

СТАТЬЯ

УДК 547.1-32-304-2:546.571-31

ТОКОПРОВОДЯЩИЕ ЧЕРНИЛА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА*

Мухаметова Г.М., Бузин Н.В., Киселев А.Г., Гриднев А.А.

*ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики имени Н.Н. Семенова
Российской академии наук, Москва, e-mail: 99gridnev@gmail.com*

Разработан новый состав токопроводящих чернил для производства печатных плат с помощью струйного принтера. Чернила основаны на использовании комплексов оксалата серебра с диэтилентриамином. Показано, что разложение комплекса при температурах выше 135–145 °C приводит к образованию наночастиц металлического серебра. При спекании чернил при 200 °C на поверхности диэлектрика в течение 10–20 мин образуется токопроводящий слой с удельной проводимостью 20–30 мОм·см⁻¹. Содержание серебра в чернилах и, соответственно, вязкость чернил контролируются упариванием металлического растворителя в вакууме. Содержание серебра в чернилах может достигать 40% при вязкости чернил 380 сП. Полностью упаренные чернила образуют комплекс оксалата серебра с диэтилентриамином как вязкое масло, которое не приводит к засорению сопел печатной головки при длительном хранении. Высказано предположение, что структура молекулы комплекса оксалата серебра с 1,2-ди- и полиаминами представляет собой скорее линейную, чем циклическую форму. Чернила представляют собой бесцветную или слегка желтоватую жидкость, способную храниться без разложения при температуре морозильника бытового холодильника, но медленно выделяющую частицы серебра при выдерживании при комнатной температуре.

Ключевые слова: серебро, токопроводящие чернила, оксалат серебра, термическое разложение, спекание

*Работа выполнена по теме Госзаказа № FFZE-2022-0009.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ELECTRO CONDUCTING INK BASED ON A SILVER COMPLEX

Mukhametova G.M., Buzin N.B., Kiselev A.G., Gridnev A.A.

*N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences,
Moscow, e-mail: 99gridnev@gmail.com*

Developed a new type of current conducting ink for production of printed circuit boards by inkjet printers. The ink is based on usage of a complex of silver oxalate with diethylenetriamine in methanol. The ink was shown to yield nano particles of metallic silver at temperatures 135–145 °C and higher. Sintering of the ink at 200 °C on the surface of a dielectric material for 10–20 min an electric current conducting layer is formed with resistivity of 20–30 мОм·см⁻¹. Content of silver as well as viscosity of the ink can be adjusted by vacuum evaporation of methanol solvent. Content of silver in the ink can reach up to 40% at viscosity of 380 centipoise solvent. Completely evaporated ink forms complex of oxalate silver with diethylenetriamine as viscose oil that is not capable to clog of print head nozzle upon prolonged storage. A suggestion was made that molecular structure of silver oxalate complex with 1,2-di- and polyamines has rather linear than cyclic structure. The ink is transparent to yellow liquid can be stored in freezer of refrigerator without decomposition for 12 months but slowly decomposes to yield particles of silver at room temperatures.

Keywords: silver, conductive ink, silver oxalate, thermal decomposition, sintering

В последнее время все более востребованной в мелкосерийном производстве печатных плат становится печать токопроводящих дорожек с помощью струйных принтеров [1, 2]. Широкое применение находят как пьезоэлектрические принтеры, так и принтеры капиллярной подачи чернил. Для обоих этих видов принтеров используются чернила с токопроводящими пигментами, наиболее часто для этих целей применяют наноразмерные частицы серебра [1, 2]. В качестве источников серебра можно использовать как суспензии серебра [3, 4], так и растворы соединений серебра, которые при спекании чернил разлагаются с выделением серебра [5, 6]. Каждый из этих подходов имеет как преимущества, так и недостатки.

В литературе имеется большое количество публикаций, посвященных применению поверхностно-активных веществ (ПАВ) в составе чернил [7–9]. При использовании пигментов важную роль играет оптимальный подбор ПАВ, поскольку при спекании ПАВ обычно остается в чернилах и может снижать электрическую проводимость готового изделия вплоть до потери токопроводящих свойств. Применение непигментных чернил позволяет избежать применения ПАВ. Существенным недостатком непигментных (реактивных) чернил является низкая концентрация серебра, которая обычно меньше, чем в пигментных. В пигментных чернилах содержание серебра может достигать 40%, в непигментных чернилах концентрация серебра, как прави-

ло, не превышает 15–20 %. Низкое содержание серебра в некоторых случаях приводит к необходимости многократного нанесения чернил при печати. Однако такие преимущества, как сравнительно низкая стоимость, возможность длительного хранения, обуславливают выбор непигментных (реактивных) чернил. Для получения непигментных серебряных чернил необходимо использовать легко восстанавливаемую соль серебра, которая бы хорошо растворялась в различных растворителях и восстанавливалась при спекании на полимерной подложке. Применение полимерных подложек накладывает температурные ограничения на температуру спекания и, в свою очередь, на выбор источника серебра.

