

印刷导电图案的近红外烧结试验

薛倩^{1,2,3}, 李艳^{1,2,3}

(1. 数字化印刷装备北京市重点实验室, 北京 102600; 2. 印刷装备北京市高等学校工程研究中心, 北京 102600; 3. 北京市印刷电子工程技术研究中心, 北京 102600)

摘要: **目的** 研究在不同条件下使用近红外烧结后导电图案方阻值的变化。**方法** 首先用丝网印刷方式分别在 PET 薄膜、普通纸张、棉布上印刷图案; 其次通过增加烧结时间、是否加入反射板进行近红外烧结试验; 最后用四探针测量烧结后导电图案的方阻, 并对试验数据进行分析。**结果** 在无反射板条件下, 烧结 13 s 时, PET 基底上的导电图案的方阻值由未烧结时的 381 mΩ/□ 降至 89.25 mΩ/□, 纸基底上导电图案由未烧结时 290.3 mΩ/□ 降至 132.5 mΩ/□; 在烧结 10 s 时, 棉布上导电图案方阻值由未烧结时的 357 mΩ/□ 降至 111 mΩ/□。加入反射板后, 在烧结 5 s 时, PET 基底上导电图案方阻值由 381 mΩ/□ 降至 72.7 mΩ/□, 纸基上导电图案方阻值由 290.3 mΩ/□ 降至 62.5 mΩ/□。**结论** 近红外烧结工艺适用于以上 3 种柔性基底的烧结, 加入反射板可明显增强红外热效应, 快速降低方阻值。

关键词: 纳米银油墨; 柔性基底; 近红外烧结; 方阻

中图分类号: TS801.9; TM24 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2020)05-0235-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2020.05.034

Experimental Study on Near Infrared Sintering of Printed Conductive Patterns

XUE Qian^{1,2,3}, LI Yan^{1,2,3}

(1. Beijing Key Laboratory of Digitization Printing Equipment, Beijing 102600, China;

2. Engineering Research Center of Printing Equipment of Beijing Universities, Beijing 102600, China;

3. Beijing Engineering Research Center of Printed Electronics, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to study the change of square resistance of conductive pattern after near infrared sintering under different conditions. Firstly, screen printing was used to print patterns on PET substrates, paper substrates and cotton substrates; Secondly, the near infrared sintering test was carried out by increasing the sintering time and whether to add reflector or not; Finally, the square resistance of the sintered conductive pattern was measured with four-point probes, and then the test data were analyzed. It turned out when the sintering time increased to 13 seconds without reflector, the square resistance of the conductive pattern on the PET substrate remarkably decreased from 381 mΩ/□ to 89.25 mΩ/□, and the square resistance of the conductive pattern on the paper substrate markedly decreased from 290.3 mΩ/□ to 132.5 mΩ/□. After 10 seconds of sintering, the square resistance of the conductive pattern on the cotton substrate reduced from 357 mΩ/□ to 111 mΩ/□. When adding the reflector, the square resistance of the conductive pattern on PET substrate reduced from 381 mΩ/□ to 72.7 mΩ/□ within 5 seconds and the square resistance of the conductive pattern on paper substrate decreased from 290.3 mΩ/□ to 62.5 mΩ/□. In conclusion, the near infrared sintering is suitable for the three flexible

收稿日期: 2019-04-10

基金项目: 科技创新服务能力建设项目 (Ec201714)

作者简介: 薛倩 (1994—), 女, 硕士, 北京印刷学院硕士生, 主攻印刷电子烧结工艺。

通信作者: 李艳 (1965—), 女, 北京印刷学院教授、硕导, 主要研究方向为印刷电子装备创新设计。

substrates mentioned above, and the addition of reflector can significantly enhance the infrared thermal effect and rapidly reduce the value of square resistance.

