

Construction equipment spin coating cost low for thin film deposition of TiO₂ on different substrates

Rojas-Flores, S.^{1*}, Pajares-Huallan, L.¹, Rodriguez-Yupanqui, M.¹, Angelats-Silva, Luis², Leon-Leon, H.², Gallozzo-Cardenas, M.³

¹segundo.rojas.89@gmail.com, lpajares@ucv.edu.pe, mrodriguez@ucv.edu.pe, Facultad de Ingeniera- Universidad Cesar Vallejo S.A.C, Perú

²langelatss@upao.edu.pe, hedull82@gmail.com, Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria (LABINM), Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo 13008, Perú.

³moises.gallozzo@upn.edu.pe, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías- Universidad Privada del Norte-Perú

Abstract- A device for the manufacture of thin films by coating was constructed by centrifugation (spin coating). A timer motor was used to control the constant speeds of 1000 to 6000 rpm for 100 s. which were measured with an optical tachometer. TiO₂ films manufactured by the team were deposited on three different substrates (ITO, Si and glass), annealed at 500 ° C after the tenth layer, in order to improve their structure. The films were characterized by a scanning electron microscope (MEB), X-ray diffractogram (DRX) and Fourier transform Infrared (FTIR). The DRX shows that all films have pure anatase structure, with a preferential growth in the peak (101), the FTIR shows the vibration mode in the 433 cm⁻¹ peak belonging to the anatase phase. The results of the MEB show the thicknesses of the films are in the order of nanometers, the TiO₂ films deposited on Si those having a thickness of 332.10 nm, less than half compared to the other two. It is concluded that it was possible to build a low-cost spin coating equipment verified with the manufacture of uniform TiO₂ films.

Key words- spin coating, titanium dioxide, anatase, film deposition, substrate

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.15>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

18th LACCEI International Multi-Conference for Engineering, Education, and Technology: “Engineering, Integration, and Alliances for a Sustainable Development” “Hemispheric Cooperation for Competitiveness and Prosperity on a Knowledge-Based Economy”, 27-31 July 2020, Virtual Edition.

Construcción de equipo de recubrimiento por centrifugación de bajo costo para deposición de películas delgadas de TiO₂ sobre diferentes sustratos

Rojas-Flores, S.^{1*}, Pajares-Huallan, L.¹, Rodriguez-Yupanqui, M.¹, Angelats-Silva, Luis², Leon-Leon, H.², Gallozzo-Cardenas, M.³

¹segundo.rojas.89@gmail.com, lpajares@ucv.edu.pe, mrodriguez@ucv.edu.pe, Facultad de Ingeniera- Universidad Cesar Vallejo S.A.C, Perú

²langelatss@upao.edu.pe, hedull82@gmail.com, Laboratorio de Investigación Multidisciplinaria (LABINM), Universidad Privada Antenor Orrego, Trujillo T3008, Perú.

³moises.gallozzo@upn.edu.pe, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías- Universidad Privada del Norte-Perú

Resumen- En este trabajo de investigación se construyó un equipo para la fabricación de películas delgadas por recubrimiento mediante centrifugación (spin coating). Se usó un motor (AC/FORDOM 2003LK 220V/60HZ) con temporizador (H5CX) para el control de las velocidades constantes de 1000 a 6000 rpm por 100 s. los cuales se lograron medir con un tacómetro óptico (LASER USB UNI-T UT372). Las películas de TiO₂ fabricadas por el equipo, fueron depositadas sobre tres sustratos diferentes (ITO, Si y vidrio), las cuales fueron recocidas a 500°C después de la decima capa, con la finalidad de mejorar su estructura. Las películas fueron caracterizadas median un microscopio electrónico de barrido (MEB-T ECSAN VEGA 3 LM), difractograma de rayos X (DRX-BRUKER, D8 ADVANCED ECO) y Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR- Thermo Scientific IS50). El DRX muestra que todas las películas poseen estructura anatasa pura, con un crecimiento preferencial en el pico (101), así como el FTIR muestra el modo de vibración en el pico 433 cm⁻¹ perteneciente a la fase anatasa. En los resultados de MEB se pueden observar que los grosores de las películas están en el orden de los nanómetros, siendo las películas de dióxido de titanio (TiO₂) depositadas sobre Si las que poseen un grosor de 332.10 nm, menos de la mitad en comparación con las otras dos. El EDS del MEB muestra la presencia de átomos de Ti y O pertenecientes a las películas de TiO₂. Se concluye que se logró construir un equipo de spin coating a bajo costo verificado con la fabricación de películas de TiO₂ uniformes.