Цель работы – получение непигментных токопроводящих чернил с высоким содержанием серебра.

Материалы и методы исследования

При выполнении экспериментальной работы использовали следующие реагенты: AgNO_3 (х.ч., ООО «Ленреактив», Россия), щавелевая кислота дигидрат (х.ч., Мерк, Германия), KOH (х.ч., Мерк, Германия), метанол (х.ч., «Мерк», Германия), диэтилентриамин (ДЭТА) (х.ч., Мерк, Германия). Все реагенты использовали без дополнительной очистки. Для измерения удельного сопротивления применяли микроомметр ST-2258C (Suzhou Jingge Electronic Co., Ltd, КНР) с четырехточечным зондом. Вязкость определяли с помощью вискозиметра Брукфильда NDJ-8S (Dongguan Tianjian Machinery Equipment Co., Ltd, КНР) при 21°C. Определение содержания серебра в чернилах проводили гравиметрически по результатам обработки чернил при 210 °C в течение 30 мин. Энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию проводили с помощью EDS детектора (Thermo Scientific, Чехия) на сканирующем электронном микроскопе Prisma E (Thermo Scientific, Чехия) в режиме низкого вакуума (давление паров воды в камере – 50 Па) и ускоряющем напряжении 20 кВ.

Чернила получали следующим образом. К 63 г щавелевой кислоты, растворенной

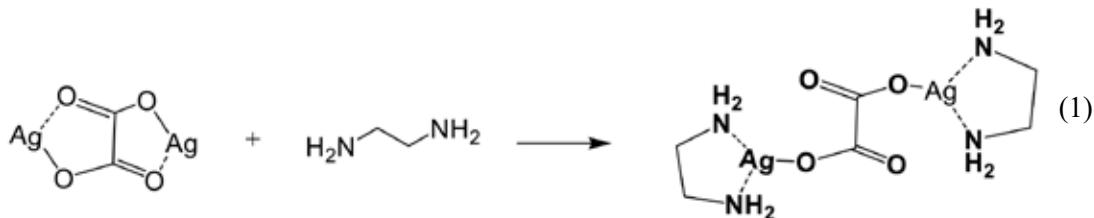
в 200 мл дистиллированной воды (дистиллятор HS.Z11.10D, КНР), добавляли 56 г KOH в 200 мл дистиллированной воды при охлаждении. Доводили раствор до нейтрального значения pH 6–7 путем прибавления 10% раствора щавелевой кислоты. Полученный раствор оксалата калия приливали порциями (не допуская нагревания раствора выше 40 °C) в раствор 170 г AgNO_3 в 300 мл дистиллированной воды. Раствор перемешивали 10 мин. Выпавший оксалат серебра отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе. К 12 г сухого оксалата серебра приливали 50 мл метанола и порционно добавляли при интенсивном перемешивании и охлаждении 12 мл диэтилентриамина. Перемешивали раствор 15 мин, затем фильтровали через 0,8 мкМ фильтр и упаривали под вакуумом водоструйного насоса при комнатной температуре до достижения необходимой вязкости раствора. Готовые чернила имели цвет от бесцветного до светло-желтого.

