

عامل‌های مؤثر در سنتز نانوذره‌های نقره به روش احیای شیمیایی برای کاربرد در قطعه‌های الکترونیکی چاپی

مینا آهنی، مرضیه خطیب‌زاده*⁺

دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

چکیده: قطعه‌های الکترونیکی چاپی نسل جدیدی از قطعه‌های الکترونیکی می‌باشند که دارای ویژگی‌هایی مانند هزینه پایین تولید، دوام بالا، روش‌های تولید دوستدار محیط‌زیست، زیست‌تخریب‌پذیر بودن، مصرف انرژی پایین‌تر و بازده تولید بالاتر هستند. جزء اصلی در این قطعه‌ها، جوهر رسانا است که در آن به طور عموم از نانوذره‌های نقره به عنوان ماده رسانا، به دلیل مقاومت الکتریکی پایین (رسانایی بالا) و مقاوم بودن در برابر اکسیدشدن در هوا استفاده می‌شود. روش‌های متنوعی برای سنتز نانوذره‌های نقره ارائه شده که هر کدام از این روش‌ها برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارند. در میان این روش‌ها، روش احیای شیمیایی به سبب سادگی روش تولید و همچنین توانایی کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذره‌ها با تغییر عامل‌های مؤثر در واکنش، یکی از متداول‌ترین روش‌های تهیه نانوذره‌های نقره است. در این روش، نانوذره‌ها توسط احیای نقره نیترات با استفاده از احیاکننده ایجاد شده و به منظور جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها از پایدارکننده نیز استفاده می‌شود. در طول فرایند احیا، احیاکننده الکترون به یون نقره (Ag^+) داده و آن‌را به نقره فلزی (Ag^0) تبدیل می‌کند. در این روش پارامترهای زیادی روی اندازه و شکل نانوذره‌ها دخالت دادند هستند که از جمله آن‌ها می‌توان به دما، زمان واکنش، نوع و مقدار احیاکننده و pH اشاره نمود. در این پژوهش، پارامترهای مؤثر در سنتز نانوذره‌های نقره به روش احیای شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است و در قسمت پایانی مقاله، مروری بر تهیه جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره برای کاربرد در قطعه‌های الکترونیکی چاپی انجام می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: قطعه‌های الکترونیکی چاپی؛ جوهر رسانا؛ نانوذره‌های نقره؛ سنتز احیای شیمیایی.

KEYWORDS: Printed electronics; Conductive ink; Silver nanoparticles (AgNPs); Chemical reduction synthesis.

مقدمه

برای تولید قطعه‌های الکترونیکی با ویژگی‌های عنوان شده در بالا استفاده از فناوری چاپ می‌باشد [۱]. در واقع همراه شدن مواد معدنی و پلیمرهای رسانا با تکنولوژی چاپ، تهیه سامانه‌های الکترونیکی ارزان قیمت، سبک و منعطف را فراهم ساخته است.

نیاز به قطعه‌های الکترونیکی با ویژگی‌های جدید مانند هزینه پایین تولید، دوام بالا، روش‌های تولید دوستدار محیط‌زیست، زیست‌تخریب‌پذیر بودن^(۱)، مصرف انرژی پایین‌تر و بازده تولید بالاتر روز به روز در حال افزایش می‌باشد. یک فناوری مناسب

+E-mail: khatib@aut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

(۱) Recycling

پلیمری تمام ویژگی‌های مورد نیاز را به عنوان یک زمینه مناسب برای قطعه‌های الکترونیکی چاپی دارند، اما عیب‌هایی مانند پایداری گرمایی پایین و نیاز به اصلاح سطح به منظور افزایش چسبندگی را شامل می‌شوند. در مقابل فیلم‌های پلیمری، کاغذ به‌عنوان زمینه‌ای پایدار در برابر گرما بوده و از همه مهم‌تر این‌که این زمینه قابلیت زیست‌تخریب‌شوندگی دارد. در طول سال‌های اخیر زمینه‌های زیست‌تخریب‌شونده بسیار مورد توجه قرار گرفته و به عنوان جایگزینی برای زمینه‌های پلیمری تخریب‌نشونده مطرح می‌باشند [۱۳].

جوهر رسانا

جزء مهم و اساسی در قطعه‌های الکترونیکی چاپی، جوهر رسانا می‌باشد که شامل یک ماده رسانا (فلز یا پلیمر هادی) است. در جوهر رسانا می‌توان از پلیمرهای هادی شامل پلی‌پیرولها^(۱۶)، پلی‌آنیلینها^(۱۷) و پلی‌تیوفن‌ها^(۱۸) استفاده کرد. این پلیمرها رسانایی پایینی در حدود 10^2 S cm^{-1} را داشته و همچنین در فرایندهای تهیه ناپایدار هستند. در مقایسه با این پلیمرها، نانوذره‌های فلزی هم رسانایی بالاتری (حدود 10^5 S cm^{-1}) و هم پایداری بیشتری داشته و همچنین توانایی فرایندپذیری در دمای پایین را با توجه به اندازه نانوذره‌ها خواهند داشت. با کاهش اندازه نانوذره‌ها، نسبت سطح به حجم آن‌ها افزایش یافته و در نتیجه دمای ذوب به میزان زیادی کاهش می‌یابد [۱۴]. بنابراین با توجه به توضیح‌های بالا، بیش‌تر قطعه‌های الکترونیکی چاپی با استفاده از جوهر شامل نانوذره‌های فلزی به دلیل مقدهارهای بالای رسانایی آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای رسانا تهیه می‌شود. دو نوع جوهر رسانا برای این کاربردها مورد استفاده قرار می‌گیرد که اولین نوع آن سوسپانسیون از نانوذره‌ها است که به عنوان جوهر نانوذره‌ای معروف می‌باشد. دومین نوع آن شامل جوهر با ترکیب‌های آلی - فلزی مانند نمک نقره در یک حلال مناسب است. جوهر نوع دوم محلول بوده

این قطعه‌های الکترونیکی شامل باتری‌های منعطف، قطعه‌های الکترو - نوری، نمایشگرها، ترانزیستورها، حسگرها و برچسب‌های شناسایی فرکانس رادیویی^(۱) می‌باشند [۲]. برای ساخت قطعه‌های الکترونیکی چاپی^(۲)، ابتدا باید جوهر رسانا تهیه شده و سپس با فناوری معینی روی زمینه^(۳) مورد نظر چاپ شود. در گذشته فرایندهای آبکاری^(۴) و اتچینگ^(۵) همراه با فناوری لیتوگرافی در صنعت مدارهای چاپی برای ساخت قطعه‌های الکترونیکی به کار می‌رفت که این روش‌ها خیلی پیچیده و زمان‌بر بوده و مقدهارهای زیادی پساب تولید می‌کرد. بنابراین توسعه فناوری‌های ساده‌تر و با سرعت بیش‌تر برای ساخت این قطعه‌ها، مانند روش‌های اسکرین^(۶) [۳، ۴]، گراور^(۷) [۵]، فلکسوگرافی^(۸) [۶]، جوهرافشان^(۹) [۷، ۸] و لایه‌نشانی چرخشی^(۱۰) [۹] مورد توجه قرار گرفت. یک روش مناسب استفاده از فناوری چاپ جوهرافشان در این صنعت می‌باشد که گاه این روش با عنوان نوشتن مستقیم^(۱۱) نیز به کار می‌رود [۱۰]. فناوری قطره در صورت نیاز^(۱۲) در چاپ جوهرافشان در مقایسه با روش‌های دیگر چاپ، برای تولید قطعه‌های الکترونیکی به تقریب ارزان و سریع بوده و همچنین قابل کاربرد برای مواد رسانا به شکل سوسپانسیون و محلول می‌باشد. با توجه به این ویژگی‌ها، این روش چاپ در طول دو دهه اخیر رشد سریعی داشته‌است. با روش چاپ جوهرافشان می‌توان جوهر رسانا را در یک مرحله چاپ کرد که باعث کاهش زمان شده و از همه مهم‌تر این‌که در این روش پساب قابل مصرف می‌باشد [۱۲، ۱۱].

فاکتور مهم دیگر در این قطعه‌ها، انتخاب زمینه‌ی مناسب برای چاپ بر روی آن می‌باشد. ویژگی‌های فیزیکی آن مانند زبری^(۱۳)، تخلخل^(۱۴) و انرژی سطحی در چاپ دارای اهمیت است. برای کاربردهای الکترونیکی، یک زمینه صاف، با تخلخل پایین و انرژی سطحی بالا نیاز است که برای آن می‌تواند زمینه‌های گوناگونی مانند کاغذ و فیلم‌های پلیمری (پلی‌استر، پلی‌اتیلن و پلی‌ایمید^(۱۵)) مورد استفاده قرار گیرد. با وجود این‌که فیلم‌های

(۱) Radio frequency identification (RFID) tags

(۲) Printed electronics

(۳) Substrate

(۴) Electroplating

(۵) Etching

(۶) Screen

(۷) Gravure

(۸) Flexography

(۹) Inkjet

(۱۰) Spin coating

(۱۱) Direct-Write

(۱۲) Drop-on-Demand (DOD)

(۱۳) Roughness

(۱۴) Porosity

(۱۵) Polyimide (PI)

(۱۶) Polypyrroles

(۱۷) Polyanilines

(۱۸) Polythiophenes

۲۰۰ درجه سلسیوس به وسیله تجزیه ترکیب‌هایشان اتفاق می‌افتد [۱۶]. چسبیدن ذره‌ها به یکدیگر بدون پدیده ذوب و از طریق ذوب سطحی بر اثر گرما را سینترینگ گویند که این فرایند برای ایجاد الگوی رسانا در جوهر لازم و ضروری می‌باشد. شایان ذکر است که هر دو نوع جوهر (نانوذره‌ای و آلی-فلزی) به منظور ایجاد الگوهای رسانا نیاز به گرما دادن پس از اعمال جوهر دارند. همان‌گونه که در بالا توضیح داده شد، در مورد جوهر نوع اول به منظور از بین بردن پایدارکننده‌های کلوییدی این فرایند انجام می‌پذیرد. در مورد جوهر نوع دوم به منظور حذف جزء آلی آن، فرایند گرما دادن انجام می‌شود [۲]. شکل ۲ شمای فرایند سینترینگ نانوذره‌ها را نشان می‌دهد.