KEY WORDS: nano conductive ink; flexible substrate; near-infrared sintering; square resistance

印刷电子技术是采用印刷方式制备电子器件的技术,采用溶液化的金属纳米油墨,通过印刷工艺进行图形化“加成”制造,并经固化烧结处理后实现金属纳米油墨的功能化,获得最终器件的导电性能^[1]。由于印刷后的导电油墨电阻值很大,为提高导电性,需要对导电油墨进行印刷后处理。目前已有多种烧结工艺可用于印刷后处理,如热烧结、电烧结、化学烧结、光子烧结(包含近红外烧结)等,其中光子烧结工艺,由于其低温、快速、非接触、选择性烧结金属纳米油墨的特征而不断被人们尝试替代烧结时间较长的热烧结工艺^[2-4]。Cherrington 等^[5]用在 PET 基底用红外烧结 84 s 得到方阻值为 $(0.032 \pm 0.0013) \Omega/\square$, 用近红外烧结 2.1 s 得到的方阻值为 $(0.026 \pm 0.0029) \Omega/\square$ 。Tobjork 等^[6]在纸张与 PET 基底用红外烧结 10 s 得到的电阻率小于 $<6 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。Sowade 等^[7]在透明基底 PET, PEN 烧结不到 0.5 s 得到方阻值为 $0.27 \Omega/\square$ 。Hyun-Jun Hwang 等^[8]在透明基底 PI 薄膜用光子烧结得到电阻率为 $7.62 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。Cristina Gaspar^[9]用在纸上用红外烧结不到 10 min 得到电阻率为 $4 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。实验表明近红外烧结耗时短、烧结后图案导电性高。目前国内对近红外烧结工艺的试验研究较少,通过尝试搭建烧结试验台对近红外烧结工艺有一个初步的探究。

1 烧结试验

1.1 材料与仪器

纳米银导电油墨,北京印刷电子工程研究中心配置提供;2 支单管式红外灯管,灯丝最高温度为 2110°C ,贺利氏公司;工业用厚度为 0.1 mm 的 PET 薄膜;70 g/m² 的纸张,深圳齐心集团股份有限公司;工业用厚度为 0.14 mm 棉布。

主要设备有实验室自制的丝网印刷操作平台,四探针测试仪(广州四探针电子科技有限公司,RTS-8 型),激光共聚焦形貌测量显微镜(基恩士(中国)有限公司, VK-X200 型)。文献[7]与文献[10]中的试验参数与试验中使用的灯管参数,设定该试验中灯管与基底距离为 50 mm,反射板距离基底 20 mm。搭建的烧结试验平台见图 1,试验台主要由近红外灯管、反射板、柔性基材的输送 3 个部分组成,试验台示意图见图 2,在此试验台进行印刷电子的烧结试验研究。

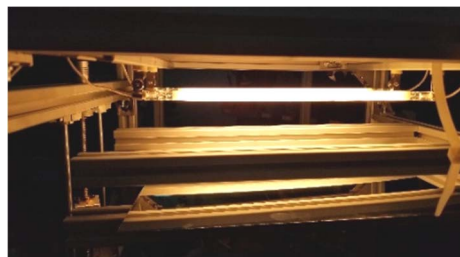


图 1 烧结试验平台实物

Fig.1 Sintering experimental platform

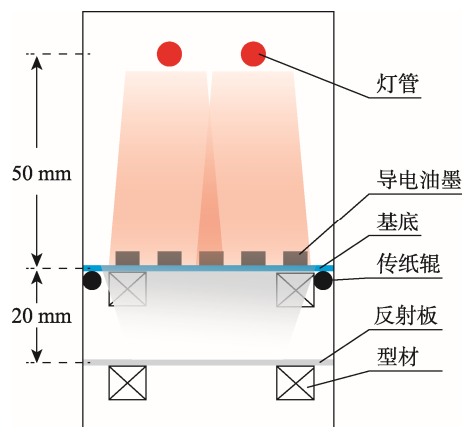


图 2 烧结试验平台

Fig.2 Schematic of sintering experimental platform

1.2 试验流程

在丝网平台印刷试验样张的过程见图 3,首先将丝网网框固定在丝网印刷平台上,接着倒入适量的导电银油墨,分别在不同的基底上印刷导电图案,通过改变烧结时间与有无反射板进行烧结试验,印刷完成的样张在烧结试验台上进行烧结,试验流程见图 4。由于使用的丝网网版印刷图案为 4 条粗细线,所以在第 2 节样张图中的导电图案为 4 条粗细线,最终用四探针测量最宽线条的方阻值,并对试验数据进行分析。



