

УДК 541.182.64

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ОБРАТНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ БИС(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НА ИХ ОСНОВЕ ПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

© 2019 г. П. С. Поповецкий¹ *, А. Т. Арымбаева¹, Д. С. Бордзиловский²,
А. П. Майоров², Е. А. Максимовский¹, А. И. Булавченко¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

²Институт лазерной физики СО РАН
проспект Академика Лаврентьева, 15б, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 07.12.2018 г.

После доработки 25.12.2018 г.

Принята к публикации 10.01.2019 г.

В динамических эмульсиях обратного типа, стабилизированных поверхностно-активным веществом – бис(2-этилгексил)сульфосукцинатом натрия, получены устойчивые органоэзоли серебра с диаметром частиц 7 нм, содержащие до 0.1 М металла. Неводным электрофорезом из них выделены жидкофазные концентраты с содержанием серебра до 8 М. Испарением растворителя получены тонкие пленки и порошкообразные релаксационные композиты с содержанием серебра до 75 мас. %. Методом селективного лазерного спекания тонких пленок таких композитов сформированы проводящие дорожки шириной около 70 мкм. Удельная электропроводность полученных дорожек составляла примерно 20% от электропроводности массивного серебра. Показана возможность повторного использования необлученного композита.

DOI: 10.1134/S0023291219040116

ВВЕДЕНИЕ

Печатная электроника является крайне динамично развивающейся областью высокотехнологического производства. По мнению экспертов, в скором времени именно печатный способ получения комплектующих к современным мобильным устройствам станет основным [1, 2]. Его преимущества вполне очевидны, в особенности, для случая крупномасштабного производства. К ним можно отнести простоту, доступность и, что наиболее важно, низкую цену [3]. Чернила и принтеры для печатной электроники выпускаются в промышленных масштабах и коммерчески доступны, хотя и не лишены ряда серьезных недостатков. Публикуется огромное количество работ, посвященных разработке новых рецептур чернил, способов их нанесения и обработки [4, 5]. Наиболее популярны чернила на основе серебра. Это объясняется его рекордной электрической проводимостью и значительной химической стабильностью. Как правило, такие работы имеют схожую концепцию: синтез наночастиц—концен-

трирование—нанесение покрытия—обработка. Встречаются работы, в которых авторам удалось избавиться от второй или четвертой стадии – получить чернила с высоким содержанием металла без стадии концентрирования [6] или чернила, формирующие проводящее покрытие сразу после высыхания [7, 8]. Однако чернила, полученные прямым синтезом, зачастую обладают низкой стабильностью [1]. Также очевидно, что если чернила формируют проводящее покрытие при высыхании, то при их хранении высыхания допустить нельзя, а это не всегда удается. Поэтому различные способы получения и обработки покрытий по-прежнему вызывают интерес исследователей.

Классический способ обработки чернил для получения проводящего покрытия – термолиз полученных пленок. Удаление стабилизатора и спекание наночастиц обычно происходят при температуре 150–300°C [9–11]. Очевидно, что для гибких пластиковых подложек этот метод неприемлем. Для термически нестойких подложек

обычно применяют селективное лазерное спекание (selective laser sintering, SLS); в литературе описано значительное количество успешно работающих методик с использованием как импульсного [12], так и непрерывного лазерного излучения [13, 14]. Плотность мощности излучения и время обработки также варьируются в весьма широком диапазоне. Интерес к лазерным методикам обработки обусловлен возможностью получения очень узких проводящих дорожек – шириной около 10 мкм [15]. Варьируя фокусировку лазера, можно добиться различной ширины проводящих дорожек и разной плотности мощности пучка (и, соответственно, разной интенсивности обработки).

Важно отметить, что в качестве дисперсионной среды для таких чернил обычно используют воду – наиболее доступный “зеленый” растворитель. Работ, посвященных получению чернил на органической основе (солювентных чернил), значительно меньше. Однако следует отметить, что использование органических растворителей дает больший простор для варьирования вязкости, поверхностного натяжения и времени высыхания чернил [16].

