

铜基无颗粒型导电墨水的性能研究

金文君, 冯晓龙, 杨操, 刘文涛, 陈金周, 黄灵阁
(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 通过测定导电涂层电阻率来确定导电墨水的最佳制备工艺参数。**方法** 以醋酸铜为前驱体, N,N-二甲基乙醇胺为络合剂, 甲酸为还原剂, 制备导电性高的铜基无颗粒型导电墨水。采用化学还原法制备铜基无颗粒型导电墨水, 通过正交实验研究烧结温度、烧结时间以及 $\text{Cu}^{2+}:\text{H}^+:\text{NH}_4^+$ 的比例对涂层导电性的影响, 确定最佳的制备工艺。**结果** 制备的铜基无颗粒型导电墨水在弱碱性环境下较稳定, 墨水中的 $\text{Cu}^{2+}:\text{H}^+:\text{NH}_4^+$ 的最佳物质的量之比为 1:3:3。该配方的墨水具有很高的稳定性和导电性能, 在玻璃基材上滴涂经 160 °C 下热处理 30 min, 得到的涂层电阻率仅为 0.18 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。**结论** 初步实现了铜基无颗粒型导电墨水的低温烧结。

关键词: 导电墨水; 醋酸铜; 无颗粒型; 化学还原法; 煅烧

中图分类号: TS802 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0113-05

Properties of Copper-based Particle-Free Conductive Ink

JIN Wen-jun, FENG Xiao-long, YANG Cao, LIU Wen-tao, CHEN Jin-zhou, HUANG Ling-ge
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to determine the best preparation process parameter of the conductive ink by measuring the resistivity of conductive coating. Taking copper acetate as precursor, N,N-Dimethylethanolamine as complexing agent, and formic acid as reductant, the copper-based particle-free conductive ink of high conductivity was prepared. Copper-based particle-free conductive ink was prepared in chemical reduction method. The influence of the sintered temperature and time, and the ratio of $\text{Cu}^{2+}:\text{H}^+:\text{NH}_4^+$ on the coating conductivity was studied through orthogonal experiment to determine the best preparation process. The copper-based particle-free conductive ink with the optimal mole ratio of $\text{Cu}^{2+}:\text{H}^+:\text{NH}_4^+$ in the ink of 1:3:3 was stable in weak alkaline. The ink with optimal formula possessed high stability and conductivity. With the ink dropped and applied on the glass substrate to be cured for 30 min at 160 °C, the coating resistivity obtained was only 0.18 $\mu\Omega\cdot\text{m}$. In conclusion, the low-temperature sintering of copper-based particle-free conductive ink is primarily achieved.

KEY WORDS: conductive ink; copper acetate; particle-free; chemical reduction method; calcination

随着印刷电子行业的兴起, 导电墨水逐渐成为国内外研究的热点, 性能优良的导电墨水在智能标签、柔性显示器、太阳能电池等方面的应用潜力巨大^[1-4], 在韩国^[5-8]、日本^[9-10]、德国^[11]等发达国家, 使用基于导电墨水的喷墨印刷技术日趋成熟。纳米金、银导电墨水因其良好的导电性而受到人们的青睐, 但由于价格高、潮湿环境下易迁移, 使得其的实用性降低。寻找代替金、银等贵金属的导电填料成为目前研究

的重点。铜凭借其低廉的价格、良好的导电性能被广泛地研究。虽然基于纳米铜的导电墨水已成为该领域的研究热点^[12], 但是纳米铜颗粒本身易团聚且在空气中极易发生氧化, 氧化生成的氧化铜电阻率 ($5.1\times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}$) 远高于铜 ($1.71 \mu\Omega\cdot\text{cm}$), 因此, 无颗粒型导电墨水成为了新的研究方向。

无颗粒型导电墨水主要由金属前驱体、配体、溶剂等组成, 不需添加保护剂即可获得稳定性较高的导

收稿日期: 2016-10-16

作者简介: 金文君 (1990—), 女, 郑州大学硕士生, 主攻导电墨水。

通讯作者: 黄灵阁 (1965—), 女, 郑州大学副教授、硕导, 主要研究方向为包装印刷。

电墨水。将墨水转印于基材上形成图案或湿膜,经高温烧结,金属粒子被还原为金属单质,从而得到导电图案或薄膜^[13-15]。目前美国、日本、中国等国家已经对铜基导电墨水进行了初步研究,铜基导电墨水烧结温度仍然较高,在未通入保护气体的气氛炉中烧结易被氧化,因此需要针对这些问题进行改进。文中通过实验优化墨水配方,以期获得性能优良的导电墨水。