图 3 丝网印刷试验样张

Fig.3 Samples printed by screen printing

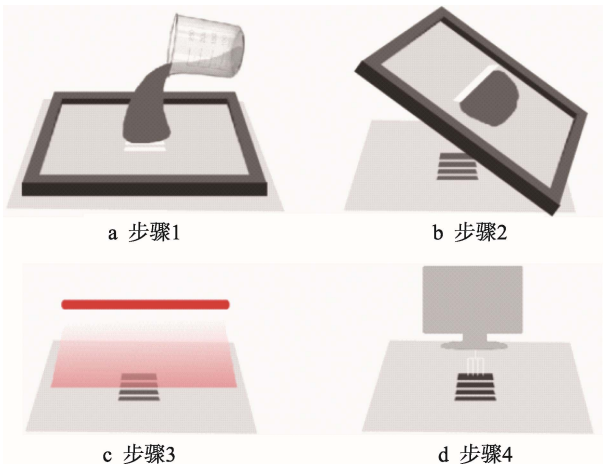


图 4 试验流程
Fig.4 Experimental process diagram

2 结果与分析

2.1 试验现象分析

2.1.1 线条导电性

用自制的 3 V 的 LED 电路测量在不同基底上导

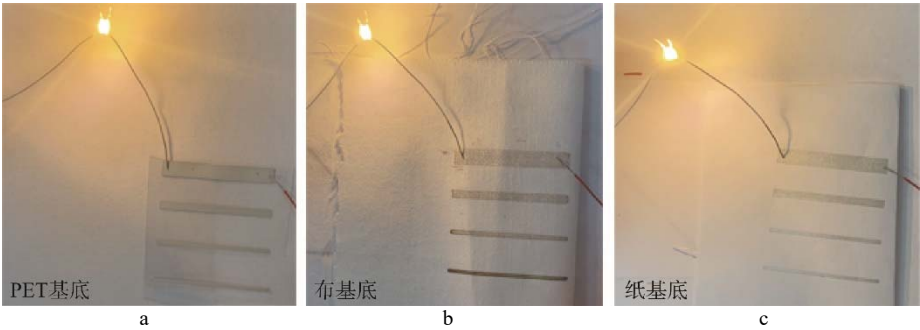


图 5 导电图案导电性测试
Fig.5 Conductivity test of conductive patterns

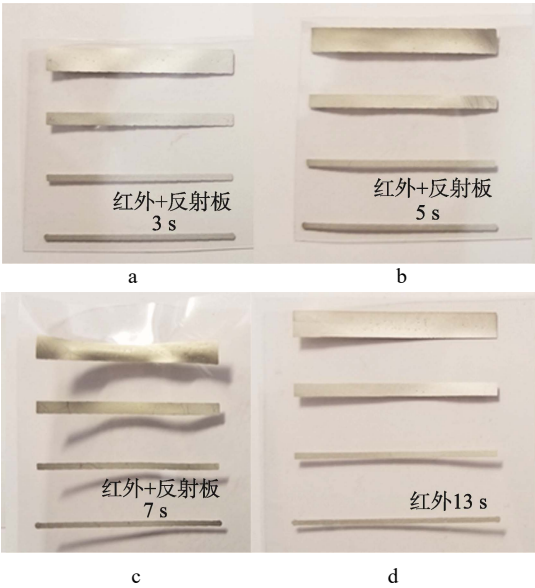


图 6 部分 PET 基底样张
Fig.6 Samples of PET Substrate

电图案导电性的部分样张见图 5，LED 灯正常工作，表明烧结后的导电图案电阻较小。

2.1.2 样张观察

近红外光是介于可见光和中红外光之间波长在 780 ~ 1100 nm 范围的电磁波，近红外烧结工艺利用 PET 等透明基底对近红外区域透过率高，烧结过程中基底的升温很低，有利于低温柔性印刷电子器件的制备^[10—18]。烧结后的部分 PET 基底样张见图 6，在烧结过程中，可以看到白色烟雾。在无反射板的情况下，PET 基底烧结 13 s 有轻微变形，加入反射板后，烧结 5 s 有轻微变形，7 s 时 PET 严重收缩变形，加入反射板后的热效应更加明显，基底在短时间内变形更加严重。由样张图可观察到，最下方细线条图案处未发生变形收缩，这是由于线条越宽越容易出现因有机载体挥发较大和纳米银粉颗粒熔化过多导致膜层剧烈收缩^[12]。

用激光共聚焦显微镜观察 PET 基底上的导电图案见图 7，印刷线条边缘清晰，墨层厚度比较均匀，厚度约为 5 μm。

在纸基底上印刷烧结后的部分样张见图 8，纸基底在烧结过程中没有出现收缩变形或发黄现象。

用激光共聚焦显微镜观察纸基底上的导电图案见图 9，与图 7 相比，纸基表面明显不如 PET 薄膜表面平整，且印刷线条边缘也不够清晰规整，边缘有部分油墨渗透到纸纤维中，这主要由于纸基表面未经任何处理，导电油墨容易扩散与渗透。