Наиболее популярным способом получения наночастиц в органической среде является мицеллярный – синтез в обратных мицеллах ПАВ. Ключевым недостатком этого метода является низкая производительность, которую, к тому же, крайне сложно повысить [17]. Нами предложена инновационная методика синтеза наночастиц в обратных мицеллах бис(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (Аэрозоля ОТ, АОТ), позволяющая увеличить производительность мицеллярного синтеза более чем на порядок за счет использования динамической эмульсии с контролируемой динамикой обмена реагентов [18]. При этом удалось сохранить основные достоинства мицеллярного синтеза: малый размер получаемых наночастиц, высокую степень их монодисперсности и устойчивость органозоля. Также были получены самопроизвольно диспергирующиеся во многих органических растворителях с сохранением размера частиц твердофазные композиты из наночастиц серебра в матрице ПАВ с содержанием металла до 75 мас. %.

Целью данной работы являлось исследование возможности получения проводящих покрытий селективным лазерным спеканием наночастиц в тонких пленках композитов Ag/АОТ, полученных при помощи новой эмульсионной методики.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

В работе использовали следующие реактивы: нитрат серебра (ООО “СИБПРОЕКТ-ДрагМет”,

чистота не ниже 99.9%), моногидрат гидразина (ЗАО “Вектон”, чистота не ниже 99%), поверхностно-активное вещество бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (Sigma-Aldrich, содержание основного компонента не менее 97%), *n*-декан (ОАО “Реактив”, чистота не ниже 99%).

Синтез наночастиц

Наночастицы серебра получали при помощи эмульсионной методики. Предполагаемый механизм эмульсионного синтеза с использованием АОТ в качестве стабилизатора эмульсии подробно описан в работе [18]. Для синтеза использовали водные растворы нитрата серебра с концентрацией 0.3 М и гидразина с концентрацией 10 М. Водные растворы последовательно по каплям вводили в 0.25 М раствор АОТ в *n*-декане при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке и общем соотношении водной и органической фаз 1 : 1. Суммарное время введения реагентов составляло 3–4 мин. За это время реакционная смесь окрашивалась в темно-коричневый цвет. После введения реагентов перемешивание продолжали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем водную и органическую фазы разделяли центрифугированием (1500 об./мин, 10 мин). Полученный органоноль дегидратировали путем перемешивания на магнитной мешалке в течение 4 ч со скоростью 500 об./мин до полного испарения воды.

Концентрирование органонолей

Концентрирование органонолей осуществлялось при помощи неводного электрофореза. Методика подробно описана в наших предыдущих работах [19, 20]. Для увеличения электрофоретической подвижности частиц и достижения большого содержания металла в концентрате к органонолю добавляли 2.5 об. % воды перед концентрированием. Для концентрирования использовали ячейку с горизонтально ориентированными плоскопараллельными медными электродами размером 5 см × 5 см и межэлектродным зазором 1 см. На электроды подавалось напряжение 600 В в течение 3–4 ч. Концентрат отбирали шприцем с поверхности катода и высушивали на воздухе до постоянной массы.

Описанные условия эмульсионного синтеза и электрофоретического концентрирования являются оптимизированными и позволяют добиться наибольшего содержания металла в выделяемом концентрате и его объема без существенного ущерба для выхода реакции.

Методы определения характеристик органонолей

Гидродинамический диаметр наночастиц определяли методом динамического рассеяния света на спектрометре NanoBrook Omni, (Brookhaven Instruments, США) с использованием мономодального (метод кумулянтов) и полимодального (алгоритм NNLS, Non-Negatively Constrained Least Squares) анализа автокорреляционной функции. В качестве источника излучения использовался твердотельный лазер с длиной волны 640 нм и мощностью 35 мВт. Рассеянные фотоны детектировались под углом 90° к источнику излучения, время накопления сигнала составляло 10 с, гидродинамический диаметр рассчитывали как среднее из 20–30 параллельных измерений.

Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц определяли на том же приборе методом фазового анализа рассеянного света (phase analysis light scattering, PALS). Использовали специальную электрофоретическую ячейку SRR2 с плоскопараллельными палладиевыми электродами, устойчивую к воздействию органических сред (Brookhaven Instruments, США). Рассеянные фотоны детектировались под углом 15° к источнику излучения. Напряженность прикладываемого поля варьировали от 150 до 550 В/см в ручном режиме. Скорость движения частиц определялась как среднее из 10–20 параллельных измерений при каждом значении напряженности поля. Электрофоретическую подвижность определяли по углу наклона зависимости скорости движения частиц от напряженности поля (зависимость была линейной в соответствии с критериями истинного электрофореза [21]); ζ -потенциал рассчитывали по формуле Хюккеля–Онзагера.

Перед измерениями органоноли очищали от пыли пятикратным (при измерении гидродинамического диаметра) или десятикратным (при измерении ζ -потенциала) циклическим фильтрованием через предварительно двукратно промытый чистым растворителем мембранный фильтр из тефлона с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия). Органоноль фильтровали непосредственно в измерительную ячейку из полистирола. Электрофоретическую ячейку SRR2 также очищали от пыли непрерывным пропусканием обеспыленного растворителя со скоростью 7.8 мл/мин в течение 20 мин с использованием фильтрующей системы BI-SFS (Brookhaven Instruments, США).

Спектры локализованного плазмонного резонансного поглощения (ЛПРП) органонолей измеряли на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония). Использовались кварцевые кюветы с длиной оптического пути 0.2 и 1 см. Для оценки концентрации серебра органоноли разбавляли чистым растворителем до значения оптической плотности, равного примерно единице в максимуме поглощения.

Диаметр металлического ядра наночастиц определяли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония). Для этого концентрат наночастиц разбавляли гептаном в 4000 раз, каплю полученного раствора наносили на подложку и высушивали под вакуумом. Диаметр определяли по ПЭМ-изображениям при различных увеличениях как среднее из 100 измерений.

Методы получения и определения характеристик пленок

Для получения пленок 20 мкл свежеприготовленного концентрата наносили на предметное стекло (2.54 см \times 7.62 см) без его предварительной обработки методом “Doctor Blade” и высушивали на воздухе. Благодаря высокому содержанию металла в концентратах метод “Doctor Blade” позволяет добиться высокой равномерности нанесения при минимальных затратах времени и потерях концентрата. Также можно формировать покрытия различной толщины, варьируя только объем используемого концентрата. Полученная данным методом пленка была темно-коричневого цвета.

Пленку, нанесенную на поверхность предметного стекла, обрабатывали непрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны 450 нм. В фокальной плоскости пятно имело прямоугольную форму с размерами 150 мкм \times 70 мкм (прямоугольная форма пятна объясняется тем, что в фокальную плоскость переносится несколько измененное изображение выходного торца лазерного диода). Наиболее высокая проводимость обработанной пленки концентрата получена при следующих характеристиках лазерного излучения: размер пятна – 150 мкм \times 70 мкм, средняя мощность излучения – 1.5 Вт. Лазерный луч перемещался по подложке с нанесенным концентратом вдоль длинной стороны (150 мкм) прямоугольного фокального пятна со скоростью 5 мм/с. В результате формировалась полоска серебра шириной 70 мкм с характерным металлическим блеском. Плотность мощности излучения в фокальной плоскости составляла примерно 14 кВт/см², а на формирование 1 см² металлизированной поверхности затрачивалось около 400 Дж лазерной энергии. Надо отметить, что параметры лазерного излучения могут варьироваться в зависимости от теплопроводности подложки, на которую нанесен концентрат.