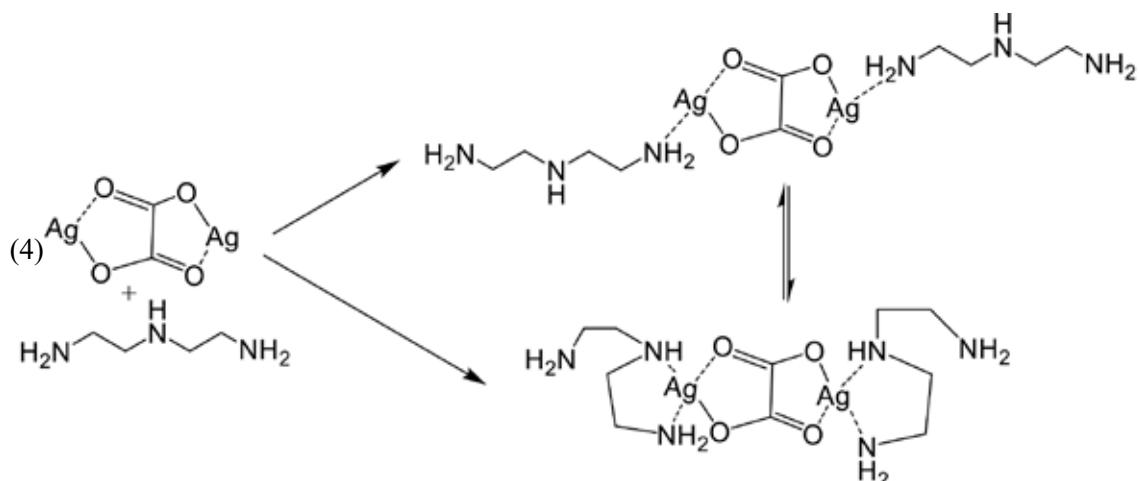
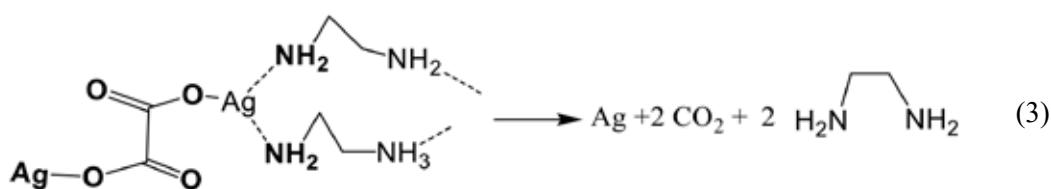
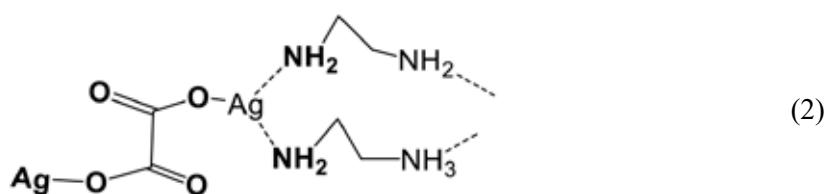
Результаты исследования и их обсуждение

Комплексы оксалатов серебра с ди- и полиаминами изучены недостаточно хорошо. В работе [10] показано, что можно выделить твердый комплекс этилендиамина с оксалатом серебра. В работе [11] получен твердый комплекс оксалата серебра с 1,2-диаминопропаном. В обоих случаях комплекс оксалата серебра получался при осаждении спиртом из реакционного раствора. Однако детального изучения этих комплексов не проводилось. Например, реакция получения (1) постулирована без необходимого обоснования.

Причем возможны и другие структуры, например (2), которые авторами не рассматривались.

Не были проведены в том числе элементный и рентгено-структурный анализы полученных комплексов. Отчасти это можно объяснить нестабильностью комплексов оксалата серебра с диаминами, которые легко разлагаются с выделением молекулярного серебра (3).





Сомнения в достоверности структуры комплекса (1) возникают уже при сравнении данных дифференциальной-сканирующей калориметрии (ДСК). Так, комплекс (1) и комплекс оксалата серебра с бутиламином имеют близкие температуры полного разложения – 138 и 145 °C соответственно, хотя циклическая структура предполагает большее различие в скорости разложения по сравнению с линейной структурой комплекса.

Нами были сделаны попытки выделения комплекса оксалата серебра с диэтилентриамином (ДЭТА) из упаренных под вакуумом чернил. Для этого растворяли упаренные чернила в изобутаноле, по аналогии с комплексом оксалата серебра с бутиламином и/или 1,2-диаминопропаном [11]. Несмотря на то, что избыток ДЭТА растворяется в изобутаноле, комплекс оксалата серебра с ДЭТА выпал в виде вязкой жидкости. Выдерживание этой жидкости при пониженных температурах (морозильная камера бытового холодильника -19 °C) не привела к выпадению твердого осадка комплекса. При такой температуре комплекс переходо-

дил в твердое аморфное состояние – стекло, по аналогии с охлаждением полимеров ниже температуры стеклования. Это указывает на то, что образуется, возможно, линейный комплекс (реакция (2)), а не циклический (реакция (1)). Вероятно, что происходит динамическое равновесие между двумя, циклической и линейной, формами (4).

