

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

PŘÍPRAVA ORGANICKÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH TRANZISTORŮ PRO BIOSENZORIKU

PREPARATION OF ORGANIC ELECTROCHEMICAL TRANZISTORS FOR BIOELECTRONICS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JIŘÍ EHLICH

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

doc. Ing. OTA SALYK, CSc.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0809/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie	
Student:	Jiří Ehlich	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Spotřební chemie (2806R002)	
Vedoucí práce:	doc. Ing. Ota Salyk, CSc.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Příprava organických elektrochemických tranzistorů pro biosenzoriku

Zadání bakalářské práce:

Tenkovrstvá technologie přípravy organických elektrochemických tranzistorů metodami inkoustového tisku, lepení a testování adheze a odolnosti struktur v prostředí vody a živných roztoků

Termín odevzdání bakalářské práce: 22. 5. 2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Jiří Ehlich
Student

doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30. 1. 2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Úkolem této práce je popsat proces použitý při výrobě organických elektrochemických tranzistorů (OECTs) a z nich následně biosenzorů pro testování potenciálních léčiv srdečních buněk kardiomyocytů. Dále pak prozkoumat některé fyzikální vlastnosti připravených senzorů, jako adhezi jednotlivých materiálů, vodivost hotových struktur a jejich odolnost ve vodných roztocích. Jako primární technologie přípravy OECTs byl využit materiálový tisk speciálních inkoustů s elektrickými vlastnostmi na PET a PEN substrát a specifické úpravy povrchů před a po tisku. Výsledkem práce je ucelený pohled na technologii přípravy námi vytvořených biosenzorů.

ABSTRACT

The goal of this thesis is to describe the process used in preparation of organic electrochemical transistors thus biosensors for testing potential drugs aimed for cardiomyocytes. Then explore some physical properties of developed sensors such as adhesion of materials used, conductivity of developed structures and stability of developed structures in various water environments. As primary technology used for creating our OECTs was used inkjet printing of special inks with electrical properties on PET and PEN substrate cured with special treatment before and after printing. This thesis results in complete view on technology and development of biosensors we had created.

KLÍČOVÁ SLOVA

Organický elektrochemický tranzistor, biosensor, Organická elektronika, Tištěná elektronika, PEDOT

KEYWORDS

Organic electrochemical transistor, biosensor, Organic electronics, Printed electronics, PEDOT

EHLICH, J. *Příprava organických elektrochemických tranzistorů pro biosenzoriku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 48 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce doc. Ing. Otě Salykovi Csc. za ochotu, cenné rady a čas vynaložený na vedení a korekturu mé práce. Rovněž bych chtěl poděkovat Ing. Lukáši Omastovi za ochotu, trpělivost a spolupráci v rámci praktické části této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	6
2	CÍL PRÁCE	7
3	TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1	Organická elektronika	8
3.2	Organické polovodiče	8
3.3	Tranzistory	10
3.3.1	OECT	10
3.3.2	OFETs jako senzory	11
3.4	Tiskové technologie výroby OECTs	12
3.4.1	Bezkontaktní tisk.....	12
3.4.2	Inkoustový tisk	13
3.4.3	Substráty jejich úprava a charakterizace	14
3.4.4	Úpravy po tisku	16
3.4.5	Některé inkousty používané v organické elektronice	17
4	INSTRUMENTÁLNÍ ČÁST	20
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	23
5.1	Příprava Organických Elektrochemických Tranzistorů	23
5.2	Optimalizace Organických Elektrochemických Tranzistorů	26
5.2.1	Test oboustranného tisku.....	26
5.2.2	Testy vodivosti stříbrných vrstev	27
5.2.3	Testy adheze vrstev	31
5.2.4	Měření kontaktních úhlů	32
5.2.5	Měření výšky vrstev ředěných a vrstvených PEDOTů	34
5.2.6	Testování odolnosti struktur ve vodných roztocích	36
6	ZÁVĚR.....	43
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	45
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	48

1 ÚVOD

Vzhledem k neustále se zvyšující se ceně vývoje léků, která se za poslední dekádu navýšila o více než 140 %, přičemž průměrné náklady na vývoj jednoho léku různí se podle užitých zdrojů přesahují hranici jedné miliardy a dvou set milionů dolarů, je vyvíjena silná poptávka farmaceutickými firmami zabývajícími se vývojem nových léčiv na snížení této ceny [1],[2]. Snížení ceny vývoje nových léčiv je rovněž ve všeobecném zájmu, nejen kvůli snížení spotřebitelské ceny ale také pro vývoj léků působících na vzácnější typy nemocí. Léky na tyto nemoci se v současné době komerčně nevyvíjejí, jelikož malý cílový segment pacientů trpících vzácnými nemocemi nemůže v rozumné době zhodnotit investice vložené do vývoje těchto léků.

Využití biosenzorů v preklinické fázi testování může významně snížit celkové náklady tím, že včas eliminuje nevhodné kandidáty z řad perspektivních molekul s možnými léčivými účinky dříve, než vstoupí do časově a finančně nejnáročnější části klinického testování a zároveň mají potenciál omezit testování léčiv na zvířatech.

Biokompatibilita materiálů založených na organických molekulách se specifickými elektrickými vlastnostmi, jako vodivost a polovodivý charakter, použitých na výrobu senzorů umožňuje jejich využití v pro cílové buňky přirozeném prostředí. Lze tedy použít kulturu buněk, v našem případě kardiomyocytů, a nasimulovat jí přirozené prostředí zvolením vhodného roztoku a teploty, a za pomoci biosenzoru, který sám o sobě nemá na buňky žádný vliv sledovat jejich reakci na potencionální léčiva jako funkci elektrického signálu procházející biosenzorem.

Možnosti biosenzorů ovšem nekončí pouze u in vitro testování možných léčiv, jejich potenciální využití daleko širší. Díky jejich všestrannosti lze detekovat od drobných elektrochemických signálů, malých molekul, velkých molekul jako jsou peptidy, proteiny, nukleové kyseliny, přes bakterie a viry po detekci jednotlivých typů buněk [3]. Otevírá se tedy možnost vytvoření nových diagnostických zařízení zabývajících okamžitým sledováním biomarkerů v organismech pro včasné odhalení nemocí, popřípadě úplnému zabránění jejich vzniku včasným upozorněním pacienta.

Biosenzory mají tedy vysoký potenciál mít významný socioekonomický dopad. Díky výraznému snížení ceny na vývoj léčiv bude ekonomicky výhodné investovat do vývoje léků na vzácné nemoci, zároveň díky novým diagnostickým zařízením bude včasným odhalením závažných nemocí před projevením jejich symptomů tyto nemoci úspěšně léčit, což vše povede k všeobecnému zvýšení kvality života.

2 CÍL PRÁCE

Je připravit organické elektrochemické tranzistory pro biosenzoriku ve formě cely, konkrétně pro in vitro testování lékové toxicity na kardiomyocytech. Příprava senzorů bude prováděna technologií materiálového tisku. Součástí práce je rovněž série pokusů navržených za účelem optimalizace výrobního procesu a vlastností připravovaných tranzistorů. A testování odolnosti připravených struktur ve vodných a živných roztocích.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Organická elektronika

Je poměrně nové a zatím příliš nerozšířené odvětví elektroniky postavené na možnosti využití některých organických materiálů s elektrickými vlastnostmi namísto tradičních anorganických materiálů. Organická elektronika je někdy také označovaná jako tištěná elektronika, zkráceně PE (Printed Electronics). Tento pojem všem není tak široký, jelikož ne vše je možné vytisknout a existují také jiné deponiční techniky [4].

PE je založena na řadě tiskařských a jiných deponičních technologií, jejichž cílem je výroba široké škály elektrotechnických součástek vynikajících nízkými náklady na výrobu, nízkou hmotností, malými rozměry a flexibilitou. Stavebním kamenem celé technologie jsou materiály používané k tisku, ty musejí být zpracovatelné za pokojové teploty ve formě roztoku a aplikovány na pružný, nebo pevný podklad jako sklo, keramika, plastové a kovové fólie, nebo dokonce papír. Takové látky označujeme jako inkousty, po případě pasty pro sítotisk. Ty mohou být anorganického původu, nejčastěji roztoky obsahující nanočástice některého kovu sloužící většinou k přípravě vodivých spojů. Nebo organického původu, používané v závislosti na jejich fyzikálních vlastnostech jako vodiče, polovodiče a dielektrika.

Kombinací těchto inkoustů lze připravit celou řadu elektronických zařízení. Od těch jednoduchých, založených primárně na vysoce vodivých polymerech jako jsou baterie, kondenzátory, rezistory a induktory. Po složitější zařízení založená na polovodivých vlastnostech některých organických látek. Příkladem mohou být organické fotodiody OPDs (Organic Photo Diodes), organické světlo emitující diody OLEDs (Organic Light Emitting Diodes), organické solární články, displeje založené na OLED technologii, nebo tzv. E Ink technologii, radiofrekvenční identifikátory RFIDs (Radio Frequency Identifier) a samozřejmě také organické tranzistory řízené polem OFETs (Organic Field Effect Transistors) do jejichž kategorie patří právě organické elektrochemické tranzistory OEETs připravované v rámci této práce.

Organická elektronika se nesnaží konkurovat klasické výkonné elektronice, ale vytváří zcela nový segment velmi levných, jednoduše výrobitelných zařízení, sice s nižším výkonem, avšak se zcela novými vlastnostmi a možnostmi využití v celé řadě odvětví. Příkladem mohou být průhledné a ohebné solární panely a displeje, senzory a další [4],[5].

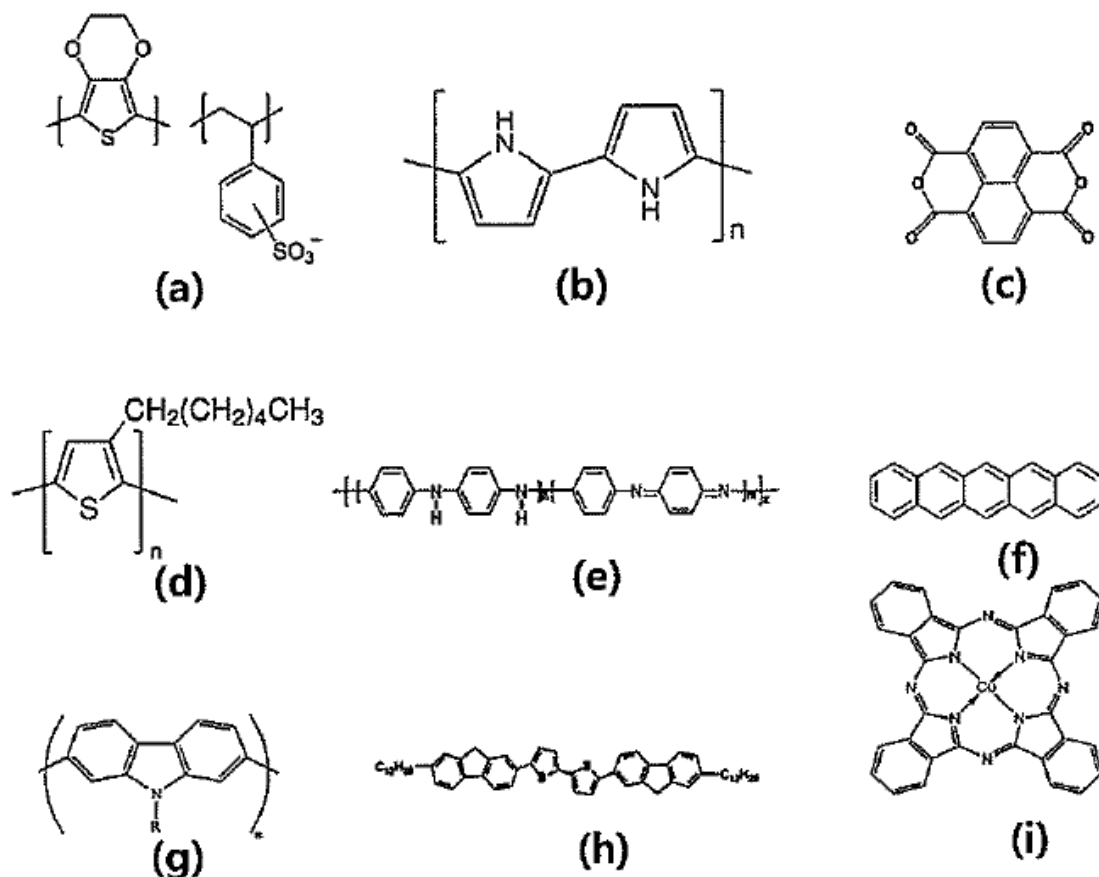
3.2 Organické polovodiče

S objevem prvního vodivého polymeru polyacetyleny roku 1977 Shirakawou [6] a s ním souvisejícím vznikem oboru organické elektroniky bylo třeba vyvinout nový typ polovodičů, jakožto alternativu ke stávajícím založeným primárně na křemíku.

Organické polovodiče na rozdíl od těch anorganických mají relativně jednoduše upravitelné fyzikální a chemické vlastnosti změnou funkčních skupin na molekule. Díky čemuž lze připravit polovodičové látky s požadovanými vlastnostmi. Tato různorodá paleta vlastností přináší zcela nové možnosti využití organických polovodičů.

Organické polovodiče jsou obvykle tvořeny molekulami s π -konjugovaným systémem vazeb a vykazují elektrické a optické vlastnosti podobné svým anorganickým protějškům. Lze

je dle typu molekul rozdělit na polymerní a nízkomolekulární. Polymerní polovodiče mají většinou hlavní řetězec tvořen systémem π -konjugovaných vazeb s bočními řetězci, jenž definují některé jeho vlastnosti jako například rozpustnost. Nízkomolekulární organické polovodiče tvoří krystalické struktury a jejich pohyblivost nosičů náboje je srovnatelná, nebo dokonce vyšší, než u amorfního křemíku [3]. Zároveň mají oproti polymerním molekulám jasně definovanou strukturu, stejnou molekulovou hmotnost a vysokou čistotu.



Obrázek 1: Výčet některých organických polovodičových molekul. (a) PEDOT:PSS, (b) Polypyrrol, (c) NTCDAs, (d) P3HT, (e) Polyanilin, (f) Pentacen, (g) Polykarbazol, (h) DDFTTF, (i) CuPc [3].

Elektrická vodivost téměř všech organických polovodičů je založena na systému π -konjugovaných vazeb, ve kterém díky sp^2 hybridizovaným atomům uhlíku dochází k delokalizaci elektronů. A ty, nebo takto vzniklé díry poté mohou putovat napříč molekulou podél jejich konjugovaných vazeb. Míra jejich vodivosti závisí na koncentraci nosičů náboje (elektronů, nebo děr) a na jejich pohyblivosti napříč materiálem [4].

Obecně by se dalo říct, že organické polovodiče mají relativně omezenou koncentraci a pohyblivost nosičů náboje. To je dáno slabými mezimolekulárními interakcemi jako Van der Waalsovými silami a dipólovými interakcemi mezi jednotlivými molekulami. Zvýšení intermolekulární pohyblivosti lze dosáhnout zvýšením π - π překryvu mezi molekulami [7].

Do dnešní doby byla objevena celá řada organických molekul vykazujících polovodičové vlastnosti. Na Obrázek 1 jsou znázorněny struktury vybraných molekul [4]. Blíže se s nimi seznámíme v kapitole 3.4.5.3.

3.3 Tranzistory

Patří do kategorie tzv. aktivních elektronických součástek, což znamená, že na rozdíl od těch pasivních, jako jsou např. rezistory, či kondenzátory dokáží různými způsoby ovlivňovat elektronický signál, nebo převádět elektrickou energii na jiné formy energie a naopak. Díky těmto vlastnostem nacházejí bezpočet různých využití, od jader počítačových procesorů, přes spínače, displeje, solární články a v našem případě senzory.

Typů tranzistorů je celá řada, my v této práci zmíníme ovšem pouze OFETs a OECTs. Oba dva typy vycházejí tzv. FET (Field Effect Transistor), neboli tranzistor řízený polem, avšak materiál stojící za polovodivými vlastnostmi je v našem případě tvořen organickými sloučeninami na rozdíl anorganických založených primárně na křemíku, nebo jiných sloučeninách např. GaAs, PbS aj.

Ačkoliv se architektura tranzistorů může lišit, jejich společnou vlastností je přítomnost trojice elektrod, označovaných drain (D), source (S) a gate (G), neboli česky odtoková elektroda, zdrojová elektroda a řídící elektroda a báze. S a D jsou vzájemně propojeny vrstvou polovodivého materiálu – kanálem, a G je umístěna podél kanálu mezi S a D viz Obrázek 2.

Kanál spojující D a S může být složen z dvojice polovodivých materiálů P a N, resp. dvojicí jejich přechodů. Tranzistor tohoto typu označujeme jako bipolární. V této práci nás ovšem zajímá typ unipolární, jenž je tvořen polovodivým materiálem pouze jednoho typu P, nebo N.

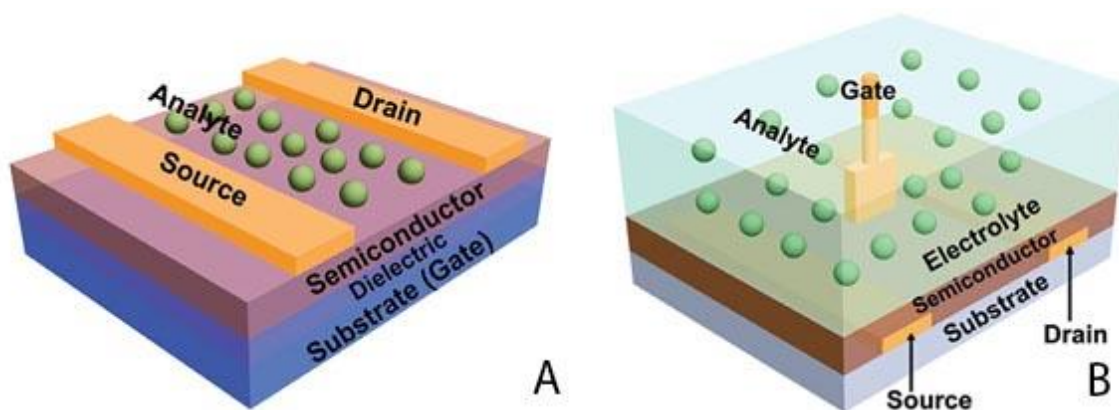
Princip takového tranzistoru spočívá v tom, že elektrické pole vznikající aplikací napětí na G elektrodu vybudí volné nosiče náboje uvnitř kanálku z polovodivého materiálu, což umožní průchod elektrického proudu mezi S a D. Minimální napětí aplikované na G, které uvolní dostatečné množství nosičů náboje pro průchod proudu, se nazývá prahové. Při dalším zvyšování napětí na G elektrodě roste množství nosičů náboje a tedy i proud procházející tranzistorem. Odtud tedy plyne název tranzistor řízený polem.

Klíčová vlastnost determinující výkonnost tranzistoru je pohyblivost nosičů náboje v polovodiči. Obecně lze říci, že pohyblivost nosičů náboje je v organických polovodičích až o několik řádů nižší, než v jejich anorganických protějšcích, což je hlavní důvod, proč se organická elektronika nehodí pro vysoce výkonné aplikace. Výjimku tvoří grafen, jenž má pohyblivost u nosičů náboje daleko vyšší než polovodiče na bázi křemíku viz kapitola 3.4.5.3.

3.3.1 OECT

Obrázek 2 (A) představuje jednu z možných konfigurací OFET, kdy drain a source elektrody, tvořené ve většině případů kovovým materiálem jsou propojeny vrstvou polovodiče a G elektroda je od této struktury oddělena vrstvou dielektrika. Zkoumaný analyt se poté aplikuje přímo na vrstvu polovodiče mezi D a S elektrody.

