

# 光子烧结纳米银导电油墨制备柔性电路技术的研究

张兴业, 王海燕, 汪 硕, 游海平, 宋延林\*

(中国科学院化学研究所 绿色印刷重点实验室, 北京 100190)

**摘 要:** 喷印电子技术在印刷电子领域中有广泛的应用, 导电油墨是印刷电子产业的基础性原料, 基于纳米银开发的导电墨水成为了研发的热点。针对纳米银的合成、导电油墨的制备和印后光子烧结技术进行了研究, 并深入开展了基于喷印技术制备柔性电路的工作。

**关键词:** 纳米银; 光子烧结; 喷雾干燥; 柔性电路

**中图分类号:** TM241.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)S1-0090-07

## Flexible Circuits Fabricated through Photonic Sintering of Nano Silver Conductive Inks

ZHANG Xingye, WANG Haiyan, WANG Shuo, YOU Haiping, SONG Yanlin\*

(Key laboratory of Green printing, Institute of Chemistry, Chinese academy of sciences, Beijing 100190, PR China)

**Abstract:** Inkjet printed electric circuit is widely used in the field of printed electronics. Conductive ink is the basic raw material of printed electronics industry, and nano silver based conductive inks has become the popular research topic. Large scale synthesis of nano-silver, preparation of conductive ink, post-print photonic sintering of nano-silver traces to fabricate flexible circuit are widely studied.

**Key words:** printed electronics; nano silver; photonic sintering; spray drying; flexible circuit

印制电子是印刷工艺技术在电子制造领域的拓展应用, 是电子工业技术构成中崭新的一员。印刷电子技术更适合于绿色环保、大面积、高效率、低成本、轻薄化、柔性化电子电路及元器件的生产制造, 可用于制造柔性可弯曲、可卷曲、可折叠及可穿戴等特征的电子产品。

喷印电子技术对比时下主流的丝网印刷电路技术, 其工艺过程更简洁高效, 无需网版、成本低, 图形设计更方便, 数码印刷、多喷头、直写技术, 而且具有低耗、节能、环保的优点, 尤其在印制柔性电路方面优势更加明显, 因此, 近年来备受推崇, 被称为绿色印刷电路技术。导电墨水是喷印电路技术的核心原材料, 利用金属纳米粒子等纳米材料作为功能成分配制成电子墨水, 利用喷墨印刷技术印制出初级线路图案, 将金属纳米粒子沉积在柔性基材表面, 由于金属纳米粒子的纳米尺寸效应, 熔点

显著降低, 初级线路经过烧结等处理可以实现金属纳米粒子融化粘连成导线。因此, 金属纳米材料和电子油墨成为印制电子技术的基础性课题<sup>[1]</sup>。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

试剂: 硝酸银( $\text{AgNO}_3$ ), 二乙醇胺, DavalChem 3225(德孚化学), 去离子水, 乙酸乙酯, 乙酸丁酯, 乙醇, 丙二醇甲醚, 乙二醇丁醚醚, 丙二醇甲醚, 二乙二醇单甲醚, N-甲基吡咯烷酮, 二乙二醇丁醚醋酸酯, 乙二醇, 异丙醇, 纳米银粉, 萘品醇。

仪器: 恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司, S10-3), 电子分析天平(Mettler Toledo, ME 2002E), 高速离心机(中佳, HC-3018), 超声清洗器(昆山市超声仪器有限公司, KQ-200VDB), 热重分

收稿日期: 2015-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(No.21203209)、北京市重点项目(D151100003315001)、863 课题(2013AA030802)。

第一作者: 张兴业, 男, 博士, 副研究员, 研究方向: 纳米电子材料、印刷电子技术。E-mail: Zhangxy@iccas.ac.cn

\*通讯作者: 宋延林, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 纳米材料、纳米材料绿色印刷技术。E-mail: ylsong@iccas.ac.cn

析仪(Netzsch,TG209 F1), 喷雾干燥器(GEA Niro, TM 2000), 砂磨机(DYNO-mill), 纳米粒度分析仪(Malvern Nano-ZS), 脉冲烧结设备(Xenon S2000), 喷墨材料沉积仪(Fujifilm Dimatix 2831)。图 1 为喷墨材料沉积仪。



