

纳米银导电墨水的制备及电极性能研究

亢佳萌¹, 汪 硕², 张兴业^{2*}, 史克英¹, 宋延林²

(1. 黑龙江大学, 哈尔滨 150080; 2. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘 要: 用硝酸银、己二酸二酰肼和葡萄糖为主要原料, 通过化学还原法制备出粒径为 30~50 nm 的纳米银颗粒; 将其分散于特殊配制比例的溶剂中, 制备得到纳米银导电墨水。将纳米银导电墨水高精度图案化喷墨打印, 分析了纳米银的形貌及其导电性能; 研究了烧结温度和烧结时间对打印电极电阻率的影响, 结果表明, 200℃烧结 40 min, 电阻率为 0.34 mΩ·cm 的较低值。

关键词: 纳米银; 导电墨水; 喷墨打印; 高精度电极

中图分类号: TG146.3⁺2, TB333 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)S1-0080-06

Preparation of Nano-Silver Conductive Ink and Electrode Properties

KANG Jiameng¹, WANG Shuo², ZHANG Xingye^{2*}, SHI Keying¹, SONG Yanlin²

(1. Heilongjiang University, Harbin 150080, China; 2. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In this work, silver nanoparticles with the size in the range of 30 nm to 50 nm were prepared by chemical reduction method using silver nitrate, adipic dihydrazide and dextrose as the main raw materials. Nano-silver conductive inks were prepared by dispersing nano-silver particles in a specific proportion mixed solvent. Secondly, the nano-silver conductive ink was patterned by inkjet printing, and the morphology and conductivity of the nano-silver were studied. The effects of sintering temperature and sintering time on the resistivity of the inkjet printed electrodes were studied. The results showed that lower resistivity, the value was 0.34 mΩ·cm, could be obtained with sintering temperature raised up to 200℃, and the sintering time kept for 40 min.

Key words: nano-silver; conductive ink; inkjet printing; high precision electrode

近年来, 印刷电子技术作为一项适合大面积、柔性化、高速度、低成本的绿色环保制造工艺在电子工业领域受到了格外重视, 多种印刷工艺拓展应用到电子工业领域, 包括丝网印刷、纳米压印、柔版印刷、凹版印刷、胶版印刷和喷墨打印等^[1-7]。与传统的光刻/蚀刻工艺相比, 印刷电子在减少原料消耗、防污减排方面具有很多优势: 增材工艺, 显著减少了废料; 摒弃湿法蚀刻, 无重金属污染, 无有机废弃物污染, 绿色环保。因此, 印刷电子技术广泛应用到射频识别(RFID)标签^[1], 打印电路板(PCB)^[8], 电子包装^[9], 平板显示器^[10], 薄膜晶体管(TFT)^[11-15]等产品。结合卷到卷高速度印刷工艺, 以及高分辨微纳米印刷技术可实现大批量生产精密电

子器件^[16-17]。喷墨打印电子电路技术, 也被称为绿色数字化印刷电子技术, 是一项前沿的先进的电子电路制造技术, 是计算机辅助控制印刷技术的产物, 是一种无接触、无压力、无印版的制版技术。其工作过程是先将计算机存储的图样信息输入喷墨印刷机, 在计算机的控制下, 由喷嘴向承印板表面喷射功能墨滴, 墨滴在承印物表面直接形成电子电路图案, 得到最终的电子电路产品。目前可喷印高性能导电墨水的研究以及产品主要集中在欧美、日韩等电子工业发达国家, 国内缺乏可产业化的高性能导电墨水。喷印制造电路技术是基于导电墨水在承印基底表面图案化沉积导电材料, 从而实现数字化布设电路。导电墨水是喷印制造电路技术的核心关键

