

# 无颗粒型银基导电墨水的制备、性能及其应用研究

董越, 李晓东\*, 张牧, 孙旭东

(东北大学材料科学与工程学院, 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

**摘要:** 以离子交换法合成的草酸银前驱体为银源, 乙二胺为络合剂, 异丙醇为溶剂制备了 MOD 无颗粒银导电墨水。将该墨水喷墨打印于聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)柔性基板, 并在加热板上 150°C 固化 20 min, 并通过 DSC、FE-SEM、激光共聚焦、四探针测电阻率方法对合成的墨水进行表征。结果表明导电墨水的温度远低于银前驱体的分解温度; 喷墨打印多层的银线在基板上表现出不同宽度、厚度和电阻率。其中, 打印 10 层的银线电阻率可达 3.22  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 接近块状纯银电阻率(1.65  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )。喷墨打印后的银图案表面平整光滑且微观组织致密, 在柔性印刷方向有良好的应用前景。  
**关键词:** 银墨水; 无颗粒; 薄膜; 喷墨打印; 导电性

中图分类号: TGI46.3<sup>+</sup>2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2016)S1-0069-06

## Preparation, Properties and Application on Particle Free Silver Conductive Ink

DONG Yue, LI Xiaodong\*, ZHANG Mu, SUN Xudong

(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University,

Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Shenyang 110004, China)

**Abstract:** MOD (Metal Organic Decomposition) particle free silver conductive ink was prepared by using silver oxalate powder synthesized by ion exchange method, ethylenediamine as a complex ligand and isopropanol as the solvent. The ink was inkjet printed on PEN substrate and cured at 150°C for 20 min by heating on a hot plate. The synthesized powder and conductive ink were analyzed by DSC, FE-SEM, confocal laser scanning microscopy and four-point probe system. The temperature of decomposition of silver conductive ink is much lower than that of silver oxalate powder. The silver lines which inkjet printed on PEN substrate for different layers showed various line width, line thickness and resistivity. Among them, the 10-layer silver line showed the lowest resistivity of 3.22  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , almost approaching the theoretical value of bulk silver (1.65  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ). The inkjet printed silver patterns showed smooth surface and quite dense microstructure, which has good application prospect in flexible electronic industry.

**Key words:** conductive ink; particle free; film; inkjet printing; conductivity

近几年来, 金属<sup>[1]</sup>、金属氧化物<sup>[2]</sup>、陶瓷<sup>[3]</sup>、导电聚合物<sup>[4]</sup>、碳<sup>[5]</sup>、半导体<sup>[6]</sup>等功能墨水越来越备受研究者们青睐。这些功能墨水可以通过多种印制手段, 如喷墨打印<sup>[13]</sup>、丝网印刷<sup>[14]</sup>、凹版印刷<sup>[15]</sup>、喷涂法<sup>[16]</sup>、旋涂法<sup>[17]</sup>、提拉法<sup>[18]</sup>、直接书写法<sup>[19]</sup>等,

将墨水印制或涂膜于基板上, 可广泛应用于制造无线射频识别标签<sup>[7]</sup>、有机发光二极管<sup>[8]</sup>、挠性电路板<sup>[9]</sup>、传感器<sup>[10]</sup>、太阳能电池<sup>[11]</sup>、柔性显示器<sup>[12]</sup>等。而其中喷墨打印技术与传统印刷方式及涂膜方式相比, 具有“非接触”的特点, 可以直接将功能墨水

收稿日期: 2016-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51172037, U1302272)、中央高校基本科研业务专项(N130810003, N151006002, N130610001)、稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室开放课题(SKI-SPM-201505)。

