УДК 544.773.42:544.35.03

ЧЕРНИЛА ДЛЯ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ. СРАВНЕНИЕ ОСНОВНЫХ ПОДХОДОВ К ПОЛУЧЕНИЮ

© 2025 г. П. С. Поповецкий

Институт неорганической химии им. ак. А.В. Николаева СО РАН,
просп. ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия
**e-mail: popovetskiy@niic.nsc.ru*

Поступила в редакцию 21.03.2025г.
После доработки 21.04.2025 г.
Принята к публикации 21.04.2025 г.

Печатная электроника является бурно развивающимся направлением современной науки о материалах. Использование печатного оборудования может позволить значительно упростить и удешевить процесс получения пассивных и активных электронных компонентов. В данном направлении ежегодно публикуются десятки обзорных и сотни научных статей. Но при этом потребительские характеристики рецептур чернил для печатной электроники в той или иной мере компромиссные: улучшение одних свойств, как правило, приводит к ухудшению других. Например, увеличение содержания основного компонента обычно приводит к снижению стабильности.

В данном обзоре будут сопоставлены два основных подхода к получению чернил на металлической основе, которые можно условно назвать «металлорганическим» и «коллоидным», рассмотрены их сильные и слабые стороны и оценены перспективы дальнейшего развития печатной электроники.

Ключевые слова: печатная электроника, чернила на металлической основе, реакционные чернила, разложение металлорганических соединений, наночастицы, концентрированные золи

METAL-BASED INKS FOR PRINTED ELECTRONIC. COMPARISON OF THE MAIN APPROACHES TO OBTAIN

© 2025 г. P. S. Popovetskiy

Printed electronic is an area of modern materials science that is undergoing rapid development. The use of printing equipment has the potential to significantly simplify and reduce the cost of obtaining passive and active electronic components. Dozens of reviews and hundreds of scientific articles are published annually in this field. However, it should be noted that the consumer characteristics of ink formulations for printed electronic are, to a certain extent, compromises. Improving one property usually results in a deterioration of another. For example, increasing the content of the main component usually leads to a decrease in stability.

This review paper will compare two main approaches to obtaining metal-based inks, which can be conventionally called "organometallic" and "colloidal," examine their strengths and weaknesses, and assess the prospects for further development in printed electronic.

Keywords: printed electronic, metal-based inks, reactive inks, metal-organic decomposition, nanoparticles, concentrated sols

ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЯ, ЗАДАЧИ И ПРОБЛЕМЫ ПЕЧАТНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ. КРАТКИЙ ОБЗОР ОБЗОРОВ.

Под печатной электроникой в научной литературе подразумевается использование технологий функциональной печати для создания микросхем или готовых электронных устройств. Данное направление исследований начало активно развиваться в начале 2000-х годов. Следует отметить, что с использованием печатного оборудования можно изготавливать устройства различной функциональности, не только электропроводящие. Поэтому печатную электронику логично рассматривать как одну из областей печатного способа получения материалов в целом. В одной из первых обзорных работ по данной тематике [1], опубликованной в 2001 году П. Калвертом (P. Calvert), обобщены основные типы чернил, которые использовались на тот момент для получения устройств различного функционала. Первые обзорные работы, посвященные непосредственно печатной электронике, появились примерно 15 лет назад [2]. Данный обзор посвящен чернилам на основе металлов и оксидов металлов. По данным российской базы данных научных публикаций «Cobalt», к началу 2025 года по теме печатной электроники опубликовано уже не менее 100 обзорных статей, при этом более половины из них опубликованы за последние 5 лет. Среди наиболее значимых работ можно выделить обзоры группы проф. Ш. Магдасси (Sh. Magdassi), посвященные проводящим наноматериалам в общем [3, 4], и чернилам на металлической основе в частности [5]. В этих обзорах также отмечен резкий рост числа исследований, посвященных печатной электронике, в начале XXI века. В обзорной статье [6] представлен анализ общего количества публикаций по теме печатной электроники, индексированных в базе данных «Scopus»: в 2012 году было опубликовано около 200 статей, а с 2021 года ежегодно публикуется уже более 500 статей (анализируемый период – до мая 2024 года). По мнению авторов, подобный рост обусловлен коммерческой востребованностью данных технологий. В качестве примера

можно привести работу [7], которая датируется 2010 годом. По оценке экспертов, представленной в данной работе, ожидается рост рынка органической и печатной электроники до более чем 300 миллиардов долларов США в течение следующих 20 лет. В более актуальном обзоре 2019 года [4] приводятся оценки рынка печатной и гибкой электроники, который может превысить 73 миллиарда долларов США к 2027 году. Таким образом, даже поверхностный анализ обзорных публикаций показывает высокий интерес к данному направлению как со стороны исследователей, так и со стороны производства. Кроме того, можно сделать вывод о наличии ряда нерешенных проблем, препятствующих широкому использованию технологий печатной электроники.

В обзорной работе [8] проиллюстрированы основные направления практического использования технологий печатной электроники. К ключевым областям автор относит следующее:

1. Получение проводящих линий. Данное направление является основным и включает в первую очередь получение электродов, в том числе гибких и/или прозрачных, что может быть использовано, например, для печати антенн радиочастотного диапазона.