收稿日期: 2017-08-14

第一作者: 亢佳萌, 女, 硕士研究生, 研究方向: 纳米电子材料与导电墨水制备。E-mail: 15224204930@163.com

*通讯作者: 张兴业, 男, 副研究员, 研究方向: 绿色印刷电子电路材料与技术。E-mail: zhangxy@iccas.ac.cn

材料,迄今为止,相继出现了基于纳米银^[18-24],纳米铜^[25-29],银或铜络合物,碳纳米管^[30-31]以及导电聚合物等作为电子填料的导电墨水。其中金属银具有优良的导电性和抗氧化性能,因此银基导电墨水引起了更高的关注。银基导电墨水可以分为2种:一种是基于银纳米颗粒^[32]经均质分散形成的导电墨水,另一种是主要含有可溶性无机银盐的无颗粒墨水^[33]或可溶性有机银络合物墨水。

纳米银导电墨水一般属于水系或溶剂体系墨水,其组分是纳米银微粒、溶剂、表面活性剂、分散稳定剂和其他助剂。制备纳米银导电墨水首先需要得到纳米银导电填料。一般是在较低浓度下制备出小粒径的银微粒,洗涤提纯后重新分散,得到高浓度的银微粒悬浮液。纳米银是导电墨水的主要成分,其浓度高低是一个非常关键的因素,因为它关系到能否实现良好的导电能力。溶剂的选择也十分关键,不同粘度、不同表面张力和不同沸点等因素都会影响到纳米银导电墨水的性能和打印流畅性。

纳米银导电墨水就是利用纳米银微粒低熔点的特性,从而能够在塑料基材、甚至纸基上实现打印和烧结过程,得到性能优异的导电层。对于喷墨导电墨水使用的纳米银来说,一般是在高分子保护剂的作用下,通过液相化学还原法制备得到^[34-36]。喷墨导电墨水中的固体微粒必须满足一定的要求:银微粒的最大直径应小于打印机喷嘴直径的1/10,以避免交联和阻塞现象。目前,许多公司的喷墨导电墨水的银微粒直径一般在20~50 nm。这种尺度的银微粒既具备低熔点特性,又能够满足喷墨打印对固体微粒尺寸的要求。

本文采用化学还原法制备了纳米银颗粒,然后通过选取合适比例的混合溶剂分散纳米银颗粒,得

到打印顺畅、低温烧结的高导电性能的纳米银墨水。最后将其应用于高精度纳米材料沉积喷墨打印系统,打印制备出高精度纳米银电极。

1 实验

1.1 仪器与试剂

1.1.1 仪器

场发射扫描电子显微镜(日本 JEOL 公司 JSM-7500 型 SEM), X 射线衍射仪(Rigaku 公司 D/max-2500 型 XRD), 高速离心机(安徽中科中佳科学仪器有限公司 HC-3518 型), 纳米材料沉积喷墨打印系统(Sonoplot Microplotter II), 数字式四探针测试仪(ST-2253), SV-10 振动式粘度计(日本 AND), 热重分析仪(TG209F1, 德国耐驰)。

1.1.2 试剂

硝酸银(分析纯, 国药集团); 己二酸二酰肼(纯度 98%, Aldrich 公司); 葡萄糖(纯度 98%, Sigma 公司); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, $M_w=1 \times 10^4$, Aldrich 公司); 1,2-丙二醇(分析纯, 国药集团); 无水乙醇(分析纯, 国药集团)。

1.2 纳米银的制备

纳米银的制备过程如图 1 所示。称取一定量的硝酸银溶于去离子水, 得到硝酸银水溶液; 称取还原剂和分散剂溶于去离子水, 磁力搅拌使其完全溶解。将上述配制好的两溶液混合, 置于磁力搅拌水浴锅中, 80℃ 反应 3 小时。可以观察到反应混合物溶液由棕黄色变为黑褐色, 最终产物为暗黄色。反应结束冷却至室温。将原液多次离心、洗涤, 得到反应产物纳米银粒子, 低温保存。