Palabras claves: spin coating, construcción, bajo costo, películas delgadas, deposición de películas.

Abstract- In the present research work, a device was built that allows the manufacture of thin films by spin coating technique. A motor (AC / FORDOM 2003LK 220V / 60HZ) with timer (H5CX) was used to control constant speeds of 1000 to 6000 rpm for 100 s.

which were measured with an optical tachometer (LASER USB UNI-T UT372). The TiO₂ films manufactured using the manufactured device were deposited on three different substrates (ITO, Si and glass), which were annealed at 500 ° C after the tenth layer, in order to improve their structure. The films were characterized using a scanning electron microscope (SEM-T ECSAN VEGA 3 LM), X-ray diffractogram (DRX-BRUKER, D8 ADVANCED ECO) and Infrared with Fourier transform (FTIR- Thermo Scientific IS50). The DRX shows that all the films have a pure anatase structure, with preferential growth in the peak (101). Likewise, the FTIR shows the mode of vibration in the 433 cm⁻¹ peak belonging to the anatase phase. In the SEM results, it is possible to observe that the film thicknesses are in the order of nanometers, with titanium dioxide (TiO₂) films deposited on Si being those with a thickness of 332.10 nm, less than half compared with the other two. The EDS of the SEM shows the presence of Ti and O atoms belonging to the TiO₂ films. It is concluded that it was possible to build a low-cost spin coating equipment verified with the manufacture of uniform TiO₂ film

Key words: spin coating, construction, low cost, thin films, film deposition.

I. INTRODUCTION

Las películas delgadas han sido investigadas desde muchos años atrás, debido a propiedades que exhiben ciertos materiales al variar su espesor, por ejemplo, aumento de la resistividad eléctrica, aumento en la inducción magnética, interferencias ópticas, etc [1,2]. También al ser sistemas en dos dimensiones (2-D) sus costos son muy baratos en comparación con el material a granel (bulk) y realizan el mismo trabajo en procesos de superficie. Esto ha permitido

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2020.1.1.15>
ISBN: 978-958-52071-4-1 ISSN: 2414-6390

muchos avances en áreas como la de los semiconductores eléctricos y magnéticos de almacenamiento, dispositivos LED, recubrimiento duro en herramientas de corte, generación de energía mediante celdas solares, entre otros [3,4,5]. El desarrollo y estudio de materiales con propiedades nuevas y únicas, han desarrollado diversas técnicas de deposición de películas delgadas entre las que se encuentra la disposición química (Chemical Vapor Deposition- CVD), pulverización catódica (Sputtering), procesos de plasma (Plasma Processes), técnicas mecánicas (Mechanical Techniques) y otros [6,7,8]. La deposición mediante cualquier técnica consiste en colocar una película fina del material sobre un sustrato o sobre capas previamente depositadas, hasta obtener el grosor requerido, la mayoría de los procesos requieren de mucha energía, presión y vacío [9].

El método de recubrimiento por centrifugación (spin coating) aparece como un método ampliamente usado por su facilidad de deposición de películas delgadas uniformes; las películas se forman en círculos en el centro del sustrato debido a la rotación que se da por el equipo. Este método ha sido usado para fabricar películas delgadas semiconductoras para el estudio de las propiedades magnéticas, eléctricas, ópticas, multiferroicas, estructurales, etc. Los investigadores Ilican y Caglar [10] fabricaron películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) sobre un sustrato de vidrio por el método de spin coating.

