

纳米银导电墨水的制备及其在高精度柔性电路打印中的应用

丁泽宇^{1,2}, 罗书轩^{1,2}, 何瑞博^{1,2}, 吉雅欣^{1,2}, 徐世杰^{1,2}, 景鑫^{1,2}, 张文彦^{1,2}

(1. 西北大学 化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127)

(2. 合成与天然功能分子教育部重点实验室, 陕西 西安 710127)

摘 要: 分别以银纳米颗粒和银纳米线为导电组分, 以 BYK-333 为表面助剂、乙二醇为溶剂制备出 2 类喷墨打印型导电墨水, 采用 MICROPLTTER II 型微纳米沉积系统在柔性透明基底上打印了导电路径, 研究了打印工艺、热烧结固化、封装等对 2 种打印电路的导电性、耐候性和抗弯折等性能的影响。结果表明, 打印机喷头口径和墨水与基底接触角是决定导电电路线宽精度的关键因素, 热烧结处理可以提高银纳米颗粒柔性电路的导电性, 在 160 °C 烧结 30 min 时, 电阻率下降到 16.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, 在空气中放置 90 d 后保持导电性能不变, 1000 次弯折后电阻率上升 12.4%; 随着打印次数增加, 银纳米线打印电路的导电性不断增加, 打印 9 次得到的打印直线单位电阻为 88.9 Ω/cm , 而随着烧结温度和时间的增加电路导电性下降, PDMS 封装可以极大地提高打印电路的稳定性, 在空气中放置 90 d 或弯折 1000 次后导电性能保持不变, 表明基于银纳米材料导电墨水及微纳米沉积系统可以实现高性能和高精度柔性电路的稳定打印。

关键词: 银纳米颗粒; 银纳米线; 导电墨水; 喷墨打印

中图分类号: TB383.2; TN604

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)10-3530-09

随着 5G 为代表的新一代信息技术的快速发展, 人们对电子产品提出更为迫切的柔性化和个性化的需求, 电子产品开始从传统的刚性和规则形状向柔性及更为复杂的外形转变。柔性电子印刷技术得到了广泛的关注和研究, 轻薄化、柔性化和智能化成为电子产品发展的特征和新趋势^[1-3]。柔性电子印刷是通过印刷技术将功能性油墨或者墨水沉积到柔性基底上, 并通过各种后处理实现功能膜层与基底的牢固结合, 成为具有不同功能的电子产品^[4-6]。常见的柔性电子印刷技术包括喷墨印刷^[7-8]、丝网印刷^[9-11]、凹版印刷^[12-13]、刮刀涂布^[14]、喷涂^[15-16]和多种方式混合的印刷工艺, 根据基底和用途需求等可以选择不同的柔性电子印刷技术。目前印刷电子产品已经涵盖了柔性光伏器件^[17-18]、柔性传感器^[19-21]、无线射频标签 (RFID)^[22]、柔性显示^[23,25]和柔性晶体管^[26]等健康医疗和消费电子类产品。

导电油墨是用导电材料制成的墨水, 主要用作印刷导电路径或电极等, 导电墨水对于柔性电子产品开发具有极其重要的作用^[27]。导电油墨根据粘度的不同可以分为 2 种类型: 液体的导电墨水和糊状的导电浆

料。通常, 导电墨水包含导电相、分散剂、载体溶剂和添加剂 (如墨水流动调节剂等), 不同墨水成分组成可能不同, 但导电相是导电油墨必不可少的组成部分。目前, 银 (Ag)^[28-30]、铜 (Cu)^[31-32]、金 (Au)^[33]、碳纳米管 (CNT)^[34-35]和导电聚合物^[36-38]是比较常用的导电墨水导电相材料。其中银材料相较于金和铜, 具有更高的导电性、较低的成本和在环境温度下足够的稳定性, 作为导电墨水的导电相具有更多优势。特别是, 纳米银的导电性和稳定性俱佳, 用它打印形成导电路径后在相当长的一段时间内不会发生变化。

本实验采用自制的银纳米线和银纳米颗粒作为导电相配制出稳定分散的喷墨打印导电墨水, 探究流畅打印的最大墨水固含量, 进行喷墨打印工艺探索, 并研究打印工艺、热烧结固化、封装等各种影响因素对打印电路的导电性和稳定性的影响。

1 实 验

以自制银纳米颗粒和银纳米线为导电相, 加入一定量的有机硅表面助剂 BYK-333、消泡剂和乙二醇, 均匀分散后获得银纳米颗粒和银纳米线导电墨水。分别选用

收稿日期: 2022-07-17

基金项目: 陕西省科技厅项目 (2022GY-384; 2022-LL-JBGS-07; 2021LLRH-05-21; S2022-YD-QFY-0107)

作者简介: 丁泽宇, 男, 1996 年生, 硕士生, 西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127, 电话: 029-81535023, E-mail: 375952127@qq.com

透明聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 和亲水改性聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为打印柔性基底。采用美国 SONOPLTTER II 型微纳米沉积系统进行喷墨打印实验研究, 分别打印出直线和复杂电路图案; 电路封装使用道康宁 184 PDMS 封装胶; 采用 Fluke 12E+ 数字万用表测量打印直线电阻, 日立 SU8010 型扫描电子显微镜观察打印直线的微观形貌等。

2 结果与讨论

分别使用化学还原法和多元醇法合成银纳米颗粒和银纳米线, 其微观形貌如图 1 所示, 银纳米颗粒的 D_{50} 平均粒径为 51.0 nm, 银纳米线的平均直径为 38.9 nm、平均长度为 27.8 μm 。