Удельную электропроводность серебра в проводящих дорожках рассчитывали из их сопротивления, длины и площади сечения. Длина дорожек составляла 1 см, ширина – 70 мкм, площадь прямоугольных участков – 6.25 мм² (рис. 1). Сопротивление измеряли с помощью мультиметра Keithley 2110 5^{1/2}, измерительные игольчатые шу-

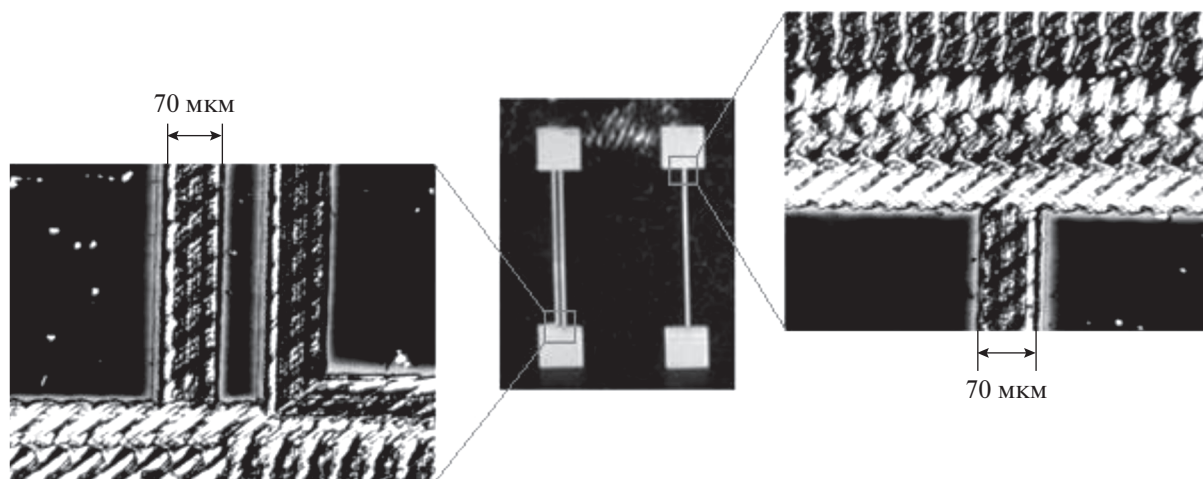


Рис. 1. Фотографии дорожек, полученных селективным лазерным спеканием высушенной пленки композита Ag/AOT для измерения удельной электропроводности.

пы мультиметра прикладывали к прямоугольным участкам. Сопротивление двоянных дорожек было в два раза меньше одиночных. Ряд измерений проведен на аналогичных образцах непосредственной пайкой медных контактов к тем же участкам. Проводили не менее 20 замеров, погрешность не превышала 2%.

Фотографии пленок получены при помощи цифрового оптического микроскопа Celestron 44340 с максимальным 400-кратным увеличением (или 1600-кратным с использованием цифрового зума).

Исследование морфологии поверхности пленок после лазерной обработки было выполнено в сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S-3400N.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики органонолей

Параметры наночастиц в органонолях близки к таковым для наночастиц, получаемых традиционным микроэмульсионным синтезом, и представлены на рис. 2. Среднечисленный гидродинамический диаметр наночастиц составлял 12 нм (рис. 2а), диаметр металлического ядра без учета адсорбционного слоя – 7 нм (по данным ПЭМ, рис. 2б), максимум длины волны плазмонного поглощения – 397 нм (рис. 2в), молярный коэффициент экстинкции – 1.5×10^4 л/(моль см), электрокинетический потенциал равен +17 мВ (рис. 2г).

Выход реакции по серебру в виде наночастиц был определен спектрофотометрически после сильного разбавления органоноля чистым растворителем и составлял около 55% (остальное серебро выпадало в виде металлического порошка). Это соответствует содержанию серебра в исход-

ном органоноле (до концентрирования) около 0.1 М, что выше содержания металла при микроэмульсионном синтезе более чем на порядок. Приведенные параметры органонолей не изменялись в течение года и более.