Estudiando las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas bajo la influencia de parámetros de deposición de las películas delgadas de óxido de zinc. Obtuvieron películas delgadas de una y multicapas homogéneas a diferentes velocidades de giro (3000, 4000 y 5000 rpm.); los resultados confirman la formación de una película delgada uniforme. Mientras que Moon et al. [11] fabricó películas de dióxido de titanio (TiO₂) para estudiar la estructura y propiedades de detección de gas de hidrogeno, en la deposición de la película delgada por spin coating usaron 3 capas a 3000 rpm por cada capa, variando el tratamiento de recocido (600 a 1000 °C). Logrando obtener películas de 150 nm de espesor, con buena formación de la estructura anatase entre las temperaturas de 600 a 800 °C con tamaños de grano entre 15 y 28 nm; y con muy baja rugosidad. También Yildiz et al. [12] fabrico películas delgadas de TiO₂ conjugadas con tinte natural y orgánico sobre sustratos de flúor dopados con oxido de estaño, para estudiar la eficiencia de este tipo de estructuras como celdas solares. La solución de TiO₂ se depositó sobre los sustratos a 2000 rpm por 30 seg. por cada capa, después de 5, 10 y 15 capas se realizó un tratamiento de recocido a 500°C. la rugosidad obtenida fue de 606, 466, and 682 nm para la muestra de 5, 10 y 15 capas respectivamente; con una eficiencia máxima de 1.3%.

Debido a la versatilidad del Spin Coating y su alto precio en el mercado se ha optado en este trabajo de investigación en la fabricación de un equipo de Spin Coating a bajo precio y

fabricar películas delgadas de óxido de titanio (TiO₂) depositándolos sobre tres sustratos diferentes (vidrio, silicio y óxido de indio dopado con estaño), con parámetros de giro, tiempo y temperatura de recocido constantes.

II. Metodología y Configuración experimental

2.1 Spin Coating:

Es un método que se usa para producir películas delgadas uniformes, el cual consta de cuatro pasos que se muestran en la figura 1. El primer paso consta en aplicar una pequeña cantidad (gota o gotas) de material en el centro del sustrato, que puede o no estar girando. En el segundo paso, el sustrato se gira a alta velocidad para extender el material, siendo este recubierto debido a la fuerza centrífuga. La rotación continúa se mantiene por un tiempo determinado mientras el fluido sale por los bordes del sustrato, hasta que se alcanza el espesor deseado de la película. En el paso tres, el sustrato gira a velocidad constante y de acuerdo con la viscosidad del fluido se controla las características del espesor. En el último paso, se da la etapa de secado de la película, aquí la rotación se detiene y comienza la evaporización de la solución, en el cual los sólidos suspendidos o disueltos crecen tan concentrados en la superficie del líquido como para formar una capa de alta viscosidad, baja difusividad o una capa sólida (película delgada) [13, 14].

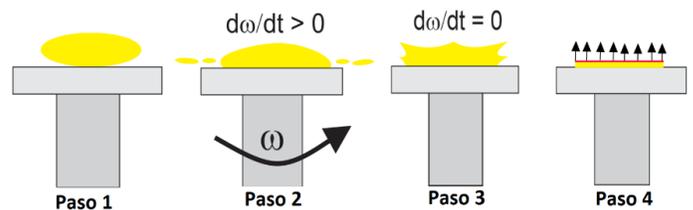


Fig. 1: Pasos de deposición de una película delgada en proceso de recubrimiento por rotación (spin coating).

2.2 Configuración Experimental

Le prototipo de spin coating (figura 2 (a)) consta de una probeta de aproximadamente 1cm², el cual gira alrededor de 0 a 7000 rpm controlada por medio de un temporizador. Se basa en tres partes fundamental (mecánica, neumática y eléctrica):

2.2.1 **MECANICA:** Se construyó una base metálica (acero SAE 1045) de 25x 30cm² y espesor de 6mm, para el soporte de todos los accesorios. Esta base le proporciona el peso necesario al equipo para evitar vibraciones excesivas al momento del funcionamiento, los accesorios que se acondicionaron en la base son principalmente: Chumaceras de acero fundido para eje de 8mm, correa dentada de 25cm, tubo de acero inoxidable de 8 y 7 mm de diámetro exterior e interior, respectivamente con una altura 160mm, una brida en la parte superior de diámetro 38mm y entrada de 5mm este eje es la parte

fundamental pues será el encargado de sujetar por medio de succión las probetas, reten de goma (SKF 8-24-7), caja de vacío de acero sae 1045 de 50x40x60 mm³, tapas construidas con impresora 3D de filamento PLA.

2.2.2 **NEUMÁTICA:** Se utilizó un compresor de 2hp-8gal, un Venturi vacuum el cual cumplirá la función de succionar y lograr sujetar las probetas, manguera neumática diámetro 6mm, llave para apertura y cierre de aire.