2. Технологии передачи и отображения данных. В определенной мере это связано с предыдущим направлением. Одной из задач печатной электроники является разработка методик создания гибких дисплеев.

3. Устройства хранения и конверсии энергии. Печатная электроника может применяться для создания суперконденсаторов и солнечных батарей.

4. Сенсорные приложения. Печатная электроника может применяться для создания тест-систем и тонкопленочных транзисторов. Печать сенсоров на текстиле может быть использована для создания «умной» одежды, позволяющей дистанционно следить за состоянием спортсменов.

Рис. 1. Примеры использования технологий печатной электроники для создания материалов и устройств

Рисунок 1 иллюстрирует некоторые области современного производства, в которых могут применяться или уже применяются технологии печатной электроники.

К основным направлениям совершенствования технологий печатной электроники можно отнести улучшение характеристик печатного оборудования и разработку новых рецептур чернил. Для оценки возможностей и перспектив развития принтеров можно обратиться к обзору [9]. В этой работе основное внимание уделено ограничениям по пространственному разрешению печатных технологий. В частности отмечено, что при типичном объеме капли около 10 пиколитров невозможно получение печатных паттернов шириной менее 130 микрометров, что соответствует диаметру капли. Уменьшение объема капли до фемтолитров создает сложности с формированием непрерывного потока чернил и увеличивает их разбрызгивание. Кроме того, погрешности в позиционировании печатной головки современных принтеров составляют несколько микрометров. В обзорных работах [10, 11] рассмотрены различные варианты печати, возможности их использования для получения проводящих паттернов.

Если рассматривать рецептуру чернил в целом, то в нее, как правило, входит основной компонент, растворитель и стабилизатор. Последний компонент не обязателен. Задача основного компонента – обеспечивать необходимые характеристики итогового печатного паттерна. При помощи технологий функциональной печати можно создавать как активные, так и пассивные электронные элементы. Поэтому востребованы чернила как на основе проводников, так и полупроводников, диэлектриков, магнитных частиц. Если ограничиться только рассмотрением чернил для получения электропроводящих электронных компонентов, то для них в научных и обзорных статьях нередко

используется термин «conductive inks», хотя его сложно назвать корректным. После высыхания сами чернила, как правило, не обладают значительной электропроводностью. Подразумевается, что такие чернила выступают предшественником материалов, основная задача которых – максимально эффективно проводить электрический ток, чтобы обеспечить высокие потребительские характеристики готового устройства. Однако зачастую список задач не ограничивается только электрической проводимостью. Более того, она даже может отходить на второй план, уступая более важным свойствам, таким как стойкости к деформации (гибкости). Тематике гибкой печатной электроники посвящен ряд обзорных статей, опубликованных за период с 2017 по 2024 год: [4, 6, 12–16]. В обзорных публикациях [17–19] отражены также способы получения прозрачных и «носимых» («wearable») электронных компонентов, что подразумевает возможность печати на текстиле и предъявляет к чернилам дополнительные требования по биосовместимости [20, 21]. Разумно ожидать, что когда основная задача заключается в достижении наибольшей проводимости стационарных плат, то предпочтение отдается одному компоненту, например, металлу. Для задач получения гибких и биосовместимых электронных компонентов лучше подойдут углеродные материалы, такие как нанотрубки, графен или оксид графена. Проводящие полимеры значительно уступают углеродным наноматериалам и металлам по проводимости, но представляются более удобными для получения прозрачных электронных компонентов. Сравнительный анализ плюсов и минусов каждого из наиболее популярных функциональных компонентов чернил для печатной электроники представлен, например, в обзорной статье [6].

Незаслуженно мало внимания в обзорных статьях отводится и вспомогательным компонентам чернил – растворителю и стабилизатору. Их основная задача заключается в обеспечении агрегативной устойчивости основного компонента. Растворитель также должен обеспечивать необходимую для формирования непрерывного потока чернил

вязкость. В обзоре [6] отмечено, что достаточно часто наблюдается взаимосвязь между температурой кипения растворителя и стабильностью чернил, в которых этот растворитель выступает в качестве среды. С точки зрения экономической целесообразности и экологичности предпочтительными растворителями являются вода, низкомолекулярные спирты, ацетон. Их главным недостатком является низкая температура кипения, что приводит к сложностям получения стабильных чернил или необходимости продолжительной ультразвуковой обработки. Диметилформамид, диметилсульфоксид, н-метилпирролидон кипят при более высокой температуре и, соответственно, являются более подходящей средой для получения стабильных чернил, но стоят дороже и непригодны для получения чернил на основе проводящих полимеров.

Примечательно, что, несмотря на достаточно большое количество обзорных статей, посвященных печатной электронике, в них практически не уделяется внимания стабильности чернил. Из упомянутых в данной главе работ, только в обзоре [6] есть отдельная глава, посвященная данному вопросу. При рассмотрении чернил, в которых основной компонент находится в виде частиц, предпочтительным методом оценки стабильности является лазерный электрофорез. Так как электростатическое взаимодействие является одним из ключевых стабилизирующих факторов, величина дзета-потенциала позволяет весьма точно определить, насколько частицы будут устойчивы. Однако при этом отмечено, что в данном случае не учитывается стерическая стабилизация. Периодические измерения концентрации целевого компонента, например, методом спектрофотометрии, также могут быть удобным инструментом.