انتخاب فلز در جوهر رسانا

یک مسئله مهم در جوهر رسانا انتخاب فلز مناسب می‌باشد که این انتخاب براساس مقاومت بالک فلز، قیمت و فرایندپذیری آسان آن انجام می‌پذیرد. از نظر مقاومت بالک، نقره پایین‌ترین مقاومت را با مقدار $10^{-8} \times 1,59$ اهم متر دارد. پس از نقره، مس و طلا به ترتیب با مقدارهای $10^{-8} \times 1,72$ و $10^{-8} \times 2,44$ اهم متر در رتبه دوم و سوم قرار می‌گیرند. از نظر قیمت، یک انس طلا در حدود ۱۲۵۰ دلار، یک انس نقره ۱۶ دلار و یک انس مس ۲۰ سنت می‌باشد. عامل سوم برای انتخاب فلز فرایندپذیری آسان آن می‌باشد که به عنوان یک عامل مهم مطرح است [۲]. با وجود ارزان بودن و مقاومت توده پایین فلز مس از آن بسیار کم در جوهر رسانا استفاده می‌شود، زیرا این فلز در هوا به خودی خود اکسید شده و فرایند تهیه جوهر با نانوذره‌های مس را دشوار می‌سازد. با وجود اینکه در مطالعاتی فناوری‌هایی به منظور غلبه بر مشکل اکسید شدن آن ارایه شده اما باز از آن کم‌تر استفاده می‌شود [۱۸]. فلز طلا هم به دلیل قیمت بالای آن به صرفه نمی‌باشد. بنابراین نقره مناسب‌ترین فلز برای تهیه جوهر رسانا با توجه به سه پارامتر گفته‌شده در بالا می‌باشد [۲]. از فلزهای دیگر مانند آلومینیوم ($10^{-8} \times 2,82$ اهم متر) و نیکل ($10^{-8} \times 6,99$ اهم متر) نیز به عنوان ماده رسانا در جوهر استفاده شده، که قیمت یک انس آلومینیوم و نیکل تقریباً

و باعث کاهش گرفتگی نازل^(۱) در چاپ جوهرافشان شده، بنابراین در این نوع جوهرها نیازی به استفاده از افزودنی مانند پایدارکننده‌های کلوییدی^(۲) نمی‌باشد. اما در مورد جوهرهای نانوذره‌ای برای جلوگیری از تجمع نانوذره‌های فلزی و گرفتگی نازل در چاپ جوهرافشان، باید مولکول‌های پایدارکننده به فرمولاسیون جوهر افزوده شود [۲]. پایدارکننده‌ها مانند پلی‌آکرلیک اسید، پلی‌وینیل پیرولیدین^(۳) یا مولکول‌هایی با وزن مولکولی پایین مانند تیول‌های بلندزنجیر و کربوکسیلات‌ها هستند که به منظور جلوگیری از تجمع نانوذره‌ها به فرمولاسیون جوهر اضافه می‌شوند (زیرا با کاهش اندازه نانوذره‌ها، انرژی سطحی آن‌ها افزایش یافته در نتیجه باعث تجمع آن‌ها می‌شود).

بنابراین سطح نانوذره‌ها باید غیرفعال شود که با ایجاد یک لایه روی سطح نانوذره پایداری به دست می‌آید. ساختار حجیم این پلیمرها یا زنجیر آلکیل بلند آن‌ها به گونه‌ای است که جذب نانوذره شده و باعث پایداری از نوع استریک^(۴) می‌شوند ولی اگر باردار باشند یک لایه دوگانه الکتریکی در اطراف نانوذره تشکیل داده و پایداری از نوع الکترواستاتیک^(۵) را برای نانوذره‌های فلزی دیسپرس شده ایجاد می‌کنند. به ایجاد دو نوع پایداری استریک و الکترواستاتیک به طور همزمان در کلویدها، پایداری الکترواستریک گفته می‌شود [۱۵]. شکل ۱ انواع پایداری‌ها را در کلویدها نشان می‌دهد.

پس از اعمال جوهر، پایدارکننده‌ها به عنوان یک پوسته آلی عایق اطراف ذره فلزی عمل کرده و باعث جلوگیری رسانی الکتریکی می‌شوند. در نتیجه به منظور به دست آوردن الگوهای رسانا باید این مولکول‌ها خارج شوند. فرایند خارج کردن پایدارکننده به دو مرحله تقسیم می‌شود: در مرحله اول، این پوشش آلی در دمای پخت^(۶) از ذره فلزی جدا شده که باعث ارتباط مستقیم ذره‌های فلزی با یکدیگر و رسانی به نسبت پایین آن‌ها می‌شود [۱۶]. در واقع دمای پخت دمایی است که در آن نخستین تماس بین ذره‌های فلزی به وجود آمده و شروع رسانی در جوهر می‌باشد [۱۷]. در مرحله دوم ذره‌های بزرگ‌تر در نتیجه سینترینگ^(۷) ذره‌های کوچک‌تر ایجاد شده که در نتیجه آن انرژی آزاد سطح کاهش می‌یابد. خروج کامل پایدارکننده‌ها به طور معمول در دمای بالای

(۱) Nozzle clogging

(۲) Colloidal stabilizers

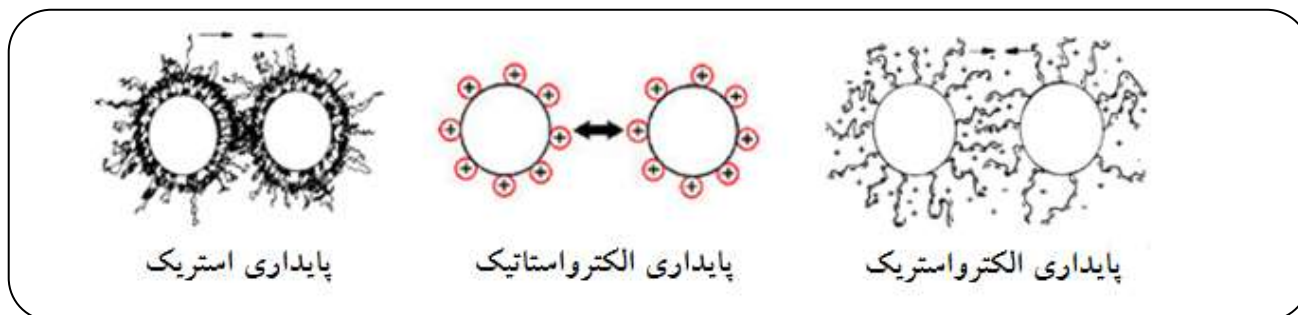
(۳) Polyvinylpyrrolidone (PVP)

(۴) Steric

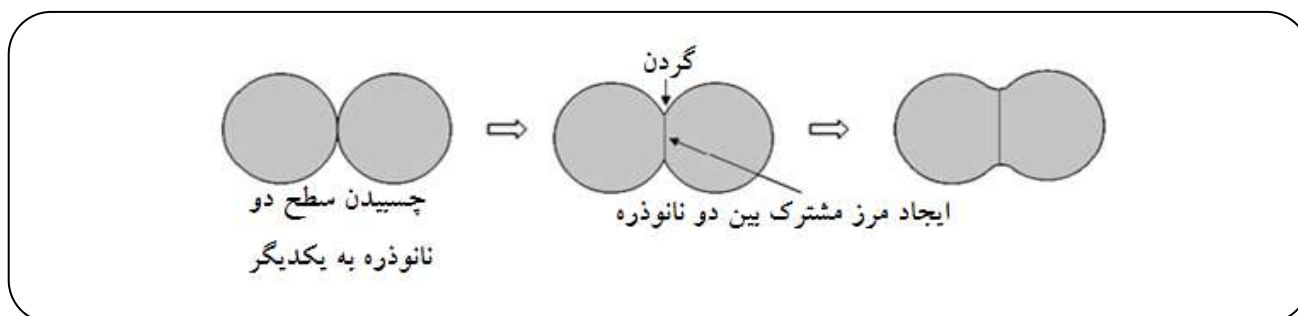
(۵) Electrostatic

(۶) Curing temperature

(۷) Sintering



شکل ۱- شمای انواع پایداری‌ها در کلویدها.



شکل ۲- شمای پدیده سینتترینگ نانوذره‌ها.

ای کلای^(۱) و اس اورئوس^(۲) است [۲۲، ۲۳]. نانونقره در اندازه‌ها و شکل‌های گوناگون برای کاربرد در زمینه قطعه‌های الکترونیکی چاپی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ریخت شناسی و اندازه نانو ساختارهای نقره در جوهر رسانا به عنوان یک موضوع مهم در پژوهش‌ها مطرح می‌باشد [۲۴].

نانوذره‌های نقره می‌توانند توسط روش‌های شیمیایی (پایین به بالا^(۳)) و یا روش‌های فیزیکی (بالا به پایین^(۴)) تهیه شوند. در روش شیمیایی ابتدا اتم‌ها تشکیل شده و سپس با تجمع در کنار هم مولکول‌ها و خوشه‌ها^(۵) ایجاد می‌شوند. در حالی که در روش فیزیکی یک توده ماده مورد نظر توسط روش‌هایی مانند بریدن، ساییدن و آسیاب کردن به ابعاد نانو کاهش داده می‌شود [۲۵]. احیای شیمیایی^(۶) [۲۶]، احیای فوتوشیمیایی^(۷) توسط نور UV [۲۷]، احیای سونوشیمیایی^(۸) [۲۸]، روش میکروامولسیون^(۹) [۲۹] و الکتروشیمیایی^(۱۰) [۳۰] از جمله روش‌های متداول برای سنتز

به ترتیب برابر ۶ و ۵۳ سنت می‌باشد. به هر حال مشکل استفاده از این دو فلز، تمایل بالای آن‌ها به اکسید شدن در هوا است [۱۹، ۲۰].

نانونقره و روش‌های سنتز آن

با ظهور علم و فناوری نانو، به کارگیری مواد و ساختارها با اندازه نانو، به طور معمول از ۱ تا ۱۰۰ نانومتر، مطرح می‌باشد. در سال‌های اخیر نانوذره‌های فلزی به دلیل بالا بودن نسبت سطح به حجم آن‌ها به نسبت ذره‌ها با اندازه بزرگ‌تر دارای ویژگی‌های شیمیایی، فیزیکی و نوری بهتری بوده و از این رو توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۱]. در این میان نانونقره به دلیل داشتن ویژگی‌های یگانه مانند بالا بودن رسانایی الکتریکی و گرمایی و مقاومت بالا در برابر اکسید شدن کاربرد زیادی در زمینه الکترونیکی پیدا کرده است. همچنین نانونقره غیرسمی بوده و دارای ویژگی‌های آنتی‌باکتریال در برابر باکتری‌های سمی مانند

(۱) E. Coli

(۲) S. Aureas

(۳) Bottom-Up

(۴) Top-Down

(۵) Cluster

(۶) Chemical reduction

(۷) Photochemical reduction

(۸) Sonochemical reduction

(۹) Microemulsion

(۱۰) Electrochemical

عامل‌هایی مانند دما، pH، سرعت هم‌زدن، نسبت مواد شیمیایی، زمان واکنش، سرعت افزودن مواد شیمیایی در طول فرایند روی راندمان، اندازه و ریخت شناسی نانوذره‌های نقره نیز تأثیر می‌گذارد [۳۳، ۳۴]. در ادامه تأثیر عامل‌هایی مانند دما، زمان واکنش، نوع و مقدار احیاکننده و pH بر روی نانوذره‌های سنتز شده بررسی خواهد شد.