2.2.3 **ELECTRICA:** Se utilizó un motor (AC/ FORDOM 2003LK 220V/60HZ) de 0 a 7000rpm aproximadamente, este motor tiene su propio mecanismo encendido apagado y cuenta con un potenciómetro con el cual se realizará la variación de velocidades, temporizador Digital 48x48mm (rango de tiempo 0.01seg a 999) el cual regula su encendido y apagado en un determinado tiempo.

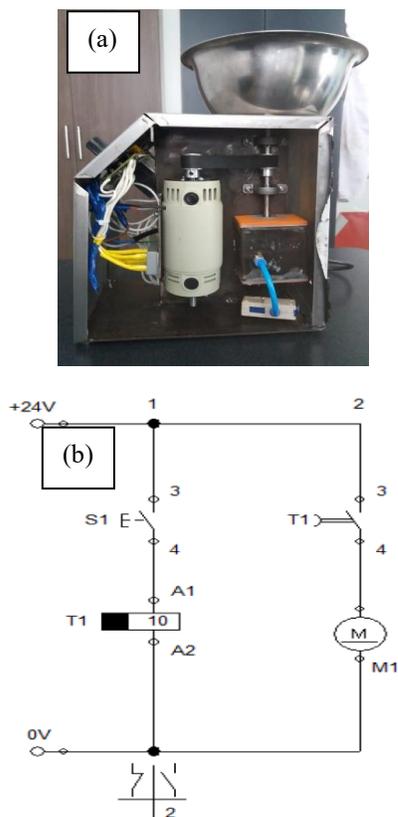


Fig. 2: (a) Equipo de spin coating fabricado y (b) Diseño del circuito electrónico.

En la figura 2 (b), se muestra el circuito electrónico diseñado, el cual al pulsar S1 se energiza la bobina del temporizador T1 con el cual se programa el tiempo, se activa el contacto T1 dejando pasar el flujo de corriente para el

funcionamiento del motor; que posteriormente M1 desactivará la energía luego de transcurrir el tiempo previamente programado.

2.3 Síntesis y deposición de las películas de TiO₂

La síntesis de las películas de dióxido de titanio (TiO₂) se efectuó usando como solución precursora 2 ml de diisopropóxido de Titanio (IV) bis-acetilacetato [C₁₆H₂₈O₆Ti], el cual fue disuelto en 48 ml de metanol [CH₃OH]. La solución fue realizada en una fiola de 50 ml a temperatura ambiente bajo agitación magnética por una hora. La solución fue depositada sobre sustratos de óxido de indio dopado con estaño (ITO por sus siglas en inglés, Indium Tin Oxide), silicio (Si) y vidrio por el método de spin coating a 3000 rpm por 30s, cada capa fue secada sobre un plato caliente a 100°C por 5 min; repitiendo este proceso por 10 veces por cada muestra. Después la película fue rápidamente recocida a 450°C por 60 min.

2.4 Caracterización

El análisis estructural de la película de TiO₂ se realizó mediante difractograma de rayos X (BRUKER, D8 ADVANCED ECO) con una radiación Cu K α = 0.15406 nm, el barrido fue realizado con ángulo de 2 θ , entre valores 20-60° y paso de 0.020. Los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron en un TECSAN VEGA 3 LM equipado con un sistema de revestimiento de oro SPI 11430-AB (TESCAN USA, EE UU). Todas las muestras fueron examinadas bajo un voltaje de aceleración de 20 kV. Las absorbancias de las películas se lograron medir mediante un Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés, Thermo Scientific IS50). Las mediciones de las revoluciones por minuto (rpm) se realizó usando un tacómetro óptico (LASER USB UNI-T UT372) con una precisión de 0.04%.