Как уже было отмечено, чернила являются материалом-предшественником, и для получения конечного продукта или материала требуется еще минимум две стадии – нанесение и обработка. Очевидно, что в контексте печатной электроники, наиболее распространенным способом нанесения покрытия является струйная печать («inkjet

printing»). Кроме струйной может использоваться трафаретная печать («screen printing») или глубокая печать («gravure printing»), когда стоит задача получения большого объема продукции. В данном случае к чернилам предъявляются совершенно иные требования, прежде всего по вязкости. Но в условиях лаборатории это не всегда удобно, так как требуется либо наработка большого объема чернил, обычно десятки миллилитров, либо использование специального лабораторного принтера с малой загрузкой, что не всегда экономически целесообразно или доступно. Поэтому предпочтение может отдаваться иным методам нанесения: центрифугирование («spin-coating»), погружение («dip coating»), стержневой метод («rod coating»), ракельный метод («Doctor Blade») и др. Сравнение наиболее популярных методов нанесения представлено в обзоре [17], а более экзотические методы (например, прямое письмо функциональными чернилами при помощи шариковой ручки или 3D печать) рассматриваются в обзоре [22].

Если рассматривать стадию обработки печатного паттерна (или сплошной тонкой пленки при использовании иных методов нанесения), то иногда она представляет собой всего лишь сушку: проводящее покрытие формируется сразу после удаления растворителя. Однако в таком случае проводимость итогового покрытия, как правило, невысокая, поэтому желательно задействовать дополнительные методы обработки. Наиболее популярным способом является термолиз, благодаря своей простоте и доступности. В обзорной статье [23] основной акцент сделан на важную в контексте гибкой печатной электроники проблему – снижение температуры обработки чернил. В частности отмечено, что наиболее высокое качество покрытия обычно достигается после обработки при температурах свыше 300°C, а многие популярные полимерные подложки (полиэтилен, поликарбонат, полиарилат, полиэтилентерефталат) подобный нагрев не выдерживают. В качестве возможных вариантов решения рассматриваются комбинации

из фотонной обработки и термолиза при сниженной температуре или использование чернил на основе истинных растворов.

В качестве краткого заключения анализа обзорных статей можно сделать следующие выводы:

1) Печатная электроника – сравнительно новая, но динамично развивающаяся область научных исследований. Ежегодно публикуется десятки обзорных и сотни научных статей, и эти числа с каждым годом растут.

2) Причины интереса обусловлены коммерческой востребованностью таких технологий. Рынок оценивается десятками или даже сотнями миллиардов долларов США.

3) Несмотря на большое количество описанных рецептур чернил, выбор оптимальных для конкретного приложения представляет некий компромисс. Это обусловлено тем фактом, что высокая электропроводность не всегда в приоритете, особенно в контексте гибкой и биосовместимой печатной электроники.

С точки зрения химика, больший интерес представляет разработка новых рецептур чернил с улучшенным балансом характеристик. Весь массив публикаций, посвященных этой теме, рассматривает получение не только электропроводящих электронных компонентов, но и различных пассивных элементов. Охватить все эти аспекты в рамках одного обзора представляется весьма трудоемкой задачей, поэтому будут рассматриваться только наиболее популярные чернила на металлической основе, используемые для получения электропроводящих электронных компонентов. Главная задача будет заключаться в сравнении двух основных подходов к получению таких чернил, которые условно можно назвать «металлорганический» и «коллоидный». В первом случае чернила представляют собой истинный раствор, а во втором – золь. Также по возможности внимание будет уделено вопросу оценки стабильности чернил, слабо освещенному в упомянутых выше обзорных публикациях.

ЧАСТЬ 1. ЧЕРНИЛА НА ОСНОВЕ ИСТИННЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ. «МЕТАЛЛОРНАЧИЕСКИЙ ПОДХОД»

Введение

Первая часть обзора будет посвящена более простому с точки зрения методологии получения, но при этом менее распространенному классу чернил, который представляет собой истинные растворы. В качестве основного компонента обычно выступают комплексные соединения металлов, реже соли. Подобные чернила в литературе часто называют «particle-free», то есть не содержащими частиц. Другие варианты названия – «reactive inks» или «metal-organic decomposition inks». Подразумевается, что для получения проводящего покрытия необходимо осуществить разложение основного компонента чернил для получения металла. В случае меди часто используется разложение с последующим восстановлением. Поэтому в дальнейшем по тексту для обозначения такого класса чернил будет использоваться наиболее подходящий по мнению автора термин «реакционные чернила». Для получения итогового проводящего покрытия может быть задействован любой подходящий метод разложения металлорганического соединения. Наиболее популярными способами разложения являются термолиз (по популярности значительно превосходит все остальные методы), селективное лазерное спекание, химическая обработка, либо комбинация методов. Основные металлы, используемые в таких чернилах – серебро, медь, никель, золото. По популярности серебро существенно превосходит все остальные металлы вместе взятые, так как обладает наименьшим среди металлов удельным электрическим сопротивлением (1.59×10^{-8} Ом×м), меньшей в сравнении с золотом стоимостью и большей в сравнении с медью и никелем химической стойкостью. Обзорных работ, посвященных исключительно реакционным