图 1 喷墨材料沉积仪

Fig.1 Fujifilm Dimatix 2831

## 1.2 纳米银的合成

纳米粒子的制备方法可分为 3 类: 气相凝结法、机械合金法和化学溶液合成法<sup>[2-4]</sup>。气相凝结法与机械合金法虽然可以制备纯度高、粒度可控制、粒度分散均匀的纳米粒子, 但投资成本与环境污染等问题使其学术及工业应用价值大大降低。化学溶液合成法中化学还原法是制备纳米颗粒的有效方法之一, 其制备工艺简单、产率高、成本低等优点, 是合成纳米颗粒的优先选择<sup>[2-5]</sup>。

本方法以硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )作为银源、Daval Chem3225 作为保护剂, 二乙醇胺作为还原剂进行纳米银的制备。按照硝酸银 1 mol/L 的浓度, 将一定量的 Daval Chem3225 溶解在一定量去离子水母液中, 取一定量的硝酸银溶解在一定量去离子水中。在母液温度达到  $60^\circ\text{C}$  时将二乙醇胺加入到上述溶液中, 溶液由浑浊逐渐变为透明, 而且颜色由深红色转变为红棕色, 此时停止加入二乙醇胺, 搅拌 4 h 停止搅拌, 冷却至室温。

向制备的纳米银原液加入重量比 1.5~1.7 倍的乙酸乙酯进行混合, 磁力搅拌 30 min 后使其自然沉淀, 得到纳米银, 为了得到纯度更高的纳米银, 可

以采用水和乙酸乙酯多次分散沉淀的方法进行多次清洗, 然后将沉淀的纳米银重新分散到水中, 采用喷雾干燥的方法, 用砂磨机分散制备得到纳米银粉。

## 1.3 纳米银导电墨水的制备

称取一定量纳米银粉放入烧杯中, 先加入二乙二醇单甲醚溶剂, 放在磁力搅拌器上进行搅拌分散, 完全分散后再加入低沸点易挥发的溶剂如异丙醇、乙醇、丙二醇甲醚、乙二醇丁醚等, 再加入少量助剂, 继续搅拌和超声处理后选用砂磨机使分散液均匀分散, 最终得到稳定的纳米银导电油墨。

## 1.4 膜层制备

将配置的 1.5 mL 纳米银导电墨水置入, 然后安装到卡位, 等待打印使用; 设计 2 位 BMP 格式电路图形, 图形分辨率为  $1440 \times 1440$ , 导入至喷墨材料沉积仪 Dimatix 2831 软件; 将承印台设置为  $50^\circ\text{C}$ , 升至设定温度后, 启动打印制备所需电路膜层。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米银的合成

本文所用到的导电油墨主要用于喷墨打印, 据相关研究表明, 喷墨打印的纳米银颗粒的粒径应该小于喷嘴的直径的  $1/100$ <sup>[6-7]</sup>。一般喷墨打印的喷嘴直径在  $2\text{ }\mu\text{m}$ , 就要求纳米银的粒径小于  $200\text{ nm}$ 。但是考虑到纳米银会被分散剂包覆, 另一方面, 相同质量分数的情况下, 越小的纳米银颗粒可以制备更高浓度、更低粘度的导电墨水, 但是粒径愈小, 表面包覆的分散剂愈多, 基于上述要求, 批量化制备了粒径分布在  $30\sim 50\text{ nm}$  范围的纳米银<sup>[8]</sup>。图 2 为实验室制备的纳米银粉及其 SEM 图片, 图 2 显示所得纳米银粒子粒度分布均匀(平均粒径约  $50\text{ nm}$ ), 基本为球形。