Возможны и другие структуры комплекса оксалата серебра с ДЭТА. Образование нескольких форм комплекса оксалата серебра с ДЭТА приводит к образованию жидкости, хотя по сравнению с комплексом оксалата серебра с 1,2-пропилендиамином комплекс оксалата серебра с ДЭТА имеет две дополнительные водородные связи в молекуле, что должно способствовать образованию твердой фазы при выделении этого комплекса. По данным ДСК чернил (рис. 1), содержащий комплекс оксалата серебра с триамином, полностью распадается примерно при 135–140 °C (пик положительного тепловыделения) после чего происходит испарение ДЭТА (пик поглощения тепла).

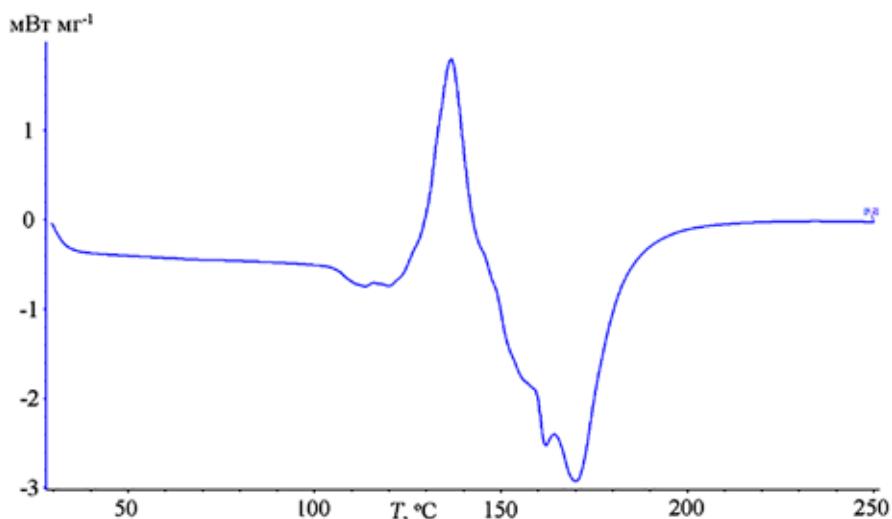


Рис. 1. Зависимость тепловыделения упаренных чернил от температуры по данным ДСК

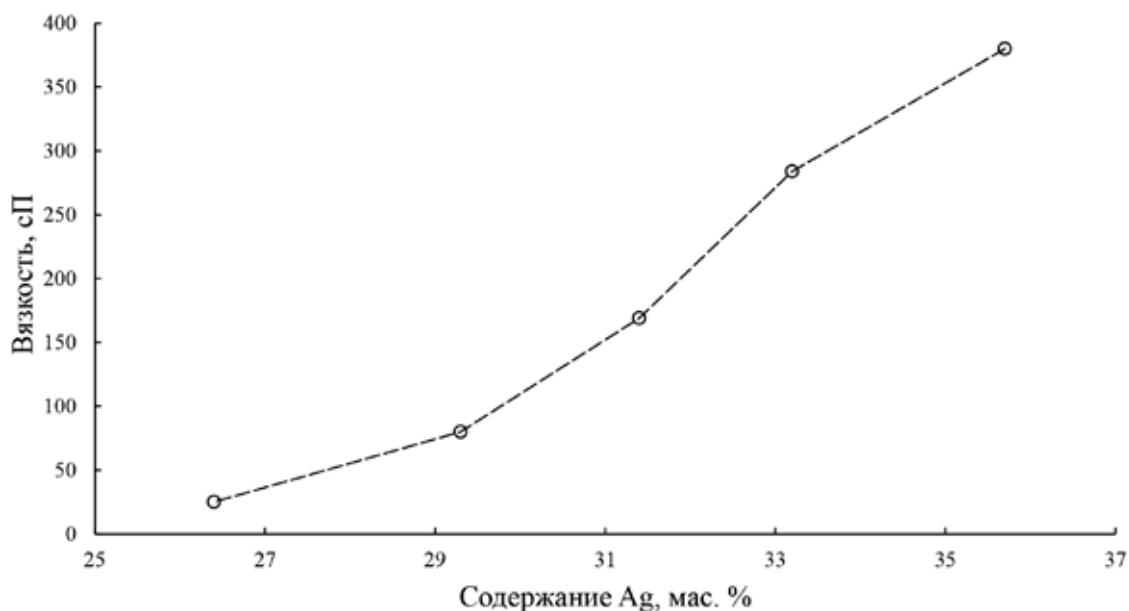


Рис. 2. Зависимость вязкости чернил от содержания серебра

В основе получения чернил данным способом лежит свойство оксалата серебра образовывать комплексы с аминами. Оксалат серебра представляет собой неорганический полимер, комплексообразование которого с аминами приводит к разрушению полимера. Для образования комплекса необходим избыток амина. Проведенные авторами эксперименты показали, что особенно прочные комплексы серебра образуются с 1,2-диаминами, при этом для полного комплексообразования достаточно 20% избытка амина.