чернилам, опубликовано очень мало. В обзоре [24] кратко описана история реакционных чернил, варианты рецептур (основное внимание уделено серебру и меди, остальные металлы упоминаются очень бегло), способы нанесения и обработки. Варианты практического использования материалов на основе реакционных чернил также описаны довольно бегло. Обзор [25] более подробный и хорошо иллюстрированный. Основной акцент сделан на высокотехнологичные материалы, для получения которых может быть использована технология функциональной печати реакционными чернилами. Рассматриваются только чернила на основе серебра и меди.

Реакционные чернила на основе серебра

Простейшей основой для таких чернил может выступать одна из наиболее доступных солей серебра – нитрат. Нитрат серебра прекрасно растворим в воде, а обработка чернил на основе такого раствора позволяет получить проводящее покрытие с низким сопротивлением. Главный минус – разложение нитрата серебра до серебра происходит при достаточно высокой температуре – 440–500°C [26]. В работе [27] авторы использовали раствор нитрата серебра с добавками поливинилового спирта. При комнатной температуре такой раствор бесцветен (отсутствует полосы плазмонного поглощения металлического серебра). После нанесения методом центрифугирования и высушивания были получены серебряные нанократеры термолизом при температуре 450°C. Если предварительно обработать пленку сильным восстановителем (тетрагидроборат натрия), то вместо кратеров при термолизе образуются отдельные частицы серебра сферической формы. В качестве более низкотемпературной альтернативы авторами [28] использовалась обработка парами этиленгликоля при температуре 250°C. В зависимости от концентрации нитрата серебра, которая использовалась для печати проводящих дорожек, значение их удельного сопротивления

варьировалось от 0.11 Ом×см для 1М раствора до 7.3×10^{-5} Ом×см для 14 М (здесь и далее для пленок и печатных паттернов значение электрической проводимости или сопротивления пленок будет приводиться в тех величинах, в которых оно приводится в цитируемом литературном источнике). В работе [29] для печати проводящих дорожек авторы использовали 47% масс. раствор нитрата серебра в смеси воды и ДМСО (25 и 27% масс. соответственно). После обработки на нагретой до 300°С платформе было достигнуто удельное сопротивление 1.5×10^{-5} Ом×см. Предварительное нанесение слоя поливинилфенола на подложку методом центрифугирования положительно влияет на равномерность напечатанных серебряных дорожек и позволяет снизить температуру обработки до 210°С, что авторы показали в работе [30].

Как уже было отмечено, основной недостаток нитрата серебра как основного компонента чернил – высокая температура разложения. Для ее снижения предпочтение отдается солям серебра с простыми органическими кислотами (например, муравьиная или уксусная), а точнее комплексным соединениям, полученным с их помощью. Ряд работ посвящен чернилам на основе систем, полученных с использованием модифицированного процесса Толленса [31]. В качестве основного компонента выступает комплексное соединение соли серебра с азот-содержащими лигандами, обычно аминами или аминоспиртами. Например, в работе [32] получены чернила на основе комплекса формиата серебра с этиламином и этаноламином. Данная методика позволяет добиться весьма высокой концентрации металла, порядка 10–20% масс., а срок хранения таких чернил может достигать 5 месяцев. Максимально достигнутое значение удельной электропроводности составило около 2×10^{7} См/м после обработки при температуре 150°С. Для получения чернил в работе [33] были использованы ацетат серебра, аммиак и муравьиная кислота. В результате в качестве основного компонента выступал аммиачный комплекс серебра состава $[Ag(NH_3)_2]^+[C_2H_3O_2]^-$, который обладает низкой температурой

разложения. Поэтому безусловным плюсом и основным конкурентным преимуществом подобного подхода является возможность использования термически нестойких подложек (авторы использовали полиамид). Значение удельной электропроводности составило около 10^6 См/м после обработки при температуре всего 90°С. В работе [34] показано, что при хранении подобные комплексы серебра могут разлагаться с образованием наночастиц металлического серебра уже в течение нескольких дней. Сравнительно невысокая стабильность подобных комплексов отмечена также в работе [35]. Кроме того, может иметь место образование пузырей в процессе печати. Для увеличения стабильности чернил авторы использовали добавки пропиламина. Значение pH чернил составляло 11. При подкислении чернил муравьиной кислотой до pH <10 серебро выпадало в осадок. Максимально достигнутая концентрация металла составила 11% масс. В этом случае чернила оставались прозрачными в течение не менее месяца при комнатной температуре и 3 месяцев при 6°С. Интересной с практической точки зрения особенностью данных чернил является возможность их использования для печати на ткани. Минимальная температура обработки чернил составляла всего 50°С. Поверхностное сопротивление металлизированной ткани при этом составило 2.3 Ом/□ при печати в 4 слоя. В случае печати на стекле и обработки при 120°С было достигнуто значение удельной электропроводности 4.42×10^6 См/м. Возможность печати реакционными чернилами на ткани также показана в работе [36], в которой описан процесс печати запатентованной рецептурой чернил, разработанной совместно с фирмой «Liquid X Printed Metal», на полиэфирных волокнах с последующей обработкой и получением «электронного текстиля». Чернила представляют собой комплексное соединение соли серебра и органической кислотой и диаминового лиганда (точный состав чернил, видимо, может быть найден в соответствующих патентах США, ссылки на которые приведены в оригинальной статье). Использовалась двухстадийная обработка – печать производилась