OECT se odlišuje tím, že G elektroda přichází do přímého styku s analyzovaným roztokem. Toto může být provedeno trojrozměrným uspořádáním jako v případě (B), nebo jako v našem případě planárním uspořádáním viz Obrázek 15. Materiál tvořící G elektrodu může být tvořen kovovým drátkem, nebo plíškem, tak jak je tomu na obrázku. Námi připravovaný tranzistor má ovšem část G elektrody přicházející do styku s analytem vytvořenou z PEDOT:PSS (organický polovodivý inkoust viz kapitola 3.4.5.1) aby byla zachována biokompatibilita.



Obrázek 2: (A) Organic Field Effect Tranzistor, (B) Organic Electrochemical Tranzistor, [3].

Proud procházející mezi source a drain elektrodami u OECT tranzistoru je modulován elektrochemickým obohacováním, nebo naopak ochuzováním aktivní vrstvy polovodivého materiálu spojujícího tyto dvě elektrody ionty z roztoku elektrolytu aplikací napětí na G elektrodu [8]. Tento jev lze nejlépe popsat na námi využitém organickém polovodivém polymeru PEDOT:PSS.

PEDOT:PSS je směs dvou polymerů se systémy konjugovaných π vazeb, díky nimž je tento materiál vodivý nejen pro díry, ale také pro ionty. PEDOT je ve svém základním stavu částečně oxidovaný a chová se jako vodič. Další oxidací může být jeho vodivost ještě navýšena. Pokud dojde k redukci PEDOTu, přestává se již dále chovat jako vodič, nýbrž jako polovodič. Tento mechanismus schematicky vyjadřuje rovnice (1), kde redukce probíhá zleva doprava [6].



V závislosti na znaménku napětí vkládaného na G lze kationty z roztoku vytahovat z aktivní vrstvy polovodiče, nebo je tam naopak vtlačovat. Častěji se setkáváme s druhou možností, při které je S elektroda uzemněná a na D elektrodu je aplikováno napětí V_d , následkem čehož mezi těmito elektrodami protéká skrze PEDOT:PSS elektrický proud I_{ds} . Následně aplikací kladného napětí V_g na G elektrodu jsou kationty M^+ vtlačovány do aktivní vrstvy PEDOT:PSS. M^+ kationty způsobují redukci polymeru podle rovnice (1), vedoucí ke snížení jeho vodivosti, která se projeví snížením elektrického proudu I_{ds} .

3.3.2 OFETs jako senzory

Organické senzory se dělí do dvou základních skupin podle látek, které detekují. První skupinou jsou chemické senzory. Senzory schopné detekovat různé chemické látky a plyny, doposud byly vytvořeny senzory schopné detekovat například Na^+ , K^+ , Cu^{2+} , Ag^+ a Ca^{2+} ionty, H_2O_2 , H_2 , a další látky. Kromě chemikálií jsou také senzory schopné určovat pH a vlhkost.

Druhou skupinu představují biosenzory. Zařízení, které jsou schopna detekovat velmi pestré řadě látek organického původu např. některé sacharidy, bílkoviny, alkoholy, mastné kyseliny, lipidy, amoniak, močovinu, hemoglobin, DNA, NADH a další. Jejich senzorické vlastnosti ovšem nekončí pouze u molekul, ale jsou schopné detekovat také různé druhy

buněk včetně rakovinných, bakterií a buněčnou aktivitu jako takovou, což je cílem této práce [3], [4].

3.4 Tiskové technologie výroby OEECTs

V případě této práce se soustředíme na tiskařské technologie výroby organických elektrochemických tranzistorů. Celkový proces jejich výroby se sestává z několika dílčích kroků, jimiž se budou detailněji věnovat následující podkapitoly. Prvně rozebereme jednotlivé tiskařské technologie využívané pro přípravu OEECTs, dále pak přípravu substrátu, úpravu po tisku a neopomeneme také problematiku inkoustů.

Technologii tisku lze obecně rozdělit na dvě kategorie. Kontaktní tisk a bezkontaktní tisk, jemuž budeme věnovat největší pozornost vzhledem k tomu, že byl využit v praktické části této práce.

Hlavní výhody kontaktního tisku spočívají ve vysoké výrobní kapacitě a velmi nízkým nákladům na tisk. Ovšem přímý kontakt tiskařského stroje se substrátem má za následek nižší rozlišení výsledných struktur a rovněž snižuje počet materiálů využitelných pro přípravu PE zařízení.

Flexografie, neboli flexotisk je jednou z kontaktních metod využívaných k tisku na měkké podklady. Značnou nevýhodou při výrobě vodivých spojů je fakt, že výsledný obrazec je tvořen z veliké spousty teček a nemusí tedy dojít k jejich prolnutí a vytvoření vodivého spoje. Principiálně opačnou metodou je Hlubotisk (anglicky Gravure printing). Výhodou této metody je vytváření souvislých obrazců [9].

Fotolitografie (Soft lithography), na rozdíl od předchozích metod, jí lze vytvářet i mikro a nano struktury, ovšem náklady na tisk nejsou zdaleka tak nízké, jako u předchozích dvou metod [10]. Její princip spočívá v otiskování vzoru vytvořeného z měkkého polymeru namočeném v inkoustu na substrát.

Poslední kontaktní technikou je sítotisk. V principu funguje tím způsobem, že depozitovaný materiál je ve formě pasty protlačován skrze síto ve tvaru požadovaného vzoru přímo na substrát. Kvalita vytištěného vzoru je přímo úměrná počtu otvorů v sítu na danou plochu. Pomocí této techniky lze vytvářet velmi přesné vzory ve velkém objemu s minimálními náklady. Navíc jí lze připravovat vícevrstvá zařízení, což činí tuto techniku velmi vhodnou pro přípravu součástek na bázi organické elektroniky [11].

3.4.1 Bezkontaktní tisk

Jak již z názvu vyplývá, jedná se o skupinu technik, kdy zařízení určené k tisku nepřichází do kontaktu alespoň s vrchní stranou substrátu. Tento fakt představuje velkou výhodu, zejména v tom, že nemůže dojít k poškození substrátu kontaktem se zařízením, a zároveň lze tisknout více vrstev. Pokud jsme se tedy doposud bavili 2D tisku, můžeme v tomto případě hovořit o formě 3D tisku. Lze tedy vytvářet třídimenzionální vícevrstvé elektronické součástky složené z různých materiálů, což kontaktní metody tisku nedokáží v takové míře duplikovat [4].

První ze skupiny bezkontaktních tiskových metod je tzv. Laser Direct Writing. Jde o relativně vzácnou metodu, kdy dochází k depozici požadované látky z plynného, kapalného, nebo pevného stavu pomocí laseru na substrát. Tímto způsobem lze deponovat celou škálu materiálů od polovodičů, přes polymery, keramiku a zejména kovy. Ovšem metoda se příliš

nehodí pro deponování organických látek díky vysoké energii laseru. Samotná konstrukce zařízení je rovněž komplikovaná, což činí zařízení nákladné a nezískalo tedy příliš velkou oblibu.

Aerosol Printing je další technologie využívaná pro přípravu PE. Jak vyplývá z jejího názvu, k tisku se využívají mikropapénky inkoustu vytvořené v atomizátoru a ty jsou následně proudem nosného plynu přes trysku aplikovány na substrát. Tato technika je díky dobré nastavitelnosti výšky trysky nad substrátem velice vhodná pro tisk troj dimenzionálních zařízení [12].

Poslední zmíněnou bezkontaktní tiskovou metodou bude inkoustový tisk. Jelikož se však jedná o technologii použitou v praktické části této práce, necháme ji samostatnou kapitolu.

3.4.2 Inkoustový tisk

Je založen na přesném umístění kapének inkoustu na podložku. Kapénky jsou vyvíjeny jednou, nebo více tryskami a vlivem gravitační síly a kinetické energie dodané tryskou dopadají na substrát a vytváří předem definovaný vzor. Tato technologie umožňuje rovněž tisk více vrstev ze stejných i různých materiálů a lze tedy připravovat složitější vícevrstvá zařízení.

Inkoust je po dopadu v kapalném stavu a je tedy nutné ho převést do pevného stavu. To se uskutečňuje různými mechanismy v závislosti na charakteru inkoustu. Nejčastěji se vytvrzení provádí odpařením rozpouštědla a zapečením nanočástic v případě metalických inkoustů, chemickými změnami, např. polymerací a některé inkousty se vytvrzují například krystalizací [12].

Inkoustový tisk lze rozdělit do dvou základních skupin podle mechanismu depozice kapének na substrát.

3.4.2.1 Kontinuální inkoustový tisk

Funguje tím způsobem, že inkoust je tlačěn skrze trysku a tvoří souvislý proud. Piezoelektrickým krystalem vytvářené akustické vlny tento proud rozdělí na rovnoměrné kapénky. Jelikož je tento proud kapiček nestabilní a samotný by netvořil rovnoměrný obrazec, prochází elektrickým polem, díky němuž některé kapičky získají elektrický náboj a jsou tímto polem usměrněny na substrát. Kapičky bez elektrického náboje jsou sbírány a vstupují do recirkulačního oběhu.

Tato technologie je schopná tisknout velice rychle, ovšem průměr kapének je relativně veliký, přibližně 120 μm . Nelze tedy připravovat obrazce s vysokým rozlišením. Hrozí rovněž i znečištění inkoustu při recirkulaci, tato metoda se tedy nedoporučuje při práci s drahými, nebo citlivými inkousty.

3.4.2.2 Dro on Demand inkoustový tisk

Zkráceně DOD je technika, kdy jsou kapénky z trysky uvolňovány nikoliv kontinuálně ale pouze "na vyžádání" působením napětí. Tohoto lze dosáhnout dvěma možnými technologiemi.

První technologie tzv. Termální DOD inkoustový tisk. Základem technologie je rezistor umístěný v každé trysce. Prochází-li rezistorem proud, rezistor se začne zahřívat a s ním i okolní inkoust. Rozpouštědlo v inkoustu se začne odpařovat a tvořit tak bublinu, v trysce tedy roste tlak a inkoust je tlačěn ven z trysky. V této fázi je prudce zastaven přívod

elektrického proudu a bublina praskne. Náhlé poklesnutí tlaku uvnitř trysky uvolní tvořící se kapku a ta dopadá na substrát.

Druhou technologií je Piezoelektrický DOD inkoustový tisk. Vylučování kapének z trysky je tedy způsobeno změnou objemu piezoelektrického krystalu uvnitř trysky vlivem působícího elektrického pole viz Obrázek 3. Celý proces lze rozdělit do tří fází. V první fázi před samotným tiskem je inkoustový přívodní kanálek uzavřen roztaženým krystalem, aby se zabránilo samovolnému průtoku inkoustu z trysky na substrát. V druhé fázi je na piezoelektrický krystal aplikováno nulové napětí a krystal se uvede do relaxovaného stavu, tento pohyb způsobí nasání inkoustu do trysky. V poslední fázi dochází k prudkému stlačení tryskové komory krystalem a vzniklý tlak donutí inkoust opustit komoru skrze trysku zformovat kapénku inkoustu. Po vyloučení kapénky se tryska opět nachází v první fázi [4], [12].



Obrázek 3: Zjednodušený mechanismus tvorby kapek inkoustu piezoelektrickou tiskovou hlavou [12].

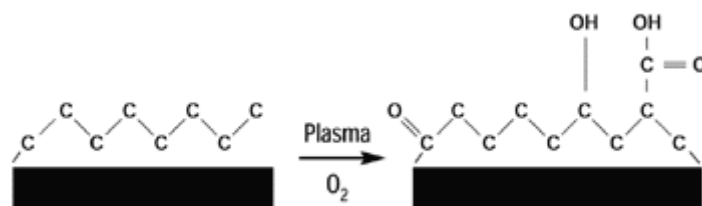
Vzhledem k tomu, že termální DOD inkoustový tisk vyžaduje inkoust s těkavým rozpouštědlem, aby mohl vytvořit bublinu, tak piezoelektrický tisk nic takového nevyžaduje. Je tedy vhodný pro daleko širší paletu inkoustů. Toto je jeden z důvodů, proč jsme se rozhodli zvolit tuto technologii pro tisk senzorů v praktické části této práce [4],[13].

3.4.3 Substráty jejich úprava a charakterizace

Jelikož se organická elektronika připravuje za laboratorní teploty, lze jak již bylo zmíněno dříve využít celou řadu materiálů. Od tepelně relativně stálých jako je například sklo, keramika či korund až po ty tepelně nestálé, například papír a v našem případě tenké plastové fólie. Jako substrát byla v praktické části práce využita nejprve PET (polyethylentereftalát) fólie a následně byla nahrazena PEN (polyethylnaftalát) fólií.

Námi využitě materiály není možné použít ve stavu od výrobce z důvodu nedostatečné čistoty jejich povrchů a nevhodné povrchové energie. Proto je nutné očistit a aktivovat jejich povrch plazmatem pro lepší adhezi použitého inkoustu PEDOT:PSS.

Proces čištění substrátů probíhá v sérii roztoků umístěných v ultrazvukové lázni v určitých časových intervalech. Volba roztoků se odvíjí od charakteru substrátů. Většinou se jako první lázeň volí roztok tenzidu. Ten způsobí snížení povrchového napětí rozpouštědla a to je poté schopno lépe rozpouštět nečistoty. Následné lázně se volí z čistých roztoků, aby byl substrát dokonale zbaven všech nečistot a zbytků tenzidu.



Obrázek 4: Mechanismus aktivace povrchu substrátů plazmatem [14].

Úprava plazmatem je standardní proces používaný pro úpravu povrchové energie polymerů, ale i jiných materiálů. Spočívá v aktivaci svrchní vrstvy daného materiálu hydroxylovými a karboxylovými skupinami (Obrázek 4), což umožní tvoření vodíkových můstků mezi povrchem substrátu a inkoustem. Tím se zvýší smáčivost daného povrchu, sníží se tedy kontaktní úhel mezi kapkou inkoustu a substrátem viz Obrázek 20, [14].

3.4.3.1 Měření povrchové energie

Oblast, kde se stýkají dvě odlišné fáze označujeme jako fázové rozhraní a atomy jenž se nacházejí v těchto povrchových vrstvách se chovají odlišně, než atomy uvnitř díky tomu že na ně působí intermolekulární síly pouze z jedné strany, které je vtahují směrem dovnitř. Zvětšování povrchu takového mezifázového rozhraní znamená působení proti těmto přitažlivým silám a je tedy spojeno s vykonáváním práce rovnice (2).

$$dW^{\text{rozhraní}} = \gamma \cdot dA \quad (2)$$

Práce $dW^{\text{rozhraní}}$ je úměrná počtu molekul přetažených z objemu do fázového rozhraní a tedy ploše nově vzniklého fázového rozhraní dA . Konstanta úměrnosti γ má význam izotermické vratné práce potřebné k jednotkovému zvětšení plochy fázového rozhraní a bývá označována jako povrchová energie v případě fázového rozhraní tuhá látka kapalina. Její jednotka je dle soustavy SI $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$.

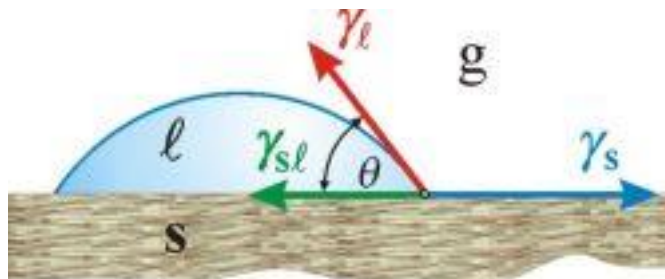
V dnešní době neexistuje žádná možnost přímého měření velikosti povrchové energie, ovšem existuje několik nepřímých metod založených na měření kontaktního úhlu smáčení. V našem případě se jedná o měření kontaktního úhlu na kapce vody přisedlé ke zkoumanému substrátu (Obrázek 5). Pokud je povrchová energie tuhé látky (γ_s) menší než suma mezifázové energie tuhá látka–kapalina (γ_{sl}) a povrchové energie kapaliny (γ_l). Zaujme kapka na styku těchto fázových rozhraní takový tvar, aby byla potenciální energie všech těchto rozhraní co nejnížší. Výsledný tvar kapky je charakterizován úhlem smáčení, neboli kontaktním úhlem (θ). Velikost kontaktního úhlu je dána Youngovou rovnicí (3), což je rovnovážná podmínka stanovující, že součet vektorů mezifázových napětí je nulový [15].

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cdot \cos \theta \quad (3)$$

Měření přesné hodnoty povrchové energie je možné provést na základě několika přístupů nebo teorií odvíjejících se od různých typů molekulárních interakcí probíhajících mezi substrátem a testovanou kapalinou. V závislosti na charakteru testovaného substrátu a zvolené metody se většinou volí minimálně dvě kapaliny pro měření kontaktních úhlů s rozdílnými vlastnostmi, například polární a nepolární kapalina. Z naměřených hodnot pak při použití

dostatečně sofistikovaného zařízení hodnoty povrchové energie vypočte software náležící k zařízení.

V našem případě přesná hodnota povrchových energií není důležitá, a proto se spokojíme pouze s vědomím toho, že čím nižší je kontaktní úhel, tím vyšší je povrchová energie substrátu. Na základě tohoto budeme schopni porovnat obě strany námi použitých substrátů, zdali mají totožné vlastnosti, nebo je jedna ze stran povrchově upravena od výroby. Tato znalost je nezbytná pro replikovatelnost dosažených výsledků.



Obrázek 5: Schématické znázornění měření kontaktního úhlu na kapce přisedlé k substrátu [15].

3.4.4 Úpravy po tisku

Slouží pro stabilizaci a odolnost výsledných struktur v prostředí testovaných roztoků. V prvním kroku je třeba odpařit rozpouštědla z inkoustů požitých na tisk struktur. K tomuto částečně dochází již v průběhu tisku a tento proces lze ještě urychlit zvýšením teploty podložky. Rychlé zasychání inkoustů může mít ovšem i nežádoucí efekt, jelikož se vytvářejí nehomogenní struktury z tištěného materiálu, vlivem různých velikostí tištěných ploch vysychajících různou rychlostí a přerušováním tisku díky čistícím. Obecně by se ovšem dalo říci, že pro co nejvyšší homogenitu požadovaného povrchu by bylo nejvhodnější tisknout kontinuálně bez přestávek na čištění tiskové hlavy a omezit samovolné odpařování v průběhu tisku. Nehomogenity vzniklé vysycháním inkoustu PEDOT:PSS je možné pozorovat na Obrázek 21. Projevují se ve formě interferenčních obrazců.

Odpařování rozpouštědla se tedy děje převážně až po tisku, buď ponecháním vytištěného vzoru při laboratorní teplotě, tento proces je ale zdoluhavý, proto se častěji substrát se vzorem umísťují na horkou podložku, což je laboratorní verze ploténkového ohříváče s přesně nastavitelnou teplotou. Vytištěný vzor se ponechává temperovat při určité teplotě po určité dobu, čímž dojde k odpaření rozpouštědla a vytvrzení inkoustu.

3.4.4.1 Sintrování

U metalických inkoustů je nutné odpařit nejen rozpouštědlo, ale i zapéct nanočástice kovu tak, aby vznikla pokud možná jednolitá homogenní vrstva daného kovu o co nejvyšší vodivosti. Maximální teplota výpalu je závislá na použitém substrátu. V případě tepelně dobře odolných substrátů typu skla nebo korundu je možné výpal provádět při vyšší teplotě než v případě tenkých polymerních fólií jejichž pracovní teploty se pohybují u PETu v rozmezí 115–150 °C a PENu okolo 190 °C [4]. Ovšem použité PET i PEN substráty se tvarově deformovaly již při nižších teplotách. Takové deformace bývají zpravidla nevratné a výsledný zdeformovaný substrát je nevhodný pro následné využití [4]. Vypozorovali jsme, že PEN je

stálejší při vyšší teplotě než PET, a tudíž je vhodnějším substrátem a to i díky jeho mnohem homogennějšímu povrchu.