第一作者: 董越, 女, 博士研究生, 研究方向: 功能材料墨水。E-mail: dongyueneu@foxmail.com

\*通讯作者: 李晓东, 男, 博士, 教授, 研究方向: 功能材料墨水、3D 打印材料、功能陶瓷材料。E-mail: xdli@mail.neu.edu.cn

喷射于基材上, 不受基材种类限制, 通过电脑控制可打印出所设计的印制图案, 既节省了时间和投资, 也减少了在印刷过程中不必要的原料浪费。

喷墨打印金属墨水制备导电路径或图案已在印制电子技术中被广泛关注。作为导电性最好的一种金属材料, 价格最便宜的贵金属, 银以其化学惰性强不易被氧化等特点, 在金属导电墨水中备受青睐。根据墨水中物质存在的形态, 本文将银墨水分为两种: 一种是颗粒型银墨水<sup>[7, 20-22]</sup>, 一类是无颗粒型银墨水<sup>[17, 19, 23-27]</sup>。颗粒型墨水为纳米银颗粒的悬浮液, 由溶剂、助剂、表面分散剂和纳米银颗粒组成, 已商业化并广泛应用。但由于这类墨水中存在必不可少的导电颗粒物, 不但极易发生聚成团聚等现象, 降低墨水稳定性, 而且在喷射过程中, 团聚的大颗粒会堵塞喷墨打印机的喷头, 引起耗材损坏等问题。除此之外, 分散剂和助剂很难在较低的温度下除去, 所以烧结温度普遍过高(>200℃), 限制了墨水在新型柔性基材上的应用。

2005 年, Dearden 等<sup>[26]</sup>首次提出无颗粒墨水的概念, 与颗粒型银墨水相比, 无颗粒银墨水为金属银化合物或金属银络合物的溶液, 无任何固体颗粒存在, 因此可克服颗粒性墨水保质期短, 易沉降, 堵塞喷头等优点。在后续的热处理过程中, 溶剂完全挥发, 而金属银化合物或金属银络合物则分解成具有导电性的金属银。无颗粒银墨水以其制备工艺简单、烧结温度低、稳定性好, 所打印线条表面粗糙度低且分辨率高等特点近几年来被广泛关注。在以前的研究工作中, 本课题组<sup>[27]</sup>以草酸银为前驱体合成了高银含量(27.6%, 质量分数)的无颗粒银墨水, 并研究了固化温度和固化时间对银薄膜显微组织、形貌以及电阻率的影响。本文在之前研究的基础上, 进一步优化了墨水配方, 并探明了墨水喷墨打印的层数对银线厚度、宽度及电阻率的影响。打印 10 层的银线在 150℃ 下固化 20 分钟电阻率可达 3.22  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 接近纯银的电阻率(1.65  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ ), 导电性良好。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

试剂: 硝酸银购于贵研铂业, 草酸钠, 乙二胺, 异丙醇均购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

### 1.2 测试表征

测试表征使用的设备包括: 日本 JEOL 公司 JSM-7001F 型场发射扫描电子显微镜; 德国 Netzsch 公司 STA 449F3 同步热分析仪; 广州四探针科技有限公司 RTS 8 型四探针电阻测试仪; 美国科诺工业有限公司 SL200KS 接触角仪。日本奥林巴斯 OLS3100 激光共聚焦扫描显微镜。

### 1.3 墨水的制备

本实验中银墨水的制备方法是将合成的草酸银前驱体溶解到有机溶剂中。草酸银的制备采用了离子交换法。将 0.01 mol/L 硝酸银溶液与 0.005 mol/L 草酸钠混合溶液混合并磁力搅拌 2 h 后形成的白色沉淀经过离心、水洗几次后在干燥箱内 40℃ 烘干待用。将 0.3 mL 乙二胺与 1 mL 异丙醇混合, 待搅拌均匀后向混合溶剂中加入 0.304 g 草酸银, 继续搅拌 0.5 h 至溶解。将合成的溶液通过 0.22  $\mu\text{m}$  的注射器式滤膜过滤后得到无色透明的液体即为本实验所用的无颗粒银基导电墨水。将合成草酸银粉体及墨水进行热分析测试表征。采用接触角仪测量墨水在基板上的接触角。

### 1.4 喷墨打印银导线的制备

将聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)基板用丙酮超声清洗 5 min, 再用去离子水清洗干净, 去掉基板表面油污烘干后待用。将墨水利用商业 Epson Me10 喷墨打印机打印出线条于 PEN 基板, 并将打印后的银线条在加热板上 150℃ 固化 20 min, 通过场发射扫描电子显微镜对 150℃ 热处理的银线微观形貌和银膜厚度进行表征; 采用四探针电阻测试仪, 选银膜上的 3 个不同位置作为测量点, 对测得的方块电阻取平均值, 并利用激光共聚焦显微镜得到的银膜厚度计算出各薄膜的电阻率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 无颗粒墨水的合成