Поскольку сопротивление пленки серебра, полученной из серебросодержащих

чернил, имеет антибатную зависимость от температуры спекания, для формирования чернил был выбран диэтилентриамин. Диэтилентриамин имеет температуру кипения около 210 °C, что является наиболее высокой температурой среди доступных 1,2-диаминов. Высокая температура кипения амина позволяет работать с наиболее часто применяемыми для создания печатных плат полигидридными пленками, рабочая температура которых может достигать 250–300 °C.

Комплекс оксалата серебра с ДЭТА обладает таким свойством, как образование вязкой жидкости с аморфной структурой, а не твердого осадка.

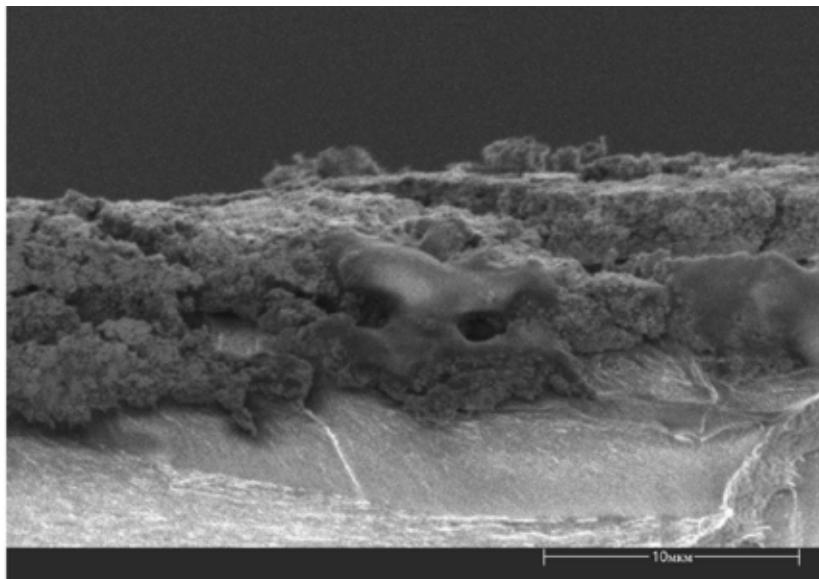


Рис. 3. Поперечный срез отверженных при 200 °С чернил.
Верхний (темный) слой – серебро толщиной 7–8 мкМ,
нижний слой – полиимид (увеличение 6500)

Таким образом, простым выпариванием (рис. 2) можно регулировать вязкость чернил, что важно в некоторых случаях, например, для получения серебряной дорожки определенной толщины за один проход принтера. Готовые чернила сохраняли свои свойства в течение 12 месяцев при хранении в бытовом морозильнике (-19 °С). При этом может выделяться небольшое количество осадка, который проходит через фильтр, при пропускании раствора через 0,8 мкМ фильтр, что исключает обструкцию сопла принтера при хранении чернил в печатной головке принтера из-за испарения метанола. При комнатной температуре чернила медленно разлагаются с выделением черного осадка металлического серебра. Готовые чернила необходимо предохранять от воздействия прямого света, поскольку под влиянием УФ-излучения происходит восстановление серебра.

После отверждения чернил при 200–210 °С в течение 15–20 мин образуется слой металлического серебра с матовой поверхностью (при формировании слоя толщиной от 8 мкМ и выше). При меньшей толщине слоя возможно образование зеркального слоя серебра. На поперечном срезе отверженных на полиимидной пленке чернил показана морфологическая структура слоя серебра (рис. 3).

Отверженные чернила представляют собой слой спеченных частиц серебра, состоящий из микросфер, размеры которых находятся в нанометровом диапазоне.

На срезе (рис. 3) видны также полости, образованные, вероятно, при испарении растворителя и выделении углекислого газа, образующихся при разложении оксалата серебра по реакции (3).