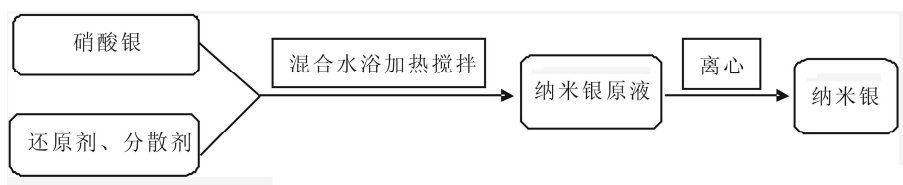


图 1 纳米银制备流程 Fig.1 Schematic diagram of silver nanoparticles preparation

1.3 纳米银导电墨水的制备

称取一定量的纳米银按比例加入混合溶剂, 配制纳米银与 1,2-丙二醇与乙醇的质量比为 40:50:10 的溶液, 用玻璃棒搅拌均匀, 再球磨 6 小时使纳米银分散更均匀。然后分别用 1 μm 和 0.45 μm 的滤膜

过滤, 即可得到暗黄色纳米银导电墨水。

取少量制备好的纳米银导电油墨, 用 Sonoplot Microplotter II 打印机先绘制出一个电极图案, 然后在清洗干净的硅片上打印。

2 结果与讨论

2.1 纳米银粉表征

2.1.1 扫描电镜(SEM)表征

为了确认所合成纳米银粒子的分布情况,对样

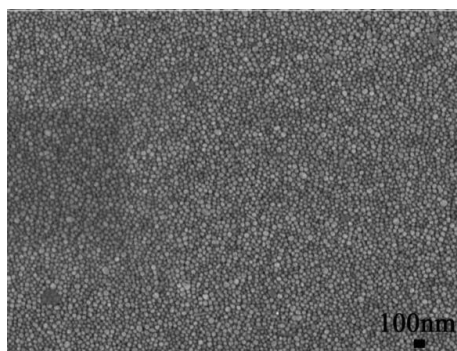


图 2 纳米银粒子 SEM 图像

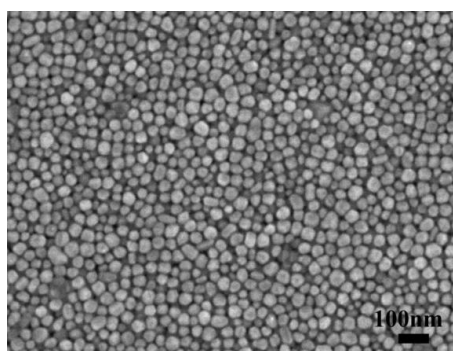


Fig.2 SEM images of silver nanoparticles

品进行了描电子显微镜(SEM)表征,如图 2 所示。经统计,图 2 中纳米银颗粒粒径为 40 ± 8 nm,从其形貌图像中可以看出,所制得的纳米银粒子粒径分布均匀。

2.1.2 X 射线衍射(XRD)表征

为了确认所合成纳米银粒子的晶型,利用 X 射线-粉末衍射仪对合成的纳米银粒子进行表征,其反射吸收峰如图 3 所示。合成的纳米银的(111)晶面的反射峰为 38.2° , (200)晶面的反射峰为 44.4° , (220)晶面的反射峰为 64.5° , (311)晶面的反射峰为 77.4° ,从图中可以看出(111)晶面的反射峰较其它峰强,表明该样品取向为(111)晶面的原子阵列含量较高,这与之前的关于纳米银粒子的晶型结构报道相一致。从以上 XRD 的表征结果可以确定,合成的纳米银粒子为 Fm-3m(225)点群,面心立方多晶结构^[37]。