1 实验

1.1 原料及设备

原料:醋酸铜,上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基乙醇胺,国药集团化学试剂有限公司;甲酸,天津市风船化学试剂科技有限公司;丙三醇,天津市凯通化学试剂有限公司;乙二醇,天津市光复精细化工研究所;蒸馏水。

设备:AQ1140 型电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;78-1 型磁力搅拌器,金坛市杰瑞尔电器有限公司;BZY-2 型全自动表/界面张力仪,上海衡平仪器仪表厂;NDJ-5S 型数显粘度计,上海衡平仪器仪表厂;PHS-3C 型 pH 计,上海仪电科学仪器股份有限公司;QXR-12-30 马弗炉,上海黔通仪器科技有限公司;OLYMPUS BX51,奥林巴斯(北京)销售服务有限公司;ST2253 型数字式四探针测试仪,苏州晶格电子有限公司。

1.2 醋酸铜导电墨水的制备

实验通过以下方法共制备 9 组样品。操作步骤如下所述。

1) 取一定比例的丙三醇、乙二醇、N,N-二甲基乙醇胺混合后,置于磁力搅拌器上搅拌 10 min。

2) 向混合溶液中加入相应量的醋酸铜,溶液由蓝紫色变成蓝色,此时即得深蓝色含有铜氨离子的溶液。

3) 按表 1 中的比例取定量甲酸,逐滴加入到上述混合溶液中,搅拌使其充分溶解,即可得到含有铜离子的无颗粒型导电墨水样品。

4) 配方见表 1(文中配方比例均为物质的量之比)。

1.3 导电涂层的制备

将制备的墨水样品均匀涂覆到玻璃载玻片上,放到马弗炉中在不同温度下烧结,每组样品重复烧结 3 次。设定烧结程序均是升温 30 min,恒温加热 2 h,然后降温至室温,即可得到烧结后导电涂层。将导电涂层制备成 1 cm × 1 cm 的样品并编号。

1.4 墨水及导电涂层的测试

观察配置溶液是否有沉淀,用超声波涂层测厚仪测得每个样品的厚度,查阅并记录相关测试参数,室温

下使用四探针测试仪测量待测样品并计算得到电阻率。

表 1 墨水样品配方
Tab.1 The formulas of ink samples

样品 编号	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2/\text{HCOOH}$	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO})_2/(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
1	1 : 3	1 : 2
2	1 : 3	1 : 3
3	1 : 3	1 : 4
4	1 : 4	1 : 2
5	1 : 4	1 : 3
6	1 : 4	1 : 4
7	1 : 5	1 : 2
8	1 : 5	1 : 3
9	1 : 5	1 : 4

注:测试温度为 25 ℃,相对湿度为 40%

2 结果与讨论

2.1 铜胺比对导电性能的影响

由于醋酸铜很难溶于大多数有机溶剂^[16],需要在有机溶剂中加入配体(络合剂)将其转化成配位物,所形成的配位络合物不仅可以提高在有机溶剂中的溶解性,而且能够降低其分解温度^[17-18],因此,文中选取 N,N-二甲基乙醇胺为醋酸铜的络合剂。设计实验方案探讨铜胺比对墨水导电性能的影响。

在室温下制备的 9 种导电墨水的沉淀情况可以看出,1,4,7 号样品静置几分钟出现沉淀,静置 12 h 后又出现较多沉淀,其他样品长期放置无沉淀结晶。通过 1,2,3 号样品的配方对比,在甲酸添加量一定的情况下,铜胺配比为 1 : 2 时,配制的墨水静置几分钟出现沉淀,稳定性较低;铜胺配比大于 1 : 2 时,墨水稳定性好。Tetsu Yonezawa 等^[19]研究的铜导电墨水中甲酸铜和己胺的配比为 1 : 2.6,稳定性高,导电性能好。通过大量实验验证得出铜胺配比大于 1 : 2 时,醋酸铜不能全部被 AMP 络合,剩余不能被溶解的部分醋酸铜,导致体系溶解性差、溶解时间长。随着存储时间的增加以及存储条件的变化,墨水中就会有铜离子析出,因此降低了墨水中铜的含量,从而降低了烧结后涂层的导电性。