на нагретый до 80°C текстиль, который далее подвергался термолизу в печи при температуре 140°C в течение 5 мин. Общая морфология волокон текстиля при этом не меняется. Достигнутые значения поверхностного сопротивления металлизированного текстиля составляли 0.2 и 0.9 Ом/□ в зависимости от структуры исходного полимерного волокна.

Достаточно простым вариантом реакционных чернил может быть комплекс ацетата серебра и этаноламина. В качестве среды для получения этого комплекса в работе [37] использовали этанол с добавками этиленгликоля и олеиновой кислоты. Полученные чернила были окрашены, из чего можно сделать вывод о наличии в них частиц. Тем не менее, авторы показали, что они могут быть использованы для письма. Чернила были залиты в шариковую ручку, при помощи которой авторы нарисовали линии на кальке. После нагрева при 200°C в течение 1 часа удельное сопротивление линий составляло 3.2×10^{-4} Ом×см. В своей следующей работе [38] авторы улучшили рецептуру чернил, добившись прозрачности (использовалась смесь растворителей этанол/этиленгликоль в объемном соотношении 50 : 1 без добавок олеиновой кислоты). Удельное сопротивление печатного паттерна составляло 6.5×10^{-4} Ом×см после обработки при 150°C в течение часа. После увеличения температуры обработки удельное сопротивление уменьшалось до 9.1×10^{-6} Ом×см. Также авторы показали, что для снижения сопротивления печатных паттернов на основе таких чернил могут быть использованы добавки оксида графена [39]. Входящий в состав чернил этаноламин дополнительно стабилизирует дисперсию оксида графена.

В работе [40] авторы получили 2-[2-(2-метоксиэтокси)этокси]ацетат серебра из нитрата серебра и соответствующей кислоты в смеси этанола и ацетонитрила (20 : 1 об.) в присутствии триэтиламина. Термическое разложение данной соли в атмосфере аргона начинается при температуре около 200°C, на воздухе температура начала разложения

ниже. Для печати использовали 23% водный раствор (содержание серебра около 9% масс.). При низкотемпературной обработке при 100°C и 130°C в течение 5 часов для напечатанной линии шириной около 150 мкм было достигнуто значение удельной электропроводности 4×10^6 и 9×10^6 См/м соответственно. При высокотемпературной обработке (250°C, 1 мин) значение удельной электропроводности увеличивалось до 2.7×10^7 См/м (43% от электропроводности массива).

Одним из наиболее популярных предшественников для дальнейшего получения комплексов с азот-содержащими лигандами является оксалат серебра. При добавлении бутиламина и 1,2-диаминопропана к взвеси оксалата серебра в смеси метанола и ацетона (3 : 2 об.) в работе [41] был получен прозрачный бесцветный раствор. Взаимодействие аминов с оксалатом серебра подтверждено ИК-спектроскопией. Также авторами отмечено снижение температуры начала термического разложения комплекса: оксалат серебра разлагается в диапазоне температур до ~230°C, а в случае чернил потеря массы заканчивается уже после 135°C. Из приведенного авторами состава загрузки компонентов чернил содержание серебра можно оценить как примерно 290 г/л. Чтобы доказать отсутствие наночастиц в полученной системе авторы приводят оптический спектр в диапазоне 300–800 нм, на котором отсутствуют характерные полосы плазмонного поглощения металлического серебра. Данные по изменению спектра во времени не приведены. После нанесения покрытия методом центрифугирования (4 стадии по 40 секунд, 600–900 об/мин, шаг 100 об/мин) и термолиза при 170°C в течение 20 мин получено покрытие с удельным сопротивлением 6.7 мкОм×см (в 4 раза выше массивного серебра). В работе [42] в качестве источника серебра также был использован оксалат. Раствор оксалата серебра добавляли к раствору этилендиамина в воде. При добавлении избытка изопропанола выпадал осадок μ-оксалато-бис(этилендиаминсеребра). Выделенный авторами комплекс по данным термогравиметрии содержит 46.8% серебра