在布基底上印刷烧结后的样张见图 10，同样棉布基底在烧结过程中没有出现收缩变形或发黄现象。

表 1 各区段数据（PET 基底）
Tab.1 Data of each area (PET substrate)

轮廓	水平距离/ μm	高度差/ μm	高度平均值/ μm
全部	740	5	28
区段 1	151	0	24
区段 2	189	2	29

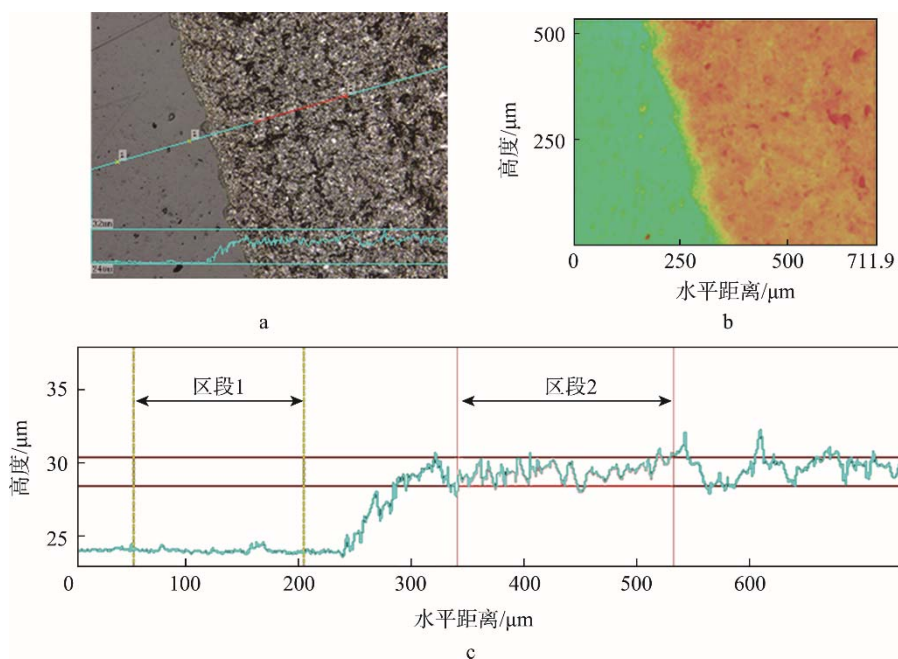


图 7 PET 基底样张观察
Fig.7 Sample observation of PET substrate

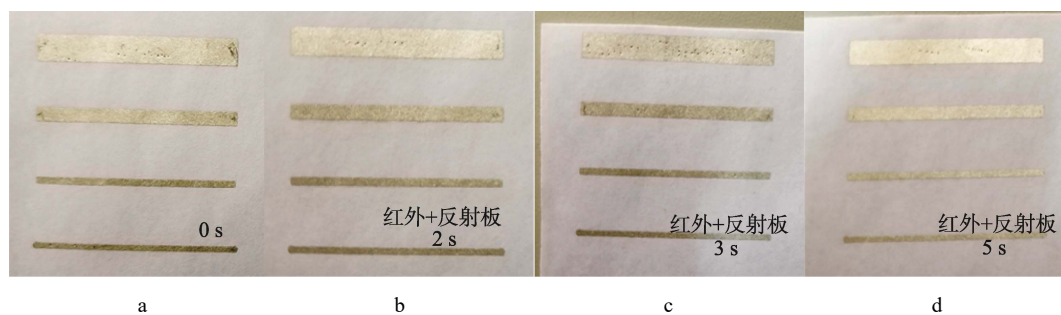


图 8 部分纸基底样张
Fig.8 Samples of paper substrate

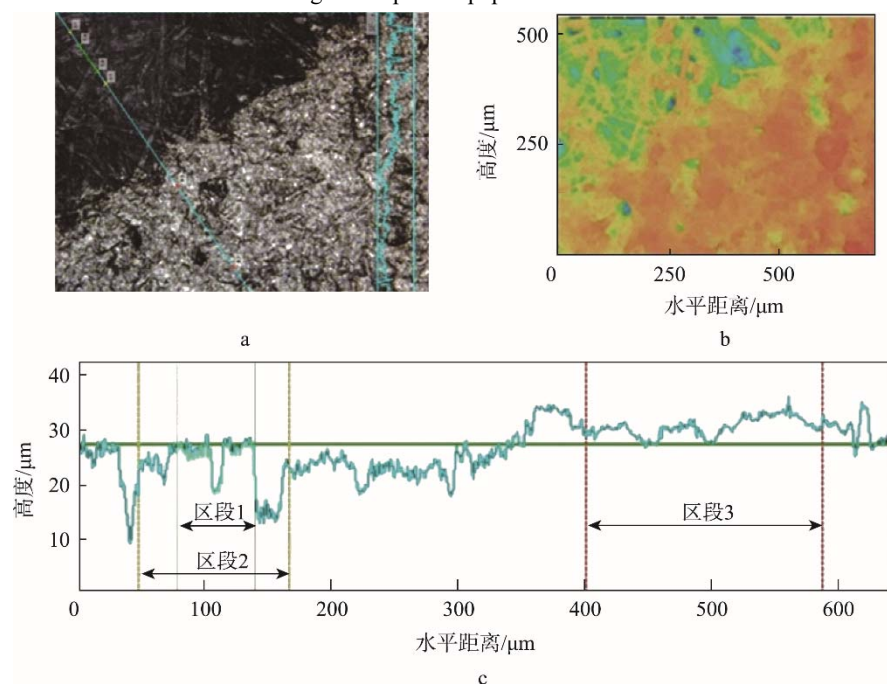


图 9 纸基底样张观察
Fig.9 Sample observation of paper substrate

表 2 各区段数据（纸基底）
Tab.2 Data of each area (paper substrate)

轮廓	水平距离/ μm	高度差/ μm	高度平均值/ μm
全部	649	3	27
区段 1	60	0	26
区段 2	120	1	23
区段 3	188	1	31

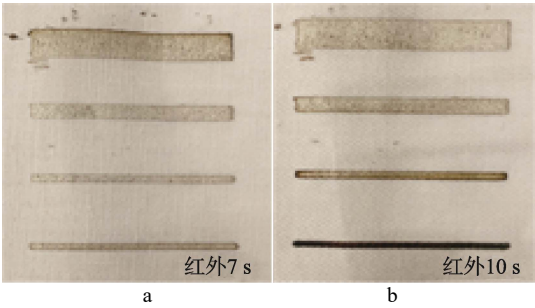