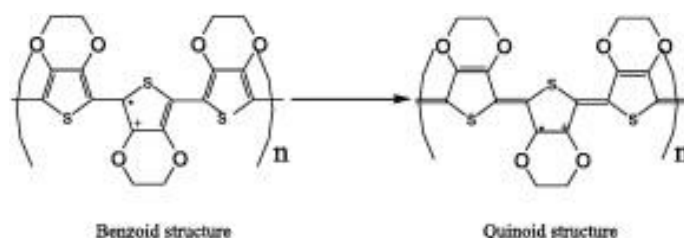
Sintrování může být prováděno rovněž intenzivním, ale krátkým světelným pulsem o špičkové intenzitě až 10 MW/cm^2 [4]. Fotografické blesky se ukázaly jako nedostačující s ohledem na délku výboje a celkovou energii a profesionální zařízení je cenově nedostupné. Tato metoda se však ukázala jako nedostačující pro stříbrný inkoust a substrát využívaný v této práci z důvodu nedostatečného spečení nanočástic stříbra.

3.4.4.2 Chemické ošetření

Bylo vypořádováno [16], že struktura PEDOT:PSS vystavena působení některým organickým rozpouštědlům, zvýšila svou vodivost o více než dva řády. Příkladem chemikálií, jež prokázaly tyto schopnosti, jsou například N,N-dimethylformamid, dimethylsulfoxid (DMSO), glycerol [4], sorbitol [17], nitroethanol, nebo ethylenglykol (EG). Přičemž právě EG zvyšuje vodivost tohoto vodivého inkoustu přibližně pětsetkrát, z 0,4 na 200 S/cm [18] a navíc způsobuje to, že po ošetření natisknuté a vytvrzené vrstvy se vrstva stává ve vodě nerozpustnou.

Mechanismus stojící za tímto dramatickým zvýšením vodivosti nebyl dosud zcela objasněn. Podle první teorie [19] ethylenglykol snižuje velikost částic PEDOT:PSS, což prý vede ke snížení izolační vrstvy PSS okolo zrn z PEDOTu.

Z druhé teorie [18] vyplývá, že EG způsobuje konformační změnu ve struktuře PEDOTu z benzoidní na quinoidní viz Obrázek 6. Benzoidní struktura podporuje globulární uspořádání polymerních řetězců PEDOTu, zatímco quinoidní podporuje lineární uspořádání. Lze tedy logicky odvodit, že nevazebné interakce mezi lineárně uspořádanými řetězci budou větší, než mezi globulárními.



Obrázek 6: Konformační změna ve struktuře PEDOTu z benzoidní na quinoidní strukturu způsobená vlivem některých organických rozpouštědel [18].

Chemické ošetření se tedy provádí kvůli zvýšení vodivosti inkoustu PEDOT:PSS a zároveň zamezení jeho rozpustnosti ve vodných roztocích jímž bude vystaven při samotném testování. Je proto žádoucí, aby byly vytištěné struktury co nejvíce vodivé a stálé. Blíže se zaměříme na stálost námi vytvořených struktur ve vodných roztocích elektrolytů v praktické části práce.

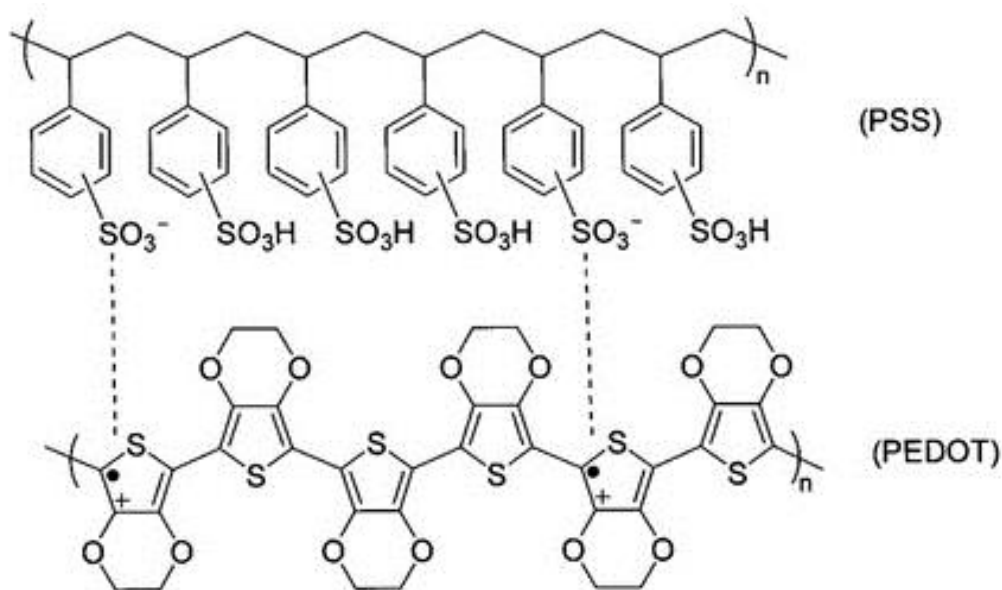
3.4.5 Některé inkousty používané v organické elektronice

Výše jsme se zmínili o druzích inkoustů využívaných pro přípravu PE. V této kapitole se blíže zaměříme na inkousty využívané v rámci této práce, a zmíníme rovněž alternativní varianty k námi použitým inkoustům.

3.4.5.1 PEDOT:PSS

Neboli poly(3,4-ethyldioxythiopen) polystyrensulfonát je směsí dvou polymerů. poly(3,4-ethyldioxythiopenu) s polystyren sulfonovou kyselinou viz Obrázek 7. Tento polymer typu p vykazuje vysokou vodivost, přibližně 300 S/cm, vysokou mobilitu nosičů náboje po ošetření ethylenglykolem 9,77 cm²/V.s [20], vysokou chemickou stabilitu, transparentnost ve velmi tenkých vrstvách a dobrou tepelnou stálost [18].

Jelikož však PEDOT není rozpustný ve vodě, bývá dopován řadou látek, v našem případě polystyrensulfonovou kyselinou, což je ve vodě rozpustná látka. V přítomnosti PEDOTu vystupuje jako oxidační činidlo, a naprotonuje řetězec PEDOTu jenž získá kladný náboj a PSS naopak záporný. Společně vytvářejí makromolekulární sůl PEDOT⁺:PSS⁻ rozpustnou v polárních rozpouštědle včetně vody [18]. PSS ovšem není vodivý polymer a snižuje vodivost výsledné směsi tím, že obaluje zrna PEDOTu nevodivým filmem [19].



Obrázek 7: Chemická struktura inkoustu PEDOT:PSS [4].

3.4.5.2 Stříbrný inkoust

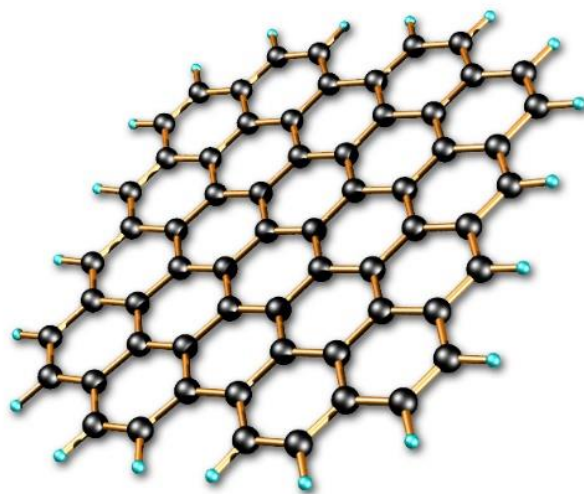
Pro naše účely byl požit stříbrný nanočásticový inkoust od společnosti Sigma-Aldrich o obsahu 30–35 hm% stříbra v monomethyleterutriethylglykolu, velikosti částic mezi 70 115 nm a odporu 11 μΩ·cm.

Alternativou ke stříbrnému inkoustu mohou být inkousty tvořené nanočásticemi jiných kovů. Mezi komerčně dostupnými výrobky jsou inkousty z hliníku, mědi, niklu. Popřípadě inkousty na bázi uhlíku, jako uhlíkové nanotrubičky.

3.4.5.3 Další polovodičové inkousty

Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2. existuje řada organických molekul vykazujících vlastnosti polovodičů a některé z nich jsou rovněž aplikovatelné na substrát ve formě roztoku, tedy inkoustu vhodného pro materiálový tisk. Jejich význam však není s výjimkou grafenu tak značný, jelikož žádný z nich nemá tak dobré vlastnosti jako dnes primárně využívaný PEDOT:PSS.

- poly(3-hexylthiofen), neboli P3HT (Obrázek 1 d) Je vhodný materiál pro přípravu OECS díky vysoké mobilitě nosičů náboje, biokompatibilitě a rozpustnosti v řadě organických rozpouštědel jako jsou tetrahydrofuran, toluen, chloroform a další [21].
- Pentacen je relativně malá molekula složená z pěti planárně a lineárně uspořádaných benzenových jader viz Obrázek 1 (f). Tento organický polovodič typu p vykazuje vynikající vlastnosti, zejména v mobilitě volných nosičů náboje a to až $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ u polykrystalických struktur [22]. Pentacen však není rozpustný ve většině běžných organických rozpouštědel a navíc je nestabilní ve vodě [23], proto není vhodný pro využití ve vodných roztocích.
- DDFTTF chemickým označením 5,5'-bis-(7-dodecyl-9H-fluoren-2-yl)-2,2'-bithiofen je velice stabilní polovodič typu P, dokonce i ve vodném prostředí (Obrázek 1 h). OECS vyrobeny z tohoto polovodiče prokázaly citlivost na řadu molekul, například na cystein, TNT, nebo specifickou DNA [24].
- Polypyrol (PPy) je velmi stabilní a biokompatibilní organický polovodič složený z řady pyrolových kruhů (Obrázek 1 b). Senzory na jeho základě prokázaly citlivost na NADH a penicilin [25].
- Polyanilin (PANI) je dalším z řady dobře vodivých, stabilních a biokompatibilních organických polovodičů (Obrázek 1 e). [26]. Biosenzory z něj připravené vykazaly citlivost na vlhkost, velkou řadu iontů a řadu molekul jako glukózu, peroxid, nebo NADH.
- NTCDA, je organický polovodič typu n využívaný zejména senzorech pro měření vlhkosti.
- Grafen (Obrázek 8) je poměrně nový materiál s úžasnými vlastnostmi. Je to nejtenčí, nejpevnější a nejvodivější známý materiál. Je flexibilní, biokompatibilní a zároveň téměř transparentní. Pohyblivost nosičů náboje v grafenu přesahuje $15\,000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ [27], což je mnohonásobně více než u PEDOT:PSS ($9,77 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) a dokonce i u křemíku ($1\,400 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$). Jeho strukturu tvoří jediná vrstva hexagonálně uspořádaných sp^2 hybridizovaných atomů uhlíku. Jeho potenciál je tak značný, že se o něm mluví, jako o iniciátoru nové průmyslové revoluce [28].



Obrázek 8: Struktura grafenu [28].

4 INSTRUMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci této kapitoly se seznámíme s hlavními přístroji, pomocí kterých jsme byli schopni vyrobit organické elektrochemické tranzistory a následně testovat některé jejich vlastnosti za účelem optimalizace jejich vlastností a výrobního procesu.

K tisku veškerých vrstev uvedených v této práci byla využita piezoelektrická DOD tiskárna FUJIFILM Dimatix Materials Printer 2800 (Obrázek 9). Tiskárna se skládá z několika klíčových částí. Tou zřejmě nejdůležitější je tisková kartridž (Obrázek 10 B), jež plní funkci zásobníku inkoustu až na 3 ml a zároveň obsahuje tiskovou hlavu se šestnácti tryskami, přičemž každá z nich má svůj vlastní piezoelektrický krystal. Vedle kartridže je umístěna kamera díky níž jsme schopni přesně zacílit počátek tisku na substrát a rovněž zarovnat horní hranu substrátu rovnoběžně s pohybem kartridže pootočením podložky kolem své osy. Kartridž se při tisku pohybuje ve směru osy x a podložka ve směru osy y tisk tedy probíhá tak, že kartridž se pohybuje horizontálně a deponuje inkoust dle požadavků na substrát umístěný na podložce a ta se pohybuje vertikálně. Výsledný vzor tedy vzniká postupně po jednotlivých pruzích. Kartridž je rovněž schopná se pohybovat v rovině osy z a to až do výšky 25 mm, což je zvláště užitečné při tisku na tlusté substráty, nebo při tisku mnohavrstvých objektů. Tiskovou hlavu je možné zahřát až do šedesáti stupňů a využívat tak k tisku polymerní inkousty s vysokou viskozitou.



Obrázek 9: Tiskárna FUJIFILM Dimatix Materials Printer 2800 [13].

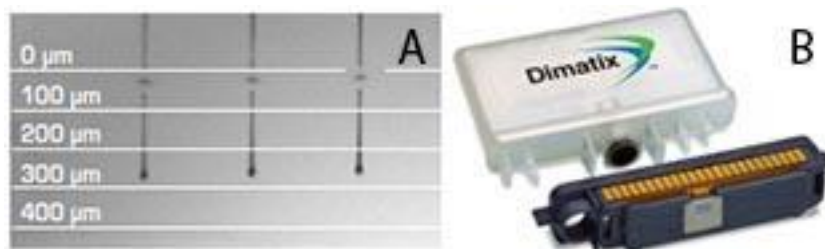
Vzdálenost jednotlivých trysek od sebe je pevně daná. Vzdálenost mezi kapičkami dopadajícími na substrát se tak upravuje změnou uchycení kartridže v jejím držáku o přesný úhel. Tímto způsobem lze velice přesně nastavit vzdálenost mezi středy kapek, tedy rozlišení v dpi (dot per inch neboli teček na jeden palec).

Podložka tvoří další nedílnou součást tiskárny. Jak již bylo zmíněno dříve, umožňuje tisk pohybem po ose y a dokáže se rovněž mírně otáčet kolem své osy tak, aby byl substrát správně srovnán s rovinou tisku. Podložka má zároveň po celém svém povrchu rozmístěné dírky odsávající vzduch pro přichycení lehkých substrátů přísátím podtlakem. Podložka má možnost zahřívát substrát pro rychlejší odpařování rozpouštědel z inkoustů.

Čistící stanice není nic jiného, než špalíček z pěnového materiálu. Jeho smyslem je v pravidelných cyklech očistit tiskovou hlavu znečištěnou v průběhu tisku od inkoustu. Délka

těchto cyklů je nastavitelná a odvíjí se od míry ucpávání trysek a znečišťování tiskové hlavy. Dle našich zkušeností je toto nastavení třeba provádět experimentálně, jelikož dokonce i stejné inkousty různých výrobců i šarží se nechovají vždy totožně. Někdy neucpávají trysky a není třeba přílišného čištění a jindy zase naopak.

K rozpoznání ucpaných trysek, sledování kvality a trajektorie tvořících se kapiček slouží další významná část tiskárny tzv. Drop Watcher (Obrázek 10 A). Jde o stroboskopickou kameru sledující všechny trysky a dráhu letu kapiček. Na základě informací z této kamery se lze při tisku rozhodovat kolika a kterými tryskami tisknout pokud jsou některé nenávratně ucpané, nebo vytvářejí kapičky s defektní trajektorií.



Obrázek 10: (A) Záběry stroboskopické kamery na tvořící se kapky inkoustu. (B) Tisková kartridž v horní části a tisková hlava ve spodní části [13].

Tiskárna samozřejmě nefunguje samotná, ale pouze v kombinaci s počítačovým ovládacím programem. Tento program slouží jak pro nastavení tisku požadovaného obrazce, tak pro nastavení parametrů tiskárny. Přes tento program se rovněž ovládají obě kamery a operátor může pomocí kamery u kartridže v reálném čase přesně zacílit počátek tisku, upravit podložku tak, aby byla rovnoběžně s dráhou tisku. Drop Watcher zase sleduje tvořící se kapičky a programem lze tento záznam přehrát v různých rychlostech, zpomalit, zaostřit na detaily a na základě těchto informací může operátor upravit napětí vkládané na jednotlivé piezoelektrické krystaly a upravit tak rychlosti kapének. Jelikož je velmi důležité pro kvalitu tisku, aby kapénky měly stejnou rychlost a dopadaly tak zároveň na substrát. Pokud by tomu tak nebylo, výsledná kvalita obrazce, zejména velmi tenkých linií by nebyla tak kvalitní [13].

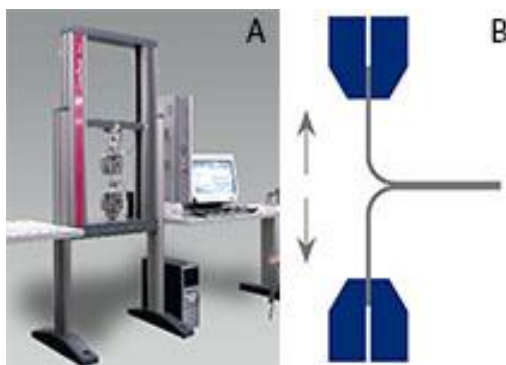


Obrázek 11: Napařovačka Tesla B330

Pro úpravu povrchových vlastností používaných substrátů a sterilizaci povrchu připravených OECTs před testováním s buněčnými kulturami jsme využívali napařovačku Tesla B330 (Obrázek 11). Substráty byly vystaveny působení plazmatu generovaného vysokonapěťovým doutnavým výbojem za sníženého tlaku 100 Pa po dobu přibližně třiceti

minut. Napařovačky bývají standardně vybaveny možností čištění substrátů před depozicí právě vysokonapěťovým doutnavým výbojem.

Testování adheze polovodičového inkoustu k substrátu bylo provedeno na testovacím zařízení Zwick Z010 firmy Zwick Roell (Obrázek 12 A) a vycházelo ze standardní normy ISO 29862:2007 [37], kdy přístroj tažnou silou oddělil dva slepené substráty pokryté testovanou vrstvou (Obrázek 12 B) a zaznamenal vynaloženou sílu.



Obrázek 12: (A) Přístroj Zwick Z010. (B) Schéma Peel testu 180°.

Měření kontaktních úhlů pro zjištění povrchových vlastností substrátů proběhlo na přístroji Contact Angle System OCA 5 (Obrázek 13 A) s příslušným počítačovým programem. Program pomocí obrazového záznamu z kamery přístroje zaznamenal přesné hodnoty kontaktních úhlů kapiček vody o stejném objemu vytvořených a na povrch substrátu za pomoci dávkovače.



Obrázek 13: (A) Přístroj pro měření kontaktních úhlů Contact Angle System OCA 5 připojený k PC. (B) Profilometr DetakXT firmy Bruker.

Experimentální měření výšek vrstev jsme uskutečnili za pomoci profilometru DetakXT od firmy Bruker (Obrázek 13 B), jenž v požadovaném místě změřil výšky vrstvy PEDOT:PSS tím, že přešel hrotem požadovaný úsek a zaznamenal jeho výškové odchylky.