по массе (теоретическое содержание 50.8%) и хорошо растворим в воде. В случае хранения комплекса при комнатной температуре на свету он темнеет в течение 3 дней, в случае хранения в темноте при 4°C потемнения не наблюдается в течение 6 месяцев. Авторы отмечают, что это стандартный способ оценки стабильности подобных соединений. Для печати использовался водный раствор с содержанием серебра 29.5% масс., который остается прозрачными и бесцветным при хранении на холоде в течение 2 месяцев. Для получения проводящего паттерна авторы использовали комбинацию двухстадийной термической обработки на нагреваемой платформе (первая стадия: 90°, 1 мин; вторая – 120°, от 5 до 30 мин) и фотонной обработки импульсным светом (плотность энергии 0.71–3.32 Дж/см^2). При таком варианте обработки было достигнуто удельное сопротивление 4.26×10^{-8} Ом×м (в 2.7 раза выше массива). В работе [43] предложен простой одностадийный способ получения чернил с содержанием серебра около 10% масс. из оксалата серебра и 1,2-диаминопропана в среде спиртов: метанол, этанол, изопропанол, 2-метоксиэтанол, этиленгликоль. Авторы показали, что растворитель слабо влияет на термическое поведение чернил, но может оказывать эффект на морфологию и сопротивление получаемых при термолизе пленок. Поэтому было отдано предпочтение смесям растворителей метанол/этиленгликоль. Независимо от состава смеси чернила оставались прозрачными при хранении в течение 60 дней при температуре 5°C. После обработки нанесенных методом центрифугирования пленок при температуре 180°C в течение 30 мин было достигнуто значение удельного сопротивления пленок 15.6 мкОм×см. Увеличение времени обработки до 60 мин и/или температуры обработки до 200°C существенного влияния на сопротивление пленок не оказывает. Полученные чернила также были использованы для струйной печати на капельно-импульсном принтере (технология «drop-on-demand»).

В литературе также можно встретить несколько работ, посвященных реакционным чернилам со связующими полимерными добавками. В работе [44] в качестве источника серебра использовали трифторацетат, в качестве растворителя – смесь бутанона и диметилацетамида. Для улучшения адгезии был использован блок-сополимер изопрена и стирола. Чернила были загружены в шариковую ручку и использовались для письма. Для получения проводящих рисунков использовалась химическая обработка раствором смеси формальдегида и гидроксида натрия. Оценочное содержание серебра в полученных рисунках после обработки по данным термогравиметрии составляет 96% масс. Чернила обладают невысокой стабильностью и уже через неделю в оптических спектрах появляются характеристичные полосы плазмонного поглощения серебра. Значение сопротивления нарисованных линий толщиной несколько десятых миллиметра составляет около 1 Ом. Авторы [45] использовали в рецептуре чернил стехиометрическую смесь нитрата серебра и лимонной кислоты. В качестве связующего выступала натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы. Были получены тиксотропные чернила с вязкостью более 300 Па*с для трафаретной печати (подобные значения вязкости делают чернила непригодными для струйной печати) с содержанием металла от 14 до 22% масс. Переносимость чернил с трафарета достигала 84%. Образование металлического серебра происходило при температуре около 180°С по данным термического анализа. По данным рентгенофазового анализа после термолиза обнаруживаются только рефлексы металлического серебра. Электропроводность паттерна после 20-тиминутной обработки при температуре 200°С достигала ~4×10^6 См/м.

Реакционные чернила на основе меди

Стремление заменить серебро на медь вполне оправдано с точки зрения снижения стоимости чернил. Цена на медь в разы ниже, и она практически не уступает серебру по

удельной электропроводности (1.68×10^{-8} Ом×м). Для создания реакционных чернил, как и в случае серебра, предпочтение отдается комплексам на основе солей с простыми органическими кислотами и аминами или аминоспиртами. Главный недостаток меди в сравнении с серебром – меньшая устойчивость к окислению. Поэтому для обработки чернил зачастую необходимо использовать восстановительную или инертную атмосферу. Например, в работе [46] было получено комплексное соединение меди (I) состава $[Cu(PPh_3)_2(O_2CCH_2OC_2H_4OC_2H_4OCH_3)]$. После его разложения в атмосфере азота авторы получили порошок наночастиц меди диаметром от 10 до 30 нм в зависимости от концентрации (по причине низкого содержания меди, около 9% масс., данное соединение представляется менее перспективным компонентом чернил, нежели более простые аналоги). Частицы могут быть диспергированы в н-гексане. Авторы особо отмечают отсутствие фазы оксида меди в полученном порошке. Но стабильны такие частицы только в инертной атмосфере.

В работе [47] для получения чернил использовались медные пластины, которые частично растворялись в аммиачной воде с добавками муравьиной или лимонной кислоты под действием внешнего эклектического поля. Ионы меди координировались аминогруппами и карбоксильными группами сразу после их образования. В результате был получен темно-синий раствор, в котором не наблюдалось образование осадка. Содержание металла в чернилах определялось по потере массы пластины и после дополнительного упаривания системы составляло 15% масс. После сушки чернил на воздухе по данным термогравиметрии содержание меди в полученных комплексах составило ~35% масс. как для формиатного, так и для цитратного комплекса. Формиатный комплекс разлагается в одну стадию при температуре 140-160°C, цитратный – при температуре выше 180°C. Для нанесения чернил авторы использовали струйную печать, также продемонстрирована возможность их использования для прямого письма