2.1 导电墨水固含量及浸润性

固含量和浸润性是导电墨水重要的指标, 对导电墨水中银纳米颗粒的用量进行了研究, 制备 50、100、150、175、200 mg/mL 不同银纳米颗粒用量的导电墨水。打印测试结果表明, 200 mg/mL 的墨水吸墨效果差并存在喷头堵塞问题, 175 mg/mL 会出现断线或者阻塞无法实现连续长时间的打印; 而墨水中固含量偏低时, 单次打印的电路导电性不足, 需要多次重复打印。因此, 能流畅打印的银固含量最优浓度为 150 mg/mL。

配制不同浓度的银纳米线导电墨水, 由于纳米线具有 700~750 的长径比, 过高的浓度往往造成银纳米线的相互缠绕, 造成喷嘴阻塞。因此, 选取银纳米线浓度分别为 8.6、18.4、31.2、48.1 mg/mL 的导电墨水, 打印研究表明, 在长时间的打印过程中, 31.2 和 48.1 mg/mL 浓度的墨水均出现了堵塞现象, 因此选择银纳米线浓度 18.4 mg/mL 的墨水作为最佳的打印墨水。

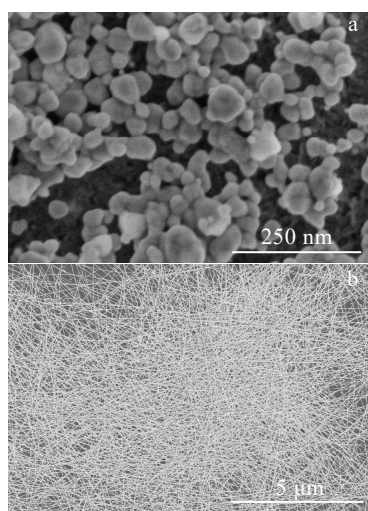


图 1 银纳米颗粒和银纳米线 SEM 形貌

Fig.1 SEM morphologies of silver nanoparticles (a) and nanowires (b)

除了固含量和粘度外, 导电墨水的浸润性是非常关键的参数。当墨水与打印基底呈现疏水性时, 打印过程中墨水容易在基底上流动, 不能形成稳定打印痕迹; 但是润湿性太强时, 导电墨水容易在基底铺展延伸而引起打印线宽过大及咖啡环的问题。一般情况下, 导电墨水与基底的接触角在 30° ~ 60° 范围时适宜打印。PET 薄膜、聚酰亚胺 (PI) 薄膜、PEN 薄膜等是目前常用柔性电子产品基底, 对最优固含量浓度的 2 种导电墨水与 3 种基底的接触角进行测试研究。结果如图 2 所示, 银纳米颗粒墨水与 PI 接触角为 38.5° 、与 PEN 接触角为 49.5° 、与 PET 接触角为 52.2° 。从数据分析看, 墨水在 3 种柔性薄膜基底表面接触角大小适中, 打印实验发现在基底材料表面的打印电路铺展性较好。银纳米线墨水由于固含量仅有 18.4 mg/mL, 在 3 种基底上接触角较大均不容易实现电路打印, 而其在亲水改性的 PET 接触角为 33.3° , 更适宜打印, 如图 2d 所示。

2.2 导电墨水打印电路

本工作采用美国 SONOPLTTER II 型微纳米沉积系统进行喷墨打印实验研究。这个打印系统采用了一种全新的打印模式——通过超声波泵送流体。图 3 为仪器核心部件——分配器的原理结构和实拍图, 通过压电陶瓷产生震动使针头中的流体从喷头中喷射出去, 来达到排空墨水的效果。在不接触基底的状态下, 通过超声波震动使喷嘴液面与基底形成半月状连通, 通过高精度运动轨迹可以构建微米级别的线路。

使用自制的导电墨水在柔性基底上打印出了复杂的电路图, 如图 4a 和 4b 所示。使用不同口径的打印喷头进行打印实验, 得到了不同线宽的柔性打印直线, 如图 4c~4f 所示。其中银纳米颗粒墨水使用 20、50 和 80 μm 口径的打印喷头在 PEN 基底上打印, 得到了线宽为 45.8、101.3 和 159.5 μm 的打印直线, 打印线宽与喷头口径的比值约为 2; 银纳米线墨水使用了 80 μm 口径的打印喷头在亲水改性 PET 基底上进行打印, 得到了线宽为 177.8 μm 的打印直线, 打印线宽与喷头口径的比值略大于 2。

由于纳米线墨水的固含量偏低, 为了实现有效的对比研究, 对银纳米线导电墨水打印电路, 采用 9 次重复打印 (9 次重复打印的固含量浓度与 165.6 mg/mL 相当) 研究了打印次数对银纳米线打印直线性能的影响, 结果如图 5 所示。随着打印次数的不断增加, 线宽在前 4 次逐渐增加, 后趋于稳定; 2 cm 长度导线的电阻呈现先大幅下降然后降幅趋缓的变化趋势。