В концентрате наночастиц все описанные выше параметры также остаются неизменными. Максимально достигнутое содержание металла в выделенном концентрате составило около 8 М (определено спектрофотометрически после сильного разбавления концентрата чистым растворителем). После полного удаления растворителя был получен композит, содержащий 55–75 мас. % серебра и 45–25 мас. % АОТ (по данным атомной абсорбции). Данный композит самопроизвольно (без использования дополнительных стабилизаторов и ультразвука) редиспергировался практически во всех неполярных органических растворителях с сохранением размера частиц.

Пленки до обработки лазером

После нанесения концентрата на подложку и испарения растворителя была получена пленка темно-коричневого цвета. Спектр ЛПРП композита в пленке полностью совпадает со спектром исходного органоноля, что указывает на отсутствие агломерации наночастиц при удалении растворителя. Кроме того, пленка может быть полностью удалена с поверхности подложки обработкой предельными углеводородами (например, гексаном или деканом) или хлороформом. Спектр ЛПРП и гидродинамический диаметр наночастиц при этом также не изменяются.

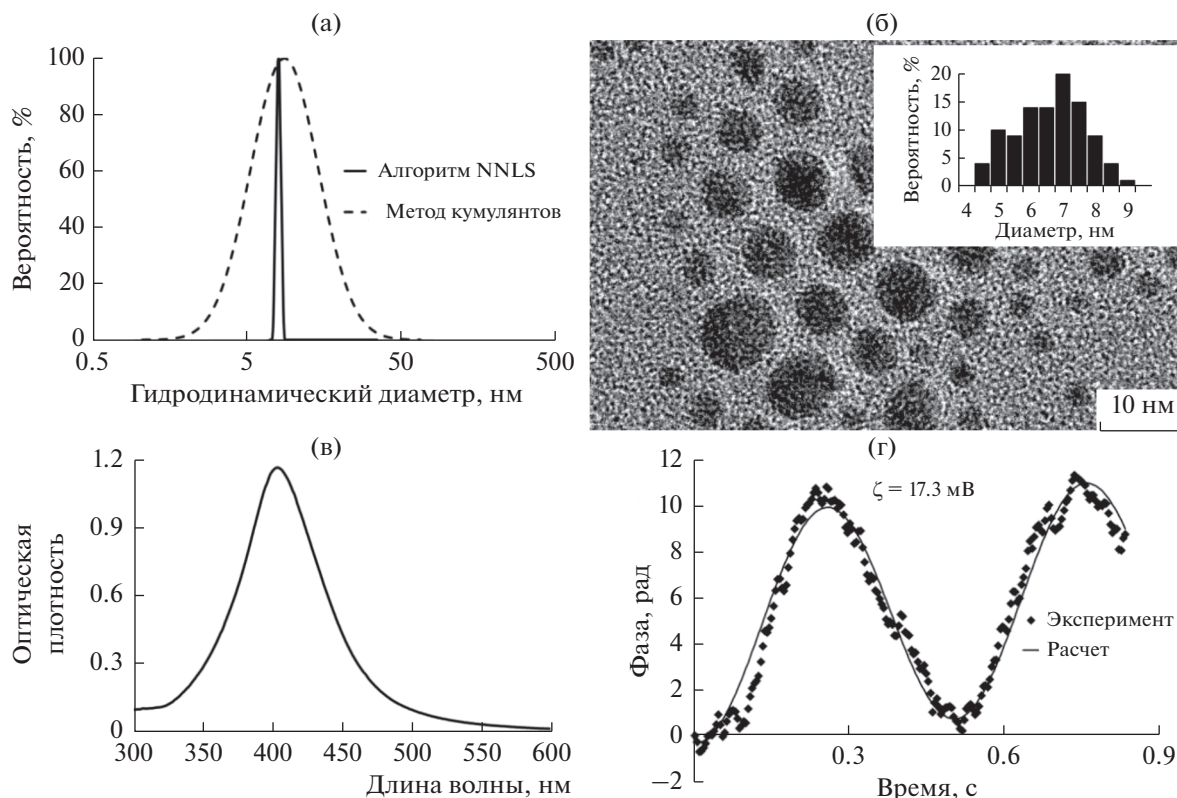


Рис. 2. Характеристики органозоля, полученного эмульсионным синтезом, после концентрирования: (а) гидродинамический диаметр частиц (разбавление *n*-деканом в 4000 раз), (б) ПЭМ-изображение и функция распределения частиц по размеру (на вставке), (в) спектр ЛПРП (разбавление *n*-деканом в 4000 раз), (г) электрокинетический потенциал частиц (разбавление 0.25 М раствором АОТ в декане с 1% воды в 1000 раз).

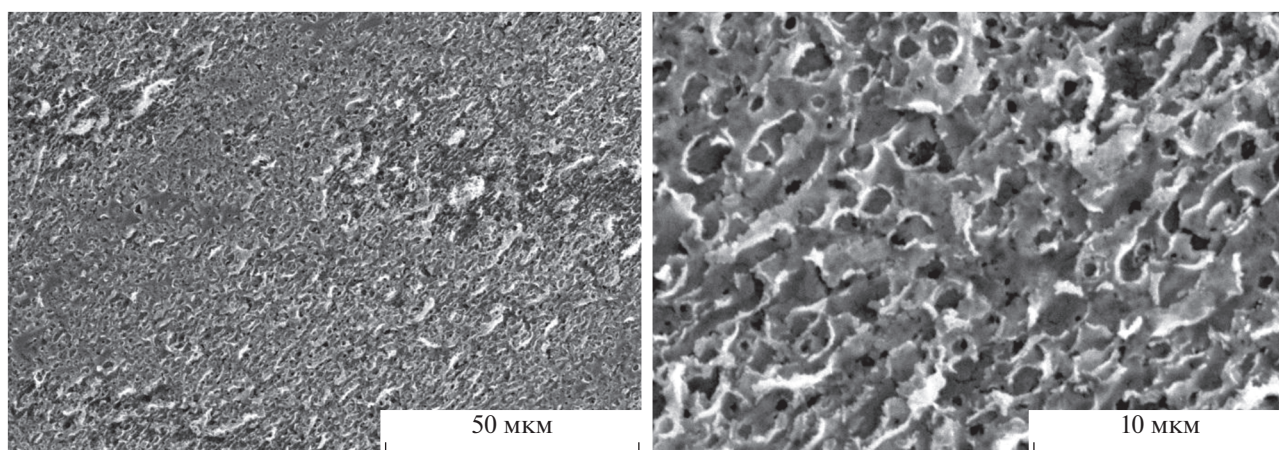


Рис. 3. СЭМ-изображение пленки концентрата наночастиц после обработки лазерным излучением при разных увеличениях.

Пленки после лазерной обработки

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения пленок, подвергнутых лазерному облучению. Визуально полученные пленки – сплошные и плотные, однако на самом деле имеют пористую структуру.

Зная размеры дорожек, можно оценить удельное сопротивление облученных пленок. Ранее нами было показано, что в результате термической обработки аналогичных композитов получают проводящие пленки толщиной около 2 мкм [18]. Мы полагаем, что при лазерной обра-

