

智能包装技术

纳米银颗粒掺入的导电聚合物墨水导电性研究

杜廷豪, 汤成莉, 尉栋锋, 覃记然, 吴寿鼎, 毛江涛
(嘉兴学院, 嘉兴 314001)

摘要: **目的** 提高有机聚合物导电墨水直写图案的导电性。**方法** 在聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)导电墨水中掺入纳米银颗粒(AgNPs)制备复合型导电墨水,并用于制备直写导电图案。**结果** 直写图案的电阻率测试结果表明,当AgNPs的质量分数从0提高到10%时,图案电阻率从 $8.7 \times 10^7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 下降到 $931.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$;经过20 MPa的施压处理10 min后,图案电阻率均进一步下降,当AgNPs的质量分数为0和10%时图案电阻率分别降到 4.2×10^7 和 $93.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。当AgNPs的质量分数大于10%时,纳米颗粒会出现严重团聚,颗粒与聚合物混合不均匀,从而导致图案电阻不均匀;由于微观组织中孔隙增加,所以图案电阻率增加。**结论** 在导电聚合物中掺入适量的纳米银颗粒是提高其直写图案导电性的有效途径,该直写图案不需要经过高温烧结,因此对基底材料的选择没有局限性,纳米银颗粒对直写图案导电性的促进作用机制在于为电子提供了更多的通路。该PP/AgNPs复合型墨水有望用于打印射频识别标签中的天线。

关键词: 导电聚合物; 纳米银颗粒; 导电墨水

中图分类号: TS802.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)07-0001-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.07.001

Electrical Conductivity of the Conductive Polymer Ink Doped with Silver Nanoparticles

DU Ting-hao, TANG Cheng-li, WEI Dong-feng, QIN Ji-ran, WU Shou-ding, MAO Jiang-tao
(Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the electrical conductivity of direct-writing patterns of organic polymer conductive ink. Silver nanoparticles (AgNPs) were added to the poly (3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate conductive ink to prepare the composite conductive ink and used to prepare the direct-writing conductive patterns. The resistivity test results of direct-writing patterns indicated that, when the mass fraction of AgNPs was improved from 0 to 10%, the pattern resistivity was reduced from $8.7 \times 10^7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ to $931.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. After the 20 MPa pressure treatment for 10 min, the pattern resistivity was further reduced. When the mass fraction of AgNPs was 0 and 10%, the pattern resistivity was respectively reduced to 4.2×10^7 and $93.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. When the mass fraction of AgNPs was more than 10%, nanoparticles would be subject to severe agglomeration. The particles and polymer were not uniformly mixed, thus resulting in non-uniform pattern resistance. As the voids in the microstructure were increased, the pattern resistivity was increased. Addition of a proper amount of silver nanoparticles to the conductive polymer is a feasible way to improve the electrical conductivity of its direct-writing patterns. There is no limitation in substrate material selection because such direct-writing patterns require no high temperature sintering. The mechanism of the electrical conductivity improvement of direct-writing patterns by the silver nanoparticles is that more paths are provided for the electrons. The PP/AgNPs composite ink is expected to be used for printing the antenna of RFID (Radio Frequency Identification) tag.

KEY WORDS: conductive polymer; silver nanoparticles; conductive ink

收稿日期: 2017-12-15

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(61704067); 浙江省教育厅一般科研项目(Y201738195); 嘉兴学院2017年度校级重点SRT项目(85171725); 嘉兴科技计划(2017AY13012)

作者简介: 杜廷豪(1996—), 男, 嘉兴学院本科生, 主攻导电墨水。

通信作者: 汤成莉(1985—), 女, 博士, 嘉兴学院讲师, 主要研究方向为3D打印导电墨水、传感器。

物联网时代目前已经开启,智能包装将是万物的入口和最佳载体。智能包装除了需具有传统的包装功能外,还需具有防伪、物流追踪、信息交换与通信等功能。作为最常用的智能包装技术——无线射频识别(RFID),其生产方式也随着打印技术的配套工艺与产品的开发而发生变化。尤其是RFID中天线的制备,与传统的刻蚀工艺相比,打印(印刷)技术在环保性、柔性化等方面显示出优势^[1-6]。关于打印技术制备RFID标签的研究目前已在全球范围展开^[7-13],而RFID中天线的导电性决定了其解读器的解读距离,因此RFID标签中的天线应具有高导电性。

