO_2 -Vorläufersubstanzen hergestellt werden.

Nebst den Transferexperimenten wurde der LIFT-Prozess zusätzlich mit zeitaufgelöster Fotografie untersucht, um ein besseres Verständnis des Prozesses zu bekommen. Die Zersetzung der Transferschicht (Flyer) und die optimale Geschwindigkeit für einen Transfer wurden ebenfalls untersucht.

LIFT-Prozesse von dünnen Aluminiumfilmen auf TP als DRL wurde mit zeitaufgelöster Fotografie studiert. Der Transferschicht wurde dabei von der Seite als auch von vorne visuell abgebildet und untersucht. Die Tatsache, dass der Prozess von verschiedenen Perspektiven untersucht wurde, führte zu einem erhöhten und detaillierten Verständnis der Stabilität des während des Flugs ausgestossenen Materials. Für eine hohe Energiedichte von 800 mJ/cm^2 ist die Transferschicht nur für eine kurze Zeit nach dem Ausstoss stabil und wird beim Auftreffen auf die Schockwelle total zersetzt. Schon vor der Zersetzung wurde ein Materialverlust an den Ecken beobachtet. Für tiefere Energiedichten bleibt die Transferschicht intakt, was auf die Möglichkeit eines erfolgreichen Transfers bei dieser Energiedichte schliessen lässt.

Der Transfermechanismus von SnO_2 als auch der SnO_2 -Vorläufersubstanzen wurde ebenfalls mit zeitaufgelöster Fotografie untersucht. Transfers von $\text{SnCl}_2(\text{acac})_2$ und von SnO_2 -Nanopartikeln mit und ohne TP-Zwischenschicht wurde untersucht und die Re-

sultate mit den Resultaten der Experimente mit Aluminium auf TP verglichen. Die Geschwindigkeit der Schockwelle und der Transferschicht für hohe Energiedichten ($\Phi = 650 \text{ mJ/cm}^2$) und für tiefere Energiedichten, bei welchen ein Transfer von funktionellen und ganzen Pixeln möglich ist, wurde untersucht. Ein Einfluss der TP-Schicht auf die Geschwindigkeit der Schockwelle und der Transferschicht konnte nicht festgestellt werden. Der Materialausstoss unter Transferbedingungen verzeichnete eine Geschwindigkeit von 200 m/s mit einer schwachen Schockwelle.