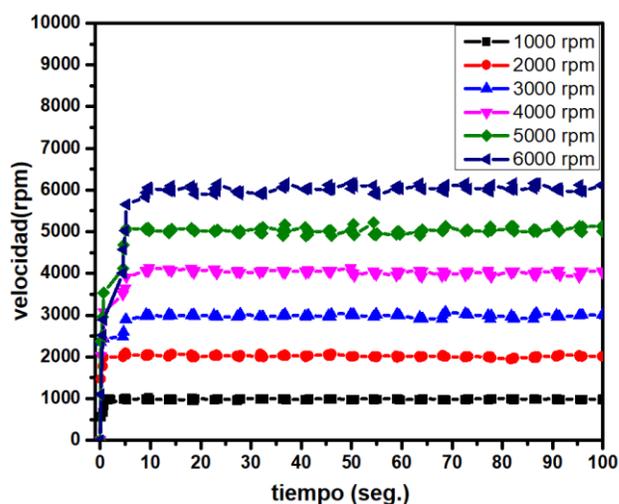


Fig. 3: Velocidades de giro del equipo de spin coating vs tiempo.

III. Resultados y Discusión:

La figura 3 muestra la curva de velocidad en función del tiempo del equipo fabricado de spin coating digitalizado, como se observa las velocidades máximas (de 2500 a 6000 rpm) se obtienen en aproximadamente en 7 segundos, mientras que las velocidades menores a 2500 rpm en aproximadamente en 1.20 segundos. Pasado los tiempos antes descritos las velocidades requeridas permanecen constantes durante unos 100 segundos aproximadamente.

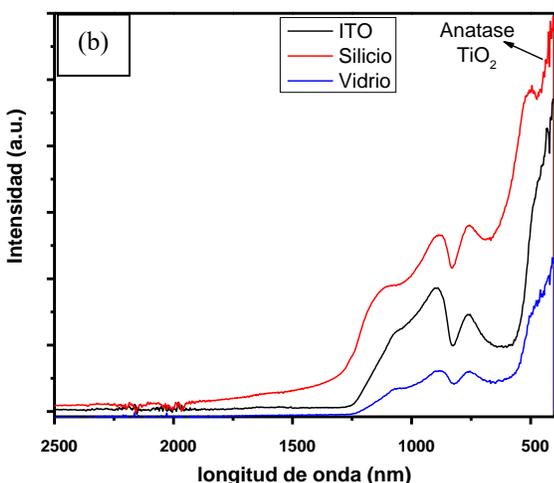
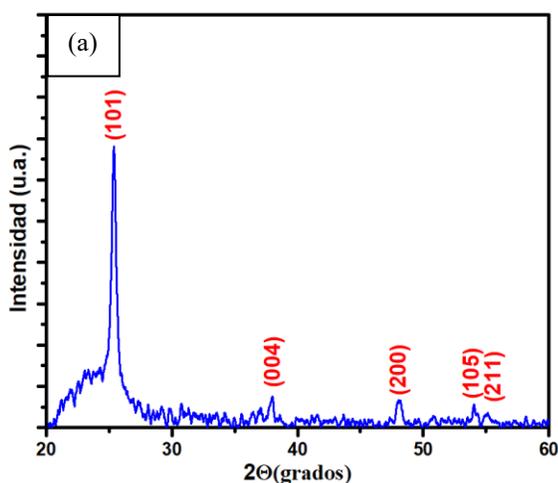


Fig. 4: (a) Difractograma de rayos X y (b) FTIR de las películas de TiO₂ sobre tres sustratos diferentes.

En la figura 4 (a) se muestra el difractograma de rayos X, donde se puede apreciar los picos (101), (004), (200), (105) y

(211) en los ángulos 25.32, 38, 48, 54 y 55° de la película de TiO₂, los cuales confirman la formación de la fase anatase del TiO₂. Por otro lado, en la figura 4 (b) se muestra la absorbancia por FTIR de las películas depositadas sobre los tres sustratos diferentes (ITO, silicio y vidrio) después de tratamiento del recocido (recordar que los modos de vibración se notan normalmente en los 800 a 350 cm⁻¹ para el TiO₂), el modo de vibración en el pico 433 cm⁻¹ correspondiente a la vibración del TiO₂ en fase anatase, lo que demuestra dicha formación en la fase antes mencionada. El FTIR no muestra ninguna indicación de formación de la fase rutilo [6][7]. Por lo tanto, las películas de TiO₂ depositadas por spin-coating solo muestran fase anatase basándonos en el difractograma de rayos X y en el FTIR.