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Lze říci, že příprava OECTs pro biosenzoriku byla hlavní náplní této práce. Samotný proces se skládal z několika na sebe navazujících kroků, od přípravy substrátů a úpravy jejich povrchových vlastností, přes tisk samotných vodivých a polovodivých inkoustů, jejich následnou chemickou a fyzikální úpravu až po sestavení samotného OECT vhodného pro měření. Jednotlivým postupům se budeme detailně věnovat v první části této kapitoly.

Vzhledem k tomu, že námi připravené OECTs pro sledování buněčné aktivity jsou teprve druhou generací zařízení svého druhu připravené na půdě naší fakulty. Již nyní vidíme řadu dalších cest, kterými je možné se při návrhu a následné výrobě budoucích generací vydat, aby bylo dosaženo co možná nejlepších parametrů výsledného zařízení. Proto se druhá část kapitoly zaměřuje na sérii pokusů navržených za účelem ověření některých předpokladů, optimalizace použitých postupů a otestování některých vlastností. Získané poznatky budou moci být dále aplikovány při výrobě a návrhu dalších generací zařízení.

5.1 Příprava Organických Elektrochemických Tranzistorů

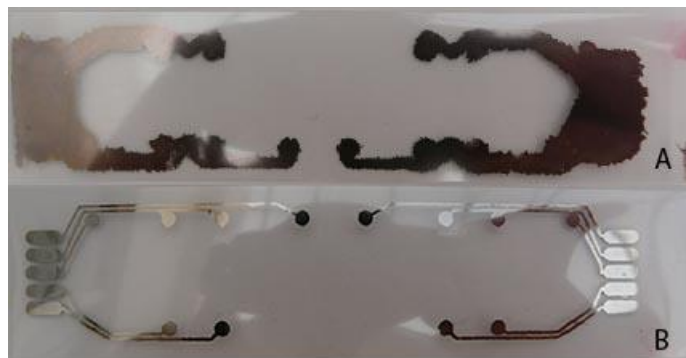
V průběhu praktické části se nám povedlo úspěšně vyvinout sérii OECTs a optimalizovat metodu jejich přípravy. Ta se sestává ze série procesů upravujících fyzikální a chemické vlastnosti jednotlivých povrchů a samotného tisku inkoustů. Celkový proces přípravy námi vytvořených struktur lze rozdělit do několika dílčích kroků, jejichž pořadí bylo zjištěno experimentálně a je pevně dané. Záměna pořadí těchto kroků, nebo vynechání jednoho, či více z nich, by vedla k vytvoření vadného senzoru. V následující části bude tento proces chronologicky popsán.

První fáze přípravy pojednává o přípravě substrátu. V rámci naší činnosti jsme pracovali se dvěma substráty, polyethylentereftalátem (PET) a polyethylen-naftalátem (PEN) o šířce 0,3 m a tloušťce 0,125 mm namotaných na rolích. Pro experimentální využití těchto materiálů byly fólie upravovány na potřebnou velikost řezačkou na papír a následně doupraveny pomocí nůžek. Pro tyto účely byl náš postup dostačující, ovšem na povrchu substrátů vznikaly vlivem manipulace škrábance a výsledný tvar nebyl dokonalý. Navíc jak se při tisku ukázalo, inkoust se podél těchto škrábanců roztékal a tvořil svody a zkratky (viz zvýrazněná místa na Obrázek 18). Z těchto důvodů jsou substráty požadovaného tvaru pro přípravu finálních senzorů vyřezávány pomocí laseru u externího dodavatele.

Substrát o požadovaném tvaru byl následně očištěn sérií tří ultrazvukových lázní vždy po patnácti minutách. Nejprve byl čištěn ve směsi deionizované vody s tenzidem Neodisher®, následně pouze v deionizované vodě a na závěr v isopropylalkoholu. Substrát osušený proudem stlačeného vzduchu byl před tiskem stříbra ještě jednou opláchnut v roztoku deionizované vody, tenzidu a znovu osušen. Experimentálně bylo zjištěno, že tenzid lehce sníží povrchovou energii substrátu, avšak ne tak výrazně jako plazma a vytvoří tak ideální povrch pro tisk stříbrného inkoustu.

Na takto očištěný substrát bylo v druhém kroku potřeba natisknout vzory ze stříbrného inkoustu a inkoustu PEDOT:PSS. Z důvodu odlišné smáčivosti obou inkoustů jsme museli povrch substrátu upravit plazmatem pro jeho lepší smáčivost k inkoustu PEDOT:PSS. Avšak až po natisknutí stříbrného inkoustu, ten smáčel povrch substrátu po ošetření plazmatem příliš (Obrázek 14 A). Navíc jak se ukázalo při měření kontaktních úhlů (kapitola 5.2.4), PET

substráty jsou již z výroby na jedné straně upraveny korónovým výbojem pro zvýšení smáčivosti, která se pro stříbrný inkoust jeví jako nadměrná. Natištěná čára se rozpíjí a způsobuje elektrické svody a zkratky. Proto jsme u PET substrátu museli rozlišovat, na kterou ze stran se bude tisknout. PEN substrát naopak vykazoval obdobné hodnoty povrchové energie na obou stranách, a proto nezáleželo na zvolené straně.



Obrázek 14: (A) Tisk stříbrného inkoustu na PET substrát upravený plazmatem. (B) Tisk stříbrného inkoustu na PET substrát neupravený plazmatem.

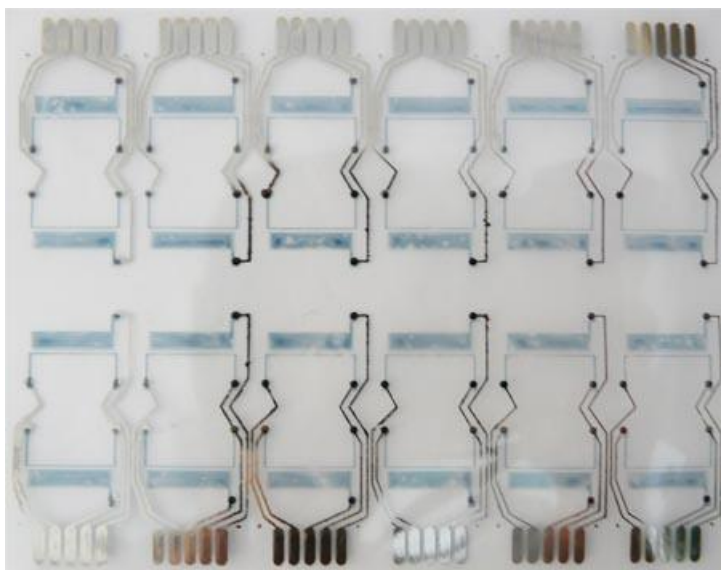
Před započítím tisku byly 3 ml stříbrného inkoustu ve vialce ponechány 30 minut v ultrazvukové lázni, aby se rozrušily možné shluky nanočástic a omezilo se tím ucpávání trysek při tisku. Inkoust z ultrazvuku byl protlačen pomocí injekční stříkačky skrze 0,45 μm filtr z regenerované celulózy do kartridže a ta byla po propojení s tiskovou hlavou tvořící 10 pl kapičky umístěna do držáku v tiskárně. Držák jsme poté nastavili na úhel 4,5°, což znamená, že středy jednotlivých kapek byly od sebe vzdáleny 20 μm po dopadu na substrát a výsledné struktury měly rozlišení 1 270 dpi.

Jakmile jsme správně nastavili úhel tiskové hlavy, zkontrolovali jsme pomocí stroboskopické kamery, zdali tisknou všechny trysky a jaká je kvalita tvořících se kapiček. V případě, že některé trysky netiskly, nebo tvořily defektní kapky, museli jsme uzpůsobit počet trysek, nebo napětí vkládané na piezoelektrické krystaly trysek tak, abychom získali co možná nejvyšší možný počet fungujících sousedních trysek. Obecně se tiskové napětí pohybovalo kolem 20 mV. Počet fungujících trysek byl rozhodující pro rychlost tisku a dosti závisel na opotřebení tiskové hlavy. Nejmenší počet trysek, kterými jsme tiskly byl dvě a nejvyšší byl šestnáct, tedy plný počet. Z toho je patrné, že za ideálních podmínek jsme dosáhli osminásobné rychlosti tisku, než v krajním případě.

Nakonec jsme umístili substrát na podložku tiskárny, zarovnali jej a zacílili počátek tisku pomocí kamery. Nastavili výšku tiskové hlavy nad substrátem na 350 mikronů, frekvenci čistících cyklů, přísávání substrátu k podložce a popřípadě teplotu podložky a tiskové hlavy. Poté již nic nebránilo tisku požadovaného vzoru z počítačového souboru ve formě bitmapy na substrát. Výsledný vzor jsme nechali vysušit a zapéct při 100 °C u PET a při 140 °C u PEN substrátu devadesát minut na horké podložce.

Před tím, než mohlo být započato tisknutí polovodivého inkoustu na substrát s předpřipravenými stříbrnými spoji, musel být jeho povrch upraven plazmatem, aby roztok PEDOT:PSS mohl dostatečně smáčet jeho povrch a vytvořil tak co nejhomogennější vrstvu.

Povrchová úprava plazmatem generovaným doutnavým výbojem za sníženého tlaku 100 Pa byla prováděna v napařovačce Tesla B330 po dobu přibližně třiceti minut.



Obrázek 15: První funkční série 24 tranzistorů vytištěných kombinací stříbrného a PEDOT:PSS inkoustu na PET substrátu.

Samotný tisk byl prováděn obdobně jako u stříbra, včetně předpřípravy inkoustu v ultrazvuku a jeho přefiltrování. Výsledný vzor (Obrázek 15) jsme poté nechali zapéct na vyhřívané podložce při teplotě 130 °C třicet minut. Na obrazce z PEDOT:PSS se následně po vychladnutí injekční stříkačkou aplikovala vrstva ethylenglykolu přibližně na dobu deseti minut. Působení EG zvýšilo vodivost vrstev PEDOT:PSS přibližně o 2 až 3 řády. Substrát se poté opláchnul deionizovanou vodou a výsledný vzor byl připraven pro sestavení měřícího zařízení.



Obrázek 16: První prototyp měřících cel.

Při jeho přípravě byl substrát o požadovaném tvaru vložen mezi podložku z polymethylmetakrylátu a černý polystyrenový rám Sensoplate™ od společnosti Greiner Bio One ohraničující jednotlivé tranzistory a tvořící samotné měřící cely. Těsnost mezi substrátem

a rámem byla zabezpečena pomocí dvousložkového silikonového lepidla Sylgard 184 a pevnost celé konstrukce zajistila šestice šroubů. Živné roztoky uvnitř cel jsou chráněny proti vysychání silikonovými zátkami. Kontakty byly osazeny nástavci pro připojení kolektorů měřicího zařízení. Výsledné zařízení (Obrázek 16) se následně podrobilo sérii testů jenž nejsou náplní této práce.

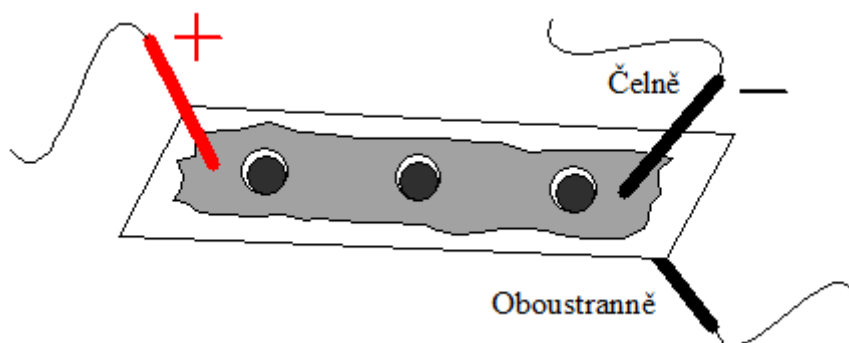
5.2 Optimalizace Organických Elektrochemických Tranzistorů

5.2.1 Test oboustranného tisku

Architektura připravených sérií tranzistorů není zcela ideální, co se týče využití místa na substrátu. Proto je myšlenkou pokusit se vytvořit takové zařízení, které by mělo vodivé dráhy ze stříbrného inkoustu na jedné straně, a část tranzistoru z polovodivého inkoustu by byla natištěna ze strany druhé. Takové uspořádání by umožnilo lepší využití místa na měřicí straně a zároveň vodivé dráhy ze stříbra by kolem sebe měly dostatek místa. Předěšlo by se tak možným zkratům mezi jednotlivými vodiči.

Vodivé spojení mezi oběma stranami by bylo zprostředkováno malými dírkami, jež by se přetiskly z obou stran stříbrným inkoustem, a ten by v ideálním případě protekl skrze dírky a vodivě se spojil s inkoustem na druhé straně.

V rámci pokusu jsme otestovali dírky vyvrtané laserem do PET fólie o průměrech 0,3 a 0,15 mm viz Obrázek 18, a série tří dírek byla poté z obou stran potisknuty jednou vrstvou stříbrného inkoustu. Vzniklé struktury byly následně zapečeny.



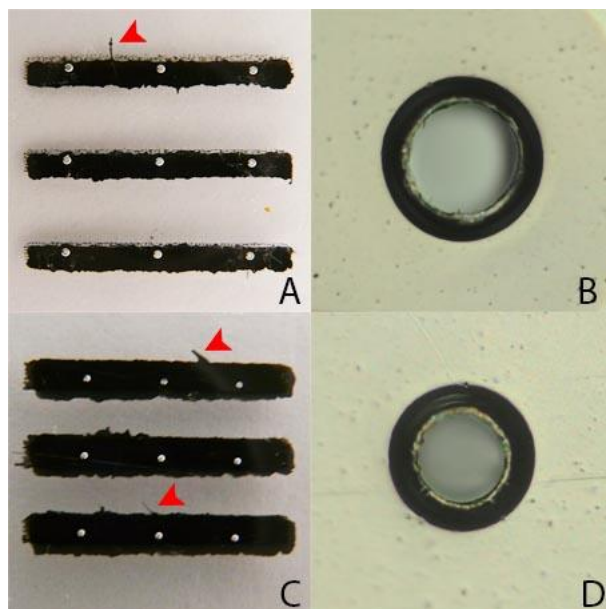
Obrázek 17: Schéma čelního a oboustranného měření.

Vodivost jsme testovali měřením odporu u tří vodivých spojů se stejným průměrem dírek. Nejdříve byl odpor změřen z jednoho konce na druhý u každé linky z čelní strany a následně obdobně, avšak oboustranně (Obrázek 17). Získané hodnoty jsou zaznamenány v Tabulka 1.

Tabulka 1: Hodnoty odporů naměřené při testování oboustranného tisku stříbrného inkoustu

Ø 0,3 mm		Ø 0,15 mm	
Odpor (Ω)			
Čelně	Oboustranně	Čelně	Oboustranně
9	20	3,8	6,7
8	9,6	4	6,7
14	n/a	5	5

Ze získaných hodnot je patrné, že předpoklad byl správný, lze vytvořit oboustranné zařízení. Jako ideální průměr dírký pro zprostředkování tohoto spojení se jeví ta menší 0,15 mm z důvodu stoprocentní úspěšnosti v rámci našeho testu a díky nepatrnému navýšení odporu po průchodu proudem dírkami. Před využitím tohoto poznatku ve výrobě PE je však nutná důkladnější optimalizace. Zejména nalezení ideálního průměru dírký pro použitý inkoust a zjištění úspěšnosti s jakou dovede jediná dírký vést elektrický proud skrze substrát.



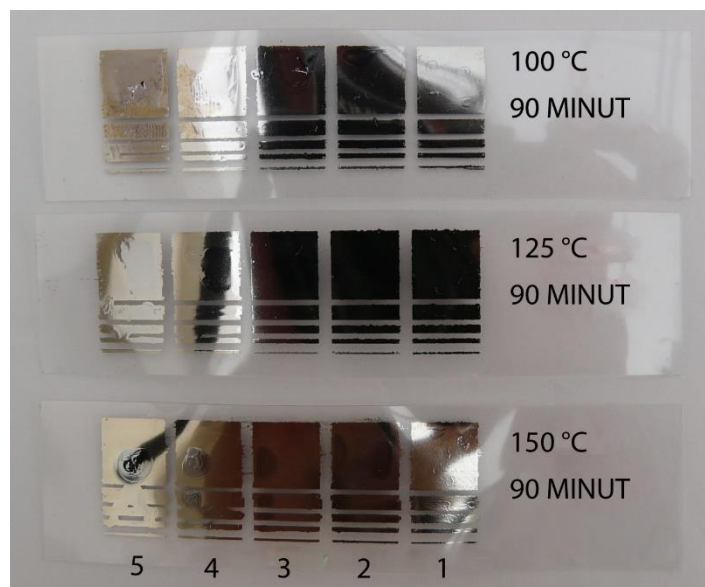
Obrázek 18: Vzorky pro testování oboustranného tisku. (A) Tisk skrze díry o průměru 0,3 mm. (B) Díra o průměru 0,3 mm zvětšená 10 x. (C) Tisk skrze díry o průměru 0,15 mm. (D) díra o průměru 0,15 mm zvětšená 10 x. (Červené šipky označují některá místa, kde došlo k roztečení inkoustu podél škrábance do nechtěných míst.)

5.2.2 Testy vodivosti stříbrných vrstev

Cílem tohoto pokusu bylo zjistit, jaké jsou optimální parametry vodivých cest vytisknutých ze stříbrného inkoustu pro budoucí využití při návrhu nových vzorů elektrochemických tranzistorů. Sledované parametry byly šířka vodivého kanálu, počet natištěných vrstev a teplota výpalu výsledné struktury. Hodnotícím parametrem byla vodivost, respektive odpor připravených vodivých spojů jenž byl měřen multimetrem.

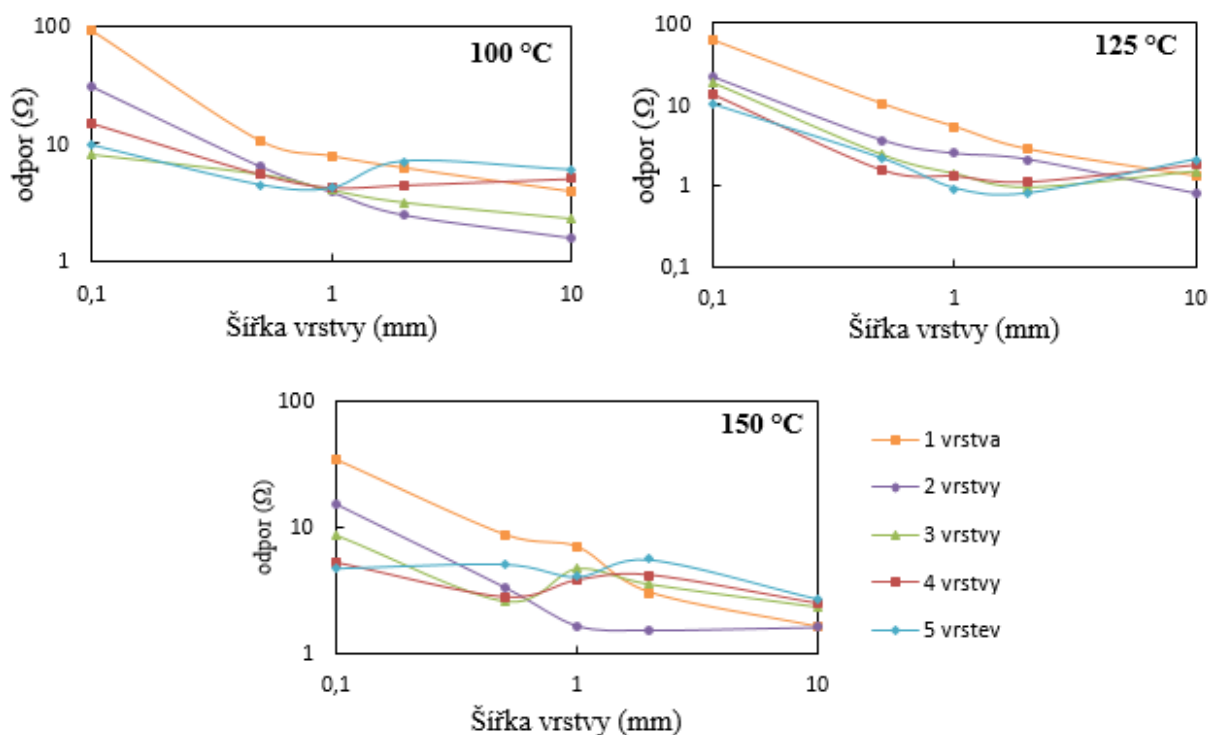
Vzory pro měření byly připraveny viz Obrázek 19 následovně: Tři série vzorů o šířkách 10, 2, 1, 0,5 a 0,1 mm byly žihány při třech různých teplotách 100, 125 a 150 °C po dobu devadesáti minut. Každá z těchto sérií obsahovala 5 shodných obrazců, přičemž každý z nich byl tvořen jiným počtem vrstev, od jedné do pěti, viz číslování na obrázku.