图 1 为实验流程图。首先将合成的草酸银粉末加入到异丙醇与乙二胺的混合溶液中。搅拌溶解后过滤即为实验所需无颗粒墨水。在电脑上绘制出需要打印的银图案, 并将合成的墨水注射到喷墨打印机的墨盒当中。将 PEN 基板放入送纸板中, 随后将银墨水喷墨打印至 PEN 基板上。打印后的基板放置于加热板上, 从室温升温至 150℃ 并保温 20 min。基板随加热板冷却至室温后取下。

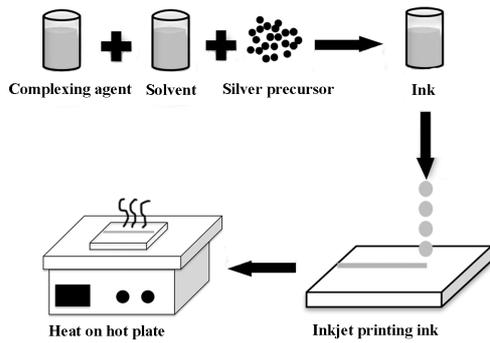


图 1 实验工艺流程图

Fig.1 Flow chart of the experimental

图 2 为本实验中墨水配方的络合反应方程式。氮原子上的孤对电子与银原子的空轨道相结合形成银胺配合物，进而削弱了银与  $C_2O_4^{2-}$  的结合能力，从而降低了草酸银的分解温度<sup>[28]</sup>。

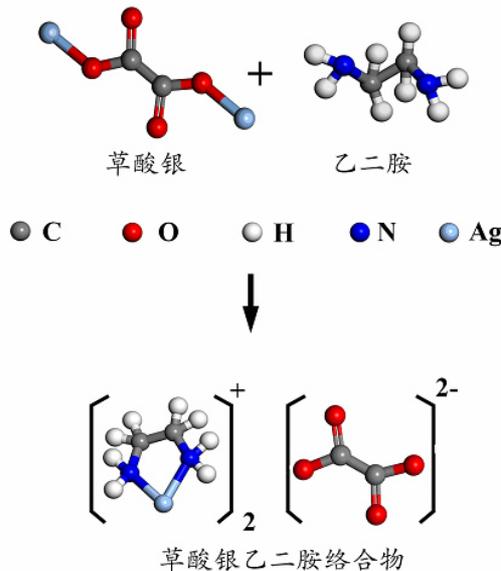


图 2 墨水配方的络合方程式

Fig.2 Chemical reaction involved in the formulation of ink

### 2.2 无颗粒墨水的热分解行为

图 3 所示为草酸银粉末和无颗粒银墨水的 DSC 分析曲线。

由图 3 可见，加入乙二胺络合制备的导电墨水与草酸银表现出截然不同的热分解行为。升温过程中，草酸银粉末在 210℃ 只出现一个强烈的放热峰对应为草酸银的热分解。与之比较银墨水的热分解行为截然不同，墨水的热分解温度比草酸银粉末的

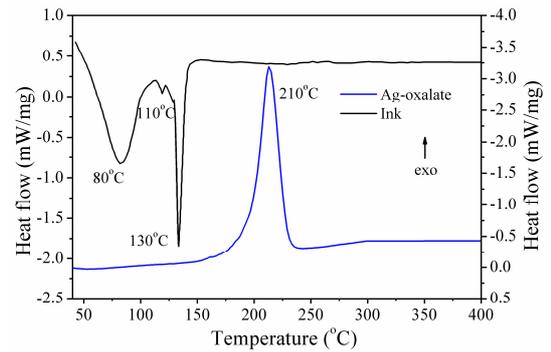


图 3 草酸银粉体及其墨水的 DSC 分析曲线

Fig.3 DSC curves of silver oxalate and silver oxalate ink

热分解温度大大降低。根据 DSC 曲线，导电墨水在 80、110、130℃ 出现 3 个吸热峰，分别对应为溶剂异丙醇的挥发、未络合乙二胺的挥发及银胺络合物的分解。显然，胺参与配位使草酸银化合物热稳定性下降，并且在 130℃ 即可分解为单质银，分解温度远低于草酸银粉末的分解温度，该配方的无颗粒墨水可在较低的温度下即可获得银薄膜。