после загрузки в шариковую ручку. После термолиза на рентгеновских дифрактограммах регистрируются только пики меди, различий в дифрактограммах образцов, полученных при различных температурах обработки (150, 200 и 250°C) для двух комплексов практически нет. Термолиз осуществлялся в атмосфере водорода в течение часа. Наблюдается прямая зависимость электропроводности паттерна от температуры обработки. Паттерны, полученные обработкой чернил на основе цитратного комплекса, ожидаемо проводили хуже (удельное сопротивление ~6.6×10^{-3} Ом×см после обработки при 250°C), в сравнении с формиатным комплексом (~4.4×10^{-5} Ом×см), по причине более высокой температуры начала термического разложения. В своей следующей работе [48] для усиления адгезии чернил авторы использовали добавки 3-аминопропилтриэтоксисилана в количестве до 4% масс. Авторы отмечают, что добавка полностью удаляется во время обработки при температуре 200°C (на дифрактограммах не регистрируются какие-либо фазы кроме меди) и не оказывает существенного влияния на электропроводность печатных паттернов: в работах [47] и [48] получены близкие значения электропроводности пленок при одинаковых условиях обработки. При этом для случая оптимальной доли добавки в 3% масс. адгезия паттерна увеличивается примерно на порядок.

В качестве восстановителя вместо водорода может быть использована муравьиная кислота. В работе [49] получения проводящих медных покрытий использовали растворы формиата меди (II) в гексиламине с содержанием меди 9.6–18.5% масс., которые наносили на стекло стержневым методом. Обработку покрытий проводили на нагреваемой платформе при 200°C в перчаточном боксе с концентрацией кислорода 10 ppm в течение 2 мин с последующим выдерживанием в парах муравьиной кислоты при 250°C в течение 2–10 мин. Наименьшие значения сопротивления (5.2 мкОм×см) было получено для чернил со средней концентрацией меди 12.4% масс. при продолжительности второй

стадии 2 мин. Авторы отмечают, что сопротивление исследуемых пленок в первую очередь зависит от их пористости и содержания примесей, которые определяются соотношением гексиламина и формиата меди в чернилах. При большем содержании формиата меди образуются более пористые пленки с меньшим количеством примесей. В работе [50] также использовали жидкие и пастообразные (вязкость – 500–1000 Пз) чернила на основе раствора формиата меди (II) в гексиламине, которые наносили ракельным методом и подвергали двухстадийной обработке, включающей термолиз на воздухе при температуре 170–250°C и восстановление парами муравьиной кислоты при той же температуре. Несмотря на пористость пленок свыше 25%, они обладали низким удельным электрическим сопротивлением около 8 мкОм×см.

Исследование зависимости удельного сопротивления пленок, полученных на основе комплексов формиата меди (II) с нормальными аминами с длиной алкильного радикала C_3–C_8 в этаноле представлено в работе [51]. Чернила наносили на стекло методом растекания и подвергали термолизу в вакуумной печи при 200°C. Отмечено, что при увеличении длины алкильного радикала наблюдается снижение удельного сопротивления пленок. Кроме того, отмечено наличие синергетического эффекта при использовании смеси аминов с разной длиной радикала. Лучший результат получен для смеси октиламина и бутиламина – 4.28 мкОм×см. Чернила на основе комплексов формиата меди с различными аминами также исследовались в работе [52]. Исследовались не только нормальные первичные амины ряда C_6–C_{10}, но и разветвленные амины, вторичные амины и производные пиридина. Отмечено ряд важных закономерностей, определяющих физико-химические характеристики пленок на основе таких чернил. Морфология получаемых покрытий в основном определяется длиной углеводородного радикала в лиганде – чем он длиннее, тем меньше размер получаемых при термолизе кристаллитов. Температура начала термического разложения комплексов по мнению

авторов определяется количеством водородных связей между амином и формиатом. Среди всей серии исследованных комплексов наилучший результат получен для 2-этил-1-гексиламина: ~7 мкОм×см после обработки при 140°С в течение 10 мин в атмосфере азота.

В работе [53] в качестве основного компонента чернил использовался комплекс формиата меди (II) с 2-амино-2-метилпропанолом-1. Комплекс растворяется в спиртах (авторы использовали метанол, изопропанол, третбутанол и бензол) с образованием вязких чернил темно-синего цвета. Также показано, что координация 2-амино-2-метилпропанола-1 снижает температуру разложения формиата меди примерно на 50°С. Конечным продуктом разложения комплекса является металлическая медь – иных рефлексов на дифрактограммах не наблюдается. Для обработки чернил не требуется восстановительная атмосфера водорода или пары муравьиной кислоты: авторы осуществляли термолиз в атмосфере азота. Авторы показали, что добавки октиламина, выполняющего по их мнению функцию дополнительного комплексообразующего агента, положительно влияют на морфологию покрытий – размер кристаллитов меди меньше, пленки более равномерные. Дополнительное введение капроновой кислоты приводит к формированию фазовых контактов между частицами меди и увеличению электропроводности. Удельное сопротивление пленок составило 23.4 мкОм×см после обработки при 200°С и снижалось до 9.46 мкОм×см после увеличения температуры обработки до 350°С. В кратком сообщении [54] также исследовались комплексы формиата меди (II) с 2-амино-2-метилпропанолом-1. Наименьшее значение сопротивления 10.5 мкОм×см было получено после обработки при 190°С в атмосфере азота, что соответствует 16% от удельной электропроводности для массива меди. Детальная информация о концентрации чернил, используемой для печати, а также об их устойчивости в данном сообщении не приведена.