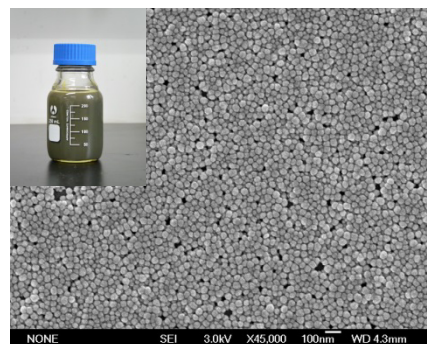


图 2 合成纳米银粉 SEM 图

Fig.2 SEM of nano silver

## 2.2 纳米银粉的制备

喷雾干燥技术是制粉工艺比较成熟的一项喷粉技术,采用雾化器将原料液雾化分散成液滴,然后用热空气与雾滴直接接触,使雾滴干燥成粉末的一种干燥过程。喷雾干燥技术相比其他制粉技术有生产条件稳定、产品特征稳定、可控制性强、原料适应性强、料液的适应性广泛、操作范围广等优点。

本文采用 GEA Niro 品牌的喷雾干燥器对纳米银浆进行喷粉,先将纳米银浆用水稀释后制成喷粉原液,用恒流泵导入喷雾干燥器中,料液在雾化器的作用下雾化成液滴;随后雾化液滴遇热空气混合流动被快速干燥,形成细小颗粒,完成造粒过程;最后雾化得到的纳米银粉与热空气进入分离设备,得到干燥的纳米银粉。如图 3 所示。化学法制备的纳米银粉表面吸附有分散剂,分散剂的存在能够保证在溶剂中分散的稳定性,同时分散剂作为绝缘介质阻碍了电子的隧穿效应,使得表观电阻非常大。本文通过水-乙酸乙酯多次萃取清洗,制备了高纯度



图 3 喷雾干燥设备及纳米银粉

[(a). 喷雾干燥设备; (b). 喷雾干燥法制备的纳米银粉]

Fig.3 Spray drying equipment and nano silver

[(a).spray drying equipment; (b). nano silver prepared by spray drying]

的纳米银粉,能够保证基于该纳米银粉印刷制备电路具有较低的阻值。图 4 为制备的纳米银的热重曲线。从图 4 中可以看到,纳米银粉中银的含量大于 97.5%。

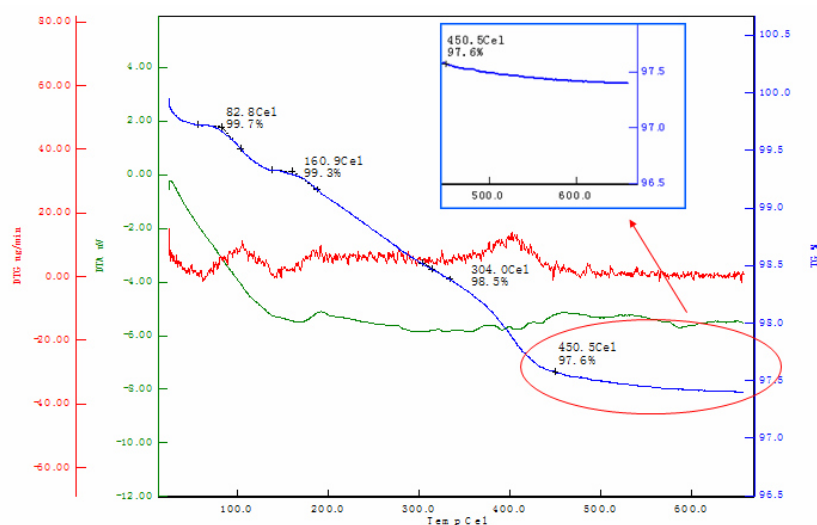


图 4 制备的纳米银的热重分析曲线

Fig.4 TGA curve of Nano silver

## 2.3 导电油墨的制备及打印

纳米银导电油墨具有粒径小、烧结温度底,烧结后导电效率高等特点,是印刷电子产业领域重要的原料。通常情况下,导电油墨由导电填料、粘结剂、助剂和溶剂组成,其中导电填料的导电性能直接影响到导电油墨的电性能;粘结剂对导电薄膜的耐摩擦、附着力等诸多性能有影响,溶剂用来对油墨进行稀释,控制油墨的粘度,同时也决定油墨的干燥速度<sup>[9]</sup>。