اثر دما و زمان واکنش

دما و زمان واکنش در سنتز نانوذره‌های نقره به روش احیای شیمیایی، دو پارامتر مهم و تعیین‌کننده می‌باشند. برگین و همکاران^(۶) در یک مطالعه به بررسی اثر دما و زمان واکنش در سنتز نانوذره‌ها در شکل سیم پرداختند. آن‌ها نانوذره‌ها را به روش احیای شیمیایی با نقره نیترات، اتیلن گلاکول و پلی‌وینیل پیرولیدین به ترتیب به‌عنوان پیش‌ساز^(۸)، احیاکننده و پایدارکننده سنتز نمودند. آن‌ها دیدند که دمای حدود ۱۳۰ درجه سلسیوس و زمان واکنش طولانی در حدود ۱۲ ساعت می‌تواند نانو نقره در شکل سیم‌های بلند با طول ۲۵ میکرون و قطر ۶۵ نانومتر را ایجاد کند. شکل ۳، تأثیر دما و زمان واکنش احیا روی طول و قطر نانوسیم‌های نقره را نشان می‌دهد. آن‌ها دلیل رشد طولی بزرگ‌تر در دماهای پایین‌تر را سرعت هسته‌گذاری کم‌تر بیان کردند که برای اثبات این فرض نمودار درصد تبدیل یون نقره به نقره فلزی را در دما و زمان‌های گوناگون رسم کردند. شکل ۴ نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر سرعت احیا بیشتر شده و این مسئله سرعت هسته‌گذاری بیشتری را ایجاد می‌کند. آن‌ها نتیجه گرفتند که کارایی نانوسیم‌های نقره وابسته به طول، قطر، ترکیب درصد و پراکندگی آن‌ها می‌باشد. طول بزرگ‌تر همراه با قطر کوچک‌تر یک شبکه مؤثر با پراکندگی کم‌تر و مقاومت الکتریکی پایین‌تر را ایجاد می‌کند [۳۵].

اسکرابالاک و همکاران^(۹) مکانیسم احیای یون نقره توسط اتیلن گلاکول (EG) را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، آن‌ها دما را به‌عنوان پارامتری مؤثر در فرایند احیا نشان داده و وابستگی قدرت احیای EG به دما را توسط تولید گلاکول آلدهید (GA) ارایه دادند. در این مطالعه نتیجه گرفته شد که در دمای

نانوذره‌های نقره به طریقه شیمیایی می‌باشند. فرسایش لیزر^(۱)، آسیاب کردن مکانیکی^(۲)، رسوب بخار خالص^(۳) و تخلیه الکتریکی سیم^(۴) نیز از جمله روش‌های فیزیکی سنتز نانوذره‌های نقره می‌باشند [۲۵]. هر کدام از این روش‌ها برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارند. در بین روش‌های موجود، به‌طور عموم روش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا روش‌های فیزیکی کیفیت پایین‌تری در مقایسه با روش‌های شیمیایی داشته و همچنین نیازمند تجهیزات و شرایط خاص می‌باشند. در میان روش‌های شیمیایی نیز، روش احیای شیمیایی به سبب سادگی روش تولید و همچنین توانایی کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذره‌ها با تغییر عامل‌های مؤثر در واکنش، یکی از متداول‌ترین و مطلوب‌ترین روش‌های سنتز نانوذره‌های نقره می‌باشد [۳۱، ۳۲].

روش احیای شیمیایی

در روش احیای شیمیایی، پایدارکننده، احیاکننده و حلال به‌عنوان سه فاکتور اصلی و مهم در تهیه نانوذره‌های نقره می‌باشد. در این روش، یک محلول یونی از نقره تهیه شده و سپس با احیای یون‌های نقره توسط احیاکننده اتم‌های نقره شکل می‌گیرند. این اتم‌ها به علت نیروهای جاذبه و اندروالس با تجمع در کنار یکدیگر رشد کرده و نانوذره‌ها را تشکیل می‌دهند. به‌طور عموم از محلول نیترات نقره و مخلوط آب و الکل به ترتیب به‌عنوان محلول یونی نقره و حلال استفاده می‌شود. نانوذره‌های تهیه شده نسبت به تجمع و حجیم‌شدن ناپایدارند و این مسئله سبب رشد آن‌ها در یک محیط مایع می‌شود که باعث از دست دادن خواص نانویی این ذره‌ها می‌شود. به همین دلیل از پایدارکننده، برای جلوگیری از بهم پیوستن نانوذره‌ها استفاده می‌شود. احیاکننده‌هایی مانند: اتیلن گلاکول ($C_2H_6O_2$)، اسید تانیک^(۵) ($C_76H_{52}O_{46}$)، آسکوربیک اسید ($C_6H_8O_6$)، سدیم بوراهیدراید^(۶) ($NaBH_4$)، هیدرازین (N_2H_4)، فرمالدئید ($HCOH$)، و گلوکز ($C_6H_{10}O_5$) و پایدارکننده‌هایی مانند پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP)، پلی‌وینیل الکل (PVA)، ژلاتین، سیترات، تیول‌ها و تری فنیل فسفین می‌توانند به‌کار گرفته شوند. افزون بر نوع احیاکننده و پایدارکننده،

(۱) Laser ablation

(۲) Mechanical grinding

(۳) Vacuum vapor deposition

(۴) Pulsed wire discharge (PWD)

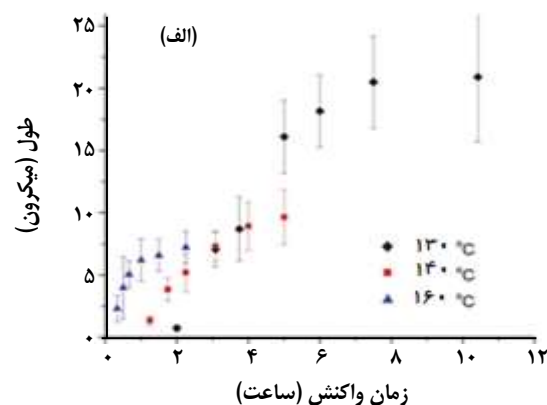
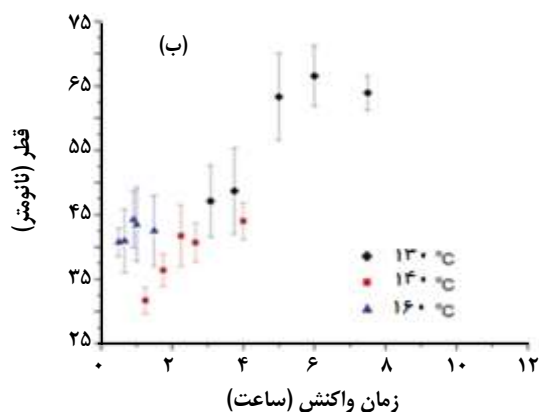
(۵) Tannic acid

(۶) Sodiumborohydride

(۷) Bergin et al.

(۸) Precursor

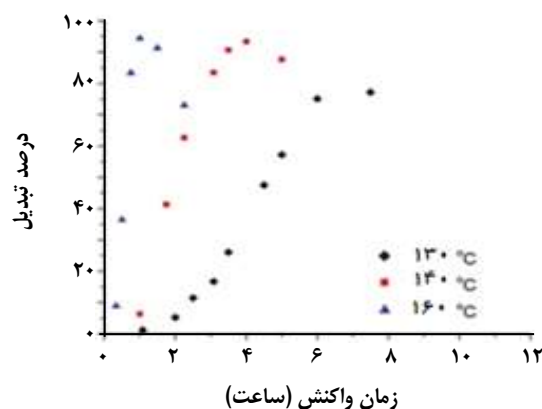
(۹) Skrabalak et al.



شکل ۳- نمودار طول (الف) و قطر (ب) بر حسب زمان در سه دمای مختلف [۲۸].

EG بیش‌تر بوده و بنابراین سرعت احیای یون‌های نقره در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس بیش‌تر می‌باشد [۳۶].

جیانگ و همکاران^(۱) در مطالعه‌ای به بررسی نقش دمای واکنش احیا در تشکیل و رشد نانوذره‌های نقره پرداختند. در این پژوهش، نانونقره توسط روش احیای شیمیایی با استفاده از دو یا سه احیاکننده به طور هم‌زمان شامل اسید سیتریک، آسکوربیک اسید و سدیم بوراهیدراید در دماهای گوناگون (بازه‌ی صفر تا ۵۵ درجه سلسیوس) سنتز شدند. شکل ۷ تصویرهای TEM مربوط به سنتز نانونقره در دماهای ۱۷، ۲۳، ۲۸، ۳۲، ۴۳ و ۵۵ درجه سلسیوس را نشان می‌دهد. در این تصویرها دیده می‌شود که نانوذره‌ها در دو شکل کروی^(۲) و صفحه‌ای^(۳) به دست می‌آیند و با تغییر دما نسبت تشکیل صفحه‌ها به کره‌ها و اندازه آن‌ها دستخوش تغییر می‌شود. با توجه به این تصویرها می‌توان نتیجه گرفت که دما نقش مهمی در رشد ذره‌ها و کنترل اندازه/شکل آن‌ها به ویژه برای نانوصفحه‌ها را بازی می‌کند. شکل ۸ میانگین اندازه نانوصفحه‌ها و نانوکره‌های نقره به دست آمده در دماهای گوناگون را نشان می‌دهد. با افزایش دما از ۱۷ تا ۳۲ درجه سلسیوس، اندازه نانوصفحه‌ها از ۹۰ به ۱۸۰ نانومتر افزایش می‌یابد و پس از آن، افزایش دما سبب کاهش اندازه می‌شود. همچنین روند مشابهی برای نانوکره‌ها مشاهده می‌شود که اندازه آن‌ها با افزایش دما (۱۷ تا ۳۲ درجه سلسیوس) از ۲۵ تا ۴۸ نانومتر افزایش یافته و سپس با افزایش دما اندازه آن‌ها کاهش می‌یابد. این تغییر در اندازه نانوصفحه‌ها و نانوکره‌ها در تصویرهای TEM



شکل ۴- نمودار درصد تبدیل یون نقره به نقره فلزی بر حسب زمان در سه دمای گوناگون [۳۵].

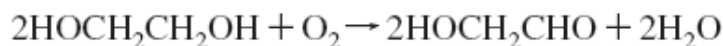
۱۵۰ درجه سلسیوس در روش احیای شیمیایی برای تهیه نانوذره‌های نقره، EG به GA تبدیل شده (شکل ۵) که این ماده یک احیاکننده غالب برای احیای یون نقره به نقره فلزی می‌باشد، در حالی که در دماهای پایین‌تر، EG خودش به عنوان احیاکننده عمل می‌کند [۳۶].

برای مطالعه دقیق بر روی مکانیسم احیا، طیف جذبی از محلول اتیلن گلیکول در دو دمای محیط و ۱۵۰ درجه سلسیوس گرفته شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که پیک جذبی در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس ۵۷۰ نانومتر است که مربوط به تولید GA در این دما می‌باشد. در این مطالعه عنوان کردند که قدرت احیاکنندگی GA نسبت به

(۱) Jiang et al.

(۲) Spherical

(۳) Plate-like



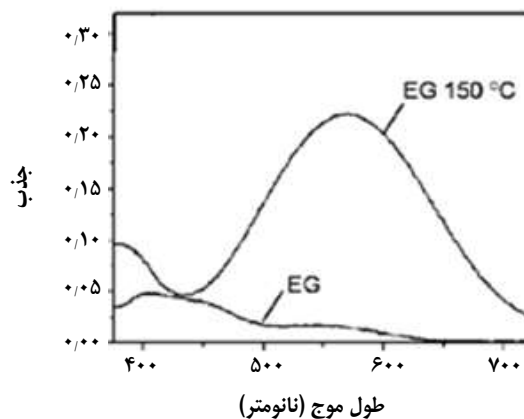
شکل ۵ - تولید GA در اثر حرارت دادن EG در هوا [۳۶].