目前常见的碳系导电墨水如碳纳米管、石墨烯的高长径比使其容易堆积造成打印喷头堵塞^[14];金属纳米颗粒型导电墨水的研究和应用最为广泛,但也存在分散稳定性差的问题;有机系导电墨水较稳定、容易保存,但因为电荷迁移率低^[15]而导致所打印电路电阻大。由此,复合型导电墨水的研究与开发开始引起人们的注意。Minari等^[16]提出在纳米金颗粒表面引入导电聚合物酞化青,通过酞化青之间的分子配位作用在纳米金颗粒之间实现 π 键合,不仅实现了纳米金颗粒型导电墨水的稳定性目标,同时因为颗粒之间的键合分子具有导电性,因而与常规的绝缘聚合物分散剂相比,为电子传递提供了更多的通路,即提高了墨水所写图案的导电性。Reiser等^[17]将共轭导电聚合物聚[2-(3-噻吩基)-乙氧基-4-丁基磺酸](PTEBS)加入金纳米棒导电墨水中,PTEBS可在金纳米棒表面进行绑定,将纳米棒之间形成关联,不仅作为分散剂提高了纳米墨水的稳定性,同时也增强了金纳米棒之间的电子传输能力,提高了墨水打印图案的导电性。可以看出,复合型导电墨水是发展趋势。

这里针对有机导电墨水导电性差的问题,提出在导电聚合物墨水中掺入纳米银颗粒以增加电子通路,提高墨水直写电路的导电性,阐明其导电性提高的内在机理,为该类型复合导电墨水的制备提供参考,以期该类型墨水可用于RFID标签中天线的打印。

1 实验

实验材料为纳米银颗粒(AgNPs)(80~90 nm, XFJ14, 南京先丰纳米材料科技有限公司),聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS, 以下以PP代替)(AGFA, 比利时),实验室自制纯水(沃特浦, 四川沃特水处理设备有限公司),基底材料为Epson光泽相纸,直写系统为自行研发设计的二维运动平台(见图1),并通过注射泵控制墨水流速。

试验过程:称取0.02 g PP颗粒溶于2 mL纯水中,在超声条件下使其完全溶解并分散均匀,得到PP水溶液;分别称取0.1, 0.2, 0.4, 0.6 g的AgNPs加入

上述PP水溶液中,超声分散均匀,得到AgNPs质量分数为5%, 10%, 20%, 30%的复合型导电墨水;上述墨水在图1的平台上完成直写图案的制备,在70℃空气中干燥后进行热压或者单纯加压处理,加热温度为100℃,压强为20 MPa,处理时间为10 min。

图案表面微观形貌通过S-4800扫描电子显微镜(日立)观察;采用SM-4型四探针(深圳)测试图案电阻率。

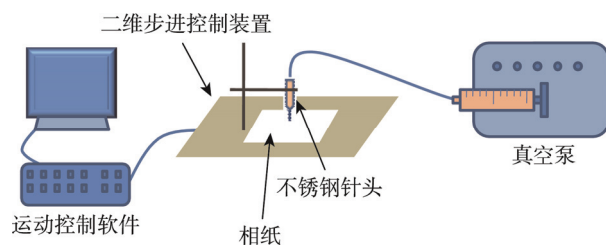


图1 直写装置
Fig.1 Direct-writing device

2 结果与讨论

2.1 微观形貌分析

AgNPs和在PP中加入不同质量分数的AgNPs的微观形貌见图2。由图2a可以看出,纯纳米银颗粒团聚现象明显,因为纳米银颗粒巨大的比表面积和表面能,使得纯纳米银颗粒型导电墨水普遍存在易沉降、不易分散和难保存的问题,并且较大的团聚颗粒会导致喷头堵塞。在质量分数为1%的PP中掺入质量分数为5%的AgNPs的形貌见图2b,可以看出,与纯的AgNPs分散体系相比,纳米颗粒的团聚现象明显改善,这是因为PP是高分子聚合物,可作为纳米颗粒的分散剂,因此纳米银颗粒在PP体系中均匀分散。AgNPs的质量分数为10%时的形貌见图2c,与图2b相比,纳米颗粒发生一定程度的团聚,但是因为增加了纳米银颗粒的含量,颗粒之间呈现较连续分布。当纳米颗粒的质量分数增加到20%时,形貌见图2d,颗粒之间的连接更密切。进一步增加AgNPs的质量分数至30%,由图2e可知,纳米颗粒发生大规模团聚,并且团聚后的大颗粒之间形成连接。