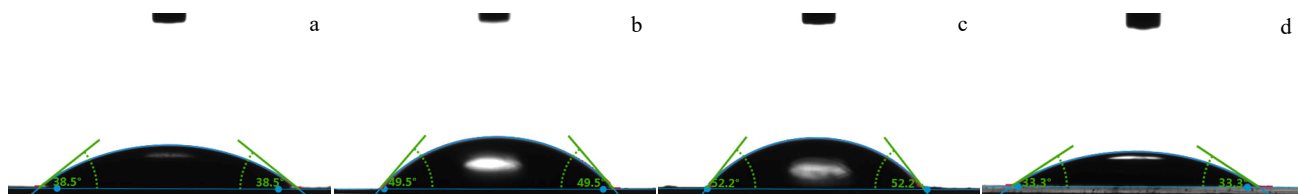


图 2 银纳米颗粒墨水在 PI、PEN、PET 及银纳米线墨水在亲水改性 PET 上的接触角

Fig.2 Contact angles of silver nanoparticle inks on substrate of PI (a), PEN (b) and PET (c); contact angle of silver nanowire ink on hydrophilic modified PET (d)

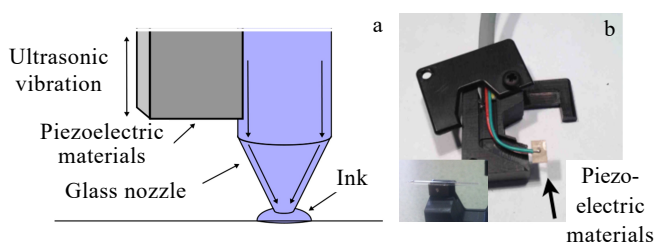


图 3 微纳打印机分配器原理结构图和实拍图, 内插图为安装玻璃喷头后的分配器

Fig.3 Schematic of the micro-nano printer distributor (a) and the real shot (b), the inset in Fig.3b is the distributor after installing the glass nozzle

2.3 打印电路烧结

由于初始打印电路中存在载体溶剂, 导电相也是堆积态存在, 因此电路的导电性并不是很好, 银纳米颗粒导电墨水一次打印电路并不导电, 需要通过烧结提高导

电性。因此, 研究了热烧结温度和时间对银纳米颗粒导电路路导电能力的影响, 分别选取 7 个温度点和 8 个保温时间进行实验研究。打印直线电路在不同温度保温烧结 30 min 后, 电阻率变化情况如图 6a 所示, 随温度提高, 电阻率下降, 160 °C 时达到 $(16.4 \pm 2.1) \mu\Omega \cdot \text{cm}$, 提高烧结温度电阻率没有继续下降。进一步研究了打印电路在不同烧结温度、不同保温时间下电阻率的变化情况, 结果如图 6b 所示, 同一温度条件下随保温时间延长电阻率降低, 保温 30 min 达到最低电阻率, 延长保温时间的变化不明显。160 °C 烧结过程中打印电路的微观形貌演变如图 7 所示, 表明在未烧结前银纳米颗粒是堆积态存在, 随着烧结保温时间的延长, 直径较小的颗粒已经消失, 大颗粒周围形状发生形变并逐渐与周围大颗粒连接形成整体, 颗粒互相融合并形成导电通路。

在 9 次打印时, 长度为 2 cm 的银纳米线打印直线电阻降低到 178.8 Ω , 单位电阻为 89.9 Ω/cm 。对打印 9 次的银纳米线直线进行烧结, 电阻随烧结温度和时间变化如图 8 所示, 持续增加烧结温度到 120 °C 时, 打印电

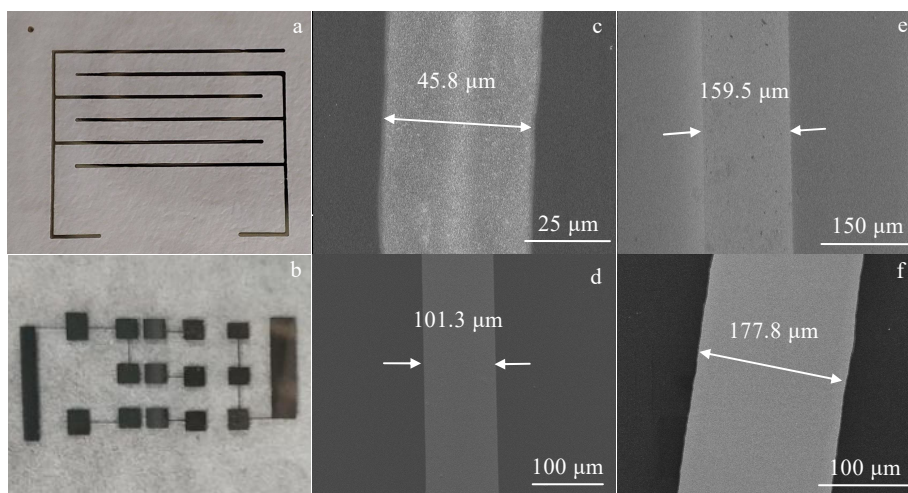


图 4 柔性基底上打印的电路图; 用 20、50 和 80 μm 口径喷头打印的银纳米颗粒导电直线和 80 μm 口径喷头打印出的银纳米线导电直线 SEM 照片

Fig.4 Printed circuit photo on the flexible substrate (a, b); SEM images of the conductive straight lines of silver nanoparticles printed with 20 μm (c), 50 μm (d) and 80 μm (e) nozzles and the conductive line of silver nanowires printed with 80 μm nozzle (f)