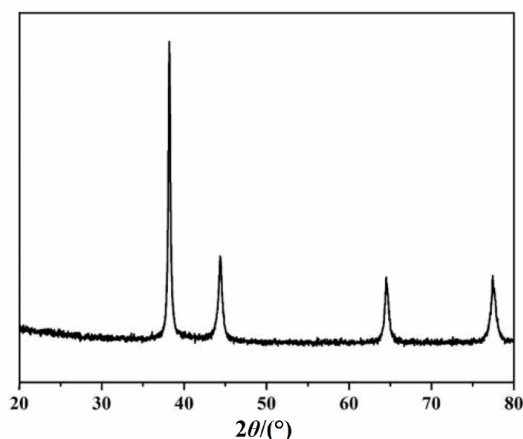


图 3 纳米银粒子 XRD 图谱

Fig.3 XRD pattern of nano silver particles

进行全程热重(TG)分析,结果如图 4 所示。从图 4 可以看出,升温至 600°C ,质量损失了 64%,由于油墨中其他成分已经气化或分解气化,因此可以计算出纳米银导电墨水中的银含量(质量分数,下同)为 36%。

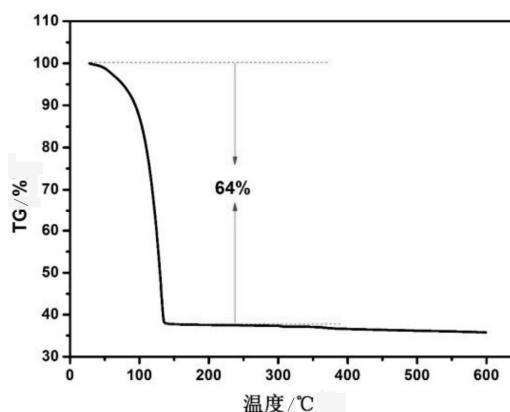


图 4 纳米银导电油墨 TG 图

Fig.4 TG of Nano-silver conductive ink

2.2.2 粘度测定

粘度是衡量墨水性能的一个重要参数,合适的粘度可以保证打印的流畅性并避免堵塞针头。分析了制备的纳米银导电墨水进行了的粘度,结果如图 5 所示。从图 5 中可以看出,该油墨在 25°C 、 60 s^{-1} 的剪切速率下,粘度为 $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,适合 Sonoplot Microplotter $5 \mu\text{m}$ 规格的针头,不会堵塞针头,打印时也可避免严重的扩散。打印得到的图样如图 6 所示。

2.2 导电油墨的表征

2.2.1 热重(TG)分析

为了确认纳米银导电油墨中银的含量,对油墨

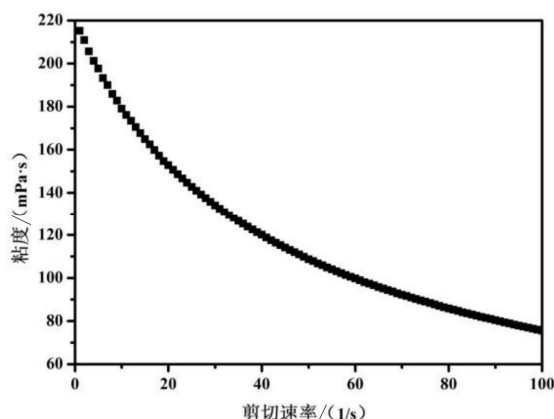


图 5 纳米银导电墨水流变性能粘度图

Fig.5 Rheological viscosity of nano-silver conductive ink

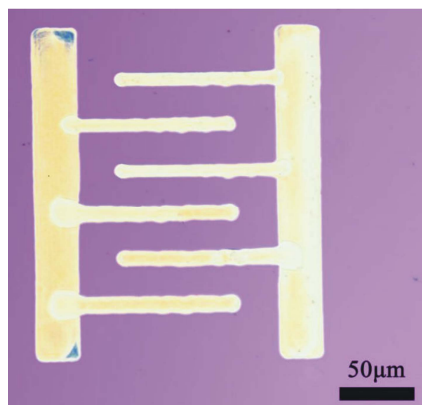


图 6 Sonoplot Microplotter II 打印电极图片

Fig.6 Sonoplot Microplotter II print electrode

2.3 电极性能测试

2.3.1 烧结温度的影响

基于纳米银导电墨水喷印形成的纳米银颗粒堆积的图案，由于纳米银颗粒的高表面能，在印后高温烧结过程中，纳米银颗粒间熔融连接成贯通的导电网络，从而形成导电路径。在烧结过程中，烧结温度是影响纳米银电阻率的重要因素，选取不同的烧结温度，纳米银电阻率也会不同。