2.2 导电性能分析

纳米颗粒导电墨水打印或直写的图案通常需要经过高温烧结后处理,使颗粒之间形成烧结颈,方可使其具有较好的导电性,但是对于常用的柔性基底,如纸、PET(聚酰亚胺)薄膜等来说,高温烧结会导致基底破坏,从而违背柔性电子的初衷。实验结果表明,导电聚合物PP在高压(20 MPa)处理10 min后,电阻率下降约52%,见表1(PP质量分数为1%)。这是因为压力使得聚合物分子之间的空隙减少,堆积

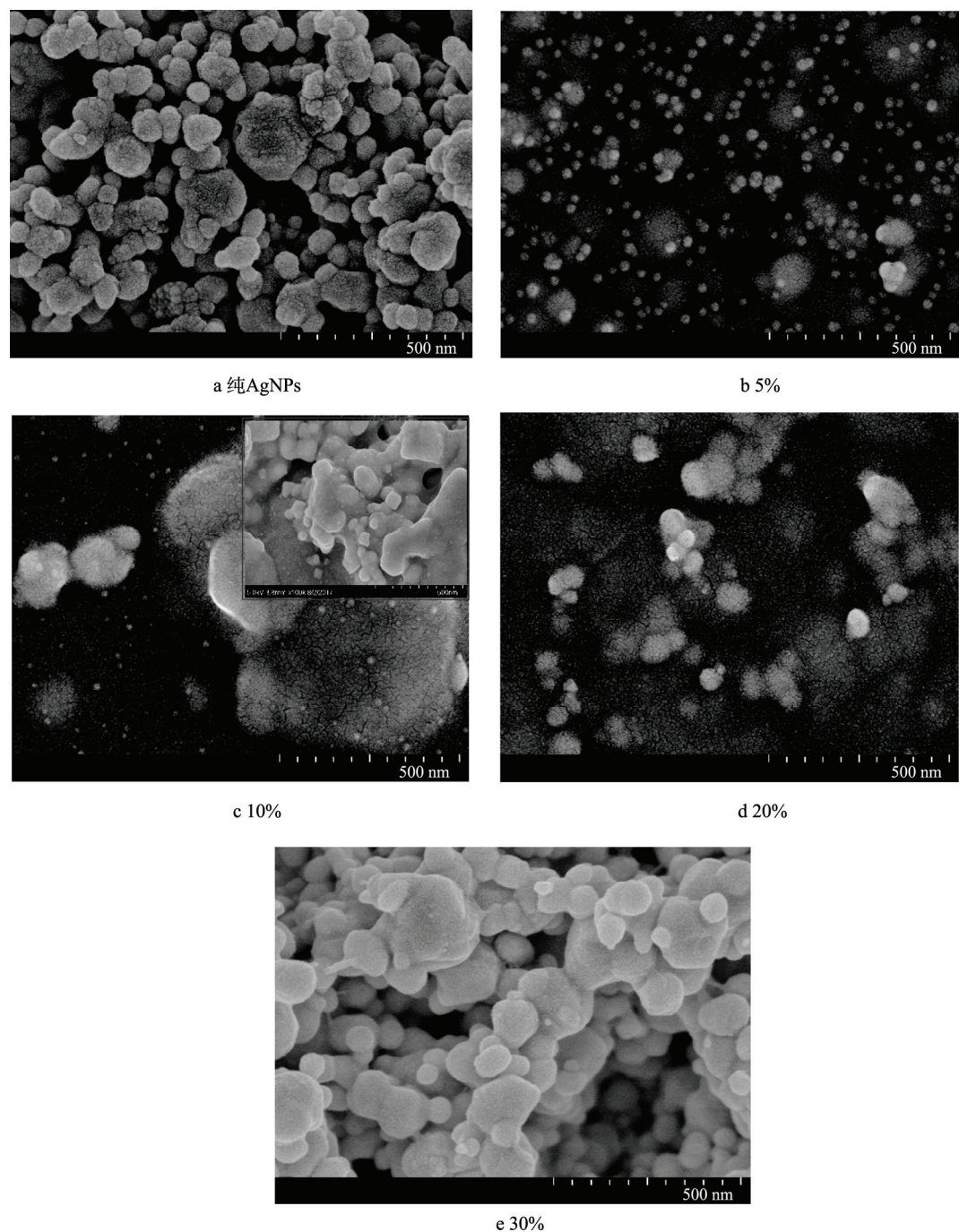


图 2 压力处理前 AgNPs 和 PP 体系中掺入不同质量分数的 AgNPs 的微观形貌
Fig.2 SEM images of AgNPs and PP system with differently added AgNPs before pressure treatment