به دست آمده از تصویرهای TEM در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌گونه که در این تصویرها دیده می‌شود، با تغییر مقدار مولی تانیک اسید ریخت شناسی نانوذره‌ها تغییر می‌کند. با کاهش مقدار تانیک اسید از ۵ به ۳ میلی مولار به تقریب همه نانوذره‌ها به شکل صفحه‌ای با اندازه ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر تشکیل می‌شوند. با تغییر غلظت از ۳ به ۲ میلی مولار اندازه نانوصفحه‌ها تغییر نکرده و نانوکره‌هایی تشکیل شده که با کاهش آن به ۱ میلی مولار نانونقره به شکل سیم^(۳) نیز ایجاد می‌شود [۳۸].

به منظور بررسی اثر pH بر روی ریخت شناسی، فرایند احیا در سه مقدار pH گوناگون و برابر ۶، ۷ و ۸ با مقدار تانیک اسید ثابت و برابر ۳ میلی مولار انجام شد. شکل ۱۰ تصویرهای TEM نانونقره در pHهای گوناگون را نشان می‌دهد. با افزایش pH سرعت احیا افزایش یافته و تعداد زیادی نانوذره کروی در اندازه ۵۰ تا ۸۰ نانومتر تشکیل می‌شود. سریع بودن فرایند احیا به معنای هسته‌گذاری بیشتر می‌باشد که منجر به ایجاد نانوذره‌های کروی شده و اجازه به وجود آمدن ذره‌های بزرگتر از ادغام شدن ذره‌های کوچک‌تر را نمی‌دهد. در حالی که در pH برابر ۷ فرایند احیا آهسته‌تر انجام شده و نانوذره‌های کروی به صفحه‌ای با اندازه ۴۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر تبدیل می‌شوند که باز با کاهش pH به مقدار ۶ ادغام ذره‌ها بیشتر شده و نانوذره‌ها در شکل سیم را ایجاد می‌کند [۳۸].

در مطالعه‌هایی از آسکوربیک اسید به عنوان عامل احیا استفاده شده است [۳۹-۴۱]. این احیاکننده قوی بوده و در pH بالای ۴ می‌تواند یون نقره را تبدیل به نقره فلزی کند که با افزایش pH سرعت احیا بیشتر نیز می‌شود. شکل ۱۱ ساختار آسکوربیک اسید را نشان می‌دهد.

در مطالعه‌ای تأثیر pH روی اندازه نانوذره‌های نقره احیاشده با آسکوربیک اسید در دمای ۳۰ درجه سلسیوس بررسی شد. تصویرهای TEM مربوط به نانوذره‌های نقره تهیه‌شده با آسکوربیک اسید در pHهای گوناگون در شکل ۱۲ آمده است. در این تصویرها دیده می‌شود که نانوذره‌ها در شکل کروی بوده و



شکل ۶ - طیف جذبی اتیلن گلیکول پس از گرما دادن در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت [۳۶].

نیز به روشنی دیده می‌شود. برای هر دو ریخت شناسی در دمای ۳۲ درجه سلسیوس تغییر ناگهانی در اندازه دیده شده که به دلیل فرایند رشد ادغامی^(۱) می‌باشد. بدین صورت که در این دما دو یا چند ذره در هم فرو رفته و ذره بزرگتری را ایجاد می‌کنند [۳۷].

اثر نوع و مقدار احیاکننده و pH

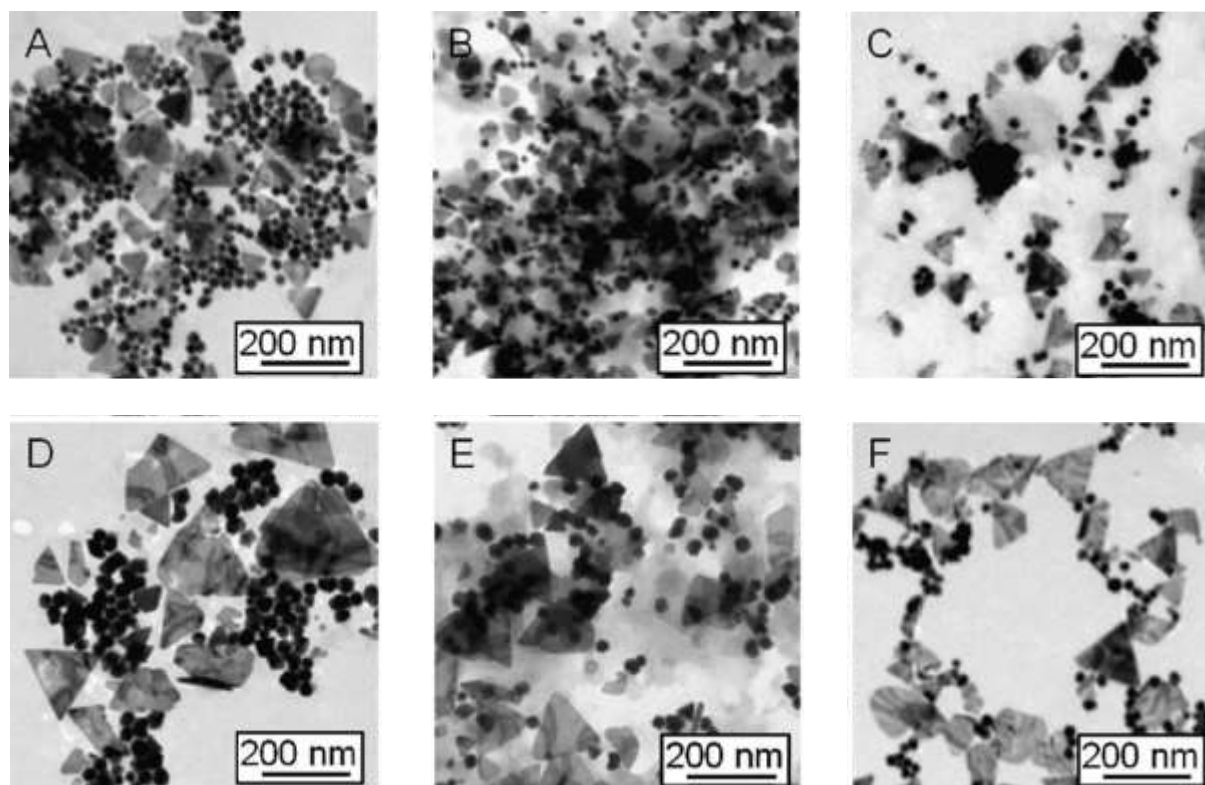
در روش احیای شیمیایی برای تهیه نانوذره‌های نقره از احیاکننده‌های گوناگونی می‌توان استفاده کرد که با تغییر نوع و مقدار آن‌ها در فرایند، اندازه، ریخت شناسی و توزیع نانوذره‌ها نیز تغییر می‌کند.

به منظور بررسی اثر نوع و مقدار احیاکننده و pH بر روی مورفولوژی نانوذره‌ها می‌توان به مطالعه‌ای توسط یی و همکاران^(۲) اشاره نمود. در این مطالعه نانوذره‌های نقره با استفاده از تانیک اسید به عنوان هم احیاکننده و هم پایدارکننده تهیه شدند. آن‌ها گزارش کردند که به علت وجود ساختار پلی‌فنولیک در تانیک اسید و همچنین به دلیل بزرگ و شاخه‌ای بودن ساختار و ویژگی‌های ضد اکسیدشوندگی آن می‌توان از آن به عنوان احیاکننده، پایدارکننده و کنترل‌کننده اندازه ذره‌ها استفاده نمود. نتیجه‌های

(۱) Fusion growth process

(۳) Wire

(۲) Yi et al.

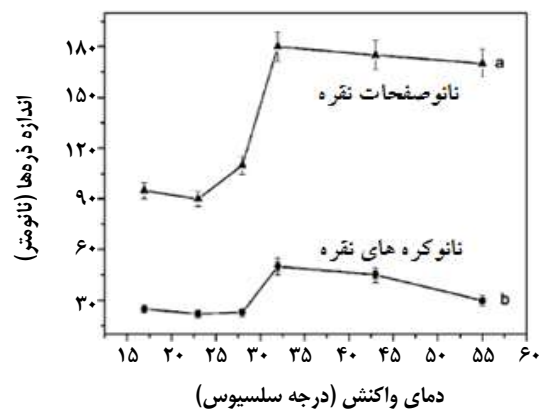


شکل ۷- تصویرهای TEM نانوذره‌های نقره سنتز شده با روش احیای شیمیایی در دماهای گوناگون (۱۷ a، ۲۳ b، ۲۸ c، ۳۲ d، ۴۳ e و ۵۵ f درجه سلسیوس) [۳۷].

آسکوربیک اسید تسریع شده که این امر منجر به کاهش اندازه نانوذره‌های نقره می‌شود [۴۰].

در یک مطالعه توسط چو و همکاران^(۱)، مکانیسم و سینتیک فرایند احیای شیمیایی برای سنتز نانوذره‌های نقره توسط فرمالدئید به‌عنوان عامل احیا با اندازه‌گیری pH به‌عنوان تابعی از زمان فرایند مورد بررسی قرار گرفت. هدف اصلی این مطالعه، بررسی نقش یون آلکالین (اثر pH) در تهیه نانوذره‌های نقره بود. در مورد مکانیسم واکنش، آن‌ها بیان کردند که در مرحله اول یون آلکالین در برخورد با یون نقره، اکسید نقره را تشکیل داده و سپس این ماده (اکسید نقره) توسط افزودن احیاکننده (فرمالدئید) به نقره فلزی احیا می‌شود (شکل ۱۳).