U připravených struktur byly následně měřeny závislosti odporu na šířce vrstvy a počtu vrstev po žihání při konstantní teplotě. A závislost odporu na šířce vrstev pro různé teploty žihání.



Obrázek 19: Vzory natisknuté ze stříbrného inkoustu pro testování vodivosti v závislosti na šířce linky, počtu vrstev a teplotě žhání. Hodnoty 1–5 označují počet vrstev.

Výsledky měření závislosti odporu na šířce vrstvy za konstantních vytvrzovacích teplot vyjadřuje Graf 1. Je zřejmé, že nejvyšší odpor měly čáry o nejnižší šířce a s rostoucí šířkou se odpor snižoval, avšak v několika případech odpor u nejširších vrstev vzrostl. Nejvyšší rozdíly v odporech se projevil u čar tenčích. Obrovský pokles odporu byl pozorován mezi čarami o šířkách 0,1 mm a 0,5 mm, o trochu menší pokles mezi čarami širokými 0,5 mm a 0,1 mm. Pokles odporu s rostoucí šířkou čáry pokračoval, ovšem ne už natolik prudce.

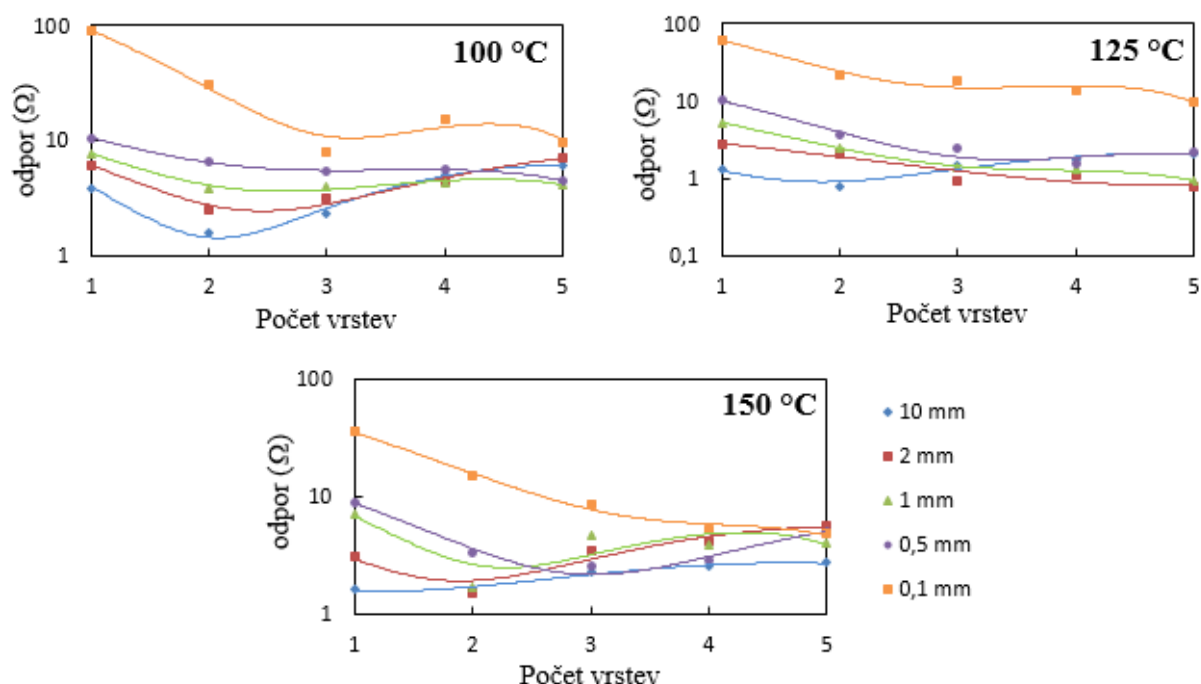


Graf 1: Závislosti odporů na šířce vrstvy Ag po výpalu při různých teplotách pro různě tlusté čáry.

Zajímavý je rovněž vliv počtu vrstev na odpor vodivé čáry. Lze říci, že pozitivní vliv na vodivost má přidání jedné maximálně dvou vrstev k té původní. V těchto případech bylo vypořizováno, že aditivní vrstvy snižují odpor zejména u úzkých vrstev (0,1–1 mm). Naopak vodivé čáry s vyšším počtem vrstev (4 a 5) měly odpor vyšší, než méně vrstvené struktury. Tento jev se navíc umocňoval s rostoucí šířkou čar. Pozorovaný jev byl zapříčiněn praskáním tlustých vrstev. Tento závěr nám potvrdilo pozorování pod mikroskopem.

Velký počet vrstev měl také neblahý vliv na stabilitu a homogenitu čar. Jak je vidět na Obrázek 19, čáry o čtyřech a pěti vrstvách měly tendenci se stékat dohromady a vlivem rychlého vysychání hromadit větší množství stříbrných částic ve středu obrazce.

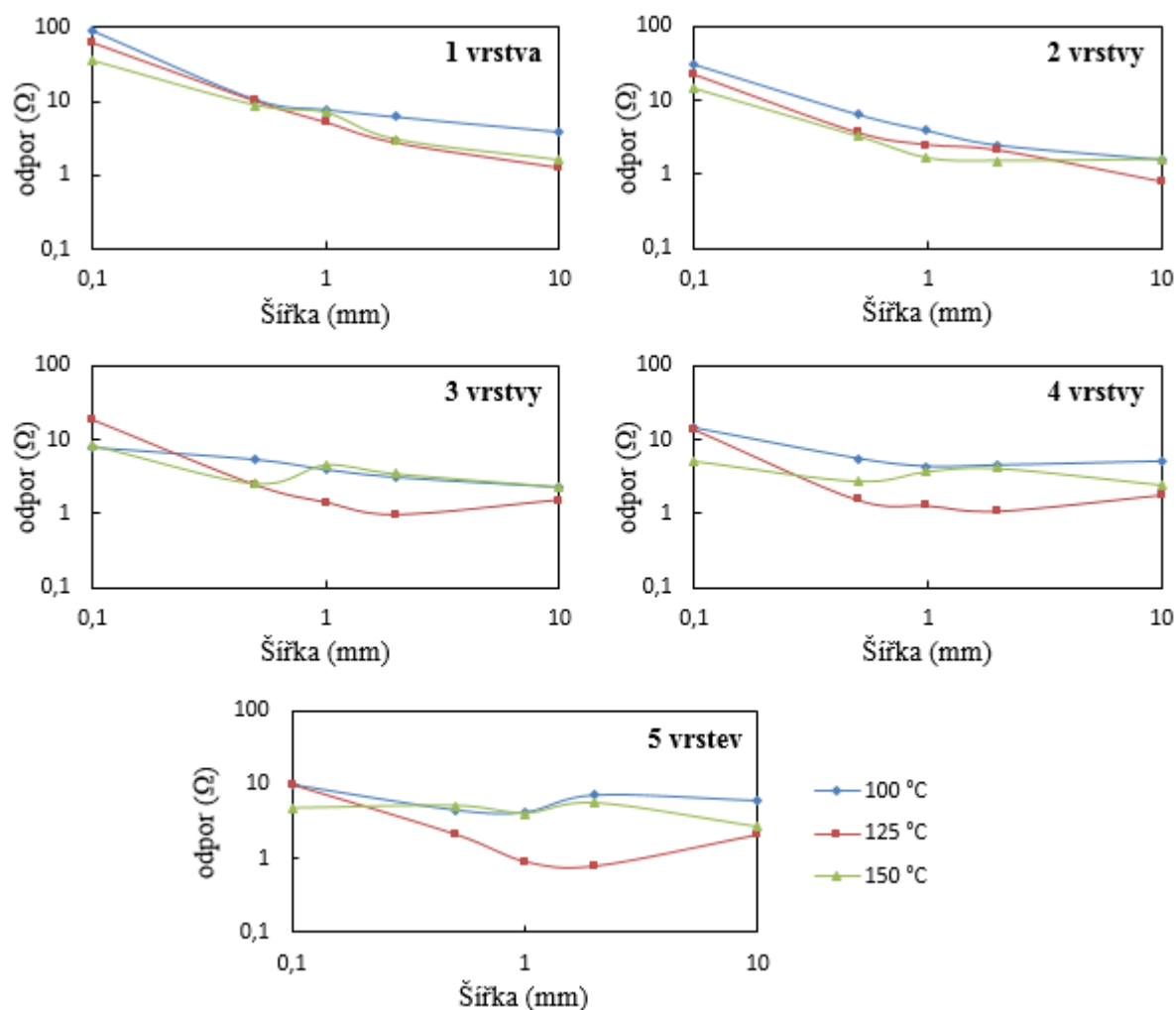
Měření závislosti odporu na počtu vrstev při konstantní teplotě výpalu pro různě široké čáry (Graf 2) nám potvrzuje závěr z předchozího měření. A to že nemá smysl tisknout více než dvě vrstvy stříbra při výpalu na 125 °C a tři vrstvy při výpalu na 150 °C, jelikož s dalšími vrstvami se odpor spíše ustálí u tenčích čar a u tlustších z větším počtem začíná naopak růst. Zajímavé je také zjištění, že se při určité tloušťce vrstvy téměř vyrovnají hodnoty odporu u různě širokých čar. Ovšem při každé teplotě výpalu při trochu jiné tloušťce. U výpalu při 100 °C tento jev nastává u čar něco málo přes čtyři vrstvy silných. Při teplotě výpalu 125 °C tento jev pozoruje u třívrstevných čar. A u výpalu na 150 °C pozorujeme dokonce dvě místa s podobnými hodnotami odporu, a to u čar složených přibližně z dvou a půl vrstev a téměř pěti vrstev. Tomuto jevu je imunní pouze nejtenčí čára s výjimkou posledního případu, kde zase naopak nefiguruje čára nejtlustší. Obdobný jev je možné pozorovat také v Graf 1.



Graf 2: Závislosti odporu na tloušťkách čar Ag při teplotách vytvrzování 100, 125 a 150 °C pro různé šířky čar.

Pokusíme-li se určit ideální teplotu výpalu ze závislosti odporu na šířce vrstvy pro jednotlivé teploty vytvrzování (Graf 3), tak se pro většinu vrstev nejvíce hodí teplota 125 °C.

Nejvíce je to patrné u tří a vícevrstvých struktur, kdy 100 °C zřejmě není dostačujících a 150 °C již může způsobovat pnutí v substrátu vedoucí k popraskání vrstvy stříbra.



Graf 3: Závislosti odporu na šířce vrstev při různých teplotách výpalu pro čáry o jedné až pěti vrstvách.

Chceme-li vybrat ideální parametry vodivé čáry, museli bychom zvážit zejména architekturu požadované součástky a její parametry. Neboli jaké jsou požadavky na její velikost, vodivost stříbrných vodičů, rychlost výroby a spotřebu stříbrného inkoustu.

Pokud by bylo cílem vytvořit malou součástku s malým odporem, musela by být malá vodivost nejtenčí čáry (0,1 mm) vykompenzovaná větším množstvím vrstev, ideálně třemi a výpalem při 150 °C. Znamenalo by to však více než trojnásobně dlouhou dobu přípravy a vysoká teplota způsobí mírnou deformaci substrátu.

Pokud by nám nezáleželo na velikosti součástky a spotřebě materiálu ale záleželo by nám na rychlosti a dobré vodivosti, volili bychom jednovrstevnou čáru o šířce 2 mm (10 mm je extrémní případ, v praxi nepoužitelný) a teplotě vytvrzení 125 nebo 150 °C.

V našem případě bychom volili mezi čarami 0,5–1 mm o jedné vrstvě z důvodu časové náročnosti inkoustového tisku a teplotě výpalu 125–150 °C v závislosti na použitém substrátu (PEN má vyšší tepelnou odolnost).

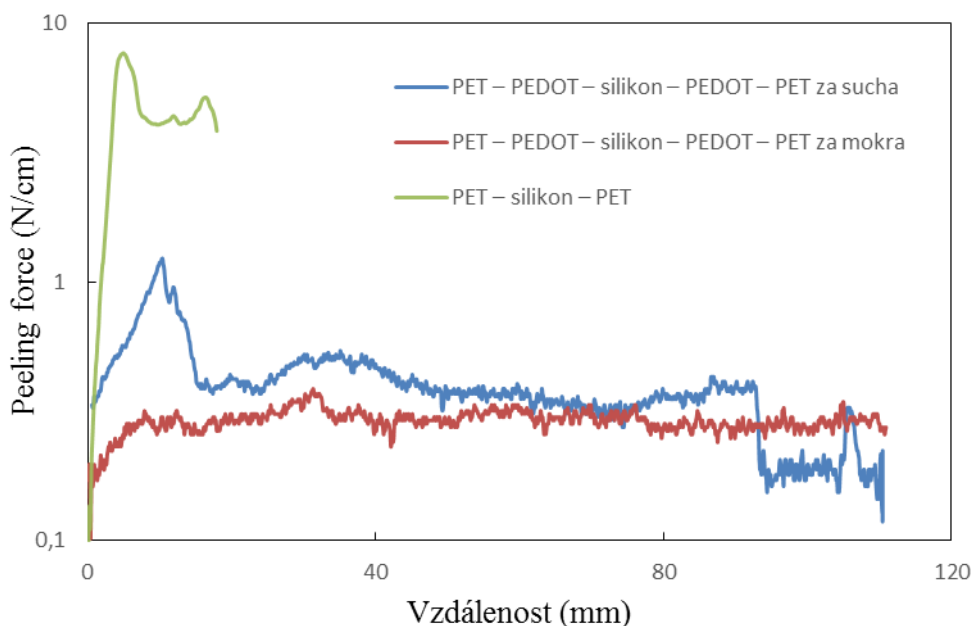
5.2.3 Testy adheze vrstev

Účelem tohoto experimentu bylo prozkoumat vliv vodného prostředí na adhezi polovodivého inkoustu PEDOT:PSS k PET substrátu. Pokus byl uskutečněn metodou zvanou Peel test 180° někdy také označovanou jako T-test. Metoda spočívá v měření síly působící na spoj dvou materiálů za konstantní zatěžovací rychlosti, při které dochází k oddělování těchto dvou materiálů od sebe.

Měření vycházelo ze standartní normy ISO 29862:2007 [37], kdy byly k sobě standartním silikonovým lepidlem slepeny vždy dva proužky PET fólie o tloušťce 0,15 mm, šířce 2 cm a délce 9 cm. Každá z lepených stran PET substrátu byla potažena vrstvou polovodivého inkoustu PEDOT:PSS jenž byla nanesena metodou spincoatingu, vytvrzena při teplotě 140 °C a ošetřena ethylenglykolem. Lepené strany Substrátů byly povrchově upraveny plazmatem před aplikací vrstvy polovodivého inkoustu a následně ještě jednou po jejím vytvrzení.

Připravené vzorky byly ponechány čtrnáct dní, aby došlo k dostatečnému vytvrzení lepených spojů. Vzorky byly na jednom z konců částečně odloupnuty a za volné konce upevněny do držáků měřicího přístroje. Ten roztažením čelistí odloupnul oba substráty od sebe (Obrázek 12 B) a zaznamenal vynaloženou sílu.

Test nejprve proběhl za sucha a následně za mokra. Test za mokra se lišil tím, že mezi rozevírající se substráty byla injekční stříkačkou aplikována vrstvička vody, která se udržovala i během trhání.

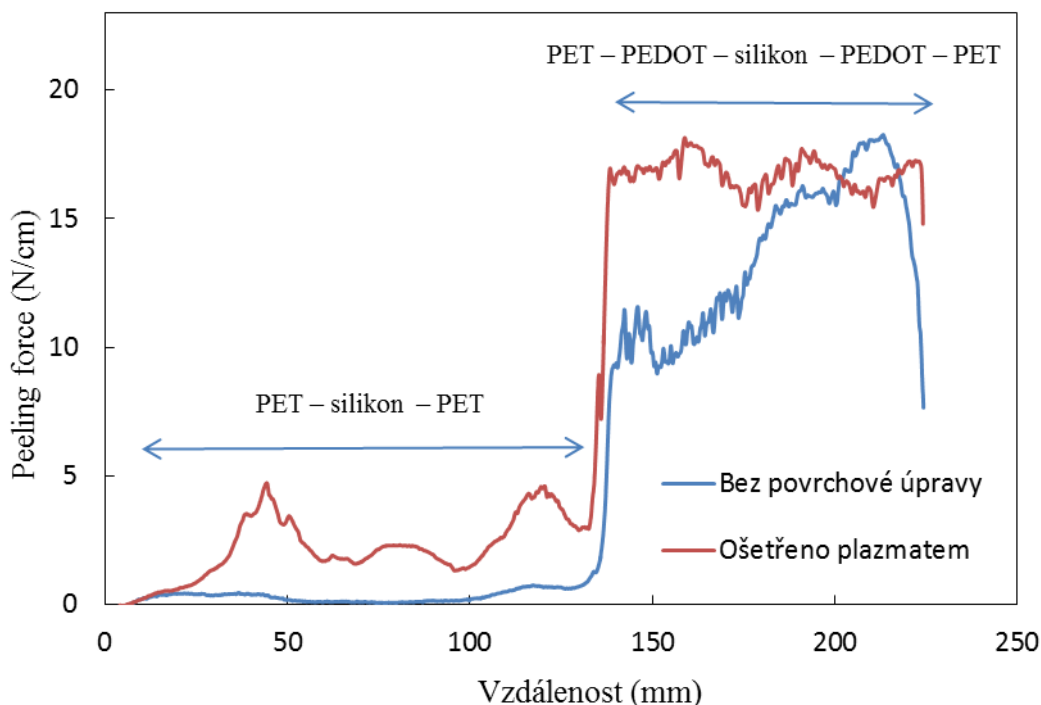


Graf 4: Výsledek testu trhacích zkoušek vyobrazující závislost síly vynaložené k trhání vzorků od sebe na vzdálenosti, o kterou se rozevřely trhací čelisti přístroje.

Ze získaných hodnot (Graf 4) je zřejmé, že přítomnost vody neměla zásadní vliv na adhezi testovaných vzorků. Působila však jako jakýsi lubrikant při provádění trhacího testu, který měl díky tomuto vlivu hladší průběh než test provedený za sucha.