表 1 不同 AgNPs 掺入量的直写图案电阻率 Tab.1 Electrical resistivity of the direct-writing pattern with different amounts of AgNPs added $\mu\Omega\cdot\text{cm}$		
AgNPs 质量分数/%	施压前电阻率	施压后电阻率
0	8.7×10^7	4.2×10^7
5	1.6×10^5	9.3×10^4
10	931.7	93.8
20	620.9	300
30	1751	80

更加致密，减少了微观组织中空气的含量，没有因高温对柔性基底造成的破坏。对于加入不同 AgNPs 的 PP 导电墨水直写的图案，均在 20 MPa 施压下处理 10 min，相应的图案形貌见图 3。AgNPs 质量分数为 5% 的 PP 墨水中，纳米银颗粒经过压力处理，部分颗粒之间形成连接，但整体仍呈分散状，与高压处理前相比，电阻率由 $1.6 \times 10^5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 下降到了 $9.3 \times 10^4 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ ，降低 43.4%。当在 PP 墨水中加入质量分数为 10% 的 AgNPs 时，与加入 5% 的电阻率相比，降低 99.4%，经过压力处理后，电阻率则进一步降低至

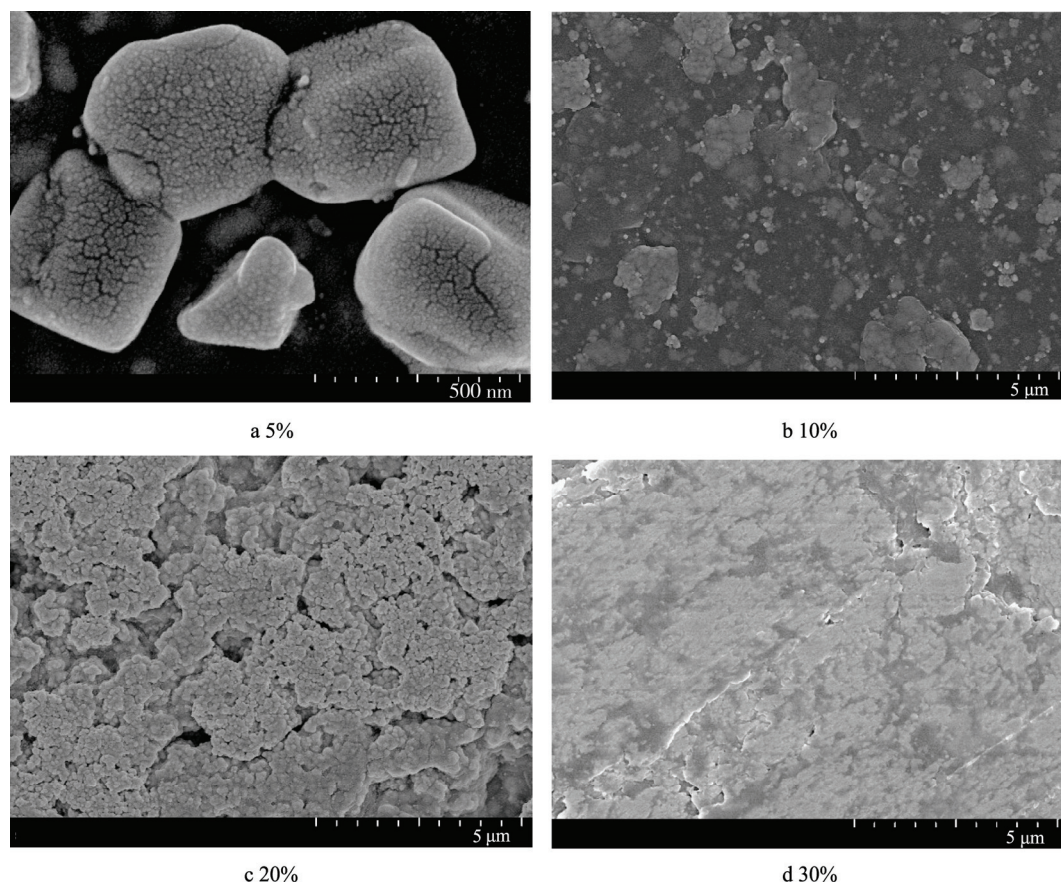


图3 压力处理后 PP 体系中加入不同质量分数的 AgNPs 的 SEM 形貌
Fig.3 SEM images of the PP system with differently added AgNPs after pressure treatment