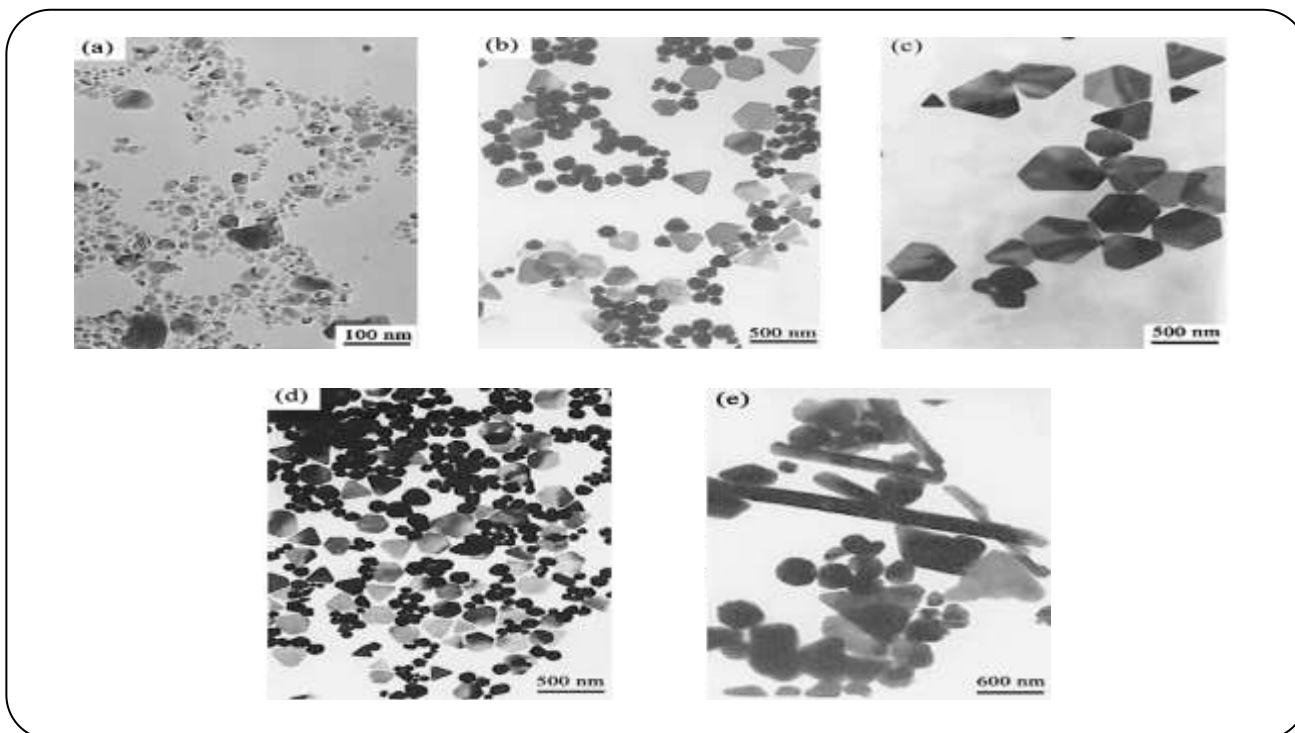
آن‌ها دیدند که ثابت سرعت با افزودن سود به فرایند افزایش می‌یابد. شکل ۱۴ تغییرهای pH بر حسب زمان را در سه دمای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس نشان می‌دهد. همان‌گونه



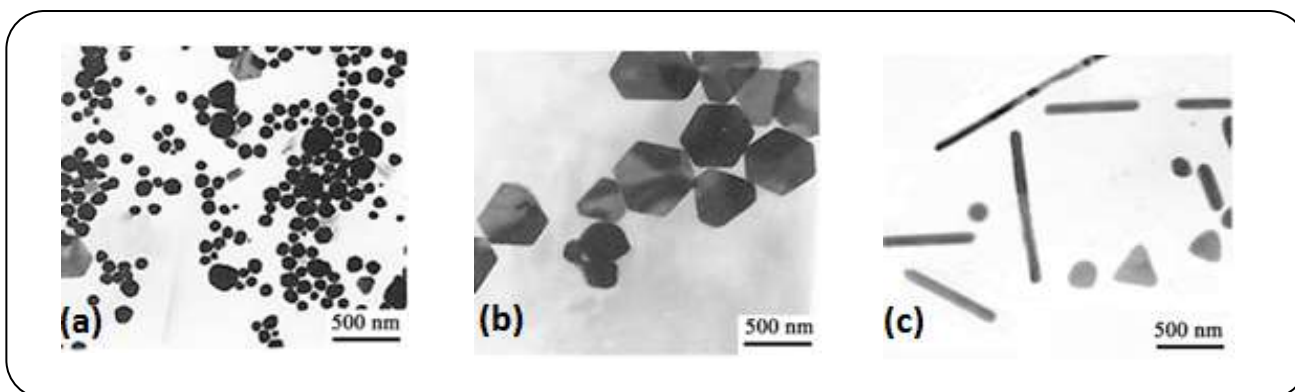
شکل ۸ - میانگین اندازه نانوصفحه‌ها و نانوکره‌های نقره سنتز شده در دماهای گوناگون از ۱۷ تا ۵۵ درجه سلسیوس [۳۷].

با افزایش مقدار pH از ۶ تا ۱۰/۵ اندازه آن‌ها از ۷۳ تا ۳۱ نانومتر تغییر می‌کند. احیای یون نقره در pH بالاتر در نتیجه فعالیت بیشتر

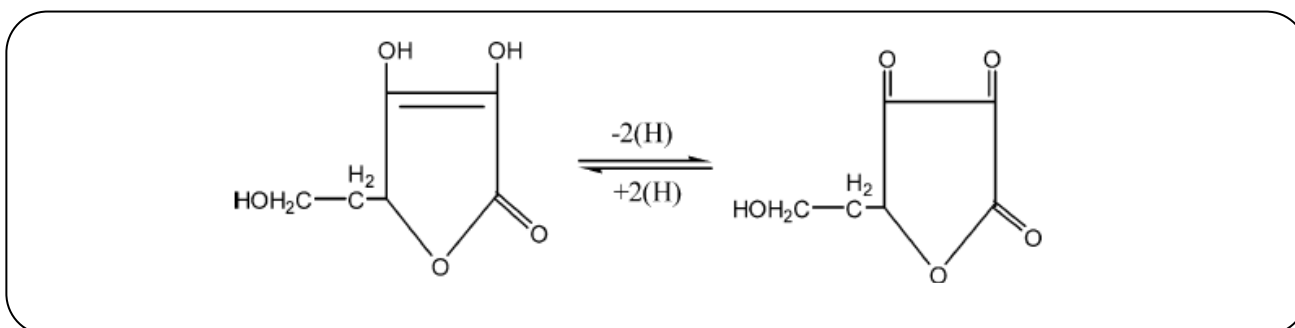
(۱) Chou et al.



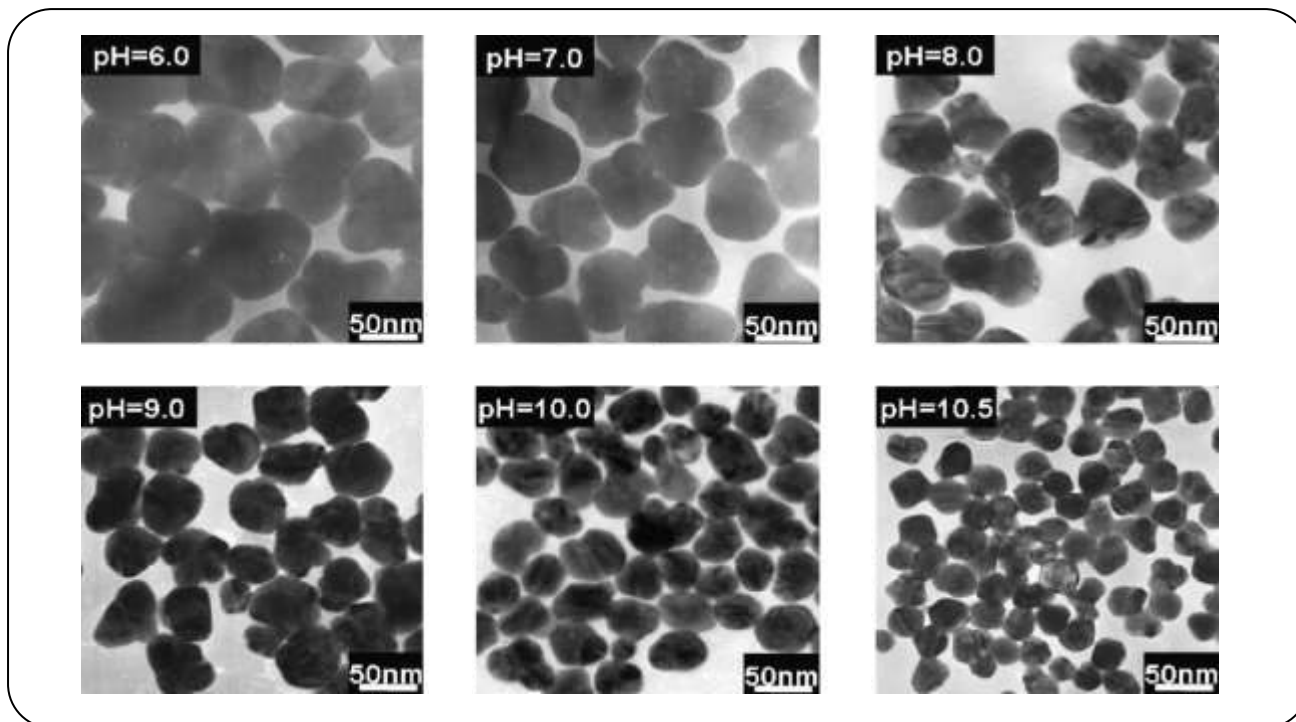
شکل ۹- تصویرهای TEM نانونقره سنتز شده با مقدار مولی گوناگون تانیک اسید (a) ۵، (b) ۴، (c) ۳، (d) ۲، (e) ۱ میلی مولار) [۳۸].



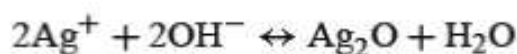
شکل ۱۰- تصویرهای TEM نانونقره سنتز شده با سه مقدار گوناگون pH (a) ۸، (b) ۷، (c) ۶) [۳۸].



شکل ۱۱- ساختار آسکوربیک اسید [۳۹].



شکل ۱۲- تصویرهای TEM نانوذره‌های نقره سنتز شده با آسکوربیک اسید در pH های گوناگون در دمای ۳۰ درجه سلسیوس [۴۰].



شکل ۱۳- تبدیل یون نقره به اکسید نقره توسط یون آلکالین [۴۲].

ساکاروز به عنوان احیاکننده در سنتز نانوذره‌های نقره به روش احیای شیمیایی استفاده کردند و تأثیر نوع احیاکننده را بر روی اندازه نانوذره‌ها مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها برتری‌های استفاده از مواد قندی در سنتز نانوذره‌ها را قیمت ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست بودن این مواد دانستند و همچنین در طول فرایند از پایدارکننده برای پایداری نانوذره‌ها استفاده نکردند. آن‌ها نتیجه گرفتند که در بین سه ماده استفاده‌شده، ساکاروز خاصیت احیاکنندگی نداشته و قادر به احیای یون نقره به نقره فلزی نمی‌باشد. از آنجاییکه گلوکز احیاکننده قوی‌تری به نسبت فرکتوز می‌باشد، در ابتدا نانوذره‌ها با اندازه کوچک‌تری را ایجاد می‌کند اما به دلیل نبود دافعه کافی بین نانوذره‌ها، به سرعت تجمع اتفاق می‌افتد. در حالی که فرکتوز احیاکننده ضعیف‌تری به نسبت گلوکز بوده و در ابتدا نانوذره‌ها با اندازه بزرگ‌تری را ایجاد کرده، اما به دلیل

که در شکل ۱۴ دیده می‌شود در هر سه دما، با افزایش pH زمان واکنش کاهش یافته و این مسئله نشان‌دهنده افزایش سرعت احیا با افزودن سود یا یون آلکالین به محیط واکنش می‌باشد. در دماهای ۴۵، ۵۵ و ۶۵ درجه سلسیوس به ترتیب افزایش pH ۰/۸، ۱/۲ و ۰/۵ درجه باعث کاهش زمان از ۶۰ به ۱۰ دقیقه شده است [۴۲]. با توجه به سمی و خطرناک بودن احیاکننده‌های شیمیایی مانند هیدرازین، فرمالدئید و ...، استفاده از آن‌ها چندان توصیه نمی‌شود. به همین دلیل در مطالعه‌هایی از مواد دوست‌دار محیط‌زیست مانند گلوکز برای سنتز نانوذره‌های نقره استفاده شد، که این ماده نسبت به احیاکننده‌های نام برده در بالا ضعیف‌تر می‌باشد [۴۳-۴۵].