Tento výsledek se však neshoduje s pokusy provedenými dříve docentem Salykem. Při jeho testech závislosti adheze na oplazmování substrátu (Graf 5) bylo prokázáno, že lepené

spoje PET substrátu mezi kterými je polovodivý inkoust PEDOT:PSS jsou výrazně pevnější (za sucha), než pouhé spoje mezi PET substráty. Podle námi získaných hodnot (Graf 4) je síla potřebná k odloupení obou substrátů od sebe mnohonásobně vyšší v místě, které je nepokryto vrstvou PEDOT:PSS (zelená křivka), což je zcela v rozporu s daty v Graf 5.



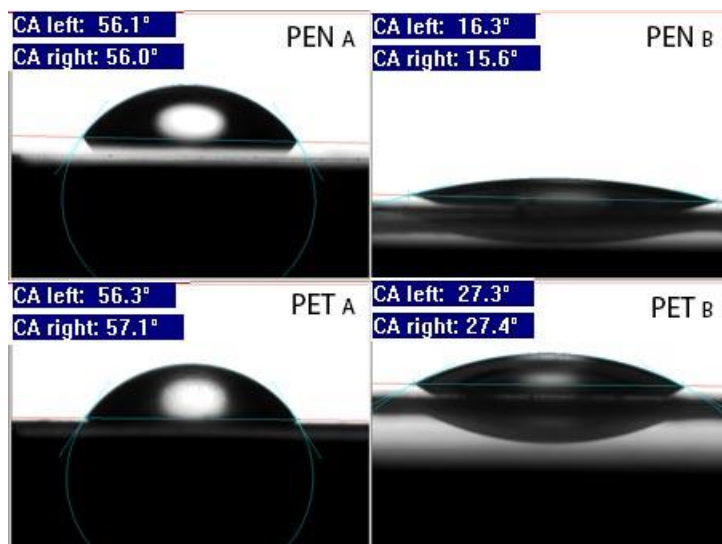
Graf 5: Výsledky trhacích zkoušek porovnávající lepené vzorky ošetřené a neošetřené plazmatem.

Problém mohl nastat odlišnou přípravou vzorků. Ty dřívější byly připraveny materiálovým tiskem, zatímco ty nedávne jsme v rámci úspory času připravili metodou spincoatingu a výsledná vrstva byla i po vizuální stránce nižší. Celý pokus budeme proto muset opakovat se stejně připravenými vzorky. Vzhledem, k časové náročnosti přípravy vzorků, nebudou tyto výsledky zahrnuty ve výsledcích práce.

5.2.4 Měření kontaktních úhlů

Cílem tohoto pokusu bylo ověřit, zdali mají obě strany použitých substrátů přibližně stejnou povrchovou energii a lze tedy docílit konzistentních tiskových výsledků nezávisle na zvolené straně. Povrchová energie nebyla stanovena přímo, ale porovnána prostřednictvím měření kontaktních úhlů kapek vody na obou stranách substrátů. V případě shodných výsledků na obou ze stran, lze hovořit o tom, že je povrchová energie na každé z těchto stran je stejná.

Měření kontaktních úhlů proběhlo na přístroji Contact Angle System OCA 5 s příslušným počítačovým programem. Na každý testovaný substrát byla pomocí speciálního dávkovače aplikována kapka vody o stejném objemu a za pomoci kamery na přístroji a softwaru jsme naměřili kontaktní úhly ze dvou stran kapky (Obrázek 20). Měření pro každý substrát bylo opakováno pětkrát a výsledná hodnota kontaktního úhlu je dána aritmetickým průměrem těchto deseti měření.



Obrázek 20: Měření kontaktních úhlů na PEN a PET substrátech. (A) Plazmatem neošetřený substrát, (B) plazmatem ošetřený substrát.

Díky naměřeným hodnotám (Tabulka 2) jsme prokázali, že námi používaný PET substrát je z jedné strany od výroby povrchově upravený, jelikož je výsledný kontaktní úhel na této straně přibližně o 9° menší, tedy více smáčivý. Tato vyšší smáčivost na jedné straně má nepříznivý vliv při tisku stříbrného inkoustu jenž se daleko lépe roztéká do nechtěných míst a podél škrábanců na substrátu, což vede k tvoření svodů a zkratů na výsledném vzoru. Pokud bychom pokračovali ve využívání PET substrátu, museli bychom si dát pozor, kterou stranu zvolíme pro tisk.

Naproti tomu jsme zjistili, že PEN substrát má konstantní úhly smáčení z obou stran a tedy nezáleží na straně zvolené pro tisk. Zajímavé je, že má relativně významně menší úhel smáčení po úpravě plazmatem než PET substrát. Smáčení jeho povrchu polovodivým inkoustem je proto lepší.

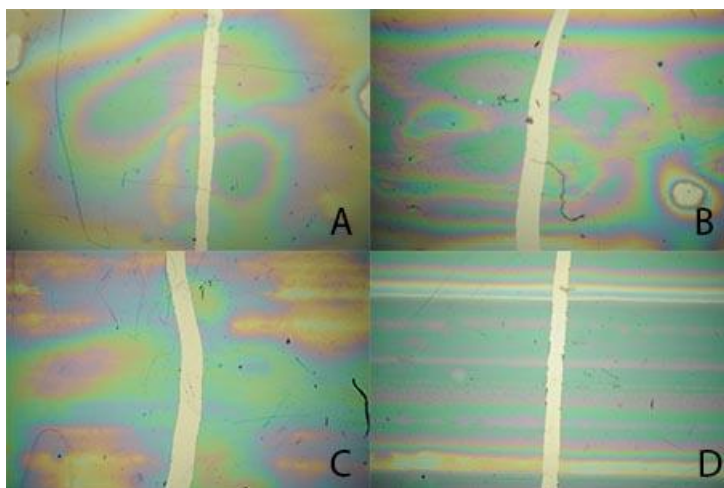
Tabulka 2: Výsledky měření kontaktních úhlů

Průměrný kontaktní úhel			
Substrát	1. strana	2. strana	po oplazmování
PEN	$59,7^\circ$	$58,5^\circ$	$16,2^\circ$
směrodatná odchylka	$1,5^\circ$	$1,3^\circ$	$1,4^\circ$
PET	$50,8^\circ$	59°	$27,9^\circ$
směrodatná odchylka	$0,7^\circ$	$1,3^\circ$	$0,7^\circ$
PEDOT:PSS	$68,7^\circ$		
směrodatná odchylka	$0,5^\circ$		

Pro zajímavost jsme změřili také smáčecí úhel výsledné upravené vrstvy PEDOT:PSS a zjistili jsme, že její povrch není příliš dobře smáčen, to by mohlo mít nežádoucí efekt při použití malého množství testovaného roztoku, který by nemusel vytvořit jednotný povlak, ovšem při využití dostatečného množství, nebo naopak pouze jedné kapky toto nehrozí.

5.2.5 Měření výšky vrstev ředěných a vrstvených PEDOTů

Cílem tohoto experimentu bylo ověřit, zdali lze dosáhnout homogennějšího povrchu struktur z PEDOT:PSS jeho naředěním vodou a případně tiskem více těchto vrstev. Experiment byl založen na tisku inkoustu PEDOT:PSS o čtyřech různých složeních. Byly připraveny tři roztoky inkoustu s podílem vody 75, 50 a 25 %. Čtvrtým roztokem byl čistý PEDOT:PSS. Tyto roztoky byly následně natisknuty ve čtvercových vzorech na standardně upravený PEN substrát ve třech, čtyřech a pěti vrstvách. Z každého připraveného čtverce byla částečně seškrábnuta natisknutá vrstva inkoustu, až na PEN substrát viz Obrázek 21.



Obrázek 21: Natištěné tři vrstvy inkoustu PEDOT:PSS o koncentraci (A) 75 % vody, (B) 50 % vody, (C) 25 % vody, (D) 0 % vody v desetinásobném zvětšení.

Každý z těchto čtverců byl profilometricky proměřen na třech místech pomocí profilometru DetakXT od firmy Bruker. Měření byla provedena v krajní části obrazce, kde byla předpokládána nejnižší výška vrstvy, v první čtvrtině a uprostřed, kde jsme naopak předpokládali nejvyšší vrstvu. Tento jev je pěkně vidět na Obrázek 21 (D), který byl vlivem špatné průchodnosti trysek tisknut malý počtem trysek, a proto je na něm viditelná oblast tisku mezi dvěma čistícími cykly. Při čištění došlo k zastavení tisku a inkoust měl o trochu delší možnost zasychat. Jelikož docházelo k odpařování rozpouštědla lépe od krajů, hromadil se nezaschnutý inkoust uprostřed, a na krajích jej zůstalo méně. Viz dva světlé pruhy napříč obrázkem.

Díky viditelným interferenčním obrazcům je dokonce možné odhadnout výšky vrstev na základě barvy v daném místě. Barva je dána fázovým rozdílem mezi paprskem světla odraženým ihned po dopadu a paprskem světla částečně odraženým na rozhraní PEDOT:PSS–PEN. Předpokládáme-li, že světlo dopadá kolmo na substrát a paprsek se při dopadu neodráží pod úhlem. Můžeme výšku vrstvy vyjádřit pomocí vztahu (4).

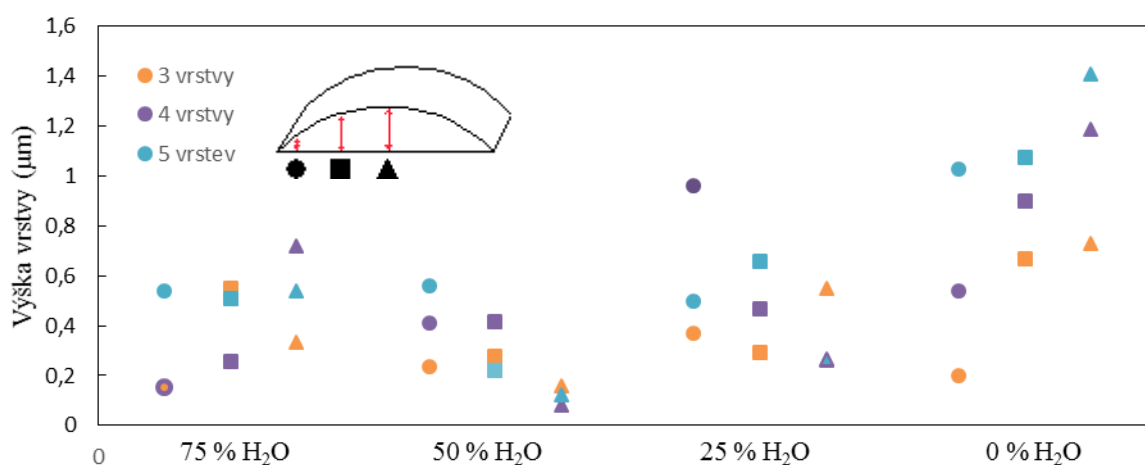
$$h = \frac{\lambda}{2n} \quad (4)$$

Kde h představuje výšku vrstvy, λ vlnovou délku barvy v daném místě interferenčního obrazce a n index lomu vrstvy PEDOT:PSS. Zlomek je vydělen dvěma, jelikož paprsek

odražený od rozhraní vrstev PEDOT:PSS–PET urazí dvojnásobnou vzdálenost, než paprsek odražený na rozhraní PEDOT:PSS–vzduch.

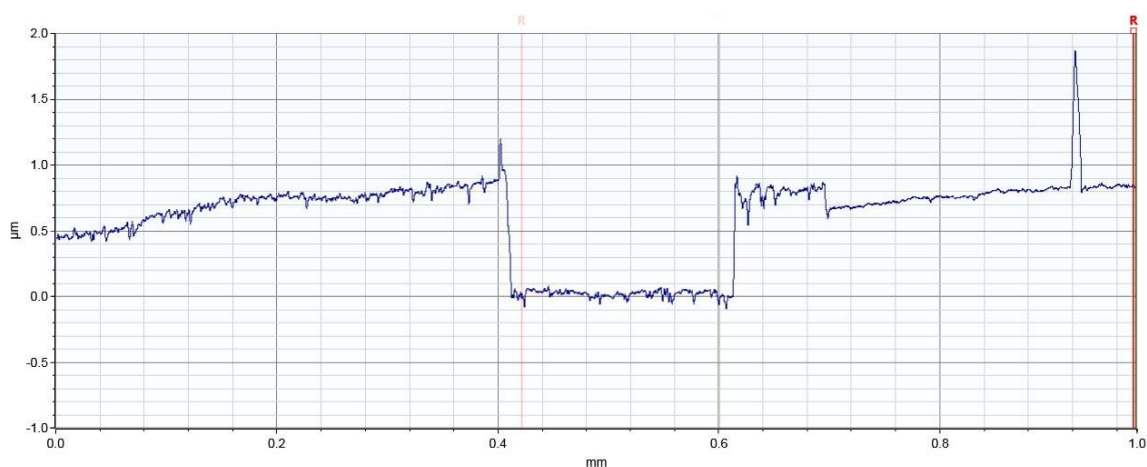
Dosadíme-li do rovnice (4) vlnové délky odpovídající pozorovaným barvám (žlutá 600 nm, fialová 350 nm a zelená 500 nm) a index lomu PEDOTu 1,4 [29], získáme výškové rozdíly mezi jednotlivými vrstvami. Výškový rozdíl mezi substrátem a pedotem se žlutou barvu je to 214 nm. Výškové rozdíly mezi červenou a fialovou a mezi fialovou a zelenou barvou činí 89 a 179 nm.

Profilometrickým měřením výšek zkoumaných vrstev byly získány hodnoty, které vyobrazuje Graf 6. Přičemž Obrázek 22 představuje ukázkou profilometrického grafu získaného měřením vrstvy složené ze tří vrstev inkoustu s 50 % obsahem vody o výšce 0,755 μm .



Graf 6: Profilometricky naměřené výšky vrstev čtyřech vzorků vytvořených tiskem tří, čtyř a pěti vrstev různě koncentrovaného inkoustu PEDOT:PSS.

Z Graf 4 a předchozích výpočtů je patrné, že výsledné vrstvy PEDOT:PSS nejsou příliš homogenní. Na povrchu polymeru se vyskytují výškové rozdíly v řádech stovek nanometrů a ani přidáním více vrstev, nebo naředěním se nám nepodařilo povrchy příliš nivelovat.



Obrázek 22: Příklad profilometrického grafu.

Relativně homogenního povrchu jsme dosáhli pouze při tisku pěti vrstev inkoustem zředěným přidáním 75 % množství vody. Více vrstev zřejmě vzájemně vykompenzovalo výškové rozdíly počátečních vrstev. Ovšem tento proces byl při tisku struktur příliš časově náročný, respektive zabral více než pětikrát tolik času jako jedna vrstva standardního PEDOT:PSS. Proto je možné tento postup aplikovat v případě potřeby velmi konzistentního povrchu ve výjimečných případech.

5.2.6 Testování odolnosti struktur ve vodných roztocích

Jelikož bude výsledný elektrochemický senzor vystavován prostředí živných roztoků, bylo třeba prozkoumat jeho chování v takovýchto roztocích, pro náš test byly zvoleny dva pufrы které nám byly ve velmi malém množství k dispozici díky spolupráci s Biofyzikálním ústavem AV. Pro porovnání jsme testovali také odolnost tranzistorů v deionizované vodě, koncentrovaných roztocích kyseliny sírové, hydroxidu draselného a chloridu sodného.

Všechna měření probíhala obdobným způsobem. Pro každé měření byly vybrány dva tranzistory, proměřen jejich odpor před umístěním do roztoku a následně vždy ve zvolených intervalech vyjmuty z roztoku, usušeny proudem vzduchu a multimetrem proměřeny hodnoty odporu vodivého kanálu mezi S a D elektrodami. Struktury natištěné stříbrem nebyly oblastí našeho zájmu, jelikož díky zvolené konstrukci senzoru nepřicházejí do styku s elektrolytem.

Při vyhodnocování dat byly získané hodnoty odporu přepočteny na měrný odpor, neboli rezistivitu, což je fyzikální veličina vyjadřující velikost elektrického odporu vodiče s jednotkovým průřezem 1 m^2 a jednotkovou délkou 1 m . Její výpočet byl proveden podle rovnice (5).

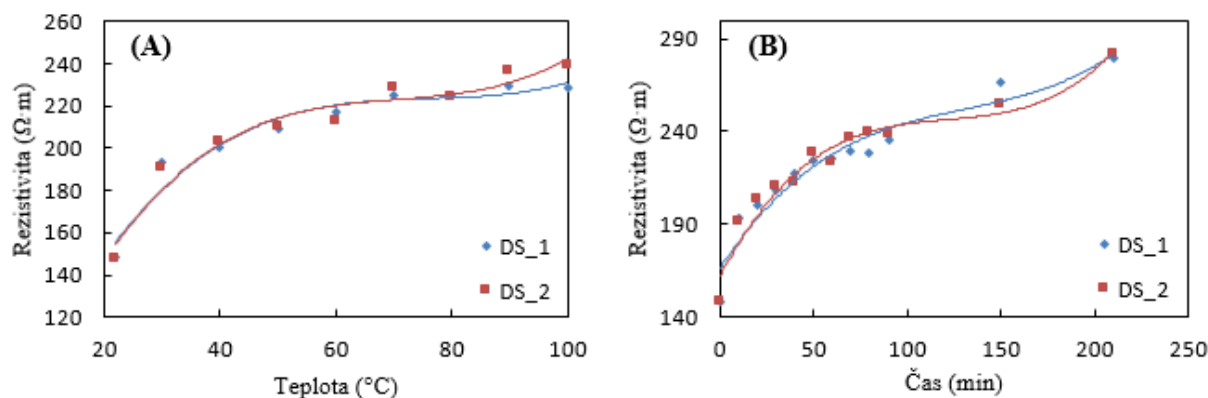
$$\rho = \frac{R \cdot S}{l} \quad (5)$$

Kde R je naměřená hodnota odporu, S průřez vodiče (v našem případě $0,1 \text{ mm}$) a l je délka vodivého spojení mezi D a S (24 mm). Jednotka měrného odporu podle systému SI je $\Omega \cdot \text{m}$.

Při testování odolnosti tranzistorů v deionizované vodě jsme nepředpokládali, že by docházelo k výraznému snižování vodivosti struktur. Proto jsme vystavili testované struktury dvěma na sebe plynule navazujícím testům. Nejprve byla testována změna odporu v závislosti na zvyšující se teplotě viz Graf 7 (A). Struktury byly vystavovány vodnému prostředí o konstantní teplotě vždy o $10 \text{ }^\circ\text{C}$ vyšší, než v předchozím měření po dobu deseti minut dokud jsme nedocílili $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Následně byl měřen odpor při konstantní teplotě $100 \text{ }^\circ\text{C}$ po jednom desetiminutovém intervalu a následujících jednohodinových viz Graf 7 (B) od osmdesáté minuty.

Ze získaných dat je patrné, že ve vodivém kanále mezi elektrodami D a S došlo v případě obou tranzistorů k velmi prudkému nárůstu rezistivity ihned po vložení do vody. Z počátečních $148 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ u obou tranzistorů na $193 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ u vodivého kanálu DS_1 a $19 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ u DS_2, tedy o přibližně 30 %. Následně rezistivita lineárně rostla pomalejším tempem, až dosáhla v závěru měření hodnot $279 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ u DS_1 a $282 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ u DS_2. Lze tak hovořit o jejím nárůstu o 88,4 % a 90,4 % z původní hodnoty.