为了进一步探究铜胺比对墨水稳定性以及导电性的影响,对样品进行热分析。在相同条件下不同铜胺配比的 TG/DTG 曲线见图 1。图 1 中 a, b 分别表示表 1 中的 2,3 号样品。从图 1 中观察到 2 种样品的最快分解温度都在 160 ℃左右,且最终分解温度分别是 175.05, 174.81 ℃。这 2 种样品的最快、最终分解温度大致相同,但是其分解率分别为 92.89%和 93.58%,以上初步表明铜胺配比对其分解温度影响较低,对其络

合物的分解影响较大。经过测试分析 2 种样品的铜含量分别是 7.11% 和 6.42%，即铜氨配比为 1:3 时，其络合物的表明分解率越高，反应得到的铜含量较多。

铜氨配比为 1:3 时，电阻率值波动不大、较稳定，烧结涂层较匀称、致密。当铜氨配比增加到 1:4 时，电阻率明显增大，导电性降低。这是因为添加的氨过量时会与体系的甲酸反应生成分解温度更高的有机物质，在相同的烧结温度下剩余的残留物质越多，铜含量纯度越低，涂层导电性越差。最后再通过表 3 中电阻率的对比，墨水中铜氨配比为 1:3 时，烧结涂层的导电性较好。

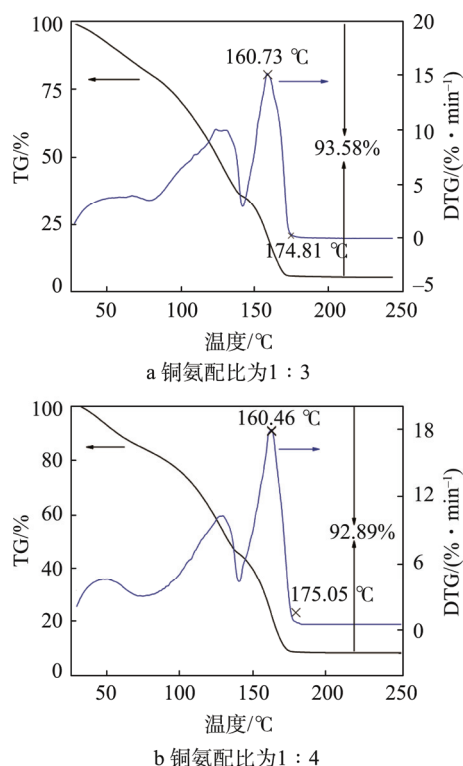


图 1 铜基墨水在氮气气氛下以 10 °C/min 升温速率的 TG/DTG 曲线

Fig.1 TG/DTG curves for the cooper ink at an annealing of 10 °C/min in nitrogen atmosphere

2.2 铜酸比对导电性能的影响

通过研究样品的电阻率 ρ ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) 表示导电涂层的导电性。从而得到导电性能好的墨水配方。电阻率 ρ ，单位体积的阻值可以反映材料的导电性，只与材料的类别有关，而与正方形边长无关。文中使用四探针电阻测试仪测量 9 组样品的电阻率分别为 0.86, 0.18, 1.84, 1.38, 1.82, 6.51, 4.42, 6.42, 2.73 $\mu\Omega\cdot\text{m}$ 。可知 2 号样品的电阻性最低, 6 号样品的电阻率最高, 表明铜酸比对墨水烧结涂层电阻率的影响较大, 加入的甲酸能够还原墨水中的 Cu^{2+} , 以及部分铜单质被空气气氛炉中的氧气氧化生成导电性差的氧化亚铜, 1 号样品中, 甲酸的量不足以还原这部分铜的氧化物,

因而涂层的导电性下降。导电涂层中生成铜的氧化物使部分地方铜颗粒连接不连续, 生成的铜颗粒不均匀、不致密, 导致导电路径不连续; 继续添加甲酸的量, 当铜酸配比为 1:4 时, 电阻率达到最小值且波动较小, 即涂层中导电颗粒连接性好, 导电性能优异。铜酸配比为 1:5 时, 涂层的电阻率反而增大, 图 2 中 3, 6, 9 号样品的表面结构疏松, 致密性差。这是由于甲酸在还原 Cu^{2+} 过程中产生 CO_2 和 H_2 , 甲酸越多, 反应过程中产生的 CO_2 , H_2 穿过涂层表面扩散到烧结气氛中的频率越大, 在相同烧结条件下涂层表面出现的孔洞越多, 使导电颗粒间距离变大, 铜颗粒连接性变差, 从而烧结涂层的导电性能变差。