将纳米银导电墨水打印在硅片上，选取烧结温度为 80、120、160、200、240 和 280℃，分别在该温度下烧结 20 min，完成样品烧结，烧结后的样品使用四探针测试仪对喷印纳米银导电路径的电阻率进行测试。在不同的温度下样品的电阻率如表 1 所示，图 7 为根据表 1 数据制作的电阻率随温度的变化图。

从表 1 电阻率测试结果和图 7 电阻率随温度的变化可以看出，当烧结温度为 80℃时电阻率较高

表 1 不同温度下烧结 20 min 样品的电阻率

Tab.1 The resistivity of sample sintered at different temperatures for 20 min

温度/℃	80	120	160	200	240	280	320
电阻率/(mΩ·cm)	34.68	5.87	3.66	0.88	0.82	0.53	0.34

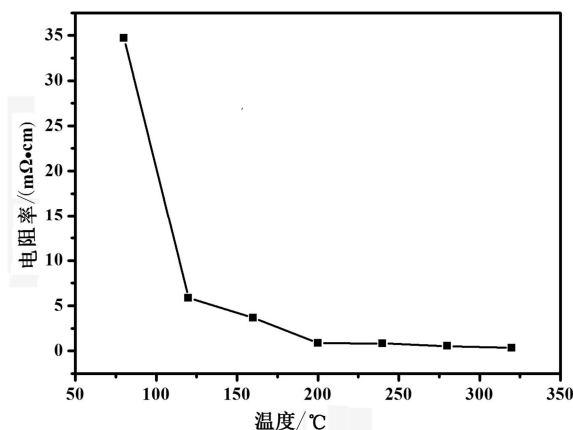


图 7 纳米银导电电极电阻率随温度变化图

Fig.7 electrode resistivities at different sintering temperatures

(34.68 mΩ·cm)，此时的导电性不能满足导电材料的制备。120℃时电阻率急剧下降，电阻率急速下降至 5.87 mΩ·cm。当烧结温度达到 200℃时表现出优异的导电性，此时的电阻率为 0.88 mΩ·cm。200℃以上，随着温度的增加电阻率没有明显的变化，可能是由于溶剂 1,2-丙二醇被完全烧结除去。

2.3.2 烧结时间的影响

在烧结过程中，烧结时间也是影响纳米银电阻率的重要因素，选取不同的烧结时间，纳米银电阻率也会不同。将纳米银导电墨水打印在硅片上，固定烧结温度为 200℃，选取烧结时间为 10、20、30 和 40 min。烧结后的样品使用四探针测试仪进行电阻率测试，结果如表 2 所列。

表 2 不同烧结时间 200℃烧结所得样品的电阻率

Tab.2 Resistivity of samples sintered at 200℃ for different time

烧结时间/min	10	20	30	40
电阻率/(mΩ·cm)	11.26	0.82	0.53	0.34

从表 2 可以看出，当烧结时间为 20 min 时电阻率急剧下降，电阻率急速下降至 0.82 mΩ·cm。当烧结时间达到 20 min 以后，随着时间的增加电阻率的变化趋于平缓。

3 结论

在水相体系中,通过 AgNO_3 、己二酸二酰肼、葡萄糖和 PVP 在一定的比例下制备了银纳米粒子,制备的纳米银粒子粒径范围为 30~50 nm,将制备的银纳米粒子均匀分散于特定比例的混合溶剂制备出高性能纳米银导电墨水。