به عنوان نمونه می‌توان به مطالعه پانیگراهی و همکاران^(۱) اشاره نمود که آن‌ها از سه ماده قندی مانند: گلوکز، فرکتوز و

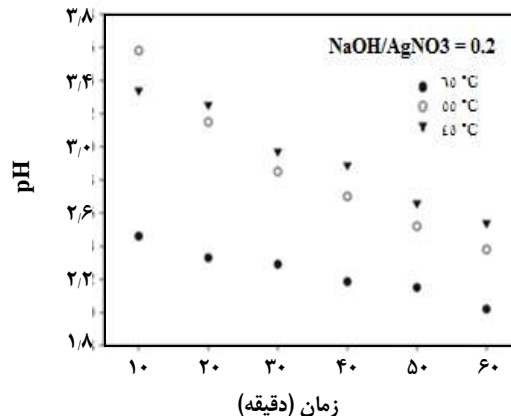
(۱) Panigrahi et al.

در جوهر باید در دماهای بالا مقاوم باشد و سعی می‌شود میزان کمی (حداکثر ۴ درصد) رزین در جوهر رسانا استفاده شود، زیرا رزین یک ناخالصی در جوهر محسوب شده و سبب جدایی نانوذره‌ها از یکدیگر و سرانجام باعث افزایش مقاومت الکتریکی (کاهش رسانایی الکتریکی) می‌شود [۴۶].

مطالعه‌ها در زمینه تهیه جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره از سال ۲۰۰۲ میلادی شروع شده و تا امروز ادامه دارد که همواره پژوهشگران در طول این سال‌ها با چالش‌های زیادی از جمله تهیه جوهر رسانای پایه آب، پایین آوردن مقاومت الکتریکی (بالا بردن رسانایی الکتریکی) جوهر، استفاده از فناوری مناسب برای چاپ جوهر، پایین آوردن دمای سینترینگ آن و استفاده از زمینه مناسب برای چاپ روی آن روبه‌رو بودند [۴۷]، که در ادامه به مطالعه‌ها در این زمینه و چالش‌های آن پرداخته می‌شود.

اولین مطالعه در زمینه تهیه جوهر رسانا شامل نانوذره‌های نقره در سال ۲۰۰۲ میلادی توسط فولر و همکاران^(۱) انجام شد، که آن‌ها نانوذره‌های نقره در α -ترپینول^(۲) را به‌وسیله پرینتر جوهرافشان چاپ کردند. بعد از سینترینگ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ دقیقه، خطوط ساخته‌شده مقاومت الکتریکی به تقریب برابر ۳ میکرو اهم سانتی‌متر که در حدود دو برابر مقاومت توده نقره (۱/۵۹ میکرو اهم سانتی‌متر) بود را از خود نشان دادند. مشکل این روش استفاده از α -ترپینول به عنوان حلال بود که باعث ایجاد ترکیب‌های آلی فرار^(۳) در محیط‌زیست می‌شد [۴۸]. در مطالعه‌ای همانند در همین سال نیز از نانوذره‌های نقره برای تهیه جوهر رسانا استفاده شد. اندازه نانوذره‌های نقره در جوهر ۱ تا ۱۰ نانومتر بود و با استفاده از روش چاپ جوهرافشان روی زمینه از جنس پلی‌ایمید چاپ شد. فرایند سینترینگ در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس و به مدت ۱۵ دقیقه انجام و بعد از آن فرایند، مقاومت الکتریکی حدود ۳۵ میکرو اهم سانتی‌متر ایجاد شد. در این مطالعه از تولوئن به عنوان حلال استفاده شد که باز مشکل آلودگی محیط‌زیست را به همراه داشت [۴۹]. به همین دلیل برای غلبه بر این مشکل، در سال‌های بعد جوهرهای پایه آب تهیه شدند که آن‌ها دوست‌دار محیط‌زیست بودند.

اولین مطالعه در زمینه جوهر رسانای پایه آب در سال ۲۰۰۵ میلادی توسط لی و همکاران^(۴) ارائه شد. آن‌ها جوهر رسانای دوست‌دار محیط‌زیست را شامل نانوذره‌های نقره، آب و دی‌اتیلن گلیکول



شکل ۱۴ - تغییر pH بر حسب زمان در فرایند احیای یون نقره با فرمالدئید به عنوان احیاکننده در سه دمای گوناگون [۴۲].

بزرگ بودن اندازه نانوذره‌ها تجمع بین آن‌ها اتفاق نمی‌افتد. بنابراین، آن‌ها نتیجه گرفتند که فروکتوز به عنوان یک احیاکننده به نسبت ضعیف برای سنتز نانوذره‌های نقره مناسب می‌باشد [۴۳].

تا اینجا به بررسی عامل‌هایی مانند دما، زمان واکنش، نوع و مقدار احیاکننده و pH در سنتز نانوذره‌های نقره و اثر آن‌ها بر روی شکل و اندازه نانوذره‌ها پرداخته شد. در ادامه می‌توان عنوان کرد که اندازه و شکل نانوذره‌های نقره سنتز شده به روش احیای شیمیایی روی ویژگی‌های جوهر رسانا مانند میزان مقاومت الکتریکی و دمای سینترینگ تأثیر می‌گذارد. بنابراین با بهینه‌سازی عامل‌های مؤثر در سنتز نانوذره‌های نقره می‌توان به جوهر رسانا با ویژگی‌های مناسب و مطلوب دست یافت. در بخش بعد، مروری بر روی تهیه جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره انجام می‌شود.

تهیه جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره

در فرمولاسیون جوهر رسانا علاوه بر نانوذره‌های نقره به عنوان ماده رسانا، از یک رزین به منظور چسبندگی جوهر به زمینه پس از خشک‌شدن آن استفاده می‌شود. در مورد قطعه‌های الکترونیکی چاپی افزون بر کنترل اندازه، ریخت شناسی و پایداری نانوذره‌های نقره در جوهر، بحث چسبندگی جوهر رسانا به زمینه به عنوان یک مسئله مهم مطرح است. نوع رزین مصرفی در جوهر وابسته به نوع زمینه مورد چاپ و میزان چسبندگی مورد نیاز می‌باشد. افزون بر این، از آنجائیکه فرایند سینترینگ در دماهای بالا (بین ۱۵۰ تا ۲۰۰ درجه سلسیوس) انجام می‌شود، رزین مصرفی

(۱) Fuller et al.

(۲) α -Terpineol

(۳) Volatile organic compounds (VOC)

(۴) Lee et al.

به عنوان نمونه در یک مطالعه توسط پرلر و همکاران^(۲) در سال ۲۰۰۸ میلادی، جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره با دمای سینترینگ ۸۰ درجه سلسیوس تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. مقادارهای رسانایی از ۵ درصد به ۵۶ درصد توده نقره به وسیله مقادارهای بسیار کم افزودنی‌های آلی بدون گروه‌های جاذب قوی مانند آمین‌ها، آمیدها و مرکاپتو رسید. این جوهر رسانا با دمای سینترینگ پایین برای ساخت الگوهای رسانا روی فویل‌های پلیمری با دمای انتقال شیشه‌ای پایین مانند PET مناسب می‌باشد [۵۵].

در سال ۲۰۱۴ شن و همکاران^(۳) جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره را تهیه کردند نانوذرها توسط روش ساده و دوست‌دار محیط‌زیست احیای شیمیایی تهیه شدند. پس از تهیه جوهر رسانا دارای ۲۰ درصد وزنی نقره، ویژگی‌های آن برای چاپ به روش جوهرافشان مورد بررسی قرار گرفت. گرانیروی و کشش سطحی جوهر به ترتیب برابر ۳/۶۲ میلی‌پاسکال ثانیه و ۴۵/۶۹ میلی‌نیوتن بر متر گزارش شد که مناسب برای چاپ جوهرافشان بود. سپس جوهر تهیه شده بر روی دو زمینه از جنس کاغذ و پلی‌اتیلن ترفتالات با روش جوهرافشان چاپ شدند. مقاومت الکتریکی خطوط چاپ شده روی هر دو سطح بعد از سینترینگ به ترتیب در دمای اتاق برای ۲۴ ساعت و در دمای ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۵ دقیقه برابر ۸ و ۳/۷ میکرواهم سانتی‌متر گزارش شد. در این بررسی افزون بر PET از کاغذ نیز به عنوان زمینه استفاده شد که نشان داد کاغذ می‌تواند جایگزینی مناسب برای زمینه‌های پلیمری در شرایطی که سینترینگ در دمای بالا انجام می‌شود، باشد [۵۶].

مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۶ میلادی توسط ونگ و همکاران^(۴) با هدف پایین آوردن دمای سینترینگ جوهر رسانا دارای نانوذره‌های نقره انجام شد. در این مطالعه نانوذره‌های نقره مونودیسپرس به روش درجا در یک محلول آبی با متوسط اندازه ۱۰ نانومتر تهیه شدند. جوهر رسانای تهیه شده بر روی پارچه از جنس پنبه با روش اسکرین چاپ شد و سینترینگ آن در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۳۰ دقیقه در حضور هیدروژن کلرید به عنوان عامل سینترکننده انجام شد. به منظور بهبود چسبندگی جوهر به پارچه و رسانایی بهتر جوهر از پلی‌آنیلین در فرمولاسیون جوهر رسانا استفاده شد. کمترین مقاومت الکتریکی برای جوهر دارای ۳۰ درصد وزنی نقره برابر با $10^{-5} \times 2$ اهم متر به دست آمد [۵۷]. همان‌گونه که در بخش معرفی جوهر رسانا به آن اشاره شد،

تهیه و مورد بررسی قرار دادند. در این جوهر کلویدهای نقره با قطر حدود ۵۰ نانومتر در یک سامانه آبی همراه با دی‌اتیلن گلیکول دیسپرس شده بودند. جوهر دارای ۲۵ درصد وزنی نقره، در دمای ۲۰ درجه سلسیوس، گرانیروی برابر ۷/۴ سانتی‌پواز و کشش سطحی ۳۳/۵ دین بر ثانیه داشت که مناسب برای موارد چاپی به روش جوهر افشان بود. برای به دست آوردن الگوهای رسانای این جوهر، دمای بالا (۳۰۰-۲۰۰ درجه سلسیوس) به مدت ۱۰ دقیقه نیاز بود. مقدار مقاومت الکتریکی این جوهر برابر ۱۶ میکرواهم سانتی‌متر بود که می‌توانست برای کاربردهای الکترونیکی مورد استفاده قرار گیرد [۵۰].