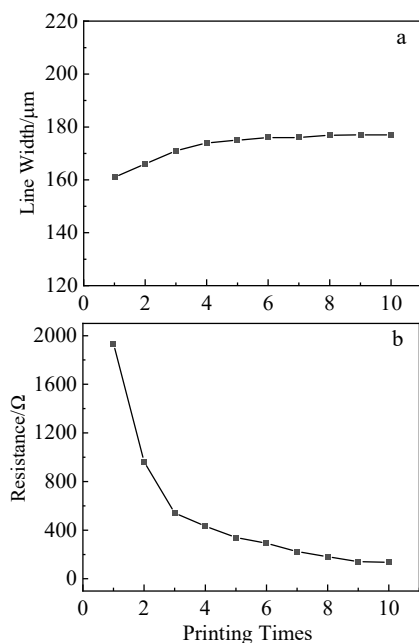


图 5 银纳米线墨水打印直线的线宽和电阻随打印次数变化

Fig.5 Variations of line width (a) and resistance (b) of silver nanowire ink printed straight lines with printing times

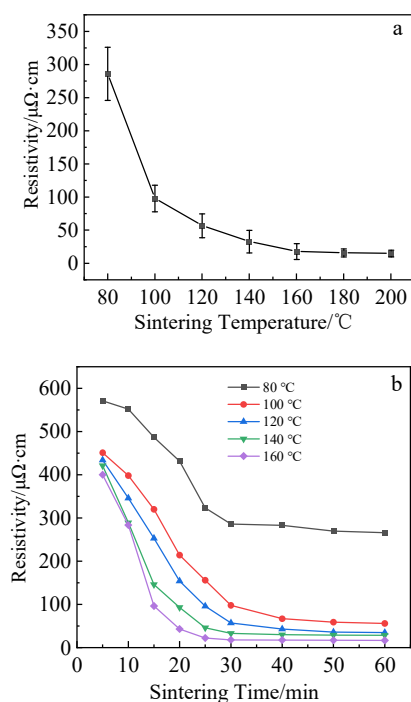
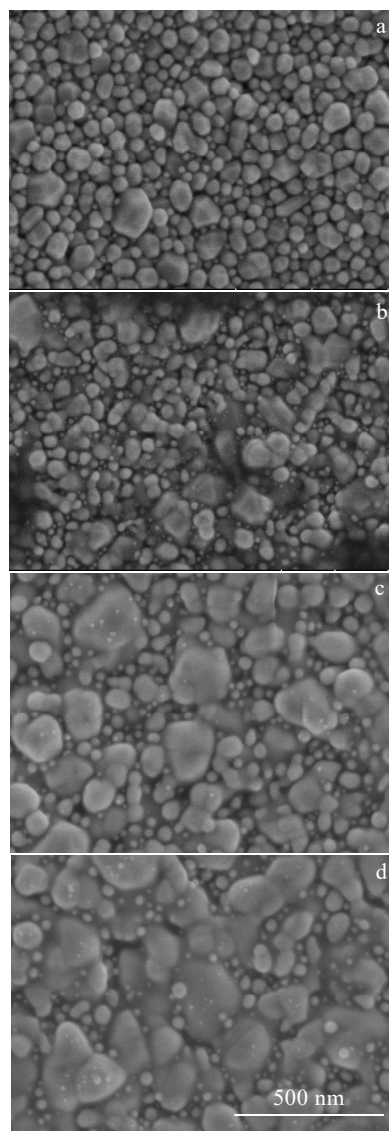


图 6 烧结时间为 30 min 时银纳米颗粒打印直线的电阻率随烧结温度变化及不同烧结温度下电阻率随烧结时间的变化

Fig.6 Resistivity change of the silver nanoparticle-printed lines with sintering temperatures sintered for 30 min (a); resistivity changes of the silver nanoparticle-printed lines at different sintering temperatures with sintering time (b)

图 7 在 160 $^{\circ}\text{C}$ 不同烧结时间时银纳米颗粒打印直线的 SEM 形貌Fig.7 SEM morphologies of silver nanoparticles printed straight lines at 160 $^{\circ}\text{C}$ for different sintering time: (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 20 min, and (d) 30 min

路的电阻开始明显增大, 140 $^{\circ}\text{C}$ 时达到 503 Ω , 160 $^{\circ}\text{C}$ 时电阻增加至 1700 Ω 以上, 和图 6a 数据对比分析发现, 银纳米线和纳米颗粒为墨水打印的电路对热烧结的响应是完全不同的, 其原因在于前者是依靠纳米线互相搭接在一起形成的导电网络实现导电, 如图 9a 所示, 而银颗粒是依靠密排堆积的颗粒烧结后形成了一体化的导线, 如图 7 所示。

不同烧结温度下的银纳米线电路微观形貌如图 9 所示, 未经烧结的电路 SEM 形貌如图 9a 所示, 表明纳米线相互搭接形成了有效的导电网络体系, 通过 120 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 30 min 后, 银纳米线表面出现了收缩现象 (图 9b),

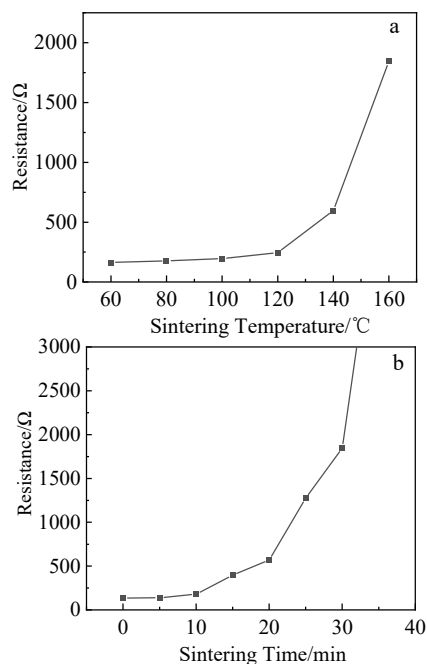


图 8 烧结时间为 30 min 时银纳米线打印直线的电阻随烧结温度的变化; 烧结温度 160 °C 时银纳米线打印直线的电阻随烧结时间的变化

Fig.8 Resistance of the silver nanowires printed line as a function of the temperature sintered for 30 min (a); resistance of the silver nanowires printed line as a function of sintering time at 160 °C (b)