### 2.3 无颗粒墨水的喷墨打印性能

当墨水打印基板之间的接触角较小时，喷墨打印的线条会均匀且无破碎边缘及“咖啡环”效应产生。图 4 为无颗粒银墨水在 PEN 基板上的接触角。墨水在基板上的接触角大约为 31°，满足喷墨打印技术对于墨水接触角的要求。

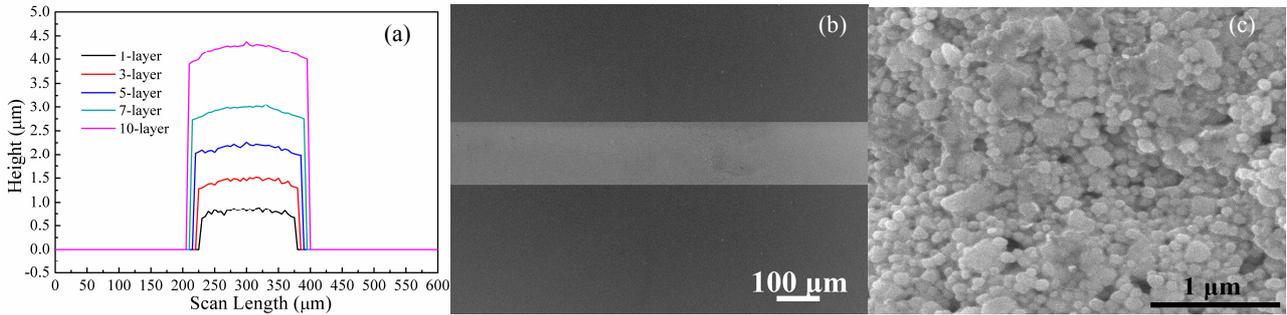


图 4 墨水在 PEN 基板上的接触角

Fig.4 Contact angle of the silver oxalate ink on PEN substrate

分别将打印于 PEN 基板上的 1、3、5、7、10 层银线条置于加热板上 150℃ 固化 20 分钟。电脑画图软件中线条宽度设置为 1.5 mm，对其进行观察和表征的结果如图 5 所示。将不同层数的银线置于激光共聚焦显微镜下，观察到的线条宽度及高度如图 5(a)所示；将打印两层的银线置于电镜下观察线条

轮廓、边缘状态(图 5(b))及表面形貌(图 5(c))。



(a). 不同层数轮廓图; (b). 2 层银线条扫描图; (c). 2 层银线表面扫描形貌图

图 5 喷墨打印银线 150℃ 固化 20 min 的表征图像

Fig.5 Inkjet printing silver line cured at 150℃ for 20 min: (a). Profiles of printed lines versus printed layers; (b). SEM image of printed 2-layer silver line; (c). SEM morphology of 2-layer silver line surface

从图 5(a)可以看出, 打印 1 层的银线条宽度约为 150 μm, 高度约为 0.8 μm。随着打印层数从 1 层增加至 10 层, 银线条宽度从 150 μm 增至 190 μm, 高度从 0.89 μm 增加至 4.29 μm。线条的高度并不是遵循与层数成倍数的关系增加, 主要是因为上层的银会渗入下层银膜的空隙中, 并烧结致密。而线条的宽度增加主要是因为墨水的流动性造成打印中墨水从上层渗入下层。从扫描图片看出银线表面致密均匀, 银颗粒之间连接性良好, 孔洞较少, 且银线边缘光滑不破碎, 无“咖啡环”效应, 打印两层的银线宽度约为 160 μm, 与图 5(a)中激光共聚焦扫描银线轮廓的结果相符合。将不同层数的银线在四探针下测量方块电阻, 根据公式:

$$R_s = \rho / w \quad (1)$$

其中  $R_s$  为银线方块电阻,  $m\Omega/\square$ ;  $\rho$  为银线电阻率,  $\mu\Omega\cdot cm$ ;  $w$  为银线厚度,  $\mu m$ 。计算出各银线的电阻率值, 结果列于表 1。