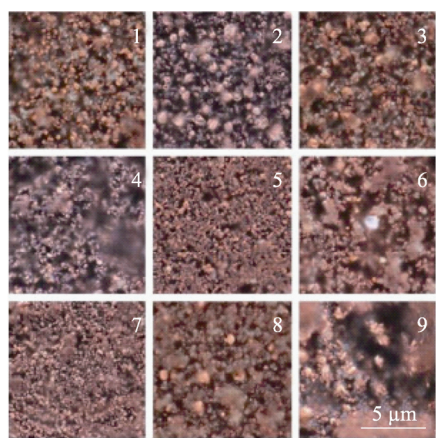
2 号、3 号涂层的电阻率分别为 0.18, 1.84 $\mu\Omega\cdot\text{m}$, 铜酸配比为 1:3 和 1:4 时电阻率都较小, 当铜酸配比为 1:4 时导电性更好。这是由于在形成铜颗粒的过程中, 主要分为核成型、核生长等 2 个过程。烧结的第 1 阶段主要是铜颗粒的核成型过程, 然后少部分的成型铜颗粒继续核生长过程; 第 2 阶段是涂层中大部分较小铜颗粒的核生长。当铜酸配比为 1:3 时, 此时大多数铜颗粒发生核成型, 少部分发生核生长, 所以铜颗粒都较小, 宏观上看起来比较致密, 铜颗粒间开始互相接触并连接。随着甲酸的增多, 当铜酸配比为 1:4 时, 多数铜颗粒发生核长大, 此时不同尺寸的铜颗粒共存, 使得铜颗粒的接触面积增加, 铜颗粒间的连接性更加好, 因而涂层导电性增加, 导致涂层的电阻率降低, 通过以上分析, 当铜酸配比为 1:4 时, 涂层的导电性最好。

2.3 烧结温度和时间对导电性能的影响

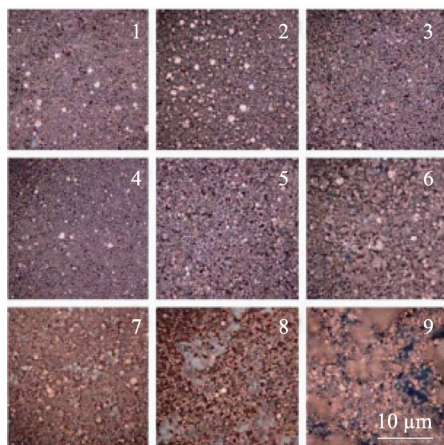
目前, 导电墨水的烧结工业比较复杂, 且烧结温度高^[20-21], 烧结工艺复杂, 尤其纳米铜导电墨水在烧结过程中极易被氧化, 通常加入保护剂如 PVP 或者在保护气体中烧结。实验配置的铜导电墨水在空气气氛炉中烧结且烧结温度不高, 能够得到电阻率较低的导电涂层。2 号、3 号样品的 TG/DTA 见图 1, 样品在 175 °C 左右曲线趋于平衡, 质量不再变化, 160 °C 时质量损失较大, 通过分析得知该阶段是醋酸铜墨水被还原^[22], 175 °C 是最终的分解温度, 烧结温度高于 175 °C 时不会增加 Cu 单质的含量, 反而增加导电涂层的氧化和碳化, 所以实验初步设置烧结温度为 150, 160, 170, 180 °C 等 4 个温度梯度, 并在马弗炉中进行烧结。烧结后的电阻率见图 3。

图 3 中 2, 3, 5, 6 分别对应表 1 中的 4 种配方, 从图 3 中看出, 4 种样品在 160 °C 时的电阻率较低, 由于烧结环境是空气氛围, 烧结过程中马弗炉中的空气氧化反应生成的 Cu 单质, 从 TG 图中看出墨水最终的分解温度为 175 °C, 在 175 °C 时导电涂层不只有铜单质, 可能含有 Cu_2O 以及残留的一些有机物质。从