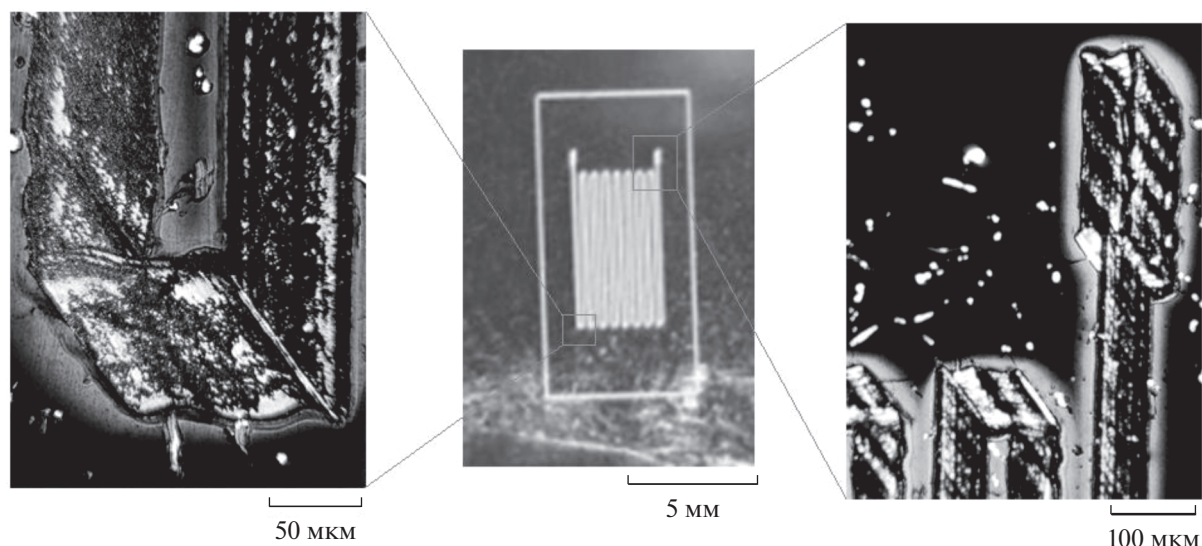


Рис. 4. Фотографии тензорезистора, полученного лазерной обработкой композитов Ag/AOT на стекле.

ботке формируется покрытие с близкой толщиной, а его сечение имеет прямоугольную форму. Сопротивление одной дорожки длиной 1 см составило 10.8 Ом. Для данных параметров рассчитанное удельное сопротивление равно 7×10^{-7} Ом см, а удельная проводимость — 1.43×10^5 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$. Таким образом, удельная проводимость серебра в пленке, полученной селективным лазерным спеканием, составляет около 20% от проводимости массивного металлического серебра (6.3×10^5 Ом $^{-1}$ см $^{-1}$ [1]). Это близко к значениям, полученным другими исследователями при лазерной обработке «серебряных» чернил на водной основе [22–24]. Необработанный лазером участок пленки может быть полностью удален хлороформом или гексаном. Характеристики обработанного лазером проводящего участка пленки при этом существенно не изменяются, как и характеристики наночастиц в органозоле, полученном такой промывкой. После высыхания образуется композит Ag/AOT, который можно повторно использовать для нанесения на подложку и получения проводящих покрытий с полностью воспроизводимыми характеристиками. При этом важно отметить, что высушенный композит Ag/AOT не изменяет своих свойств в течение нескольких лет. Для большинства чернил на водной основе срок хранения обычно не превышает несколько месяцев.

Установлено, что методом селективного лазерного спекания из наших концентратов можно получать более сложные устройства, например, антенны или датчики деформаций растяжения–сжатия. В качестве примера за основу датчика был взят тензорезистор серии 2ФКП. Фотогра-

фии полученного тензорезистора приведены на рис. 4.

Таким образом, полученные эмульсионные концентраты могут составить конкуренцию чернилам для печатной электроники на водной основе, так как позволяют получать проводящие покрытия с близкими характеристиками, обладая при этом высокой толерантностью к замене растворителя и более высокой устойчивостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на большую популярность, микроэмульсионный синтез редко используется для практических целей из-за низкой производительности. Нам удалось ее повысить, используя динамическую эмульсию с контролируемой динамикой обмена и взаимодействия реагентов. Реакция синтеза наночастиц в таких системах протекает в обратных мицеллах, как и при традиционном микроэмульсионном синтезе, но при этом присутствует еще и эмульсионная подсистема, выполняющая функцию поставщика реагентов. Использование обратных эмульсий позволяет получать органозоли с содержанием металла до 0.1 М напрямую и до 8 М с использованием стадии концентрирования. Это соответствует содержанию металла до 75 мас. % после удаления растворителя — для традиционного микроэмульсионного синтеза такие показатели недостижимы. Благодаря столь внушительному содержанию металла стало возможным применять лазерную обработку пленки концентрата для получения узких проводящих дорожек. Кроме того, необработанные лазером участки пленки можно удалить при помощи неполярных растворителей и повторно использо-

вать композит Au/АОТ, образующийся после высушивания органозоля, для нанесения на подложку, что делает новые эмульсионные системы перспективным кандидатом для использования в микроэлектронике.