93.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。由图 3b 可以看出, 经过压力处理后, 图案表面更加平坦, 并且因为 AgNPs 的掺入量适中, 颗粒在聚合物中均匀分散。当 AgNPs 的质量分数增加到 20% 时, 因为 AgNPs 之间团聚严重, 所以经过 20 MPa 施压处理 10 min 后, 图案表面仍粗糙, 见图 3c, 纳米颗粒与聚合物之间的堆积不够致密, 形成较多空隙, 与 AgNPs 质量分数为 10% 的相比, 电阻率由 93.8 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 增加到 300 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。对该样品同时进行低温热压烧结, 在 90 $^{\circ}\text{C}$, 20 MPa 的条件下处理 10 min, 电阻率为 241 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$; 在 110 $^{\circ}\text{C}$, 20 MPa 的条件下处理 10 min, 电阻率为 224 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 。可以看出, 在纳米银颗粒与导电聚合物的混合墨水中, 温度对图案电阻率的影响并不明显。当进一步增大 AgNPs 的质量分数至 30% 时, 因为 AgNPs 团聚, 使得纳米颗粒与聚合物之间混合不均匀, 图案电阻不均匀, 从 80~200 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 不等。

以上结果说明, AgNPs 的掺入量并非越多越好。根据 Zhao 等^[18]的研究结果, 打印电路的电导率有 2 个主要影响因素, 即导电组分的连续性以及导电组分的堆积密度。在文中的导电聚合物/纳米银颗粒 (PP/AgNPs) 混合型导电墨水中, 打印电路总电阻 R 由 4 部分电阻构成, 即纳米银颗粒的电阻 (R_{Ag}),

导电聚合物的电阻 (R_{p}), 导电聚合物和纳米颗粒之间的接触电阻 (R_{I}), 电路中空隙中的空气电阻 (R_{A} , 一般认为 $R_{\text{A}}=\infty$)。纳米银颗粒发生团聚, 则团聚的颗粒之间存在间隙, 该部分局部电阻表示为 $R_{\text{Ag/A}}$ 。该墨水形成电路的总电阻见图 4。

$$R = R_{\text{p}} + R_{\text{I}} + R_{\text{Ag/A}} \quad (1)$$

纳米银颗粒之间如果存在间隙, 混入空气, 则该局部电阻 $R_{\text{Ag/A}}$ 可表示为:

$$R_{\text{Ag/A}} = \frac{R_{\text{Ag}} R_{\text{A}}}{R_{\text{Ag}} + R_{\text{A}}} \quad (2)$$

可以看出, 电路的总电阻将受电路中空气严重影响, 当纳米银颗粒质量分数增加到 20% 以上时, 其中颗粒团聚导致空隙增加, 空气含量增加, 则整体电阻大大增加。由此, AgNPs 的最佳质量分数为 10%, 在该条件下, 纳米颗粒较容易在 PP 墨水中均匀分散, 从而得到较低的电阻。



图4 打印电路电阻
Fig.4 Resistance of the printing circuit

3 结语

适量的纳米银颗粒可提高导电聚合物墨水所写图案的导电性: 在质量分数为 1% 的导电聚合物水溶液中掺入质量分数为 10% 的纳米银颗粒 (AgNPs), 所得复合型导电墨水与纯 PP 导电聚合物相比, 直写图案的电阻率由 $4.2 \times 10^7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ (纯 PP) 降低到 $93.8 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。当 AgNPs 质量分数大于 10% 时, 颗粒之间团聚严重, 不易分散均匀, 并且提高了制备成本, 因此 AgNPs 最佳质量分数为 10%。与纯纳米银颗粒导电墨水相比, 复合型导电墨水直写图案的后处理过程避免了高温烧结, 因此, 该复合型导电墨水有望在打印电子, 如 RFID 标签中的天线打印等方面获得更多应用。