برای قطعه‌های الکترونیکی چاپی غالباً از زمینه‌های پلیمری مقرون به صرفه و منعطف مانند پلی‌کربنات (PC)، پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) و پلی‌اتیلن نفتالات (PEN) که دمای انتقال شیشه‌ای زیر ۲۰۰ درجه سلسیوس دارند استفاده می‌شود. دمای بالا که برای سینترینگ جوهر مورد نیاز است، باعث آسیب رساندن به این زمینه‌های پلیمری می‌شود. بنابراین، این نکته دارای اهمیت است که در مورد این زمینه‌ها باید دمای سینترینگ پایین‌تر از دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها باشد. در سال‌های اخیر برای حل این مشکل در مطالعه‌های دو دیدگاه عنوان شده‌است. اولین دیدگاه استفاده از فناوری‌های سینترینگ جدید مانند: سینترینگ با میکروویو [۵۱]، پلاسما [۵۲] و لیزر [۵۳] می‌باشد، که در این روش‌ها انرژی لازم برای سینترینگ بدون آسیب‌رساندن به زمینه مورد استفاده فراهم می‌شود. دیدگاه دوم مناسب ساختن فرمولاسیون جوهر با افزودن افزودنی‌هایی به نام عامل‌های سینترکننده^(۱) می‌باشد. هم‌چنین می‌توان از حلال‌ها مانند متانول برای حل کردن مولکول‌های پایدارکننده و خارج‌ساختن آن‌ها استفاده کرد. پس از خارج‌ساختن پایدارکننده، رسانایی الکتریکی دیده می‌شود [۵۴]. با این حال در بین روش‌های گوناگونی که برای فرایند سینترینگ وجود دارد، اعمال دما یک روش ساده و ارزان قیمت در مقایسه با روش‌هایی مانند میکروویو، پلاسما و لیزر می‌باشد. بنابراین می‌توان با تغییر در فرمولاسیون یعنی افزودن عامل‌های سینترکننده به جوهر، دما را در روش سینترینگ با اعمال دما کاهش داد. از این رو در سال‌های بعد، مطالعه‌های روی جوهر رسانای پایه آب دارای نانوذره‌های نقره برای پایین آوردن مقاومت الکتریکی (بالا بردن رسانایی الکتریکی) همراه با پایین آوردن دمای سینترینگ انجام شد.

(۱) Sintering agent

(۲) Perelaer et al.

(۳) Shen et al.

(۴) Wang et al.

جوهرافشان می‌باشد. جوهر تهیه شده توسط یک خودکار روی زمینه از جنس پلی‌ایمید کشیده شده و در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت سینتر می‌شود. مقاومت فیلم نقره تهیه شده ۱۸ میکرواوم سانتی‌متر به دست می‌آید که یازده برابر توده نقره می‌باشد [۶۰].

نتیجه‌گیری

قطعه‌های الکترونیکی چاپی توجه بسیار زیادی را به عنوان کلیدی برای توسعه آینده الکترونیک مانند قطعه‌های الکترونیکی منعطف به خود جلب کرده‌اند. با ظهور علم و فناوری نانو، از نانوذره‌های فلزی مانند نقره، مس و طلا در این قطعه‌ها استفاده شده که می‌توان جوهر رسانا شامل نانوذره‌های فلزی را یکی از مهم‌ترین مواد در ساخت این قطعه‌ها در نظر گرفت. در میان نانوذره‌های فلزی، نقره به دلیل مقاومت الکتریکی پایین (رسانایی بالا) و مقاوم بودن در برابر اکسیدشدن در هوا بیش‌تر مورد توجه واقع شده‌است. روش‌های متنوعی برای سنتز نانوذره‌های نقره ارائه شده که هر کدام از این روش‌ها برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارد. از میان روش‌های گوناگون برای سنتز نانوذره‌های نقره، روش احیای شیمیایی به دلیل سادگی روش تولید و همچنین توانایی کنترل شکل و اندازه‌ی نانوذره‌ها با تغییر عامل‌های مؤثر در واکنش، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در سنتز نانوذره‌ها به روش احیای شیمیایی، عامل‌های گوناگونی مانند دما، زمان واکنش، نوع و مقدار احیاکننده و pH در اندازه و شکل نهایی نانوذره‌ها تأثیرگذار می‌باشند که با کنترل دقیق آن‌ها می‌توان به نانوذره‌هایی با اندازه و شکل دلخواه و همچنین توزیع یکنواخت و مناسب نانوذره‌ها برای کاربرد در جوهر رسانا دست یافت. با توجه به بررسی کاربردهای نانوذره‌های نقره در جوهر رسانا، این جوهرها در زمینه قطعه‌های الکترونیکی چاپی پیشرفت زیادی داشته و در حوزه صنعتی نیز قابل کاربرد می‌باشند.

این جوهرها به دو دسته تقسیم می‌شوند که دسته اول شامل سوسپانسیون از نانوذره‌ها هستند که تا بدین‌جا مطالعه‌های مربوط به این دسته مورد بررسی قرار گرفت، حال آن‌که این دسته از جوهرها با توجه به فرایند تهیه آسان و رسانایی بالایی که می‌توانند در دمای زیر ۱۰۰ درجه سلسیوس ایجاد کنند با مشکل گرفتگی نازل هنگام چاپ جوهرافشان روبه‌رو هستند و این مسئله یکی از مشکل‌های این نوع جوهرها هنگام چاپ محسوب می‌شود [۵۸]. برای غلبه بر این مشکل می‌توان از روش‌های دیگر چاپ مانند روش اسکرین که در مطالعه ونگ و همکاران [۵۷] بدان اشاره شد استفاده نمود یا از جوهر دسته دوم که محلول می‌باشد، استفاده کرد. این دسته جوهرها به جوهرهای MOD یعنی ترکیب‌های آلی - فلزی معروف هستند.

مطالعه‌ای در سال ۲۰۱۰ میلادی توسط جان و همکاران^(۱) روی تهیه جوهر رسانا از نوع MOD انجام شد. جوهر تهیه شده شامل کمپلکسی از نقره - کربوکسیلات بدون پایدارکننده بود که به وسیله چاپ جوهرافشان روی دو زمینه (شیشه و PET) انجام شد. رسانایی الکتریکی روی شیشه و PET به ترتیب برابر 2.7×10^7 و 1.1×10^7 زیمنس بر متر به دست آمد که به ترتیب معادل ۴۳ و ۱۸ درصد رسانایی بالک نقره می‌باشد [۵۹]. چنگ و همکاران^(۲) در سال ۲۰۱۲ میلادی یک جوهر رسانای نقره - ترکیب آلی را بدون وجود ذره‌های جامد، شامل کمپلکس نقره - آمید دیسپرس شده در مخلوط آب و گلیکول تهیه کردند. مکانیسم واکنش در طول فرایند سینترینگ مورد مطالعه قرار گرفت که این مکانیزم برای اولین بار مطرح شده‌است. یون‌های نقره موجود در محلول در فرایند پلی‌ال توسط گلیکول به نقره فلزی احیا می‌شود. قابل بیان است که کمپلکس نقره - آمید به اکسید نقره تجزیه شده و این ترکیب توسط گلیکول احیا می‌شود. نتیجه‌ها نشان می‌دهند که مکانیسم احیای اکسید نقره نقش اصلی در کل فرایند می‌باشد. گرانروی و کشش سطحی جوهر به ترتیب برابر ۱۳/۸ میلی پاسکال ثانیه و ۳۶/۹ میلی نیوتن بر متر گزارش شد که مناسب برای چاپ

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۸/۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱/۲۱

مراجع

- [1] Merilampi S., Laine-Ma T., Ruuskanen P., [The Characterization of Electrically Conductive Silver Ink Patterns on Flexible Substrates](#), *Microelectronics Reliability* **49**: 782–790 (2009).

(۱) John et al.

(۲) Chang et al.

- [2] Perelaer J., Smith P.J., Mager D., Soltman D., Volkman S.K., Subramanian V., Korvink J.G., Schubert U.S., [Printed Electronics: the Challenges Involved in Printing Devices, Interconnects, and Contacts Based on Inorganic Materials](#), *J. Mater. Chem.* **20**: 8446–8453 (2010).
- [3] Liu L., Wan X., Sun L., Yang S., Dai Z., Tian Q., Lei M., Xiao X., Jiang C., Wu W., [Anion-Mediated Synthesis of Monodisperse Silver Nanoparticles Useful for Screen Printing of Highconductivity Patterns on Flexible Substrates for Printed Electronics](#), *RSC Adv.* **5**: 9783–9791 (2015).
- [4] Wu W., Yang S., Zhang S., Zhang H., Jiang C., [Fabrication, Characterization and Screen Printing of Conductive Ink Based on Carbon@Ag Core-Shell Nanoparticles](#), *Journal of Colloid and Interface Science* **427**: 15–19 (2014).
- [5] Kim S., Sung H.J., [Effect of Printing Parameters on Gravure Patterning with Conductive Silver Ink](#), *J. Micromech. Microeng.* **25**: 045004-045017 (2015).
- [6] Liu W., Fang Y., Xu Y.F., Li X., Li L.H., [The Effect of Grid Shape on the Properties of Transparent Conductive Films Based on Flexographic Printing](#), *Sci China Tech Sci* **57**(12): 2536-2541 (2014).
- [7] Kim D., Jeong S., Park B.K., Moon J., [Direct Writing of Silver Conductive Patterns: Improvement of Film Morphology and Conductance by Controlling Solvent Compositions](#), *Appl. Phys. Lett.* **89**: 264101-264103 (2006).
- [8] Dang M.C., Dang T.M.D., Fribourg-Blanc E., [Silver Nanoparticles Ink Synthesis for Conductive Patterns Fabrication Using Inkjet Printing Technology](#), *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* **6**: 015003-015010 (2015).
- [9] Chou K.S., Huang K.C., Lee H.H., [Fabrication and Sintering Effect on the Morphologies and Conductivity of Nano-Ag Particle Films by the Spin Coating Method](#), *Nanotechnology* **16**: 779–784 (2005).
- [10] Tekin E., Smith P.J., Schubert U.S., [Inkjet Printing as a Deposition and Patterning Tool for Polymers and Inorganic Particles](#), *Soft Matter* **4**: 703–713 (2008).
- [11] Perelaer J., Hendriks C.E., de Laat A.W.M., Schubert U.S., [One-Step Inkjet Printing of Conductive Silver Tracks on Polymer Substrates](#), *Nanotechnology* **20**: 165303-165307 (2009).
- [12] Smith P.J., Shin D.Y., Stringer J.E., Derby B., [Direct Ink-Jet Printing and Low Temperature Conversion of Conductive Silver Patterns](#), *J Mater Sci* **41**: 4153–4158 (2006).
- [13] Zhu H., Xiao Z., Liu D., Li Y., Weadock N.J., Fang Z., Huang J., Hu L., [Biodegradable Transparent Substrates for Flexible Organic-Light-Emitting Diodes](#), *Energy Environ. Sci.* **6**: 2105-2111 (2013).
- [14] Jeong S., Song H.Ch., Lee W.W., Choi Y., Ryu B.-H., [Preparation of Aqueous Ag Ink with Long-Term Dispersion Stability and its Inkjet Printing for Fabricating Conductive Tracks on a Polyimide Film](#), *Journal of Applied Physics* **108**: 102805-102809 (2010).
- [15] Zhou X., Li W., Wua M., Tang Sh., Liu D., [Enhanced Dispersibility and Dispersion Stability of Dodecylamine-protected Silver Nanoparticles by Dodecanethiol for Ink-Jet Conductive Inks](#), *Applied Surface Science* **292**: 537– 543 (2014).
- [16] Albrecht A., Rivadeneyra A., Abdellah A., Lugli P., Salmerón J.F., [Inkjet Printing and Photonic Sintering of Silver and Copper Oxide Nanoparticles for Ultra-Low-Cost Conductive Patterns](#), *Journal of Materials Chemistry C*, **4**(16): 3546-3554 (2016).