Предварительно было показано, что наночастицы в таких композитах сохраняют свои свойства также при нанесении на гибкую полиэтилен-терефталатную подложку. Получение проводящих пленок на таких подложках и исследование сохранения их свойств при механическом воздействии будет являться предметом наших дальнейших исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kamyshny A., Magdassi S.* // *Small*. 2014. V. 10. P. 3515.
2. *Calvert P.* // *Chem. Mater.* 2001. V. 13. P. 3299.
3. *Wu W.* // *Nanoscale*. 2017. V. 9. P. 7342.
4. *Vassem M., Lee K.M., Hong A.-R., Hahn Y.-B.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 3300.
5. *Shin D.-H., Woo S., Yem H., Cha M., Cho S., Kang M., Jeong S., Kim Y., Kang K., Piao Y.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. V. 6. P. 3312.
6. *Lee K.J., Jun B.H., Kim T.H., Joung J.* // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 2424.
7. *Grouchko M., Kamyshny A., Mihailescu C.F., Magdassi S.* // *ACS Nano*. 2011. V. 5. P. 3354.
8. *Reiser B., Gonzalez-Garsia L., Kanelidis I., Maurer J.H.M., Kraus T.* // *Chem. Sci.* 2016. V. 7. P. 4190.
9. *Kang J.S., Kim H.S., Ryu J., Hahn H.T., Jang S., Joung J.W.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2010. V. 21. P. 1212.
10. *Perelaer J., de Laat A.W.M., Hendriks C.E., Schubert U.S.* // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 3209.
11. *Scandurra A., Indelli G.F., Sparta N.G., Galliano F., Ravesi S., Pignataro S.* // *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. P. 1163.
12. *Kim H.-S., Dhage S.R., Shim D.-E., Hahn H.T.* // *Appl. Phys. A*. 2009. V. 97. P. 791.
13. *Cai Z., Yung K.C., Zeng X.* // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 258. P. 478.
14. *Ko S.H., Pan H., Grigoropoulos C.P., Luscombe C.K., Frechet J.M., Poulidakos D.* // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. 345202.
15. *Hong S., Yeo J., Kim G., Kim D., Lee H., Kwon J., Lee H., Lee P., Ko S. H.* // *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 5024.
16. *Поповецкий П.С., Шапаренко Н.О., Арымбаева А.Т., Булавченко А.И.* // *Коллоид. журн.* 2016. Т. 78. С. 458.
17. *Noritomi H., Umezawa Y., Miyagawa S., Kato S.* // *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2011. V. 1. P. 299.
18. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., Popovetskiy P.S., Plyusnin P.E., Bulavchenko O.A.* // *Langmuir*. 2018. V. 34. P. 2815.
19. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N.* // *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 16365.
20. *Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S.* // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 736.
21. *van der Minne J.L., Hermanie P.H.* // *J. Colloid Sci.* 1952. V. 7. P. 600.
22. *Yung K.C., Gu X., Lee C.P., Choy H.S.* // *J. Mater. Proc. Technol.* 2010. V. 210. P. 2268.
23. *Tobjörk D., Aarnio H., Pulkkinen P., Bollström R., Määttänen A., Ihalainen P., Mäkelä T., Peltonen J., Toivakka M., Tenhu H., Österbacka R.* // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 2949.
24. *Kim H.-S., Dhage S.R., Shim D.-E., Hahn H.T.* // *Appl. Phys.* 2009. V. 97. P. 791.