图 10 部分布基底样张
Fig.10 Samples of cotton substrate

用激光共聚焦显微镜观察棉布基底上的导电图案见图 11，棉布表面非常不平整，棉布本身具有良好的吸湿性，同时在印刷压力的作用下，导电油墨渗透同时包裹在布料纤维上，墨层厚度较难观测出。

2.2 试验数据分析

PET 基底分别在有无反射板的条件下进行了 7 组与 5 组试验，纸基底分别在有无反射板条件下进行了 7 组与 4 组试验，棉布基底只在无反射板条件下进行了 4 组试验作为近红外烧结工艺在布基底上试验的初步探究。用四探针测量 4 条印刷图案中最宽图案的方阻，每个样品测量 3 组数据，最终取平均数值进

行分析。
2.2.1 无反射板条件

在无反射板条件下导电图案方阻值变化见图 12，随着烧结时间增加，有机溶剂不断挥发，纳米导电油墨图案形成导电薄膜，导电性不断提高，不同基底的方阻值都在数秒内快速下降。图 12 表明在烧结前几秒纸基表面导电图案方阻值较小，这是由于纸张的多孔性在印刷时吸收了部分导电油墨中的有机溶剂，从而导电图案方阻值较低，但最终不同基底导电图案的方阻值趋于一致，说明同一导电油墨，在烧结条件相同的情况下，随着有机溶剂的挥发，最终方阻值由油墨中银的固含量决定。对照试验数据见表 3。

图 13 表明近红外烧结对棉布基底的烧结效果也比较好的，在 10 s 的时间内方阻值下降较快。在实际印刷过程中，未经表面处理的棉布吸收较多的油墨，容易导致印刷墨层不实，从而影响后期的测量效果。对照试验数据见表 4。