- [17] Greer J.R., Street R.A., [Thermal Cure Effects on Electrical Performance of Nanoparticle Silver Inks](#), *Acta Materialia*, **55**(18): 6345-6349 (2007).
- [18] Rezvani Moghadam A., Khatibzadeh M., [Different Synthesis Methods of Copper Nanoparticles Used in Conductive Inks: Effective Parameters on the Synthesis](#), *Journal of Studies in Color World*, **4**(4): 49-62 (2015).
- [19] Kamyshny A., Steinke J., Magdassi Sh., [Metal-based Inkjet Inks for Printed Electronics](#), *The Open Applied Physics Journal*, **4**: 19-36 (2011).
- [20] Kamikoriyama Y., Sawamoto H., Horiuchi M., [Nickel Ink and Conductor Film Formed of Nickel Ink](#), *U.S. Patent No. 8486306B2* (2013).
- [21] Cha K., Hong H.W., Choi Y.G., Lee M.J., Park J.H., Chae H.K., Ryu G., Myung H., [Comparison of Acute Responses of Mice Livers to Short-Term Exposure to Nano-Sized or Micro-Sized Silver Particles](#), *Biotechnol Lett*, **30**: 1893-1899 (2008).
- [22] Janardhanan R., Karuppaiah M., Hebalkar N., Rao T.N., [Synthesis and Surface Chemistry of Nano Silver Particles](#), *Polyhedron*, **28**: 2522-2530 (2009).
- [۲۳] معادی، تارا؛ قهرمان زاده، رامین؛ یوسفی، مریم؛ محمدی، فرشته، تهیه نانوذره‌های نقره توسط عصاره چهار گونه گیاهی و بررسی ویژگی‌های ضد میکروبی آن‌ها، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۴): ۳۳ تا ۳۹ (۱۳۹۳).
- [24] Yi Z., Li X., Xu X., Lu B., Luo J., Wu W., Yi Y., Tang Y., [Green, Effective Chemical Route for the Synthesis of Silver Nanoplates in Tannic Acid Aqueous Solution](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **392**: 131-136 (2011).
- [25] Irvani S., Korbekandi H., Mirmohammadi S.V., Zolfaghari B., [Synthesis of Silver Nanoparticles: Chemical, Physical and Biological Methods](#), *Research in Pharmaceutical Sciences*, **9**(6): 385-406 (2014).
- [26] Azarkhalil M.S., Keyvani B., [Synthesis of Silver Nanoparticles from Spent X-Ray Photographic Solution via Chemical Reduction](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **35**(3): 1-8 (2016).
- [27] Xu G.N., Qiao X.L., Qiu X.L., Chen J.G., [Preparation and Characterization of Stable Monodisperse Silver Nanoparticles via Photoreduction](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **320**: 222-226 (2008).
- [۲۸] فروغی راد، سحر؛ خطیب زاده، مرضیه، تهیه سبز نانوذره‌های نقره مورد استفاده در جوهرهای رسانا به روش سونوشیمیایی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱): ۳۴ تا ۳۹ (۱۳۹۴).
- [29] Capek I., [Preparation of Metal Nanoparticles in Water-in-Oil \(w/o\) Microemulsions](#), *Advances in Colloid and Interface Science*, **110**: 49-74 (2004).
- [30] Yin B., Ma H., Wang S., Chen S., [Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly \(N-Vinylpyrrolidone\)](#), *The Journal of Physical Chemistry B*, **107**: 8898-904 (2003).
- [31] Roucoux A., Schulz J., Patin H., [Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts?](#), *Chem. Rev.*, **102**: 3757-3778 (2002).

- [32] Chaloupka K., Malam Y., Seifalian A.M., [Nanosilver as a New Generation of Nanoproduct in Biomedical Applications](#), *Trends in Biotechnology*, **28**(11): 580-588 (2010).
- [33] Jiu J., Araki T., Wang J., Nogi M., Sugahara T., Nagao S., Koga H., Suganuma K., Nakazawa E., Hara M., Uchida H., Shinozaki K., [Facile Synthesis of Very-Long Silver Nanowires for Transparent Electrodes](#), *J. Mater. Chem. A*, **2**: 6326–6330 (2014).
- [34] Kamali M., Ghorashi S.A.A., Asadollahi M.A., [Controllable Synthesis of Silver Nanoparticles using Citrate as Complexing Agent: Characterization of Nanoparticles and Effect of pH on Size and Crystallinity](#), *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, **31**(4): 21-28 (2012).
- [35] Bergin S.M., Chen Y.H., Rathmell A.R., Charbonneau P., Li Z.Y., Wiley B.J., [The Effect of Nanowire Length and Diameter on the Properties of Transparent, Conducting Nanowire Films](#), *Nanoscale*, **4**: 1996-2004 (2012).
- [36] Skrabalak S.E., Wiley B.J., Kim M., Formo E.V., Xia Y., [On the Polyol Synthesis of Silver Nanostructures: Glycolaldehyde as a Reducing Agent](#), *Nano Letters* **8**(7): 2077-2081 (2008).
- [37] Jiang X.C., Chen W.M., Chen C.Y., Xiong S.X., Yu A.B., [Role of Temperature in the Growth of Silver Nanoparticles Through a Synergetic Reduction Approach](#), *Nanoscale Res Lett*, **6**(1): 32-40 (2011).
- [38] Yi Z., Li X., Xu X., Luo B., Luo J., Wu W., Yi Y., Tang Y., [Green, Effective Chemical Route for the Synthesis of Silver Nanoplates in Tannic Acid Aqueous Solution](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **392**: 131– 136 (2011).
- [39] Dai Y., Deng T., Jia Sh., Jin L., Lu F., [Preparation and Characterization of Fine Silver Powder with Colloidal Emulsion Aphrons](#), *Journal of Membrane Science*, **281**: 685–691 (2006).
- [40] Qin Y., Ji X., Jing J., Liu H., Wu H., Yang W., [Size Control over Spherical Silver Nanoparticles by Ascorbic Acid Reduction](#), *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **372**: 172–176 (2010).
- [41] Songping W., Shuyuan M., [Preparation of Ultrafine Silver Powder using Ascorbic Acid as Reducing Agent and its Application in MLCI](#), *Materials Chemistry and Physics*, **89**: 423–427 (2005).
- [42] Chou K.S., Lu Y.C., Lee H.H., [Effect of Alkaline Ion on the Mechanism and Kinetics of Chemical Reduction of Silver](#), *Materials Chemistry and Physics*, **94**: 429–433 (2005).
- [43] Panigrahi S., Kundu S., Ghosh S.K., Nath S., Pal T., [General Method of Synthesis for Metal Nanoparticles](#), *Journal of Nanoparticle Research*, **6**: 411–414 (2004).
- [44] Peng H., Yang A., Xiong J., [Green, Microwave-Assisted Synthesis of Silver Nanoparticles Using Bamboo Hemicelluloses and Glucose in an Aqueous Medium](#), *Carbohydrate Polymers*, **91**: 348-355 (2013).
- [45] Singh M., Sinha I., Mandal R.K., [Role of pH in the Green Synthesis of Silver Nanoparticles](#), *Materials Letters*, **63**: 425–427 (2009).
- [46] Sekine T., Fukuda K., Kumaki D., Tokito S., [Enhanced Adhesion Mechanisms between Printed Nano-Silver Electrodes and Underlying Polymer Layers](#), *Nanotechnology*, **26**: 321001-321008 (2015).

- [47] Rajan K., Roppolo I., Chiappone A., Bocchini S., Perrone D., Chiolerio A., [Silver Nanoparticle Ink Technology: State of the Art](#), *Nanotechnology, science and applications*, **9**: 1-13 (2016).
- [48] Fuller S.B., Wilhelm E.J., Jacobson J.M., [Ink-Jet Printed Nanoparticle Microelectromechanical Systems](#), *Journal of Microelectromechanical Systems*, **11**(1): 54-60 (2002).
- [49] Szczech J.B., Megaridis C.M., Gamota D.R., Zhang J., [Fine-Line Conductor Manufacturing Using Drop-On-Demand PZT Printing Technology](#), *IEEE Transactions On Electronics Packaging Manufacturing*, **25**(1): 26-33 (2002).
- [50] Lee H.H., Chou K.S., Huang K.C., [Inkjet Printing of Nanosized Silver Colloids](#), *Nanotechnology*, **16**: 2436-2441 (2005).
- [51] Perelaer J., de Gans B.J., Schubert U.S., [Ink-jet Printing and Microwave Sintering of Conductive Silver Tracks](#), *Advanced Materials*, **18**(16): 2101-2104 (2006).
- [52] Reinhold I., Hendriks C.E., Eckardt R., Kranenburg J.M., Perelaer J., Baumann R.R., Schubert U.S., [Argon Plasma Sintering of Inkjet Printed Silver Tracks on Polymer Substrates](#), *J Mater Chem.*, **19**(21): 3384-3388 (2009).
- [53] Joo M., Lee B., Jeong S., Lee M., [Comparative Studies on Thermal and Laser Sintering for Highly Conductive Cu Films Printable on Plastic Substrate](#), *Thin Solid Films*, **520**(7): 2878-2883 (2012).
- [54] Wunscher S., Rasp T., Grouchko M., Kamyshny A., Paulus R.M., Perelaer J., Kraft T., Magdassi Sh., Schubert U.S., [Simulation and Prediction of the Thermal Sintering Behavior for a Silver Nanoparticle Ink Based on Experimental Input](#), *J. Mater. Chem. C.*, **2**: 6342-6352 (2014).
- [55] Perelaer J., de Laat A.W.M., Hendriks Ch.E., Schubert U.S., [Inkjet-Printed Silver Tracks: Low Temperature Curing and Thermal Stability Investigation](#), *J. Mater. Chem.*, **18**: 3209-3215 (2008).
- [56] Shen W., Zhang X., Huang Q., Xu Q., Song W., [Preparation of Solid Silver Nanoparticles for Inkjet Printed Flexible Electronics with High Conductivity](#), *Nanoscale*, **6**(3): 1622-1628 (2014).
- [57] Wang Z., Wang W., Jiang Z., Yu D., [Low Temperature Sintering Nano-Silver Conductive Ink Printed on Cotton Fabric as Printed Electronics](#), *Progress in Organic Coatings*, **101**: 604-611 (2016).
- [58] Aleeva Y., Pignataro B., [Recent Advances in Upscalable Wet Methods and Ink Formulations for Printed Electronics](#), *Journal of Materials Chemistry C*, **2**(32): 6436-6453 (2014).
- [59] Jahn S.F., Blaudeck T., Baumann R.R., Jakob A., Ecorchard P., Ruffer T., Lang H., Schmidt P., [Inkjet Printing of Conductive Silver Patterns by using the First Aqueous Particle-Free MOD Ink without Additional Stabilizing Ligands](#), *Chemistry of Materials*, **22**(10): 3067-3071 (2010).
- [60] Chang Y., Wang D.Y., Tai Y.L., Yang Z.G., [Preparation, Characterization and Reaction Mechanism of a Novel Silver-Organic Conductive Ink](#), *Journal of Materials Chemistry*, **22**(48): 25296-25301 (2012).