基于以上制备的纳米银导电墨水,采用喷墨打印的方法在基底上制备了高精度导电图形,经处理后具有良好的导电性,在 200℃ 烧结温度和 40 min 烧结时间下,实现较低电阻率,其值为 $0.34 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$,可以满足在诸多应用场合,包括射频天线、电子屏蔽、传感器以及柔性电路电极方面的应用。因此,用喷墨打印的方法制备的导电电极完全可以在诸多电子领域应用。

参考文献:

- [1] BLAYO A, PINEAUX B. Printing processes and their potential for RFID printing[C]//Joint Conference on Smart Objects and Ambient Intelligence: Innovative Context-Aware Services: Usages and technologies, ACM, 2005: 27-30.
- [2] KATZ H E. Recent advances in semiconductor performance and printing processes for organic transistor-based electronics[J]. *Chemistry of materials*, 2004, 16(23): 4748-4756.
- [3] BLANCHET G B, LOO Y L, ROGERS J A, et al. Large area, high resolution, dry printing of conducting polymers for organic electronics[J]. *Applied physics letters*, 2003, 82(3): 463-465.
- [4] PERELAER J, SMITH P J, MAGER D, et al. Printed electronics: the challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials[J]. *Journal of materials chemistry*, 2010, 20(39): 8446-8453.
- [5] LAMAS-ARDISANA P J, CASUSO P, FERNANDEZ-GAUNA I, et al. Disposable electrochemical paper-based devices fully fabricated by screen-printing technique[J]. *Electrochemistry communications*, 2017, 75: 25-28.
- [6] VAN OSCH T H J, PERELAER J, DE LAAT A W M, et al. Inkjet printing of narrow conductive tracks on untreated polymeric substrates[J]. *Advanced materials*, 2008, 20(2): 343-345.
- [7] PUDAS M, HAGBERG J, LEPPÄVUORI S. Printing parameters and ink components affecting ultra-fine-line gravure-offset printing for electronics applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(10): 2943-2950.
- [8] HOEBENER K G, HUBACHER E M, PARTRIDGE J P. Print circuit board product with stencil controlled fine pitch solder formation for fine and coarse pitch component attachment: US5825629[P]. 1998-10-20.
- [9] ANUAR S K, MARIATTI M, AZIZAN A, et al. Effect of different types of silver and epoxy systems on the properties of silver/epoxy conductive adhesives[J]. *Journal of materials science: Materials in electronics*, 2011, 22(7): 757-764.
- [10] LIU J, CAO Y, LI X, et al. High-performance electrically conductive silver paste prepared by silver-containing precursor[J]. *Applied physics A*, 2010, 100(4): 1157-1162.
- [11] LI Y, LAN L, SUN S, et al. All Inkjet-Printed metal-oxide thin-film transistor array with good stability and uniformity using surface-energy patterns[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(9): 8194-8200.
- [12] SOWADE E, MITRA K Y, RAMON E, et al. Up-scaling of the manufacturing of all-inkjet-printed organic thin-film transistors: Device performance and manufacturing yield of transistor arrays[J]. *Organic electronics*, 2016, 30: 237-246.
- [13] HOMENICK C M, JAMES R, LOPINSKI G P, et al. Fully printed and encapsulated SWCNT-based thin film transistors via a combination of R2R gravure and inkjet printing[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(41): 27900-27910.
- [14] ABLIZ A, HUANG C W, WANG J, et al. Rational design of ZnO: H/ZnO bilayer structure for high-performance thin-film transistors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(12): 7862-7868.
- [15] LI Y, LAN L, XIAO P, et al. Coffee-ring defined short channels for inkjet-printed metal oxide thin-film transistors[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(30): 19643-19648.
- [16] LIU J, CAO Y, LI X, et al. High-performance electrically conductive silver paste prepared by silver-containing precursor[J]. *Applied physics A*, 2010, 100(4): 1157-1162.
- [17] HREHOROVA E, REBROS M, PEKAROVICOVA A, et al. Gravure printing of conductive inks on glass substrates