参考文献:

- [1] 崔铮. 印刷电子发展回顾与展望[J]. 科技导报, 2017, 35(17): 14—20.
CUI Zheng. Printed Electronics: Past, Present and Future[J]. Science & Technology Review, 2017, 35(17): 14—20.
- [2] MAJEE S, SONG M, ZHANG S H, et al. Scalable Inkjet Printing of Shear-exfoliated Graphene Transparent Conductive Films[J]. Carbon, 2016, 102: 51—57.
- [3] SCHNEIDER J, ROHNER P, THUREJA D, et al. Electrohydrodynamic Nanodrip Printing of High Aspect Ratio Metal Grid Transparent Electrodes[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(6): 833—840.
- [4] MOUSAWI A A, PORIEL C, DUMUR F, et al. Zinc Tetraphenylporphyrin as High Performance Visible Light Photoinitiator of Cationic Photosensitive Resins for LED Projector 3D Printing Applications[J]. Macromolecules, 2017, 50(3): 746—753.
- [5] DOS G A, ROTH B, CORAZZA M, et al. Roll-to-roll Printed Silver Nanowires for Increased Stability of Flexible ITO-free Organic Solar Cell Modules[J]. Nanoscale, 2016, 8(1): 318—326.
- [6] WITTBRODT B, PEARCE J M. 3-D Printing Solar Photovoltaic Racking in Developing World[J]. Energy for Sustainable Development, 2017, 36: 1—5.
- [7] GAO Yun-xia, LIU Rui, WANG Xian-ping, et al. Flexible RFID Tag Inductor Printed by Liquid Metal Ink Printer and Its Characterization[J]. Journal of Electronic Packaging, 2016, 138(3): 7—12.
- [8] 肖渊, 刘金玲, 吴姗, 等. 纸基 RFID 标签天线喷射打印化学反应沉积成形[J]. 光学精密工程, 2017, 25(3): 689—696.
- XIAO Yuan, LIU Jin-ling, WU Shan, et al. Fabrication of Paper-based RFID Tag Antennas Using Jet Printing and Chemical Deposition[J]. Optics and Precision Engineering, 2017, 25(3): 689—696.
- [9] AMENDOLA S, PALOMBI A, MARROCCO G. Inkjet Printing of Epidermal RFID Antennas by Self-sintering Conductive Ink[J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2017, 99: 1—9.
- [10] LENG Ting, HUANG Xian-jun, CHANG Kuo-hsin, et al. Graphene Nanoflakes Printed Flexible Meandered-line Dipole Antenna on Paper Substrate for Low-cost RFID and Sensing Applications[J]. IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters, 2016, 15: 1565—1568.
- [11] LIU Wei, CHEN Guang-xue, ZHANG Yu-si. Study of the Screen Printing Technology on RFID Tag Antenna[C]// China Academic Conference on Printing & Packaging and Media Technology, 2016.
- [12] 黄志爱. 基于喷墨打印工艺的 RFID 标签天线设计研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2015.
HUANG Zhi-ai. RFID Antenna Design and Research Based on Inkjet Printing Technology[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2015.
- [13] DANG M C, NGUYEN D S, DANG T M D, et al. Design and Testing of RFID Sensor Tag Fabricated Using Inkjet-printing and Electrodeposition[J]. Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology, 2014, 5(2): 12.
- [14] CUMMINS G, DESMULLIEZ M P Y. Inkjet Printing of Conductive Materials: A Review[J]. Circuit World, 2012, 38(4): 193—213.
- [15] KELLEY T. Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications[M]. Weinheim Boschstrasse: Wiley-VCH, 2006.
- [16] MINARI T, KANEHARA Y, LIU C, et al. Room-temperature Printing of Organic Thin-film Transistors with π -Junction Gold Nanoparticles[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(31): 4886—4892.
- [17] REISER B, GONZALEZ-GARTCIA L, KANELIDIS I, et al. Gold Nanorods with Conjugated Polymer Ligands: Sintering-free Conductive Inks for Printed Electronics[J]. Chemical Science, 2016, 7(7): 4190—4196.
- [18] ZHAO D, LIU T, PARK J G, et al. Conductivity Enhancement of Aerosol-Jet Printed Electronics by Using Silver Nanoparticles Ink with Carbon Nanotubes[J]. Microelectronic Engineering, 2012, 96: 71—75.