2.2.2 有反射板条件

在有反射板条件下导电图案方阻值变化见图 14。近红外线可以透过 PET 基底后经反射板将能量再次反射到 PET 基底，油墨吸收更多能量，在相同烧结时间方阻值比未使用反射板的方阻值小很多，因此使用反射板可以大大提高烧结的效率，但烧结过程中红外热效应更明显，温度更高，基底容易变形。PET 基底上导电图案在烧结 5 s 时，方阻值为 72.7 mΩ/□，在 7 s 时方阻值反而增加。由图 6 样张图以及根据文献[7]可知，在加入反射板烧结 7 s 时，导电图案吸收了更多能量，PET 薄膜由于温度较高发生变形，导电薄膜表面出现裂痕，从而导致导电性下降。纸基底上的导电图案的方阻值在烧结 5 s 时低至 62.5 mΩ/□，

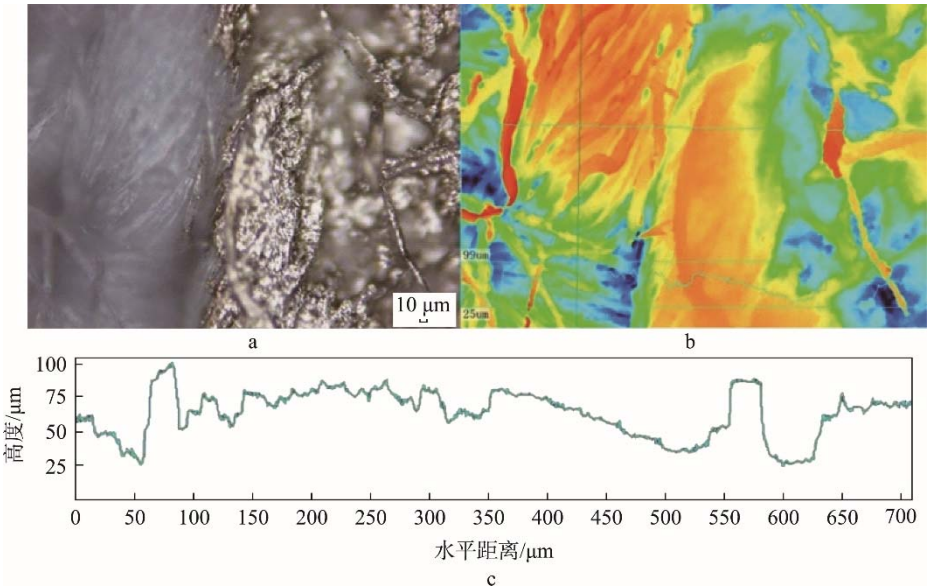


图 11 布基底样张观察
Fig.11 Sample observation of cotton substrate

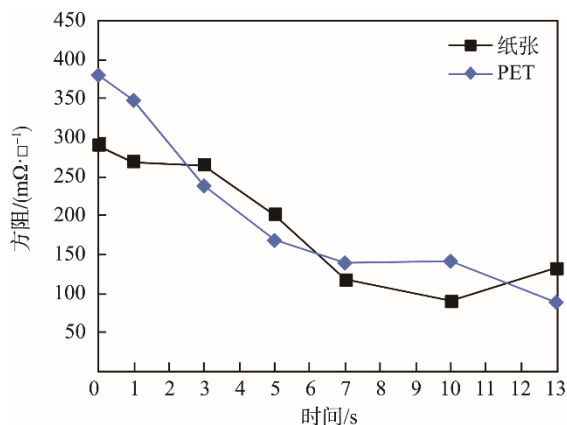


图 12 不同基底导电图案方阻值变化 (无反射板)

Fig.12 Variation of square resistance of conductive pattern on different substrates (without reflector)

表 3 不同基底导电图案方阻值 (无反射板)

Tab.3 Square resistance of conductive pattern on different substrates (without reflector)

烧结时间/s	纸张基底/ (mΩ·□⁻¹)	PET 基底/ (mΩ·□⁻¹)
0	290.3	381
1	269.5	348.5
3	265	238.7
5	202	168.7
7	117.5	139.8
10	90.3	142
13	132.5	89.25