在 140 °C 烧结 30 min 的样品中 (图 9c), 较细的银纳米线已经出现了熔断现象, 在较粗的银纳米线上产生了融化的银球, 160 °C 烧结 30 min 时, 如图 9d 所示银纳米线

网络结构崩塌, 导电性大幅下降。显然加热焊接对电路导电性的积极影响低于银线熔断产生的消极影响, 这导致了其电阻的增大。因此作者认为热烧结并不适用于高密度银纳米线网络的烧结, 无法精密控制热量的作用点, 通过多层叠加的银纳米线网络可以实现良好导电性。

2.4 打印电路稳定性

测试了 2 种打印电路在空气中的稳定性, 结果如图 10a 所示, 银纳米颗粒在烧结温度较高, 所得的打印线路电阻率低、导电性好的情况下, 打印线路长时间置于空气, 电阻率基本上没有变化; 而当烧结温度较低, 所得的打印电路电阻率升高, 导电性较差时, 随着放置在空气中的时间增加, 打印电路的电阻率表现出快速上升然后趋于平缓的趋势。这是由于在较高烧结温度处理后的打印电路中, 银纳米颗粒有一个融化重新组合的过程, 形成了一个整体的导电通路, 空气腐蚀的仅仅是表面结构, 无法作用内部结构, 因而无法对导电通路造成影响, 对打印电路的导电性影响较小; 而烧结温度较低的打印电路中的银纳米颗粒未形成整体结构, 空气可以侵入颗粒之间进行腐蚀, 使得颗粒间接触电阻增大, 打印线路电阻率升高导电性下降。

而经过 PDMS 封装的不同打印次数下的银纳米线打印直线, 在不同银纳米线网络疏密程度和直线电阻的情况下, 都表现了较好的抗空气腐蚀能力, 经过 3 个月的空气中放置未发现明显的导电性降低 (如图 10b 所示)。

由于银纳米线网络状结构与空气的接触面积大, 更容易被空气腐蚀, 因此研究了银纳米线在空气中的腐蚀机理。无任何表面包覆处理的银纳米线打印直线的电阻

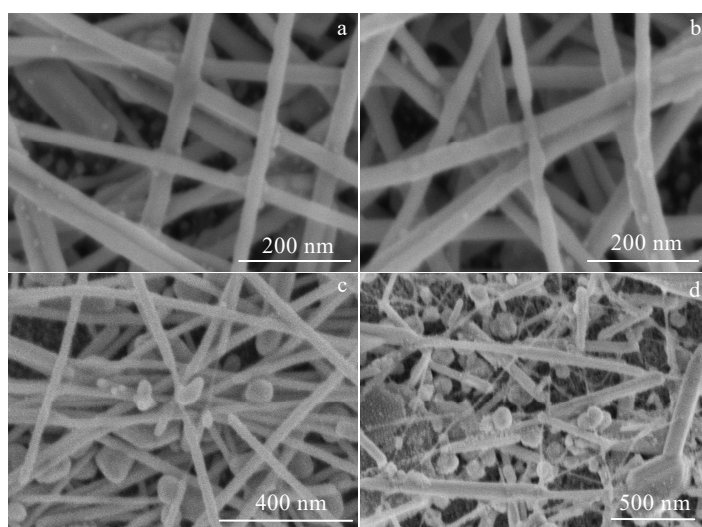


图 9 未烧结及不同温度烧结 30 min 的银纳米线电路的 SEM 形貌

Fig.9 SEM morphologies of unsintered silver nanowires circuit (a) and after sintering at 120 °C (b), 140 °C (c), and 160 °C (d) for 30 min

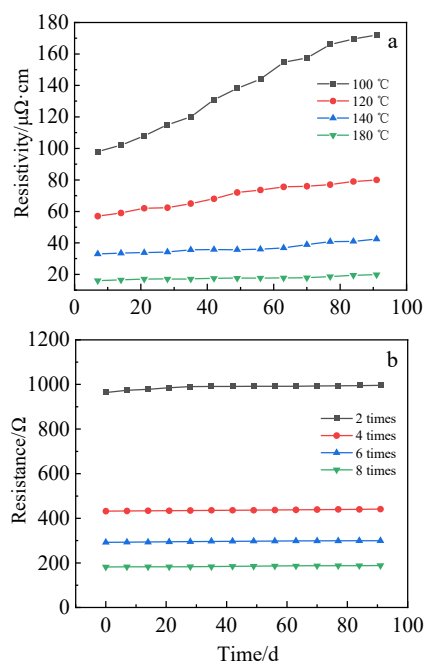


图 10 银纳米颗粒打印直线的电阻率和经 PDMS 封装的银纳米线打印直线的电阻随空气中放置时间的变化

Fig.10 Resistivity of silver nanoparticles printed lines (a) and resistance of PDMS packaged silver nanowires printed lines (b) as a function of place time in air