本文所用到的导电油墨主要用于喷墨打印,则分辨率和成膜质量是影响打印效果的主要指标,而影响这两项指标的因素很多,其中大部分与设备无关,而是基于印刷过程中油墨运动的细节和墨水与承印物之间的相互作用决定的。现在要满足喷墨打印的要求,必须选用恰当的粘结剂和溶剂,调整墨水成分,并选择与之对应的承印物和打印条件。图 5 为制备的不同形态的纳米银。

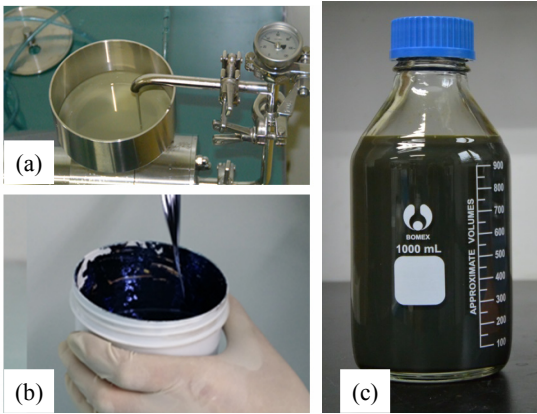


图 5 不同形态的纳米银

[(a). 砂磨机分散纳米银; (b). 浆状纳米银; (c). 纳米银导电墨水]

Fig.5 Different forms of nano-silver

[(a). nano-silver dispersed by sand mill; (b). slurry of nano-silver;  
(c). nano-silver conductive ink]

喷墨材料沉积仪 Dimatix 2831 所采用的喷头喷嘴孔径为 20  $\mu\text{m}$ ，正常要求墨水能够顺畅通过 1  $\mu\text{m}$  及以下滤膜，防止喷嘴的堵塞，墨水粘度不超过 20 厘泊，表面张力 25~35 mN/m 范围，粘度过大容易造成墨滴拉丝，在墨滴与承印基材接触时无法形成规则液滴；表面张力太小容易引起墨滴在喷嘴位置聚集，形成小墨滴，造成飞墨，甚至堵塞喷嘴。制备的纳米银导电墨水的性能参数见表 1。

表 1 制备纳米银导电墨水性能参数列表

Tab.1 Performance parameter list of Nano silver conductive ink

| 序号 | 项目   | 方法        | 性能                                               |
|----|------|-----------|--------------------------------------------------|
| 1  | 溶剂   | 分散        | 水、醇、醇醚、醇酯                                        |
| 2  | 颗粒尺寸 | SEM       | 30~50 nm                                         |
| 3  | 粘度   | 50rpm@25℃ | 5~10 cP                                          |
| 4  | 方阻   | 四探针       | 100~200 m $\Omega$ /□/mil (100~200℃，烘箱烧结 30 min) |
| 5  | 固含量  | 热重        | 20%~30%                                          |
| 6  | 附着力  | 百格法       | 0 级 100%不脱落                                      |