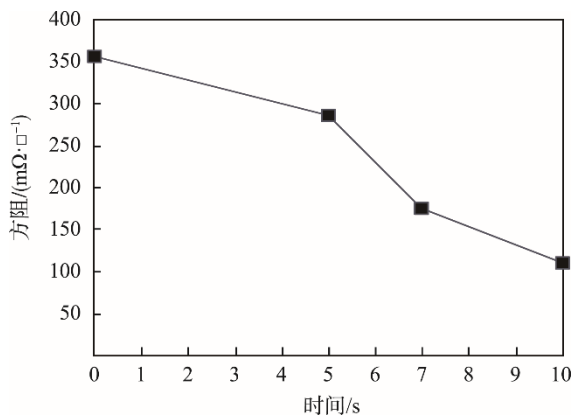


图 13 布基底导电图案方阻值变化

Fig.13 Variation of square resistance of conductive pattern on cotton substrate

表 4 布基底导电图案方阻值

Tab.4 Square resistance of conductive pattern on cotton substrates

烧结时间/s	方阻/(mΩ·□⁻¹)
0	357
5	286
7	176
10	111

而图 12 中纸基在未加反射板烧结 13 s 时方阻值反而升高,说明可能是印刷墨层较薄导致的测量误差或同样由于表面出现裂痕导致方阻值升高。图 6 所示的部分烧结样张图中,PET 基底烧结 7 s 即严重收缩变形,纸基在烧结过程中虽没有明显变化,但是考虑到安全因素,只做到 5 s 的试验。对照试验数据见表 5。

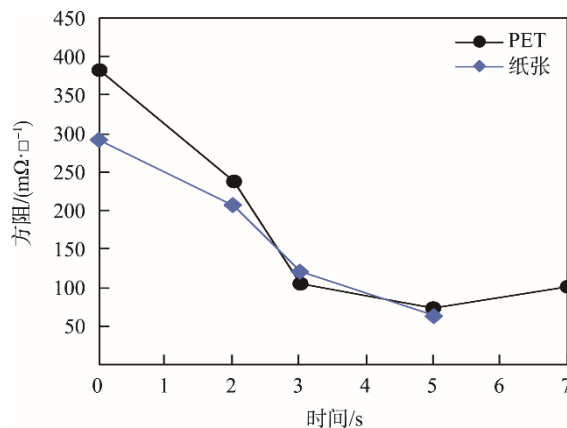


图 14 不同基底导电图案方阻值变化 (有反射板)

Fig.14 Square resistance of conductive pattern on different substrates (with reflector)

表 5 不同基底导电图案方阻值 (有反射板)

Tab.5 Square resistance of conductive pattern on different substrates (with reflector)

烧结时间/s	纸张基底/(mΩ·□⁻¹)	PET 基底/(mΩ·□⁻¹)
0	290.3	381
2	151	237.7
3	120	104
5	62.5	72.7
7	—	101.3

3 结语

通过增加近红外烧结时间,分别在有、无反射板的条件下对 3 种柔性基底上导电图案的方阻值进行测量,结果表明使用反射板可以明显增强红外效应,快速降低方阻值,效率提高约 2 倍,但也限制了基底的选择与相应的烧结时间。文中所用的柔性基底未经表面处理,在后续试验研究中可用酒精预先处理 PET 薄膜表面,使用铜版纸或相片纸代替普通纸张来提高印刷适性、减少油墨扩散增加烧结后印刷图案的导电性。

参考文献:

- [1] 崔铮,邱松,陈征,等. 印刷电子学——材料、技术及其应用[M]. 北京: 高等教育出版社, 2012: 16—19.