随着时间的延长, 电阻缓慢增大 (见图 11a), 在 60 d 后电阻明显增大, 直到 70 d 后阻值在几天的时间中

急剧增大 (见图 11b), 直至完全检测不到 (图 11b)。此时银纳米线网络微观形貌如图 11d 所示, 可以观察到 70 d 后的银纳米线网络与新打印的 (图 11c) 相比银纳米线密度大幅下降, 只有大直径银纳米线, 且较粗银纳米线呈现弯折状态, 表面有许多小颗粒, 从粗银纳米线缝隙中可以清楚看到散落在基底表面的小颗粒, 证明较细的银纳米线已经分解为小颗粒, 说明银纳米线被空气腐蚀, 最终被分解成小颗粒, 致使银纳米线网络结构崩塌, 失去导电性。对空气中放置 70 d 的样品进行了 EDS 分析, 如图 12a 和 12b 所示, 除了银元素外, 还检测出了硫元素, 这是新打印银纳米线网络所没有的, 证明银纳米线被空气腐蚀与硫元素有关。为了进一步研究银纳米线空气腐蚀产物, 继续对放置 70 d 的样品进行了 XPS 测试, 以 C 1s 峰的位置 284.1 eV 作为基准线, Ag 3d 的精细谱如图 12c 所示, 2 个峰的位置分别在 367.6 和 373.8 eV, 分别对应于 Ag 的 $3d_{5/2}$ 和 $3d_{3/2}$, 并且从 S 的精细谱 (图 12d) 可以看到, 位置在 160.3 和 161.5 eV 2 个峰对应 S $2p_{3/2}$ 和 S $2p_{1/2}$, 通过与已报道的硫化银的 XPS 谱数据对比, 可以得出样品中的腐蚀产物是硫化银的结论。

通过如图 13 所示的内翻与外翻 2 种形式研究了打印直线在不同弯曲次数时电阻率变化。银纳米颗粒打印直线外翻时, 测量使每次弯曲至曲率为 0.54, 此时导电电阻最大, 1000 次弯折后, 电阻增加率增大到 12.4%;

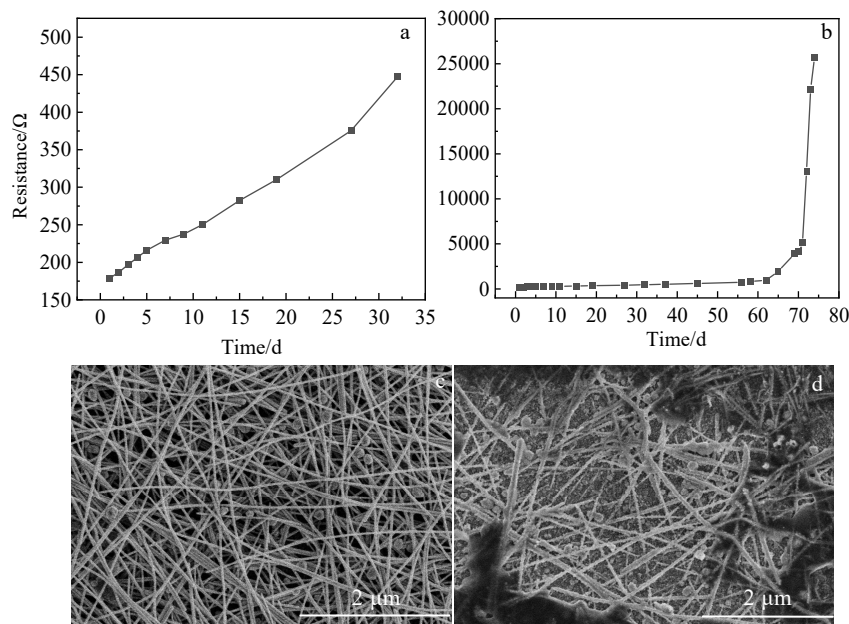


图 11 银纳米线打印直线的电阻随空气中放置天数的变化及银纳米线打印直线腐蚀前后的 SEM 形貌

Fig.11 Resistance change of silver nanowires printed straight line with place days in the air (a, b); SEM morphologies of silver nanowires printed straight line before (c) and after (d) corrosion

而在内翻时, 电阻基本不变。这是由于在外翻时弯折角度增大, 银层由于弯曲扩展而产生裂纹, 而内翻是一个挤压的过程, 不会产生裂纹。由于 PDMS 的包覆对银纳米线起到较好的固定作用, 保护银纳米线避免断裂, 提高了银纳米网络的抗弯折断裂能

力, 使其导电性能够在 1000 次弯折下保持较高水平, 电阻增加仅为 1.9%, 并且内翻和外翻时电阻变化情况相同, 这是由于不论向上弯折还是向下弯折, 银纳米线网络层都是处于基底和 PDMS 2 种柔性材料的包覆下。