图3中看出180℃时电阻率明显高于其他温度,由此推测烧结温度高于180℃时,电阻率将会降低,由此得出160℃是最佳烧结温度。



a 1000倍



b 500倍

图2 放大不同倍数的导电涂层烧结

Fig.2 Conductive coating sintering with different amplification factors

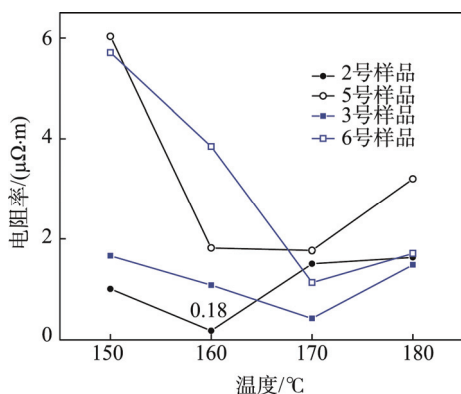


图3 不同烧结温度导电涂层的电阻率

Fig.3 Resistivity of conductive coatings with different sintering temperature

烧结时间也影响导电墨水的导电性能,时间太短反应不充分,时间太长导电涂层将会被氧气氧化,这样都会影响导电涂层的电阻率,从而影响导电性能,

实验设置5组烧结时间,探索最佳烧结时间。2号样品在160℃中烧结不同时间得到的电阻率曲线见图4。从图4中看出,烧结0.5h电阻率最低。烧结时间太短墨水还未完全反应,还原的铜单质少且剩余残留物较多,降低涂层导电性。烧结时间太长,残留物质较少且生成的铜又被氧气氧化,生成的导电涂层会有空洞出现。从图5可知,烧结15min反应不完全,还有未反应的物质,烧结1.5,2h导电涂层出现空洞,随着烧结时间递增,涂层颜色逐渐由紫红色变成砖红色,逐渐被氧化,降低导电性。由此实验分析得到0.5h是最佳烧结时间。

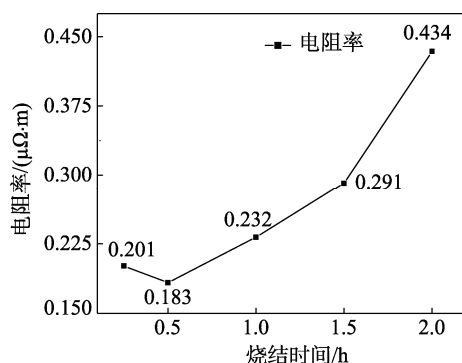
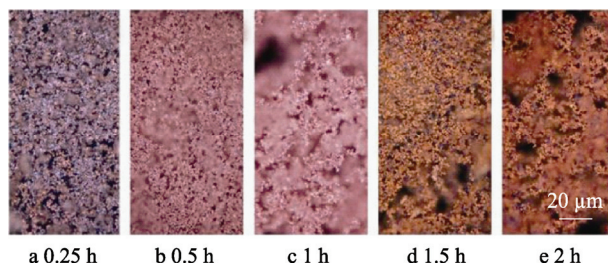


图4 160℃时不同烧结时间的电阻率

Fig.4 Resistivity with different sintering times at 160°C

图5 160℃时不同烧结时间的形貌
Fig.5 The images of various sintering times at 160°C

3 结语

实验初步研究了醋酸铜无颗粒型导电墨水的导电性,通过对墨水配方进行优化,研究了烧结温度,原料配比对墨层导电性能的影响,确定了最优制备工艺。最佳烧结温度为160℃,烧结时间为0.5h,原料配比为1:3:3。制备的墨水性能优良,导电性较好,电阻率为0.18 μΩ·m。目前,国内外对纳米铜导电墨水的研制越来越多,但对无颗粒型导电墨水的研究还处于初步阶段,文中也仅对导电墨水的导电性进行了初步探讨,仍有很多问题尚待研究,如烧结涂层致密性的研究、烧结环境的优化、微观角度探讨墨水的导电机理等,另外,也需研究在不同基材上烧结后的导电性。

参考文献:

- [1] 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]. *Materials Chemistry*, 2010, 20: 8446—8453.
- [2] BERGGREN M, NILSSON D, ROBINSON N D. Organic Materials for Printed Electronics[J]. *Nature Materials*, 2007, 6: 3—5.
- [3] LEE Y, CHOI J, LEE K J, et al. Large-scale Synthesis of Copper Nanoparticles by Chemically Controlled Reduction for Applications of Ink Jet Printed Electronics[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19(41): 4484—4491.
- [4] 马清霞, 张逸新. 基于硅基太阳能电池栅极多次喷印优化技术的研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(21): 127—129.
- [5] MA Qing-xia, ZHANG Yi-xin. Optimization of Multi-pass Ink-jet Printing Technology for Si-Solar Cell[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(21): 127—129.
- [6] PARK B K, KIM D, JEONG S K, et al. Direct Writing of Copper Conductive Patterns by Ink-jet Printing[J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(19): 7706—7711.
- [7] ALLEN M, LEE C, AHN B, et al. R2R Gravure and Inkjet Printed RF Resonant Tag[J]. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88(11): 3293—3299.
- [8] KO Y G, DO T G, OH H C, et al. Line-patterning of Polyaniline Coated MWCNT on Stepped Substrates Using DC Electric Field[J]. *Science Reports*, 2014(4): 6656—6666.
- [9] LEE Y I, CHO H J. Metal Nanoparticles and Method for Producing the Same: US, 20070018140[P]. 2007-05-20.
- [10] OZAKI S, WADA Y, NODA K. DC Hall-effect Measurement for Inkjet-deposited Films of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/Poly(4-styrenesulfonate) by Using Microscale Gap Electrodes[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 215: 28—34.
- [11] TAM S K, FUNG K Y, POON G S H, et al. Product Design: Metal Nanoparticle-based Conductive Inkjet inks[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(8): 2740—2753.
- [12] SEIFERT T, SOWADE E, ROSCHER F, et al. Additive Manufacturing Technologies Compared: Morphology of Deposits of Silver Ink Using Inkjet and Aerosol Jet Printing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(2): 769—779.
- [13] 万云蕾, 周奕华, 钱俊, 等. 草酸处理制备抗氧化的纳米铜导电油墨[J]. *包装工程*, 2015, 26 (23): 34—38.
- [14] WAN Yun-lei, ZHOU Yi-hua, QIAN Ju, et al. Preparation of Antioxidative Copper Conductive Ink by Oxalic Acid Treatment[J]. *Packaging Engineering*, 2015, 36(23): 34—38.
- [15] SHIN D H, WOO S, YEM H, et al. A Self-reducible and Alcohol-soluble Copper-based Metal-organic Decomposition Ink for Printed Electronics[J]. *Materials Interfaces*, 2014, 6(5): 3312—3319.
- [16] FARRAJ Y, GROUCHKO M, MAGDASSI S, et al. Self-reduction of a Copper Complex MOD Ink for Inkjet Printing Conductive Patterns on Plastics[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(9): 1587—1590.
- [17] 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 the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2015, 31(29): 8101—8110.
- [18] FARRAJ Y, GROUCHKO M, MAGDASSI S. Self-Reduction of a Copper Complex MOD Ink for Inkjet Printing Conductive Patterns on Plastics[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(9): 1587—1590.
- [19] SHIN D H, WOO S, YEM H, et al. A Self-reducible and Alcohol-soluble Copper-Based Metal-organic Decomposition Ink for Printed Electronics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(5): 3312—3319.
- [20] CHOI Y H, LEE J, KIM S J, et al. Highly Conductive Polymer-decorated Cu Electrode Films Printed on Glass Substrates with Novel Precursor-based Inks and Pastes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(8): 3624—3631.
- [21] YABUKI A, TANAKA S. Electrically Conductive Copper Film Prepared at Low Temperature by Thermal Decomposition of Copper Amine Complexes with Various Amines[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 4107—4111.
- [22] YABUKI A, ARRIFFIN N, YANASE M. Low-temperature Synthesis of Copper Conductive Film by Thermal Decomposition of Copper-amine complexes[J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519(19): 6530—6533.
- [23] YABUKI A, TANAKA S. Electrically Conductive Copper Film Prepared at Low Temperature by Thermal Decomposition of Copper Amine complexes with Various Amines[J]. *Materials Research Bulletin*, 2012, 47(12): 4107—4111.
- [24] 单静, 王虹. 无颗粒型金属导电墨水的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(4): 10—12.
- [25] SHAN Jing, WANG Hong. Research Progress of Metallic Particle-Free Conductive Ink[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(4): 10—12.