2.3.1 打印测试

图 6 为纳米银导电墨水在 dimatix 2831 上的打印效果图及打印的电路。

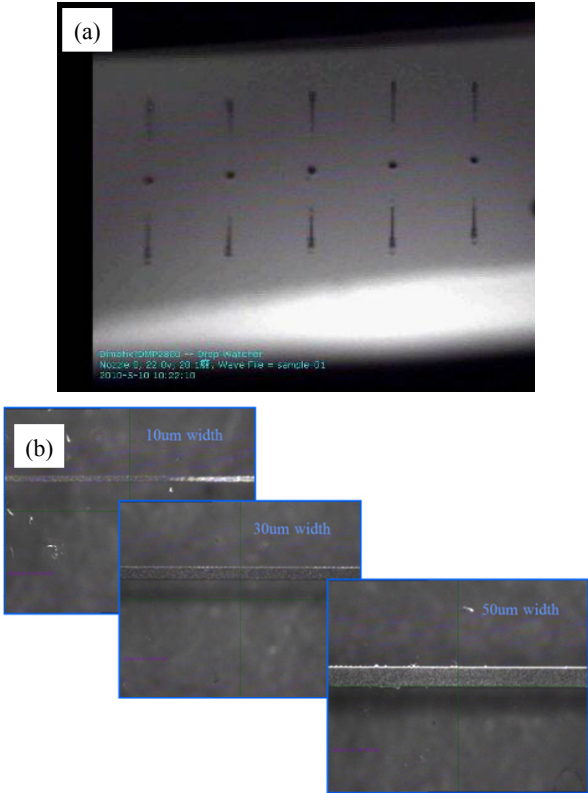


图 6 纳米银导电墨水在 dimatix 2831 上的墨滴喷出效果及打印的电路

[(a). 制备纳米银导电墨水在 dimatix 2831 顺畅打印;  
(b). 基于设定线宽和电压可以实现打印 10~50 微米线宽电路]

Fig.6 Drop image of the nano silver conductive ink on a dimatix 2831 print and inkjet printed circuits

[(a). Nano silver conductive ink on a dimatix 2831 print;  
(b). 10~50  $\mu\text{m}$  circuit]

从图 6(a)中可以看到制备纳米银导电墨水在 dimatix 2831 顺畅打印;图 6(b)为基于设定线宽和电压可以实现打印 10~50 微米线宽电路。

2.3.2 导电薄膜附着力的测试

通过划格试验方法测试薄膜的附着力，用尖刺刀具在印刷的电路图案表面划出纵横方向 10 条长大于 1 cm 间距为 1 mm 的直线，然后用 3M Scotch 600 胶带在上面压实后用力撕下，观察被胶带撕扯后薄膜表面的破损情况，破坏程度可以分为 0~5 级 6 个级别，最好为 0 级，薄膜表面没有一个小格脱落，最差为 5 级，膜面产生严重剥落。经测试，制备的纳米银导电墨水喷印在聚酯(PET)和聚酰亚胺



(PI)表面经过 150℃烘烤 30 min 后其附着力皆为 0 级 100%不脱落。

2.3.3 稳定性测试

目前国家没有制订相关的标准用于评估纳米银导电墨水的使用稳定性，因此采用了传统喷墨墨水打印及使用稳定性的测评方法，评估制备纳米银导电墨水的稳定性。纳米银导电墨水使用及储存稳

定性测试结果见表 2。基于表 2 测试结果可以看出，制备的纳米银导电墨水具有良好的使用及存储稳定性，只有加速离心测试时底部有极少许沉淀，超声后可以重新分散，但是离心时间为 5 min 时底部没有分层和沉淀，仍然可以正常打印，因此，制备的纳米银导电墨水可以保证至少 1 年的使用及存储稳定性。

表 2 纳米银导电墨水使用及储存稳定性测试  
Tab.2 Stability test of nano silver conductive ink

| 序号 | 指标      | 要求                                                                               | 结果                                                      |
|----|---------|----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| 1  | 间歇打印效果  | 间歇 7 天能正常打印                                                                      | 打印正常                                                    |
| 2  | 耐寒性     | -20℃~室温，还原性良好，不变性、不变味，且能正常打印                                                     | 条件有限，仅测试 0℃~40℃交替变化，可以正常打印                              |
| 3  | 经时劣化性   | 40±1℃，密封 120 h 不变质，该检测是模拟油墨生产后存放 18 月后的稳定性                                       | 可以正常打印                                                  |
| 4  | 离心稳定性   | 取 10 离心管，设定离心转速为 4000 r/min，持续离心时间为 10 min，离心结束后观察、记录分层沉淀，该强化沉淀实验相当于 1.5~2 年的储存期 | 该条件下离心后，离心 5 min 没有分层和沉淀，离心 10min 底部有少许沉淀，但是经过超声后可以重新分散 |
| 5  | Zeta 电位 | 绝对值≥30 mV                                                                        | -42.8 mV                                                |