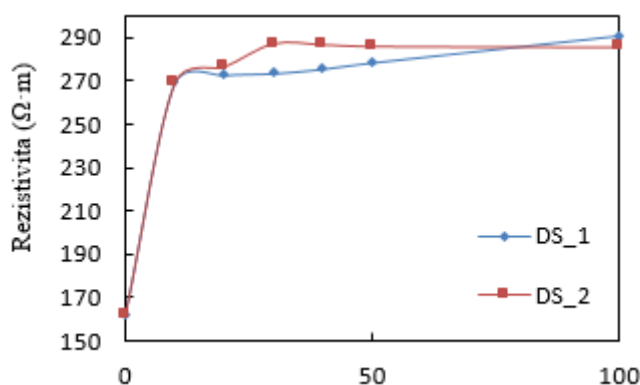
Zajímavý je fakt, že rezistivita rostla stejným tempem v případech, kdy byly vzorky vystaveny nižší rostoucí teplotě a konstantní vyšší teplotě. Z tohoto lze vyvodit, že vodivost struktur ovlivňuje voda samotná nezávisle na její teplotě.



Graf 7: (A) Změna rezistivity vodivých kanálů mezi elektrodami D a S s teplotou v deionizované vodě, (B) Změna rezistivity vodivých kanálů mezi elektrodami D a S s časem v deionizované vodě.

Zvýšení rezistivity si vysvětlujeme naboptnáním vrstvy PEDOT:PSS vodou a jejím nedostatečným vysušením při sušení tranzistorů proudem vzduchu, který odstranil pouze vodu z povrchu. Tento jev se rovněž projevil zhoršením mechanické odolnosti vrstvy.

Identicky byla testována odolnost struktur v kyselém a zásaditém prostředí na tranzistorech vystavených roztokům přibližně 13% kyseliny sírové a hydroxidu sodného o pH 13–14 při konstantní laboratorní teplotě 23 °C. Nejprve jsme změřili odpor před umístěním do roztoku a následně byly vzorky měřeny po pěti desetimínutových intervalech, po padesáti minutách a nakonec po jednadvaceti hodinách strávených v roztocích kyseliny abáze.

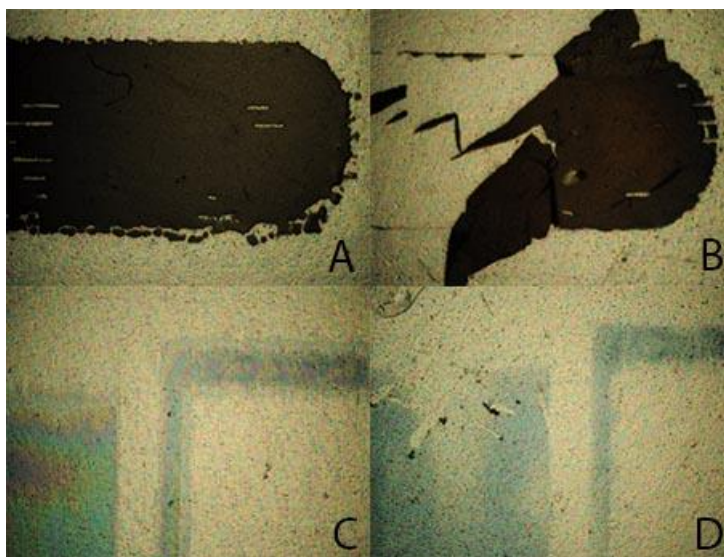


Graf 8: Změna rezistivity vodivých kanálů mezi elektrodami D a S s časem v roztoku kyseliny sírové.

Při testování tranzistorů v kyselině sírové jsme docílili podobných výsledků jako v prostředí deionizované vody. Na Graf 8 pozorujeme prudký nárůst rezistivity ihned po prvním měření, u DS_1 o 65,7 % z 162 na 269 Ω·m a u DS_2 o stejnou hodnotu. Následně rostla lineárně, až vodivé kanály po celkem jednadvaceti hodinách strávených v roztoku

kyseliny vykazovaly rezistivitu u DS_1 $269 \Omega \cdot m$ a u D-S2 $275 \Omega \cdot m$. Výsledná rezistivita vodivých kanálů celkově vzrostla o 82,4 a 70 % u jednotlivých tranzistorů.

Relativně malou změnu rezistivity v kyselém prostředí si vysvětlují tím, že PEDOT:PSS je sám o sobě dost kyselý, dle výrobce je jeho pH v rozmezí 1,5 – 2,5. Jeho kyselost je dána přítomností polystyrensulfonové kyseliny, jež má podobnou funkční skupinu jako kyselina sírová obsažená v testovacím roztoku.

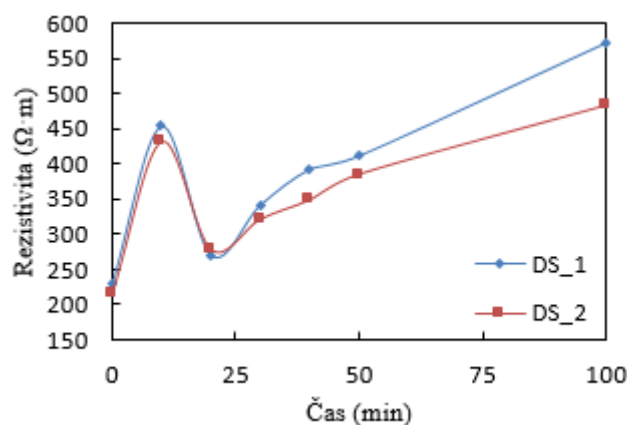


Obrázek 23: Vliv kyseliny sírové na struktury tranzistorů. (A) Ag elektroda před vystavení kyselině. (B) Ag elektroda po vystavení kyselině. (C) Vrstvy PEDOT:PSS před vystavení kyselině. (D) Vrstvy PEDOT:PSS po vystavení kyselině a poškrábání elektrodami.

Zajímavostí je vliv kyselého roztoku na vodivé dráhy ze stříbrného inkoustu, ty pod jeho vlivem začaly svévolně odplavávat ze substrátu viz Obrázek 23 (A a B). V části (A) je vyobrazeno, jak vypadá stříbrný kontakt ve čtyřnásobném zvětšení před působením kyseliny a vedle něj v sekci (B) je zachycen obdobný kontakt po jednadvaceti hodinách v roztoku 13 % kyseliny sírové.

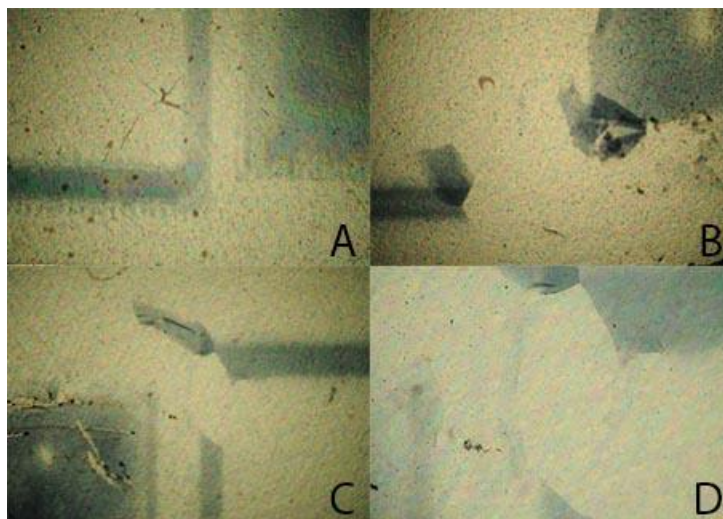
Obrázek 23 (C) vyobrazuje, jak vypadá část G elektrody (vlevo) a vodivý kanál mezi S a D (vpravo) před jejím vystavením kyselině. Obrázek 23 (D) naopak vyobrazuje obdobnou oblast, po působení kyseliny. Je zřejmé, že kyselina neměla na PEDOT:PSS tak devastující vliv jako na stříbro (škrábance na G způsobily měřící elektrody multimetru). Avšak lze pozorovat jistou barevnou změnu a zmizení interferenčních obrazců z povrchu PEDOT:PSS. Toto může být vysvětleno drobnou redoxní změnou vyúsťující v optickou změnu v povrchové vrstvě polymeru. Těto vlastnosti polovodivého inkoustu se využívají při výrobě displejů [34].

Prozkoumáme-li vliv hydroxidu sodného na rezistivitu připravených struktur, zjistíme, že je oproti předchozím vzorkům daleko významnější, viz Graf 9. Z grafu je patrné, že u obou měřených vzorků došlo k prudkému nárůstu rezistivity v prvních sto minutách měření. Zajímavý je fakt, upozorovaný po prvotním prudkém nárůstu rezistivity způsobeném vložením tranzistorů do roztoku hydroxidu došlo k jejímu opětovnému velmi výraznému poklesu a následnému konstantnímu růstu. Data dále nepokračují, jelikož po jednadvaceti hodinách NaOH velmi citelně porušil vodivé struktury, čímž přerušil spojení vodivých kanálů mezi S a D elektrodami.



Graf 9: Změna rezistivity s časem vodivých kanálů mezi elektrodami D a S v prostředí roztoku hydroxidu sodného.

Devastující vliv hydroxidu vyobrazuje čtyřnásobně zvětšený Obrázek 24, kde v sekci A a B je vidět rozdíl před a po vystavení struktury z PEDOT:PSS roztoku NaOH. Vodivý kanál se zcela oddělil od PET substrátu po celé délce G elektrody. Drobné částičky původní struktury je možné pozorovat ulpělé na rohu G elektrody a slepém konci původního kanálu. Sektor C obrázku vyobrazuje podobnou skutečnost u druhého z tranzistorů a sektor D desetinasobně zvětšenou obdobu toho samého. Právě na onom detailním snímku je možné pozorovat, že část PEDOT:PSS zůstala po obvodu původního kanálu na místě a stále zprostředkovává vodivé spojení mezi S a D elektrodami. Odpor tohoto pozůstatku vodivého kanálu je však příliš veliký, konkrétně 3 470 kΩ, to je oproti původním 55,3 kΩ více než šedesátinásobně vyšší hodnota. Výsledná rezistivita po sto minutách v testovacím roztoku se v případě DS_1 zvýšil o 148,8 % z 230 na 572 Ω·m a u DS_2 o 125,2 % z 215 na 483 Ω·m.



Obrázek 24: Vliv NaOH na struktury natisknuté z PEDOT:PSS na PET substrátu. (A) Část vodivého kanálu a G elektrody před vložení do louhu. (B) Obdobná část po ukončení pokusu. (C) Prerušení vodivého kanálu vlivem jeho částečného odplavání. (D) Detail předchozího obrázku. Pozůstatek inkoustu stále zprostředkovává vodivé spojení kanálem.

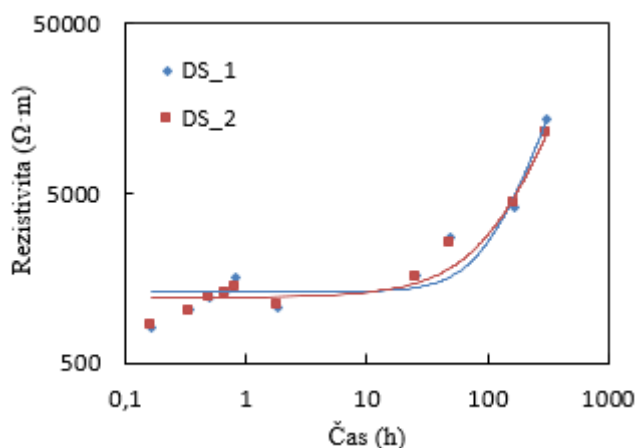
Prudké zvyšování odporu může mít za následek nadměrná oxidace polovodivého polymeru. Jak jsme v kapitole 3.2 hovořili o tom, že PEDOT:PSS se vlivem oxidace stává

lepším vodičem, tak to platí pouze do určité meze. Po jejím překročení dochází k prudkému nárůstu odporu až nakonec vymizí veškeré vodivé vlastnosti. Tato změna je do jisté míry vratná změnou elektrického potenciálu na G elektrodě [6]. Při nevratné oxidaci vlivem vysokého pH dochází k přerušení systému konjugovaných vazeb zajišťujících elektrické vlastnosti polymeru a vzniku karbonylových a karboxylových skupin na polymerním řetězci. Další oxidací dochází k úplnému štěpení vazeb mezi uhlíky a snižování polymerního stupně což ve spojení s nově vzniklými karboxylovými skupinami vede k lepší rozpustnosti vrstvy a jejímu odplování [35].

Mechanismus stojící za nadměrnou oxidací nebyl u PEDOTu zatím zcela objasněn, ovšem lze jej částečně porovnat s mechanismem nadměrné oxidace jiných polythiofenů, kdy v prvním kroku reakce dochází k nukleofilní substituci v polohách 3 nebo 4 na thiofenu, přičemž vhodnými nukleofily jsou právě hydroxylové ionty a dále pak bromidové a chloridové [35].

A právě chloridové ionty ve formě vodného roztoku NaCl (120 g/l) se projeví jako velmi vlivné činidlo ovlivňující odpor testovaných struktur. Jeho působením docházelo k velmi prudkému nárůstu rezistivity u vrstev z PEDOT:PSS (Graf 10), proto jsme se rozhodli vystavit tranzistory delšímu působení roztoku soli, ve kterém ve výsledku strávily téměř 13 dní.

Porovnáme-li nárůst rezistivity po jednom dni v testovaném roztoku, tak jak tomu bylo u hydroxidu a kyseliny, zjistíme, že rezistivita vzrostla shodně šestinásobně u DS_1 a DS_2. V prvním případě ze 272 na 1 642 $\Omega \cdot m$ a ve druhém případě ze 258 na 1 608 $\Omega \cdot m$ přičemž zajímavé je, že k nejprudšímu nárůstu rezistivity došlo až po uplynutí jednoho dne. Kdy celkový nárůst odporu po téměř třinácti dnech byl u DS_1 a DS_2 55,5 a 44 násobný oproti výchozímu stavu, došlo tedy k nárůstu odporu na 13 750 $\Omega \cdot m$ a 11 333 $\Omega \cdot m$.



Graf 10: Změna rezistivity vodivých kanálů mezi elektrodami D a S s časem v roztoku chloridu sodného.

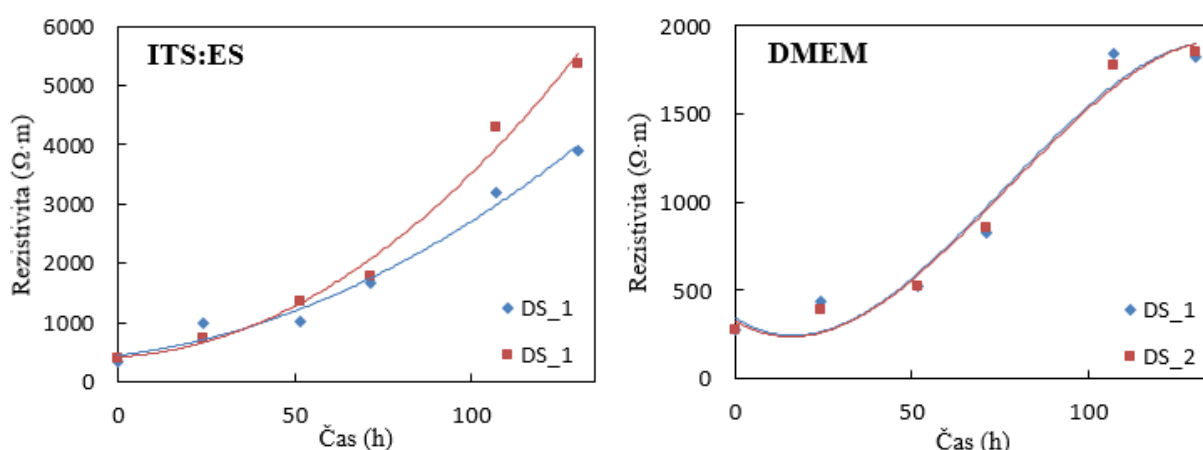
Důvod, proč došlo k tak výraznému navýšení rezistivity vlivem NaCl, může být podobný jako u hydroxidu ovšem ona nadměrná oxidace je rovněž spojena s vysokým pH, popřípadě aplikací kladného napětí na G elektrodu. Avšak v roztoku chloridu sodného nebylo zvýšeno pH, na tranzistor rovněž nepůsobilo žádné napětí během máčení v roztoku, proto se domnívám, že za zvýšením rezistivity nestojí v tomto případě oxidace, nýbrž jiný jev.

Jedním z mých možných vysvětlení je, že méně pohyblivé kladně nabitě sodné ionty mohly difundovat z roztoku do vrstvy PEDOT:PSS a nahradit kladně nabitě pohyblivější díry a se snižujícím se počtem děr se rovněž snižovala vodivost, respektive rostla rezistivita.

Na základě výsledků předchozího pokusu jsme předpokládali obdobné chování u tranzistorů vystavených živným roztokům, vzhledem k jejich složení. Ovšem s ne tolik výrazným projevem díky podstatně nižší koncentraci obsažených látek.

Proto byl test stálosti tranzistorů v roztocích pufrů navržen s ohledem na tyto výsledky a omezenou kapacitu roztoků dlouhodobě s krokem měření přibližně jednoho dne. Kvůli ušetření spotřeby pufrů tranzistory nebyly do roztoku ponořovány, ale injekční stříkačkou pokrývány tenkou vrstvou pufru a skladovány v uzavřené petriho misce proti vysychání.

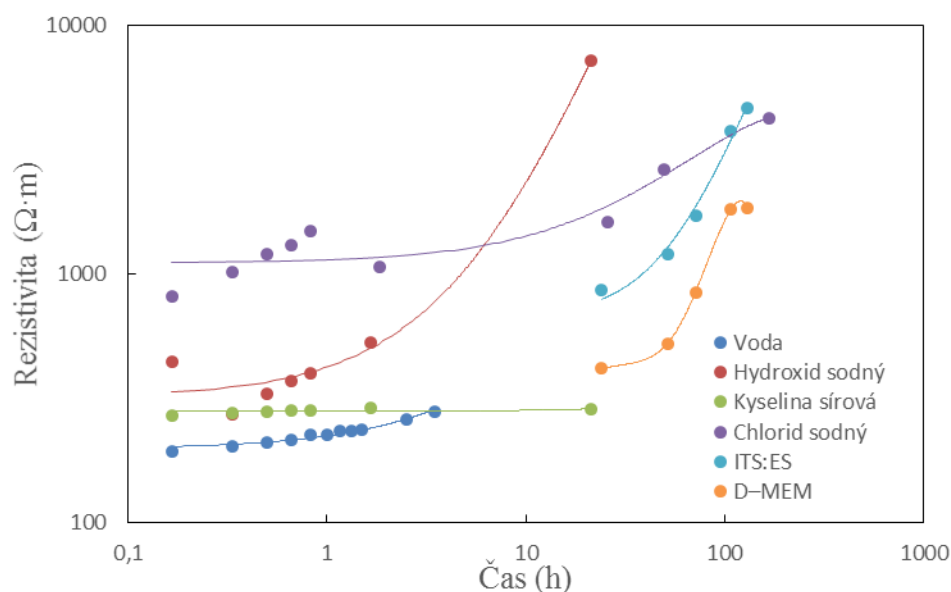
Prvním z testovacích pufrů byl ITS:ES což je směs dvou různých pufrů ITS Cell Culture Supplement (složení: inzulin 3,125 mg, transferin 3,125 mg, H_2SeO_3 3,125 mg, BSA 0,625 g a linolové kyseliny 2,675 v 5 ml roztoku [31]) a ES-Cult™ Basal Medium A (složení: glukóza 1,55 g/l, glutamin 0,5 mmol, hydrogenuhličitan sodný v modifikovaném Eaglovu mediu 2,4 g/l [32]) v poměru 1:1. Druhým pufrům bylo tzv. Eaglovo médium známé pod označením DMEM. Jde o roztok původně navržený pro kultivaci embriotických myších buněk obsahující vedle glukózy řadu aminokyselin, vitamínů a solí jako jsou $CaCl_2$, $MgSO_4$, KCl, NaCl aj. o koncentraci ve stovkách mg/l [33].