表 1 不同温度下固化后的银薄膜晶粒尺寸及电阻率值

Tab.1 Grain size and resistivity of silver films cured from various temperatures

打印层数	1 层	3 层	5 层	7 层	10 层
方块电阻/( $m\Omega/\square$ )	70.11	37.02	19.55	13.09	7.51
厚度/ $\mu m$	0.89	1.51	2.21	3.01	4.29
电阻率/( $\mu\Omega\cdot cm$ )	6.24	5.59	4.32	3.94	3.22

由表 1 可见, 随着打印层数的增加, 银线的方块电阻从 70.11  $m\Omega/\square$  逐渐减下到 7.51  $m\Omega/\square$ , 相应的电阻率对应为从 6.24  $\mu\Omega\cdot cm$  降低至 3.22

$\mu\Omega\cdot cm$ , 接近块状纯银电阻率(1.65  $\mu\Omega\cdot cm$ )。电阻率的降低主要是因为打印层数增加之后增加了银线微观组织的致密性, 使银颗粒之间连接性加强, 形成连贯的导电通道。

图 6 为 150℃ 固化 20 分钟喷墨打印 2 层的银图案实物图。



图 6 150℃ 固化 20 min 后的喷墨打印银图案

Fig.6 Silver patterns by inkjet printing after cured at 150℃ for 20 min

从图 6 可以看出银图案线条清晰, 不会出现“晕线”现象, 且 150℃ 热处理后的银图案出现白色金属光泽。此外, 银线与 PEN 基板结合性非常好, 用硬物刮甚至都不会脱离。用 3M 600 胶带去粘喷墨打印银图案, 银图案完全不会脱离, 且撕拉下来的胶带上无任何撕扯下来的银图案。

从上述测试和实验可见所制备的墨水可应用于

柔性基板并喷墨打印出所需图案, 导电性优良, 在印制电子产业有较好的应用前景。

### 3 结论

利用草酸银、乙二胺和异丙醇成功制备了无色透明的无颗粒银导电墨水。由于银离子与胺基发生了络合反应释放了草酸银中的草酸根, 使得墨水的热分解温度(130℃)远低于粉体的热分解温度(210℃)。所合成的墨水在 PEN 基板上的接触角为 31°。将导电墨水喷墨打印于基板, 所制备不同打印层数的银线其线宽有差异并且其厚度并未按照层数线性增加。主要是由于上层的银线会渗入到下层银线的孔洞中去。银线的电阻率值随着打印层数的增加而降低, 其中, 打印 10 层的银线电阻率值低至 3.22  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ , 接近块状银的电阻率值(1.65  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ )。打印后的线条表面光滑边缘清晰, 微观结构致密且线条与基板附着性良好。