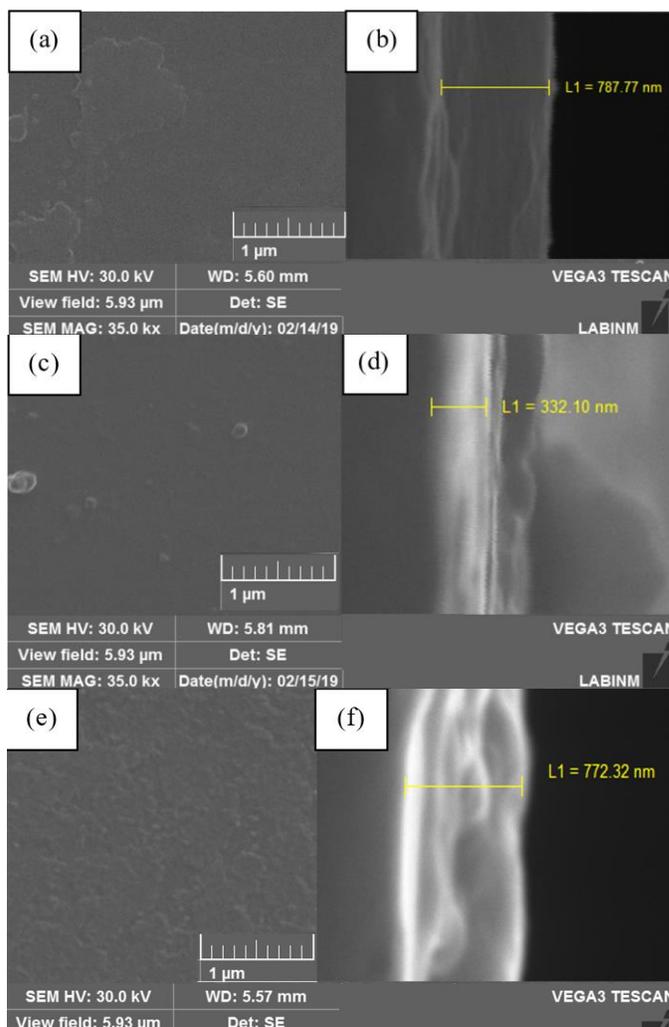


Fig. 5: Micrográficas de las superficies y grosor de las películas de TiO₂ sobre los sustratos de ITO, SILICIO Y VIDRIO

Las micrográficas de las películas de TiO₂ de su superficie y sección transversal se muestran en las figuras 5. En las figuras 5 (a), (c) y (d) se observa las superficies de las películas

depositas sobre los sustratos de ITO, silicio y vidrio respectivamente; la película sobre ITO muestra una superficie lisa con un grosor de 787.77 nm (figura 5 b), mientras que la sobre Si muestra una superficie lisa y aparición de pequeñas partículas de aproximadamente 80-100 nm con un grosor de 332.10 nm (figura 5 d). Por otro lado, la película sobre vidrio muestra una superficie rugosa con un grosor de 772.32 nm (figura 5 f); ninguna de las películas muestran agrietamientos. La variación de la superficie y grosor de las películas se deben a la rugosidad, adhesiones entre película-sustrato y naturaleza de los sustratos [17, 18, 19].