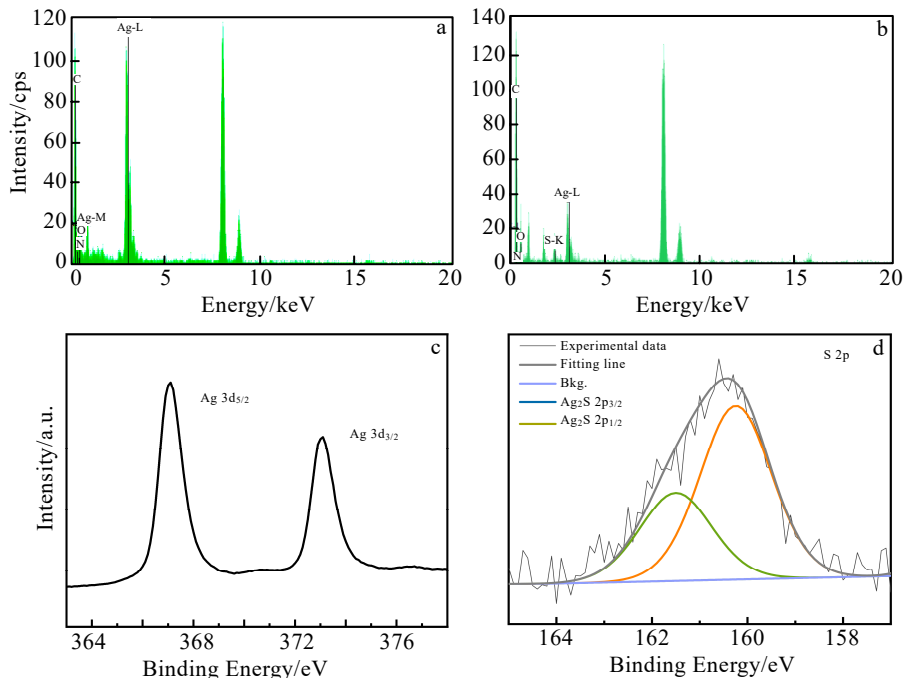


图 12 空气腐蚀前后的银纳米线 EDS 能谱及空气腐蚀后银纳米线 Ag 与 S 的 XPS 精细谱

Fig.12 EDS spectra of silver nanowires before (a) and after (b) air corrosion; XPS fine spectra of element Ag (c) and S (d) in silver nanowires after air corrosion

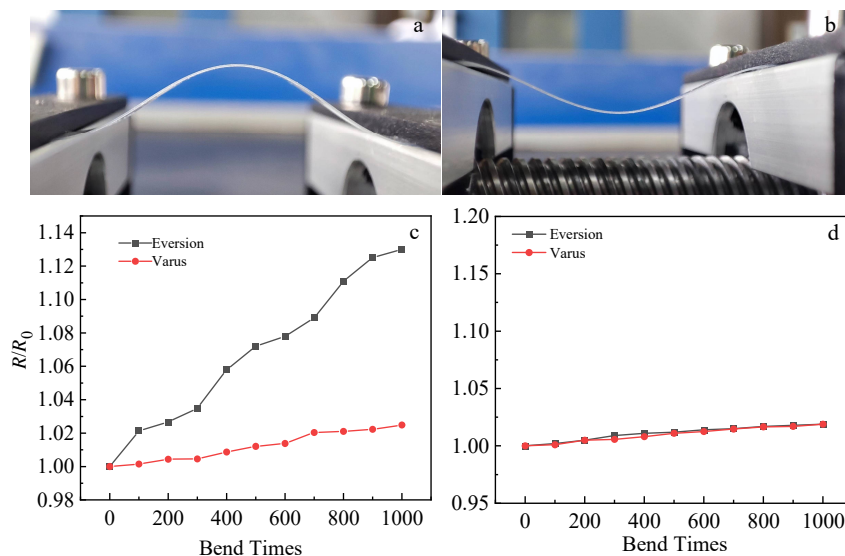


图 13 外翻与内翻实验装置照片; 银纳米颗粒打印直线和封装后的银纳米线打印直线随弯曲次数的导电性变化

Fig.13 Photos of eversion (a) and varus (b) experimental device; R/R_0 changes of silver nanoparticles (c) and packaged silver nanowires (d) printed straight lines with bend times

3 结 论

1) 以乙二醇为溶剂, 添加硅表面助剂 BYK-333, 分别制备了银纳米颗粒和银纳米线为导电相的导电墨水, 其最优固含量分别为 150 和 18.4 mg/mL。

2) 使用不同口径的打印喷头打印出一系列不同线宽的电路图, 其中银纳米颗粒打印电路的最小线宽为 45.8 μm ; 银纳米线打印电路的最小线宽为 177.8 μm 。

3) 通过在 160 $^{\circ}\text{C}$ 热烧结 30 min 制备了电阻率为 16.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 左右的银纳米颗粒打印直线; 通过多次打印制备了一系列电阻不同的银纳米线打印直线, 打印次数为 9 次时, 单位电阻为 89.9 Ω/cm 。

4) 热烧结后的银纳米颗粒打印直线和 PDMS 封装后的银纳米线打印直线在空气中放置 90 d 后保持导电性不变。在 1000 次弯折后, 银纳米颗粒打印直线在外翻时电阻增加率达到了 12.4%, 而内翻电阻基本不变; 而 PDMS 封装后的银纳米线打印直线内外翻 1000 次的电阻增加率仅为 1.9%。