Видимо, вследствие наличия полостей в слое серебряного покрытия удельное сопротивление получаемого серебряного слоя составляет 20–30 мОм·см⁻¹, что во много раз больше удельного сопротивления листового серебра. Однако полученные значения удельного сопротивления спеченного слоя серебра соответствуют для описанных в литературе лучших серебряных чернил [5, 6], удельные сопротивления которых принимают значения около 30 мОм·см⁻¹. Полученный слой спеченных чернил характеризуется хорошей адгезией к полиимидной подложке, выдерживая до 200 попеременных изгибов налево-направо под прямым углом при радиусе изгиба 6 мм.

Заключение

Предложена технологически удобная и относительно недорогая в производстве методика получения серебросодержащих чернил для струйных принтеров. Отличительным параметром данной методики является применение термически легко разлагаемого соединения серебра. Представленная методика рекомендована для получения чернил с содержанием серебра до 40 мас. %. Высыхание чернил при хранении в печатной головке принтера не вызывает закупорку сопел печатной головки.

Сравнение полученных результатов с данными из литературных источников, посвященных исследованию серебряных чернил для струйных принтеров, позволяет сделать вывод, что независимо от химического состава чернил и способа их отверждения предельными значениями для удельного сопротивления отверженных чернил на основе комплексных соединений серебра являются, по-видимому, значения около $20 \text{ м}\Omega\cdot\text{см}^{-1}$.

Список литературы

1. Fingolo A.C., de Moraes V.B., Costa S.V., Correa C.C., Lodi B., Santhiago M., Bernardes J.S., Bufon C.C.B. Enhanced Hydrophobicity in Nanocellulose-Based Materials: Toward Green Wearable Devices. *ACS Appl. Bio Mater.* 2021. Vol. 4. No. 9. P. 6682–6689. DOI: 10.1021/acsabm.lc00317.
2. Claypole A., Claypole J., Claypole T., Gethin D., Kilduff L. The effect of plasma functionalization on the print performance and time stability of graphite nanoplatelet electrically conducting inks. *J. of Coat. Tech. and Res.* 2021. Vol. 18. No. 1. P. 193–203. DOI: 10.1007/s11998-020-00414-4.
3. Mukai Y., Suh M. Enhancing the electrical properties of inkjet-printed silver ink by electrolyte sintering, photonic sintering, and electroless plating. *Sci. of Sinter.* 2021. Vol. 53. No. 1. P. 119–126. DOI: 10.2298/sos2101119m
4. Hong G.B., Luo Y.H., Chuang K.J., Ma C.M. Preparing and applying silver nanoparticles in conductive ink and inkjet painting. *J. of Nanosci. and nanotech.* 2021. Vol. 21. No. 12. P. 5979–5986. DOI: 10.1166/jnn.2021.19518.
5. Shen Y., Liu Z., Wei A. Synthesis of conductive silver films by particle-free silver ink. *Gongneng Cailiao.* 2015. Vol. 46. No. 21. P. 21119–21123. DOI: 10.3969/j.issn.1001-9731.2015.21.025.
6. Yang W., Hermerschmidt F., Mathies F., List-Kratochvil E.J.W. Comparing low-temperature thermal and plasma sintering processes of a tailored silver particle-free ink. *J. of Mater. Sci.: Mater. in Electr.* 2021. Vol. 32. No. 5. P. 6312–6322. DOI: 10.1021/jms.1c00317.
7. Skarżyński K., Krzemiński J., Jakubowska M., Słoma M. Highly conductive electronics circuits from aerosol jet printed silver inks. *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. P. 18141. DOI: 10.1038/s41598-021-97312-5.
8. Hu D., Ogawa K., Kajiyama M., Enomae T. Characterization of self-assembled silver nanoparticle ink based on nano-emulsion method. *R. Soc. Open Sci.* 2020. Vol. 7. No. 5. P. 200296. DOI: 10.1098/rsos.200296.
9. Jung I., Jo Y.H., Kim I., Lee H.M. A Simple Process for Synthesis of Ag Nanoparticles and Sintering of Conductive Ink for Use in Printed Electronics. *J. Electron. Mater.* 2011. Vol. 41. P. 115–121.
10. Yang W., Wang C., Arrighi V. Silver Oxalate Ink with Low Sintering Temperature and Good Electrical Property. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10. P. 3830–3837.
11. Yang W., Mathies F., Unger E.L., Hermerschmidt F., List-Kratochvil E.J.W. One-pot synthesis of a stable and cost-effective silver particle-free ink for inkjet-printed flexible electronics. *J. of Materials Chemistry C.* 2020. Vol. 8. No. 46. P. 16443–16451.