2.4 光子烧结纳米银技术制备柔性电路

烧结技术已应用在印刷电子中很多方面。导电油墨印刷、覆膜、沉积、干燥后，通过烧结技术使原本孤立的纳米粒子受热“软化”，同时分解附着于纳米粒子表面的分散剂，使纳米粒子聚集，温度继续升高会发生熔融，纳米粒子彼此粘连起来，微电子传导提供更多路径，提高了路线的电导率。传统的烧结方式是采用烘箱空气加热，由于加热温度、时间、基材特性等因素不能很好的协调使其生产效率不高。光子烧结是近年发展较快的一种烧结技术，由于其能够低温快速非接触选择性的烧结纳米材料墨水而不破坏不耐高温的柔性透明薄膜基底而受到了广泛关注，并且其应用范围不断扩展光子烧结技术包括激光烧结、红外烧结、及闪灯烧结，其原理主要是高能光子与纳米颗粒相互作用使纳米颗粒吸收能量后相互聚集融合形成功能材料薄膜<sup>[10]</sup>。

本文选用闪灯烧结技术对上述制备的导电油墨

进行烧结。光子烧结是采用宽光谱、高能量的脉冲强闪光灯烧结，只需毫秒的时间就能实现导电油墨固化。并且通过增加灯管数可以扩展其烧结面积，因此利用闪灯烧结技术可以形成快速大面积的烧结系统。

用前述的导电油墨用喷墨打印机打印电路，从闪光烧结不同能量下扫描电镜如图 7 所示。在未施加脉冲激光下，纳米银颗粒的形貌和接触状态如图 7(a)所示，在施加 0.9 kV 电压；经过 800 微秒烧结后，如图 7(b)所示，纳米银形貌发生了显著的变化，颗粒熔融粘连为一体，但是由于烧结过程中纳米银表面包覆剂的挥发或分解，或纳米银熔融粘连过程中产生的收缩，造成表面存在一定的缺陷和微孔，但是烧结后的喷印电路电阻率能达到 2~3 μΩ/cm，十分接近纯银的电阻率。图 8 为基于光子烧结技术在 PI 表面制备的柔性电路。

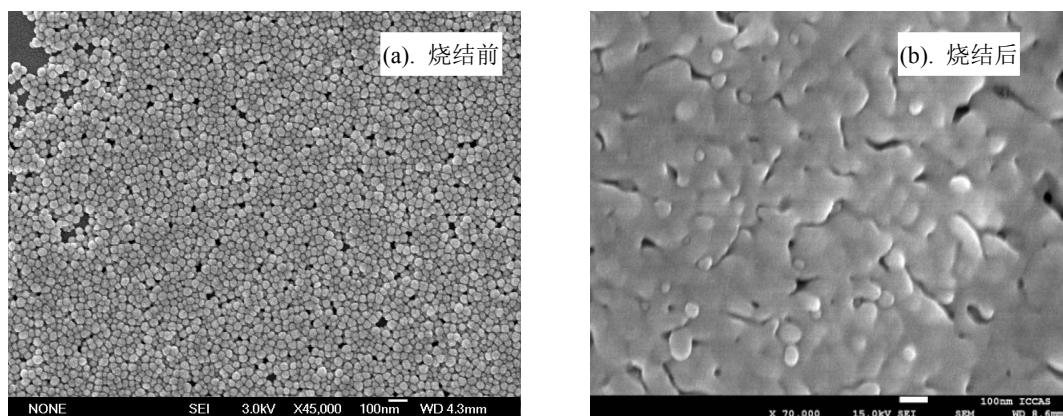


图 7 纳米银颗粒的扫描电镜图

[(a). 光子烧结前纳米银 SEM; (b). 光子烧结后纳米银熔融粘连状态]

Fig.7 SEM of nano silver

[(a). SEM of nano silver before photonic sintering;(b)SEM of nano silver after photonic sintering]