#### 参考文献:

- [1] PENG P, HU A, GERLICH A P, et al. Joining of silver nanomaterials at low temperatures: processes, properties, and applications[J]. ACS applied material & interfaces, 2015, 7(23): 12597-12618.
- [2] ROBIN V H, MAHINA S, SANJAY M. Ink-jet printing of hollow SnO<sub>2</sub> nanospheres for gas sensing applications [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97(4): 1035-1040.
- [3] FEILDEN E, BLAMCA E G T, GIULIANI F, et al. Robocasting of structural ceramic parts with hydrogel inks[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(10): 2525-2533.
- [4] YOON S, SOHN S, KWON J, ET AL. Double-shot inkjet printing for high-conductivity polymer electrode[J]. Thin solid films, 2016, 607(31): 55-58.
- [5] GAO Y H, SHI W, WANG W C, et al. Inkjet printing patterns of highly conductive pristine graphene on flexible substrates[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2014, 53(43): 16777-16784.
- [6] TORRISI F, COLEMAN J N. Electrifying inks with 2D materials[J]. Nature nanotechnology, 2014, 9(10): 738-739.
- [7] TAI Y L, YANG Z G. Facile and scalable preparation of solid silver nanoparticles (<10 nm) for flexible electronics[J]. ACS applied material & interfaces, 2015, 7(31): 17104-17111.
- [8] YU Z B, ZHANG Q W, LI L, et al. Highly flexible silver nanowire electrodes for shape-memory polymer light-emitting diodes[J]. Advanced materials, 2011, 23(5): 664-668.
- [9] ROLLER M R. Electrochromic organic and polymeric materials for display application[J]. Display, 2006, 27(1): 2-18.
- [10] HUANG C C, KAO Z K, LIAO Y C. Flexible miniaturized nickel oxide thermistor array via inkjet printing technology[J]. ACS applied materia & interfaces, 2013, 5(24): 12954-12959.
- [11] GAYNOR W, LEE J. Y, PEUMANS P. Fully Solution-processed inverted polymer solar cells with laminated nanowire electrodes[J]. ACS nano, 2010, 4(1): 30-34.
- [12] Crawford G P, 代永平. 柔性平板显示器[J]. 现代显示, 2005(8): 48-53.  
CRAWFORD G P, DAI Y P. Flexible flat-panel displays[J]. Advanced display, 2005(8): 48-53.
- [13] VOSS D, Cheap and cheerful circuits[J]. Nature, 2000, 407(6803): 442-444.
- [14] HUANG G W, XIAO H W, FU S Y. Paper-based silver-nanowire electronic circuits with outstanding electrical conductivity and extreme bending stability[J]. Nanoscale, 2014, 6(15): 8495-8502.
- [15] 聂晓蕾, 王虹, 邹竞. 无颗粒型银导电墨水的制备及其印刷成膜研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 3089-3092.  
NIE X L, WANG H, ZOU J. Synthesis of particle-free silver conductive ink and investigation of fabrication of conductive film by printing[J]. Spectroscopy and spectral analysis, 2012, 32(11): 3089-3092.
- [16] 陈征. 喷涂法制备聚合物太阳能电池器件研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2013.
- [17] 姜永辉. 溶胶-凝胶法制备铜、锂、银掺杂氧化锌薄膜及表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2011.
- [18] 陈亚文. 浸渍提拉法工艺在有机发光二极管以及聚合物太阳能电池中的应用研究[D]. 广州: 华南理工大学.
- [19] 王小叶. 一种无固体颗粒的高性能有机银浆料及其工艺性能的研究[D]. 武汉: 华中科技大学.
- [20] VASEEM M, LEE K M, HONG A R, et al. Inkjet printed fractal-connected electrodes with silver nanoparticle ink [J]. ACS applied materials & interfaces, 2012, 4(6): 3300-3307.

- [21] CHINGA-CARRASCO G, TOBJÖRK D, ÖSTERBACKA R. Inkjet-printed silver nanoparticles on nano-engineered cellulose films for electrically conducting structures and organic transistors: concept and challenges [J]. *Journal of nanoparticle research*, 2012, 14(11): 1213.
- [22] KIM C, NOGI M, SUGANUMA K, et al. Inkjet-printed lines with well-defined morphologies and low electrical resistance on repellent pore-structured polyimide films[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, 4(4): 2168.
- [23] JAHN S F, BLAUDECK T, BAUMANN R R, et al. Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free mod ink without additional stabilizing ligands[J]. *Chemistry of materials*, 2010, 22(10): 3067-3071.
- [24] VASEEM M, MCKERRICHER G, SHAMIM A. Robust design of a particle free silver-organo-complex ink with high conductivity and inkjet stability for flexible electronics[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(1): 177-186.
- [25] WU Y L, LI Y N, ONG B S. A simple and efficient approach to a printable silver conductor for printed electronics[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129(7): 1862-1863.
- [26] DEARDEN A L, SMITH P J, SHIN D Y, et al. A low curing temperature silver ink for use in ink-jet printing and subsequent production of conductive tracks[J]. *Macromolecular rapid communications*, 2005, 26(4): 315-318.
- [27] DONG Y, LI X D, LIU S H, et al. Facile synthesis of high silver content MOD ink by using silver oxalate precursor for inkjet printing applications[J]. *Thin solid films*, 2015, 589: 381-387.
- [28] CHOI Y H, HONG S H. Effect of the amine concentration on phase evolution and densification in printed films using Cu(II) complex ink[J]. *Langmuir*, 2015, 31(29): 8101-8110.