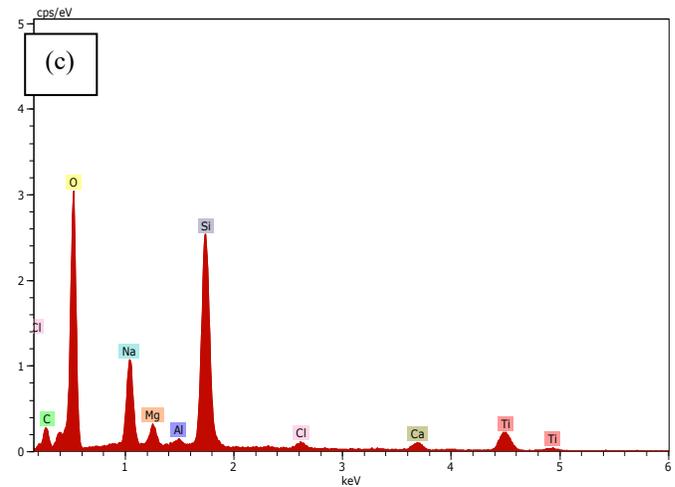
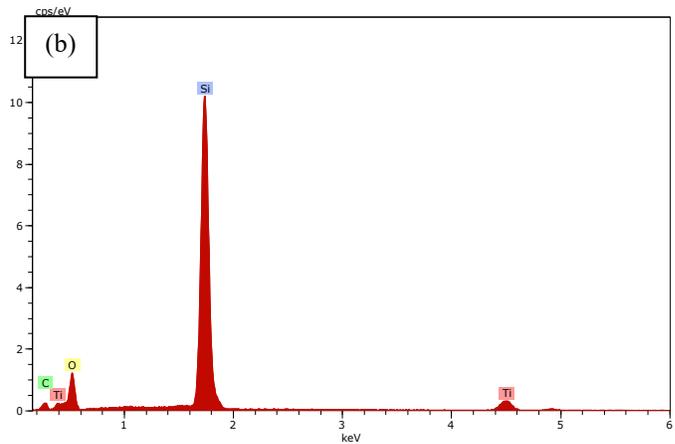
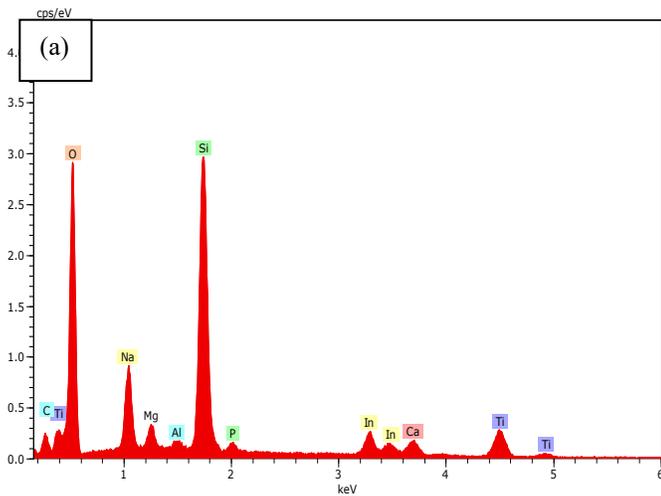


Fig. 6: EDS de las películas de TiO₂ sobre los sustratos de (a) Si, (b) ITO y (c) vidrio.

La figura 6 muestra los resultados de EDS de las películas de TiO₂, en donde se puede visualizar los picos Ti, O y Si así como los de otros compuestos. Como se observa el porcentaje de Ti es mayor en las películas depositas sobre ITO y vidrio, y menor en el Si, lo que confirmaría lo encontrado en las micrografías de sección transversal donde las películas depositadas sobre Si tiene menos de la mitad en espesor comparados con las otras dos películas [20, 21]. La presencia de Na, Mg, C y Ca en los resultados son pertenecientes a la composición de los diferentes sustratos [22].

IV. Conclusiones

Se construyó el equipo de spin coating usando un motor FORDOM 2003LK controlado por un potenciómetro H5CX. La configuración mecánica y neumática está diseñada para sostener un eje que sale del motor, el cual gira a velocidades controladas de rotación y tiempo que varía de 1000 hasta 6000 rpm por un tiempo de 10 a 100 segundos, respectivamente. Se visualizo que el tiempo de reacción para llegar a velocidades

constantes máximas (de 2500 a 6000 rpm) fue de 7 segundos y para velocidades menor que 2500 rpm fue de 1.20 segundos. El equipo fue probado fabricando películas de TiO₂ sobre los sustratos de ITO, Si y vidrio con un recocido a 450 °C por 10 min. Las películas fueron caracterizadas estructural y morfológicamente en donde: El difractograma de rayos X y el FTIR comprueba la formación de la fase anatase del TiO₂, con los picos de difracción y rangos de vibraciones característicos de dicho material. Mientras que las micrografías muestran las superficies de las tres películas depositadas sobre diferentes sustratos, observándose lisas con ausencias de rupturas. Por otro lado, las micrografías transversales muestran los grosores de las películas de TiO₂, mostrando mayor y menor grosor a las películas depositadas sobre ITO y vidrio; lo cual se debería a la adhesión sustrato-película. Finalmente, las pruebas de EDS muestra los compuestos presentes en las películas observándose en todas las muestras la presencia de átomos de Ti y O, así como las relaciones entre porcentaje de Ti y el grosor de las películas.