Graf 11: Závislosti rezistivity na čase v prostředí pufrů ITS:ES a DMEM.

Náš předpoklad se naplnil. Graf 11 zobrazuje závislost růstu rezistivity vodivých kanálů testovaných tranzistorů v obou roztocích pufrů. Roztok ITS:ES má znatelně horší vliv na testované tranzistory, jejichž průměrná konečná hodnota rezistivity ($4\,638\ \Omega\cdot m$) je přibližně dvaapůlkrát vyšší, než konečná hodnota rezistivity u tranzistorů vystavených pufru DMEM ($1\,825\ \Omega\cdot m$). Rozdíl mezi oběma pufrů je s nejvyšší pravděpodobností způsoben jejich rozdílným složením a koncentrací. Pufr ITS:ES obsahuje kromě pufru DMEM ještě další řadu látek. Zřejmě proto vykazuje vyšší vliv na vodivost testovaných struktur.

Graf 12 (A) porovnává průměrný vliv jednotlivých roztoků na rezistivitu tranzistorů. Bohužel díky zvoleným logaritmickým osám nebylo možné zobrazit hodnoty tranzistorů před vložením do testovacích roztoků, tudíž není vidět prvotní nárůst rezistivity ihned po prvním měření. Lze si jej však domyslet vzhledem k tomu, že výchozí hodnoty rezistivity se pohybovaly v rozmezí $150\text{--}300\ \Omega\cdot m$.



Graf 12: Porovnání vlivu všech testovaných roztoků na rezistivitu OEECTs.

Zajímavé je pozorovat vliv deionizované vody, která lehce zvyšuje rezistivitu, až v posledním bodě dosáhne svou hodnotou po celou dobu konstantní křivky rezistivity ovlivňované kyselinou sírovou. Naproti tomu vidíme velmi destruktivní vliv hydroxidu, který začíná poměrně nenápadně v porovnání s vlivem chloridu sodného, ovšem velice rychle jej překoná, až zničí testované tranzistory. Hydroxidu se zpožděním konkurují roztoky chloridu sodného a pufrů přičemž právě pufr i se svou relativně nízkou koncentrací překvapily svým velmi silným vlivem na testované struktury, dokonce by se dalo říci, že je jejich vliv srovnatelný s vlivem NaCl, který dokonce pufr ITS:ES v závěru měření překonal. Vliv pufru DMEM byl sice v porovnání s ITS:ES přibližně dvaapůlkrát nižší, ovšem stále velmi významný.

6 ZÁVĚR

V rámci této práce jsme se zabývali tenkovrstvou technologií přípravy OECTs určených pro biosenzorické aplikace. Práce se skládá z teoretické a praktické části přičemž v první z nich pojednává zejména o samotných tranzistorech, jejich funkci, architektuře, stavebních a funkčních materiálech určených pro jejich konstrukci. Zároveň hovoří o tiskových technologiích jejich přípravy. Praktická část je dále věnovaná přípravě OECTs, testování jejich odolnosti v roztocích elektrolytů a několika dalších pokusů navržených za účelem optimalizace výrobního procesu výroby a vlastností připravovaných OECTs.

Při samotné výrobě se nám úspěšně podařilo vyrobit několik prototypů složených z 24 samostatných tranzistorů natisknutých kombinací inkoustů ze stříbra a PEDOT:PSS na PEN substrát vložených mezi podložku z PMMA a černý polystyrenový rám SensoPlateTM. těsnost byla zajištěna silikonovým lepidlem a pevnost šesticí šroubů.

Při jejich výrobě jsme měli k dispozici dva substráty PET a PEN. Konečné struktury jsme se rozhodli vytvářet na PEN substrát, zejména z důvodu jeho vyšší tepelné stability nutné pro sintrování inkoustů a jeho lepších a na obou stranách stejných povrchových vlastností, které jsme ověřili metodou měření kontaktních úhlů.

Ve snaze vytvořit na povrchu substrátu co možná nejhomogennější vrstvu polovodivého inkoustu jsme provedli pokus s tiskem více vrstevých různě koncentrovaných inkoustů PEDOT:PSS na PEN substrát. Zjistili jsme však, že výrobce má koncentraci inkoustu ideálně nastavenou a tisk zředěného inkoustu nemá příliš smysl s výjimkou pětivrstvé struktury natisknuté inkoustem s 75% obsahem vody jež vytvořila nejhomogennější povrch. Avšak její příprava byla příliš dlouhá a prakticky nepoužitelná.

Co se týče samotné adheze substrátu k polovodivému inkoustu PEDOT:PSS v suchém a mokřím prostředí, naměřili jsme hodnoty v rozporu s předchozími měřeními. Takovýto výsledek byl s nejvyšší pravděpodobností způsoben zvolením spincoatingu namísto inkoustového tisku jako technologie pro nanesení vrstvy polovodivého inkoustu. Pokus bude s nejvyšší pravděpodobností v budoucnu opakován.

Při optimalizaci vodivých drah ze stříbrného inkoustu se nám podařilo ověřit předpoklad pro možný oboustranný tisk zprostředkovaný malými dírkami přetisknutými stříbrným inkoustem jež mohou zprostředkovat vodivý kontakt skrze substrát. Jako optimální průměr dírký se nám jeví 0,15 mm. Před samotným využitím této metody však bude nutná ještě další optimalizace.

V rámci druhého pokusu souvisejícího s optimalizací struktur z vodivého stříbra jsme získali dostatečné množství dat využitelné při navrhování vodivých drah o optimálních parametrech pro příští generace tranzistorů. Obecně můžeme tvrdit, že ideální vodivá dráha se skládá z maximálně tří vrstev, jelikož se zvyšujícím se počtem vrstev odpor opětovně vzrůstá vlivem jejich praskání. Tyto vrstvy by měly být dále sintrovány při teplotě 125–150 °C jelikož 100 °C nevykazovalo tak dobré výsledky jako 125 °C, avšak je třeba dát pozor na teplotu 150 °C, při které opět v některých případech docházelo k nárůstu odporu. A co se týče šířky vrstvy. Zjistili jsme, že odpor se s rostoucí šířkou stále snižuje, a zároveň velmi široké vrstvy jsou těžce použitelné a nepraktické, proto se nám jeví ideální šířky vrstev z intervalu 0,5–2 mm.

Testováním odolnosti tranzistorů v prostředí různých vodných roztoků jsme získali zajímavé výsledky. Porovnáme-li vliv jednotlivých testovacích roztoků, můžeme říci, že voda a roztok kyseliny sírové zvýšily rezistivitu tranzistorů pouze nárazově ihned po vložení do těchto roztoků a při dalším testování již byla rezistivita téměř konstantní. Zároveň vliv vodného prostředí nebyl závislý na teplotě, což je dosti pozoruhodné.

Vliv roztoků chloridu sodného a hydroxidu sodného byl o poznání zajímavější. Hydroxid měl prvních 100 minut měření o něco horší vliv na vodivé struktury než kyselina sírová což by nebyl přílišný problém vzhledem k extrémním vlastnostech použitého roztoku. Ovšem po téměř jednom dni v hydroxidu se jeden z vodivých kanálů zcela rozpustil, a druhý téměř odplaval. Nicméně i přes to si zachoval vodivost avšak s obrovskou rezistivitou ($14\,485\ \Omega\cdot\text{m}$).

Chlorid sodný způsobil v porovnání s předchozími testovanými roztoky velmi prudký nárůst rezistivity, který po lehkém propadu mezi padesátou a stou minutou opět pokračoval až po téměř třinácti dnech dosáhl průměrné hodnoty pro oba testované tranzistory $12\,542\ \Omega\cdot\text{m}$.

Vliv pufrů ITS:ES a DMEM měl obdobný charakter jako vliv chloridu sodného. Toto je s nejvyšší pravděpodobností zapříčiněné obsahem Na^+ iontů v obou roztocích. Zajímavé však je, že vliv pufru ITS:ES překonal po sté hodině vliv roztoku NaCl. Pufr ITS:ES měl celkově více devastující vliv na vodivost tranzistorů. Konečná hodnota rezistivity způsobená pufrům ITS:ES byla přibližně dvaapůlkrát vyšší, než u druhého použitého pufru.

Zhodnotíme-li celkový proces výroby a kvalitu zpracování námi připravených tranzistorů, můžeme říci, že příprava senzorů námi zvolenou technologií inkoustového tisku nebyla ideální. Vlivem proměnlivého chování inkoustů při tisku se nám nepodařilo dosahovat konstantních výsledků a připravovat tak tranzistory o shodných parametrech, ty se výrazně lišily homogenitou nanesených vrstev, což se projevovalo proměnlivostí jejich elektrických vlastností. Při samotném testování tranzistorů vyplula najevo jejich velká zmetkovost, poruchovost a nekonstantní hodnoty odporu mezi jednotlivými tranzistory [36]. Vzhledem k těmto nedokonalostem technologie inkoustového tisku v brzké budoucnosti začneme experimentovat s technologií sítotisku.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] LINDSLEY, Craig W. *New Statistics on the Cost of New Drug Development and the Trouble with CNS Drugs*. ACS Chemical Neuroscience. 2014-12-17, vol. 5, issue 12, s. 1142-1142. DOI: 10.1021/cn500298z.
- [2] DOREY, Emma. *New drugs for old*. Chemistry [online]. 2013, vol. 77, issue 3, s. 16-17 [cit. 2014-12-30].
- [3] LIAO, Caizhi a Feng YAN. *Organic Semiconductors in Organic Thin-Film Transistor-Based Chemical and Biological Sensors*. Polymer Reviews. 2013-07-03, vol. 53, issue 3, s. 352-406. DOI: 10.1080/15583724.2013.808665.
- [4] BASIRICÒ, Laura. *Inkjet printing of organic transistor devices*. 2012. PhD Thesis. Ph. D. thesis, Electronic and Computer Engineering Department of Electrical and Electronic Engineering, University of Cagliari.
- [5] KANTOLA, Vesa, et al. 1.3 *Printed Electronics, Now and Future*. Bit Bang, 2009, 63.
- [6] SHIRAKAWA, Hideki, Edwin J. LOUIS, Alan G. MACDIARMID, Chwan K. CHIANG a Alan J. HEEGER. *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x*. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1977, issue 16. DOI: 10.1039/c39770000578.
- [7] JANATA, Jiri; JOSOWICZ, Mira. *Conducting polymers in electronic chemical sensors*. Nature materials, 2003, 2.1: 19-24.
- [8] ISAKSSON, Joakim. *Organic bioelectronics: electrochemical devices based on conjugated polymers*. Norrköping: [Department of Science and Technology], Linköping University, 2007. ISBN 978-918-5831-036.
- [9] CAGLAR, Umur. *Studies of Inkjet Printing Technology with Focus on Electronic Materials*. Tampereen teknillinen yliopisto. Julkaisu-Tampere University of Technology. Publication; 863, 2010.
- [10] GAMOTA, Daniel (ed.). *Printed organic and molecular electronics*. Springer, 2004.
- [11] SOUKUP, R., A. HAMACEK a J. REBOUN. *Advanced screen printing for the fabrication of organic humidity sensors*. 2012 4th Electronic System-Integration Technology Conference. IEEE, 2012, s. 1-5. DOI: 10.1109/ESTC.2012.6542183. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=6542183>
- [12] HON, K.K.B., L. LI a I.M. HUTCHINGS. *Direct writing technology—Advances and developments*. CIRP Annals - Manufacturing Technology [online]. 2008, vol. 57, issue 2, s. 601-620 [cit. 2014-12-30]. DOI: 10.1016/j.cirp.2008.09.006.
- [13] FUJIFILM Dimatix Materials Printer DMP-2800 Series User Manual. 2010.
- [14] *Applications For Plasma Surface Treatment In The Medical Industry*. 2000. Dostupné z: <http://www.adhesivesmag.com/articles/83423-applications-for-plasma-surface-treatment-in-the-medical-industry>

- [15] NOVÁK, Josef. *Fyzikální chemie: bakalářský a magisterský kurz. Vyd. 1.* Praha: Vydavatelství VŠCHT.
- [16] SINGH, Madhusudan, Hanna M. HAVERINEN, Parul DHAGAT a Ghassan E. JABBOUR. *Inkjet Printing-Process and Its Applications. Advanced Materials.* 2010-02-09, vol. 22, issue 6, s. 673-685. DOI: 10.1002/adma.200901141. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.200901141>
- [17] Li, J., J.C. Liu, and C.J. Gao, *On the mechanism of conductivity enhancement in PEDOT/PSS film doped with sorbitol.* E-Polymers, 2011.
- [18] GROENENDAAL, L., F. JONAS, D. FREITAG, H. PIELARTZIK a J. R. REYNOLDS. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future.* Advanced Materials. 2000, vol. 12, issue 7, s. 481-494. DOI: 10.1002/(sici)1521-4095(200004)12:7<481::aid-adma481>3.3.co;2-3.
- [19] OUYANG, Jianyong, Qianfei XU, Chi-Wei CHU, Yang YANG, Gang LI a Joseph SHINAR. *On the mechanism of conductivity enhancement in poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film through solvent treatment.* Polymer. 2004, vol. 45, issue 25, s. 8443-8450. DOI: 10.1016/j.polymer.2004.10.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386104009668>
- [20] YAMASHITA, M., C. OTANI, H. OKUZAKI a M. SHIMIZU. *Nondestructive measurement of carrier mobility in conductive polymer PEDOT: PSS using Terahertz and infrared spectroscopy.* 2011 XXXth URSI General Assembly and Scientific Symposium. IEEE, 2011, s. 1-4. DOI: 10.1109/URSIGASS.2011.6050616.
- [21] PARK, Yeong Don, Do Hwan KIM, Yunseok JANG, Jeong Ho CHO, Minkyu HWANG, Hwa Sung LEE, Jung Ah LIM a Kilwon CHO. *Effect of side chain length on molecular ordering and field-effect mobility in poly(3-alkylthiophene) transistors.* Organic Electronics. 2006, vol. 7, issue 6, s. 514-520. DOI: 10.1016/j.orgel.2006.07.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566119906001108>
- [22] KLAUK, H., D.J. GUNDLACH, J.A. NICHOLS a T.N. JACKSON. *Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications.* IEEE Transactions on Electron Devices. vol. 46, issue 6, s. 1258-1263. DOI: 10.1109/16.766895. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=766895>
- [23] QIU, Yong, Yuanchuan HU, Guifang DONG, Liduo WANG, Junfeng XIE a Yaning MA. *H₂O effect on the stability of organic thin-film field-effect transistors.* Applied Physics Letters. 2003, vol. 83, issue 8, s. 1644-. DOI: 10.1063/1.1604193. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/83/8/10.1063/1.1604193>
- [24] Transistors. Chemistry of Materials. 2008-12-09, vol. 20, issue 23, s. 7332-7338. DOI: 10.1021/cm802530x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm802530x>
- [25] HERRASTI, P., L. DÍAZ, P. OCÓN, A. IBÁÑEZ a E. FATAS. *Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel.* Electrochimica Acta. 2004, vol. 49, 22-23, s. 3693-3699. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.074. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0013468604003937>

- [26] KANG, E. Polyaniline: A polymer with many interesting intrinsic redox states. *Progress in Polymer Science*. 1998, vol. 23, issue 2, s. 277-324. DOI: 10.1016/S0079-6700(97)00030-0. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670097000300>
- [27] GEIM, A. K. a K. S. NOVOSELOV. *The rise of graphene*. *Nature Materials*. 2007, vol. 6, issue 3, s. 183-191. DOI: 10.1038/nmat1849. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/nmat1849>
- [28] GEIM, A. K. *Graphene: Status and Prospects*. *Science*. 2009-06-18, vol. 324, issue 5934, s. 1530-1534. DOI: 10.1126/science.1158877. Dostupné z: <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1158877>
- [29] CRISPIN, X., S. MARCINIAK, W. OSIKOWICZ, G. ZOTTI, A. W. DENIER VAN DER GON, F. LOUWET, M. FAHLMAN, L. GROENENDAAL, F. DE SCHRYVER a W. R. SALANECK. *Conductivity, morphology, interfacial chemistry, and stability of poly(3,4-ethylene dioxothiophene)-poly(styrene sulfonate): A photoelectron spectroscopy study*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2003-11-01, vol. 41, issue 21, s. 2561-2583. DOI: 10.1002/polb.10659.
- [30] SIGMA-ALDRICH. *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate): 1.1% in H₂O, surfactant-free, high-conductivity grade* [online]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/739332?lang=en>
- [31] ITS Cell Culture Supplement (100×) [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <http://www.cyagen.com/product/ITS+Cell+Culture+Supplement+%28100%C3%97%29-271.html>
- [32] ES-Cult™ Basal Medium-A: Basal Medium for Differentiation of Mouse ESCs and iPSCs to Neural Lineages [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <http://www.stemcell.com/en/Products/All-Products/ESCult-Basal-MediumA.aspx>
- [33] 11965 - DMEM, high glucose: Technical Resources [online]. [cit. 2015-05-14]. Dostupné z: <http://www.lifetechnologies.com/cz/en/home/technical-resources/media-formulation.8.html>
- [34] PEI, Qibing, Guido ZUCCARELLO, Markus AHLISKOG a Olle INGANÄS. *Electrochromic and highly stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) switches between opaque blue-black and transparent sky blue*. *Polymer*. 1994, 35(7): 1347-1351. DOI: 10.1016/0032-3861(94)90332-8. ISSN 00323861.
- [35] TEHRANI, P, A KANCIURZEWSKA, X CRISPIN, N ROBINSON, M FAHLMAN a M BERGGREN. *The effect of pH on the electrochemical over-oxidation in PEDOT: PSS films*. *Solid State Ionics*. 2007, 177(39-40): 3521-3527. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.10.008.
- [36] NETOČNÝ, M. *Elektronické vlastnosti biosenzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 34 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Ota Salyk, CSc.
- [37] *180° Peeling Test for Adhesive Tapes [Standard No. ISO 29862:2007 (JIS Z 0237:2009)]* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.shimadzu.com/an/industry/chemicalchemical/n9j25k00000dzhjj.html>

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	plocha fázového rozhraní
D	kolektor (Drain)
DOD	typ tisku (Drop On Demand)
dpi	bodů na palec (Dot Per Inch)
DNA	deoxyribonukleová kyselina
DMEM	druh živného roztoku
EG	ethylenglykol
FET	polem řízený tranzistor (Field–Effect Tranzistor)
G	báze (Gate)
h	výška vrstvy
I_{ds}	proud mezi D a S
ITS:ES	druh živného roztoku
l	délka
M^+	obecně kovový kation
n	index lomu světla
NADH	nikotinamidadenindinukleotid
PE	tištěná elektronika (Printed electronics)
OECT	organický elektrochemický tranzistor (Organic Electro–Chemical Tranzistor)
OFETs	organický polem řízený tranzistor (Organic Field–Effect Tranzistor)
OLEDs	organické světlo-emitující diody (Organic Light Emmiting Diodes)
OPDs	organické foto diody (Organic Photo Diodes)
PEDOT:PSS	poly(3,4-ethylendioxythiofen) polystyrensulfonát
PET	polyethylentereftalát
PEN	polyethylennaftalát
R	odpor
RFIDs	radiofrekvenční identifikátory (Radio Frequency Identificators)
S	emitor (Source)
S	plocha
TNT	trinitrotoluen
SI	mezinárodní soustava jednotek (Le Système International d'Unités)
V_d	napětí na D
V_g	Napětí na G
W	práce
γ	konstanta úměrnosti
γ_l	povrchová energie kapaliny
γ_s	povrchová energie pevné látky
γ_{sl}	mezifázové energie tuhá látka–kapalina
θ	úhel smáčení
λ	vlnová délka
ρ	rezistivita