参考文献 References

- [1] Palavesam N, Marin S, Hemmetzberger D *et al.* *Flexible and Printed Electronics*[J], 2018, 3(1): 014 002
- [2] Perelaer J, Smith P J, Mager D *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2010, 20(39): 8446
- [3] Khan Y, Thielens A, Muin S *et al.* *Advanced Materials*[J], 2020, 32(15): 1 905 279
- [4] Bonnassieux Y, Brabec C J, Cao Y *et al.* *Flexible and Printed Electronics*[J], 2021, 6(2): 023 001
- [5] Choi Y R, Kim J, Park S *et al.* *Macromolecular Research*[J], 2015, 23(11): 1068
- [6] Bai Shengchi(白盛池), Yang Hui(杨 辉), Wang Haifeng(汪海风) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2020, 49(4): 1282
- [7] Nir M M, Zamir D, Haymov I *et al.* *The Chemistry of Inkjet Inks*[J], 2010, 10: 225
- [8] Deng D Y, Feng S, Shi M H *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2017, 28(20): 15 411
- [9] Kim Y D, Hone J. *Nature*[J], 2017, 544(7649): 167
- [10] Somalu M R, Muchtar A, Daud W R W *et al.* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2017, 75: 426
- [11] Zhu G J, Ren P G, Yang J J *et al.* *Nano Energy*[J], 2022, 98: 107 327
- [12] Zhang Q, Ren Y F, Wang Z G *et al.* *Flexible and Printed Electronics*[J], 2022, 7(1): 015 007
- [13] Lee M, Parajuli S, Moon H *et al.* *Flexible and Printed Electronics*[J], 2022, 7(1): 014 003
- [14] Pierre A, Sadeghi M, Payne M M *et al.* *Advanced Materials*[J], 2014, 26(32): 5722
- [15] Scardaci V, Coull R, Lyons P E *et al.* *Small*[J], 2011, 7(18): 2621
- [16] Subha V, Ranu A, Shankar A *et al.* *Progress in Organic Coatings*[J], 2022, 166: 106 782
- [17] Thomas J P, Rahman M A, Srivastava S *et al.* *ACS Nano*[J], 2018, 12(9): 9495
- [18] Zhang Y X, Fang J, Li W *et al.* *ACS Nano*[J], 2019, 13(4): 4686
- [19] Yang H, Bai S C, Chen T R *et al.* *Materials Research Express*[J], 2019, 6(8): 086 315
- [20] Shin Y B, Ju Y H, Seo I S *et al.* *Electronic Materials Letters*[J], 2020, 16(3): 247
- [21] Yang Xing(杨 星), Du Dexi(杜得喜), Xie Hui(谢 辉) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(5): 1707
- [22] Choi J H, Shin M G, Jung Y *et al.* *Micromachines*[J], 2020, 11(2): 156
- [23] Gao Y X, Liu R, Wang X P *et al.* *Journal of Electronic Packaging*[J], 2016, 138(3): 031 007
- [24] Lee Y, Suh M, Kim K *et al.* *Organic Electronics*[J], 2017, 43: 64
- [25] Peng H C, Jiang H, Tu S J *et al.* *Optics Letters*[J], 2020, 45(8): 2443
- [26] Kwon H J, Chung S, Jang J *et al.* *Nanotechnology*[J], 2016, 27(40): 405 301
- [27] Tran T S, Dutta N K, Choudhury N R. *Advances in Colloid and Interface Science*[J], 2018, 261: 41
- [28] Shahariar H, Kim I, Soewardiman H *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11(6): 6208
- [29] Yang W D, Liu C Y, Zhang Z Y *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(43): 23 012
- [30] Bhat K S, Nakate U T, Yoo J Y *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2019, 373: 355
- [31] Li W, Li W J, Wei J *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 146(1-2): 82
- [32] Kanzaki M, Kawaguchi Y, Kawasaki H. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9(24): 20 852
- [33] Senel M, Dervisevic M, Voelcker N H. *Materials Letters*[J], 2019, 243: 50
- [34] Han J W, Kim B, Li J *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2014, 50: 249
- [35] Jiang Y Z, Cheng M, Shahbazian-Yassar R *et al.* *Advanced*

- Materials Technologies*[J], 2019, 4(12): 1 900 691 78 677
- [36] Nair N M, Pakkathillam J K, Kumar K *et al. ACS Applied Electronic Materials*[J], 2020, 2(4): 1000
- [37] Singh A, Katiyar M, Garg A. *RSC Advances*[J], 2015, 5(96):
- [38] Barmpakos D, Tsamis C, Kaltsas G. *Microelectronic Engineering*[J], 2020, 225: 111 266

Preparation of Nano-silver Conductive Ink and Its Application in High-Precision Flexible Circuit Printing

Ding Zeyu^{1,2}, Luo Shuxuan^{1,2}, He Ruibo^{1,2}, Ji Yaxin^{1,2}, Xu Shijie^{1,2}, Jing Xin^{1,2}, Zhang Wenyan^{1,2}

(1. College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

(2. Key Laboratory of Synthetic and Natural Functional Molecule of Ministry of Education, Xi'an 710127, China)

Abstract: Two kinds of ink-jet printing conductive inks were prepared with silver nanoparticles and silver nanowires as conductive components, BYK-333 as surface additive and ethylene glycol as solvent, respectively. The conductive lines were printed on the flexible transparent substrate by MICROPLTTER II micro-nano deposition system. The effects of printing process, thermal sintering and packaging on the conductivity, weather resistance and bending resistance of the two printed circuits were studied. The results show that the diameter of printer nozzle and the contact angle between ink and substrate are the key factors to determine the linewidth accuracy of conductive circuit. Thermal sintering treatment can improve the conductivity of silver nanoparticles flexible circuit. After sintering at 160 °C for 30 min, the resistivity decreases to 16.4 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$, keep the conductivity unchanged after being placed in the air for 90 d, and the resistivity increases by 12.4% after 1000 bendings; With the increase of printing times, the conductivity of the silver nanowire printing circuit continues to increase. The unit resistance of the printing line obtained by printing 9 times is 88.9 Ω/cm . With the increase in sintering temperature and time, the conductivity of the circuit decreases. PDMS packaging can greatly improve the stability in the printing circuit. After being placed in the air for 90 d or bent for 1000 times, the conductivity remains unchanged. It shows that utilizing the conductive inks of silver nanomaterials and micro-nano deposition system can achieve stable printing of high-performance and high-precision flexible circuits.

Key words: silver nanoparticles; silver nanowires; conductive ink; inkjet printing

Corresponding author: Zhang Wenyan, Ph. D., Professor, College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, P. R. China, Tel: 0086-29-81535023, E-mail: zhangwy@nwu.edu.cn