- for applications in printed electronics[J]. *Journal of display technology*, 2011, 7(6): 318-324.
- [18] DING J, LIU J, TIAN Q, et al. Preparing of highly conductive patterns on flexible substrates by screen printing of silver nanoparticles with different size distribution[J]. *Nanoscale research letters*, 2016, 11(1): 412.
- [19] KIM D, MOON J. Highly conductive ink jet printed films of nanosilver particles for printable electronics[J]. *Electrochemical and solid-state letters*, 2005, 8(11): J30-J33.
- [20] MAGDASSI S, GROUCHKO M, BEREZIN O, et al. Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature[J]. *ACS nano*, 2010, 4(4): 1943-1948.
- [21] KIM D, JEONG S, LEE S, et al. Organic thin film transistor using silver electrodes by the ink-jet printing technology[J]. *Thin solid films*, 2007, 515(19): 7692-7696.
- [22] KIM D, JEONG S, PARK B K, et al. Direct writing of silver conductive patterns: Improvement of film morphology and conductance by controlling solvent compositions[J]. *Applied physics letters*, 2006, 89(26): 264101.
- [23] KIM D, JEONG S, MOON J, et al. Ink-jet printing of silver conductive tracks on flexible substrates[J]. *Molecular crystals and liquid crystals*, 2006, 459(1): 45/[325]-55/[335].
- [24] TAO Y, TAO Y, WANG B, et al. A facile approach to a silver conductive ink with high performance for macroelectronics[J]. *Nanoscale research letters*, 2013, 8(1): 296.
- [25] TANG X F, YANG Z G, WANG W J. A simple way of preparing high-concentration and high-purity nano copper colloid for conductive ink in inkjet printing technology[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2010, 360(1): 99-104.
- [26] LEE B, KIM Y, YANG S, et al. A low-cure-temperature copper nano ink for highly conductive printed electrodes[J]. *Current applied physics*, 2009, 9(2): e157-e160.
- [27] PARK B K, KIM D, JEONG S, et al. Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing[J]. *Thin solid films*, 2007, 515(19): 7706-7711.
- [28] LEE Y, CHOI J, LEE K J, et al. Large-scale synthesis of copper nanoparticles by chemically controlled reduction for applications of inkjet-printed electronics[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(41): 415604.
- [29] KANG J S, KIM H S, RYU J, et al. Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink[J]. *Journal of materials science: materials in electronics*, 2010, 21(11): 1213-1220.
- [30] CAO X, WU F, LAU C, et al. Top-contact self-aligned printing for high-performance carbon nanotube thin-film transistors with sub-micron channel length[J]. *ACS nano*, 2017, 11(2): 2008-2014.
- [31] DRAGOMAN M, FLAHAUT E, DRAGOMAN D, et al. Writing simple RF electronic devices on paper with carbon nanotube ink[J]. *Nanotechnology*, 2009, 20(37): 375203.
- [32] SHARMA V K, YNGARD R A, LIN Y. Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities[J]. *Advances in colloid & interface science*, 2009, 145(1/2): 83-96.
- [33] TAI Y L, YANG Z G, LI Z D. A promising approach to conductive patterns with high efficiency for flexible electronics[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(16): 7096-7100.
- [34] SILVERT P Y, HERRERA-URBINA R, DUVAUCHE-LLE N, et al. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process: Part 1 Synthesis and characterization[J]. *Journal of materials chemistry*, 1996, 7(2): 293-299.
- [35] YANG J, ZHANG Q, LEE J Y, et al. Dissolution-recrystallization mechanism for the conversion of silver nanospheres to triangular nanoplates[J]. *Journal of colloid & interface science*, 2007, 308(1): 157.
- [36] WILEY B, SUN Y, MAYERS B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver[J]. *Chemistry*, 2005, 11(2): 454-463.
- [37] SHEN W, ZHANG X, HUANG Q, et al. Preparation of solid silver nanoparticles for inkjet printed flexible electronics with high conductivity[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(3): 1622-1628.