- CUI Zheng, QIU Song, CHEN Zheng, et al. Printed Electronics: Materials Technologies and Applications[M]. Beijing: Higher Education Press, 2012: 16—19.
- [2] 李路海, 莫黎昕, 冉军, 等. 导电油墨及其应用技术进展[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 393—401.
LI Lu-hai, MO Li-xin, RAN Jun, et al. Conductive Ink and Its Application Technology Progress[J]. Imaging Science and Photochemistry, 2014, 32(4): 393—401.
- [3] WEI Wu. Inorganic Nanomaterials for Printed Electronics: a Review[J]. Nanoscale, 2017, 9: 7342—7372.
- [4] 宁洪龙, 陶瑞强, 姚日辉, 等. 绿色柔性喷墨打印银纳米墨水研究综述[J]. 材料导报, 2018(1): 2959—2968.
NING Hong-Long, TAO Rui-qiang, YAO Ri-hui, et al. A Review on Green and Flexible Silver Nano-ink for Inkjet Printing[J]. Materials Reports, 2018(1): 2959—2968.
- [5] CHERRINGTON M, CLAYPOLE T C. Ultrafast Near-Infrared Sintering of a Slot-Die Coated Nano-silver Conducting Ink[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 7562—7564.
- [6] TOBJÖRK D, AARNIO H, PULKKINEN P. IR-Sintering of Ink-jet Printed Metal-Nanoparticles on Paper[J]. Thin Solid Films, 2012, 520: 2949—2955.
- [7] SOWADE E, KANG H, MITRA K Y. Roll-to-roll Infrared (IR) Drying and Sintering of an Inkjet-printed Silver Nanoparticle Ink Within 1 Second[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2015, 3: 11815—11826.
- [8] HWANG H J, OH K H, KIM H S. All-Photonic Drying and Sintering Process Via Flash White Light Combined with Deep-UV and Near Infrared Irradiation for Highly Conductive Copper Nano-ink[J]. Scientific Reports, 2016, 6(1): 1—10.
- [9] CRISTINA G, PASSOJA S, PASSOJA S, et al. IR-sintering Efficiency on Inkjet-printed Conductive Structures on Paper Substrates[J]. Microelectronic Engineering, 2016, 149: 135—140.
- [10] 顾唯兵, 林剑, 陈征, 等. 光子烧结技术在印刷电子技术中的应用研究进展[J]. 影像科学与光化学, 2014, 32(4): 303—313.
GU Wei-bing, LIN Jian, CHEN Zheng, et al. Progress in Application of Photonic Sintering Technology in Printed Electronics[J]. Photographic Science and Photochemistry, 2014, 32(4): 303—313.
- [11] 崔铮, 王展. 柔性印刷电子技术解析及发展趋势[J]. 集成电路应用, 2019, 36(2): 32—35.
- CUI Zheng, WANG Zhan. Study on Development Trend of Flexible Printed Electronic Technology[J]. Applications of IC, 2019, 36(2): 32—35.
- [12] 刘文平, 秦海青, 林峰, 等. 纳米银粉在低温银浆中的烧结工艺研究[J]. 电子元件与材料, 2014, 33(9): 30—33.
LIU Wen-ping, QIN Hai-qing, LIN Feng, et al. Sintering Process of Nano-silver Powders in the Application in Low Temperature Silver Pastes[J]. Electronic Components and Materials, 2014, 33(9): 30—33.
- [13] PARK J, KANG H J, GIL H. Roll-to-roll Infrared and Hot-air Sintering of Gravure-printed Ag Layer Based on in Situ Tension Measuring and Analysis[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2016, 4: 8884—8888.
- [14] 张兴业, 王海燕, 汪硕, 等. 光子烧结纳米银导电油墨制备柔性电路技术的研究[J]. 贵金属, 2015, 36(S1): 90—96.
ZHANG Xing-ye, WANG Hai-yan, WANG Shuo, et al. Flexible Circuits Fabricated through Photonic Sintering of Nano Silver Conductive Inks[J]. Precious Metals, 2015, 36(S1): 90—96.
- [15] 马小强, 朱晓云, 龙晋明, 等. 电子浆料烧结工艺的研究现状与发展趋势[J]. 热加工工艺, 2017, 46(18): 14—19.
MA Xiao-qiang, ZHU Xiao-yun, LONG Jin-ming, et al. Research Status and Development Tendency of Sintering Process[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(18): 14—19.
- [16] LIU Wei, AN Rong, WANG Chun-qing, et al. Recent Progress in Rapid Sintering of Nanosilver for Electronics Applications[J]. Micromachines, 2018, 9: 346.
- [17] 刘云子, 张伟, 宋占永. 金属纳米颗粒导电墨水制备与后处理工艺的研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2018, 32(2): 391—404.
LIU Yun-zi, ZHANG Wei, SONG Zhan-yong. Technological Advances in Preparation and Posterior Treatment of Metal Nanoparticles-Based Conductive Inks[J]. Materials Reports A: Reports, 2018, 32(2): 391—404.
- [18] 黄俊皓, 叶晓军, 熊胜虎, 等. 纳米银导电墨水的制备及烧结[J]. 微纳电子技术, 2018, 55(7): 521—525.
HUANG Jun-hao, YE Xiao-jun, XIONG Sheng-hu, et al. Preparation and Sintering of Nano-Silver Conductive Ink[J]. Micronanoelectronic Technology, 2018, 55(7): 521—525.