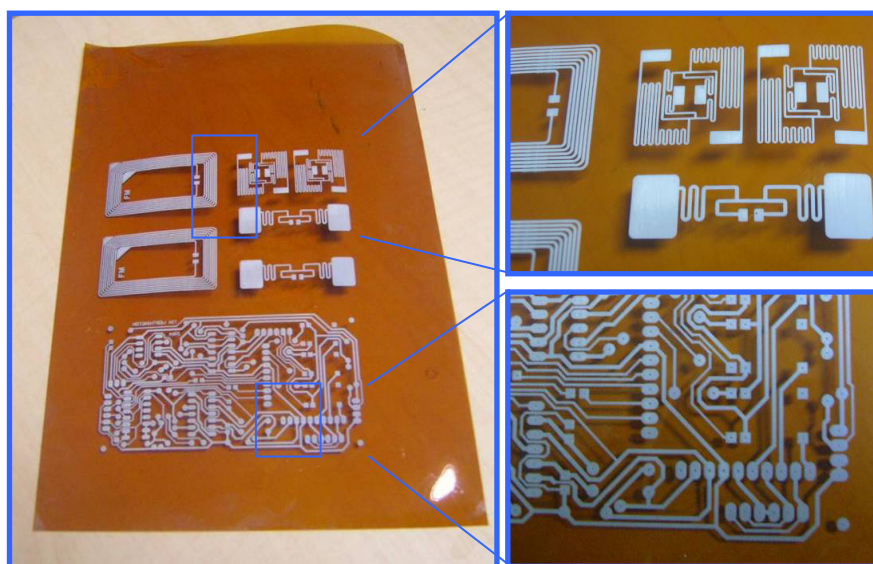


图 8 基于光子烧结技术在 PI 表面制备的柔性电路

Fig.8 Flexible circuit prepared on PI film based on photonic sintering technology

### 3 结论

基于综合考虑纳米银合成和分离工艺, 选用新型分散剂, 实现了高浓度、批量化纳米银的制备和分离, 并采用喷雾干燥的工艺制备了纳米银粉, 其粒径分布范围为 30~50 nm; 基于制备的纳米银粉, 调配了可用于喷印的纳米银导电墨水, 该纳米银导电墨水具有良好的打印适性, 同时采用传统墨水稳定性能测试方法, 该墨水可以保持至少 1 年的使用及存储稳定性能, 同时, 基于该墨水印刷于聚酯和聚酰亚胺表面的电路经过 150℃/30 min 烘烤后, 其

附着力为 0 级/100%不脱落; 最后采用光子烧结技术(氙灯激光脉冲)方法对喷印的电路进行烧结, 发现纳米银对氙灯激光脉冲具有强烈的能量吸收效应, 实现瞬间(低于 1 ms)纳米银电路的烧结, 较传统烘箱烧结印刷电路的工艺具有高效省时、精准节能的优势。

### 参考文献:

- [1] Brian Derby. Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40(1): 395-414.

- [2] 张昊然, 李清彪, 孙道友, 等. 纳米级银颗粒的制备方法[J]. 贵金属, 2005, 26(2):51-56.
- [3] 樊新. 纳米银粉的制备及其电化学性能研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.
- [4] 武素梅. 机械合金化法研制铜铟硒类光伏粉体材料[D]. 大连: 大连交通大学, 2011.
- [5] 董春法. 化学还原法制备单分散纳米银与纳米铜的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- [6] Wang, H S, Qiao X L, Chen J G et al. Mechanisms of PVP in the preparation silver nanoparticles[J]. Journal of Materials Chemistry and Physics, 2005, 94(5): 449-453.
- [7] 聂晓蕾. 银基无颗粒型导电墨水的制备、表征及其成膜研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [8] Kosmala A, Zhang Q, Wright R, et al. Development of high concentrated aqueous silver nanofluid and inkjet printing on ceramic substrates[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 132(2): 788-795.
- [9] 吴美兰. 高分散稳定性纳米银颗粒的合成与性能研究[D]. 天津大学, 2012.
- [10] 翟丹丹. 纳米银胶与导电喷墨的制备及在柔性电路的应用[D]. 北京: 北京化工大学.
- [11] 顾唯兵, 林剑, 陈征, 等. 光子烧结技术在印刷电子技术中的应用研究进展[J]. 影像科学与光化学, 32(4): 303-313.