AGRADECIMIENTO

El trabajo descrito en este documento fue financiado por el Universidad Cesar Vallejo, con resolución de vicerrectorado de investigación N° 068-2018-VI-UCV.

REFERENCIAS

- [1] Khan, M. I., Bhatti, K. A., Qindeel, R., Alonizan, N., & Althobaiti, H. S. (2017). Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. *Results in physics*, 7, 651-655.
- [2] Essalhi, Z., Hartiti, B., Lfakir, A., Siadat, M., & Thevenin, P. (2016). Optical properties of TiO₂ Thin films prepared by Sol Gel method. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(4), 1328-1333.
- [3] Yildiz, Z. K., Atilgan, A., Atli, A., Özel, K., Altinkaya, C., & Yildiz, A. (2019). Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film TiO₂ photoanodes fabricated by spin-coating. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 368, 23-29.
- [4] Seshan, K., & Schepis, D. (Eds.). (2018). *Handbook of thin film deposition*. William Andrew.
- [5] Frey, H. (2015). *Handbook of thin film technology* (pp. 5-12). H. R. Khan (Ed.). Berlin, Heidelberg: Springer.
- [6] Rahtu, A., Tois, E., Elers, K. E., & Li, W. M. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/411,957*.
- [7] Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P., Akinlabi, S., & Ude, A. U. (2019). Overview of thin film deposition techniques. *AIMS Materials Science*, 6(2), 174.
- [8] Zhang, W., Song, N., Guan, L. X., Li, F., & Yao, M. M. (2016). Photocatalytic degradation of formaldehyde by nanostructured TiO₂ composite films. *Journal of Experimental Nanoscience*, 11(3), 185-196.
- [9] Çomaklı, O., Yazıcı, M., Yetim, T., Yetim, A. F., & Celik, A. (2016). The effect of calcination temperatures on structural and electrochemical properties of TiO₂ film deposited on commercial pure titanium. *Surface and Coatings Technology*, 285, 298-303.
- [10] Abbas, A. K., Khalaf, M. K., & Athab, L. K. (2016). Growth of TiO₂ films by RF magnetron sputtering studies on the structural and optical properties. *Growth*, 3(9).
- [11] Moon, J., Kemell, M., Kukkola, J., Punkkinen, R., Hedman, H. P., Suominen, A., ... & Kim, H. (2012). Gas sensor using anodic TiO₂ thin film for monitoring hydrogen. *Procedia Engineering*, 47, 791-794.
- [12] Yildiz, Z. K., Atilgan, A., Atli, A., Özel, K., Altinkaya, C., & Yildiz, A. (2019). Enhancement of efficiency of natural and organic dye sensitized solar cells using thin film TiO₂ photoanodes fabricated by spin-coating. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 368, 23-29.
- [13] Celmer, S. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/477,010*.
- [14] Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- [15] Ong, C. S., Goh, P. S., Lau, W. J., Misdan, N., & Ismail, A. F. (2016). Nanomaterials for biofouling and scaling mitigation of thin film composite membrane: A review. *Desalination*, 393, 2-15.
- [16] Khan, A., Abas, Z., Kim, H. S., & Oh, I. K. (2016). Piezoelectric thin films: an integrated review of transducers and energy harvesting. *Smart Materials and Structures*, 25(5), 053002.
- [17] Park, H., Cho, J. H., Jung, J. H., Duy, P. P., Le, A. H. T., & Yi, J. (2017). A review of wet chemical etching of glasses in hydrofluoric acid based solution for thin film silicon solar cell application. *Current Photovoltaic Research*, 5(3), 75-82.
- [18] Lee, T. D., & Ebong, A. U. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 1286-1297.
- [19] Banas, C. E., Bailey, S. R., & Boyle, C. T. (2019). *U.S. Patent Application No. 16/051,791*.
- [20] Asiri, A. M., Chani, M. T. S., & Khan, S. B. (2018). *U.S. Patent No. 9,976,975*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [21] Markham, R. G., Cok, R. S., Wang, Y., & Wright, M. L. (2017). *U.S. Patent No. 9,754,704*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [22] Amatucci, G., & Ferrer, A. (2018). A New Method of Thin Film Patterning for Electronic and Medical Devices.