Оригинальный подход получения проводящих печатных паттернов предложен в работе [55]. Для печати использовался стандартный цветной картридж HP49 (Hewlett-Packard), в разные емкости которого загружался источник металла, в качестве которого выступал раствор формиата меди (II), и восстановитель - раствор тетрагидробората натрия, стабилизированный гидроксидом натрия. Последовательная печать разными чернилами позволила добиться достаточно высокой удельной электропроводности – до 1.8×10^6 См/м. Всего авторы проводили от 75 до 400 циклов печати. Отмечено, что поученные паттерны подвержены окислению: наблюдается линейная зависимость соотношения количества меди и кислорода в паттернах от массы нанесенных чернил и рост сопротивления во времени. При большем числе циклов печати скорость роста сопротивления намного ниже. Авторы отмечают, что для увеличения электропроводности и снижения общего числа циклов печати можно использовать стадию промывки паттернов для удаления побочных продуктов реакции. Также показана возможность использования данного подхода для получения паттернов на основе никеля, но в данном случае проводимость намного хуже.

Реакционные чернила на основе других металлов

После серебра и меди в ряду электропроводности металлов следует золото. К меньшей удельной электропроводности (золото уступает серебру примерно на 27%, меди – на 24%) добавляется еще существенно более высокая цена. Главное конкурентное преимущество золота в сравнении с серебром и медью, высокая химическая устойчивость, не компенсирует эти недостатки. К золоту проявляется даже меньший интерес, чем к никелю, который уступает по удельной электропроводности почти в 4 раза. Поэтому золото видится не самым оптимальным компонентом реакционных чернил для электронных приложений. Интерес к золоту в большей степени обусловлен его

оптическими свойствами. В частности, можно отметить работу [56], в которой авторы использовали для печати раствор тетрахлороаурата водорода в ДМСО на кремнии или стекле. Предварительно наносился печатный слой раствора олеиламина в 1,2-дихлорбензоле, который выполнял функции восстановителя и стабилизатора. После термической обработки при 120°C был получен слой наночастиц золота диаметром около 8 нм. Наночастицы не связаны омическими контактами, поэтому обладают характерными для такого размера плазмонными свойствами. В работе [57] использовали плазменную печать тетрахлороаурата водорода для получения тонких золотых покрытий (около 30 нм). Авторы показали возможность использования такого подхода в поверхностно-усиленной спектроскопии комбинационного рассеяния для определения родамина Б. Достаточно редкий пример получения печатных паттернов с высокой проводимостью (4.4×10^6 См/м) с использованием реакционных чернил на основе порошка меркаптопроприонилглицин-золота (способ получения не приводится) представлен в работе [58]. Около 30% масс. такого порошка растворяли в метаноле с добавками триэтиламина (порядка 9% масс.). Для обработки использовали медленный нагрев до 450–500°C со скоростью 0.083 градуса в секунду. Наиболее высокая электропроводность достигнута для печати в 8 слоев.

В случае никеля стратегия получения чернил близка к аналогам на основе меди. Можно отметить несколько работ, посвященных чернилам на основе комплексных соединений формиата никеля с аминами и аминоспиртами. Как и в случае с медью, обработку необходимо осуществлять в инертной атмосфере, чтобы избежать окисления. Возможность получения наночастиц металлического никеля термическим разложением комплексов формиата никеля с длинноцепочечными аминами описана в работе [59]. Как и в случае меди, увеличение длины алкильного радикала приводило к образованию частиц меньшего размера. Вполне ожидаемо, что в случае никеля удельное сопротивление

покрытий и печатных паттернов будет выше. В работе [60] с использованием чернил на основе комплекса с этилендиамином получены покрытия со стержневидной морфологией и удельным сопротивлением 560 мкОм×см. Удельное сопротивление 460 мкОм×см для пленки никеля, полученной обработкой комплекса с триэтилентерамином при 230°C отмечено в работе [61]. В работе [62] для получения покрытий на полиимидной подложке использовали чернила на основе комплекса с этиламином. Для нанесения использовали метод центрифугирования, обработку осуществляли в трубчатой печи при 250°C. Минимально достигнутое значение удельного сопротивления составило 102.4 мкОм×см. В другой работе этих же авторов [63] были получены чернила на основе комплекса с этаноламином. Покрытия также наносили методом центрифугирования, но подвергали более высокотемпературной обработке (400°C). Максимально достигнутое значение удельного сопротивления составило 20.6 мкОм×см, что уже сопоставимо с некоторыми работами по чернилам на основе меди и серебра.

Заключение по реакционным чернилам

В Таблице 1 резюмированы описанные выше источники металла и лиганды, используемые для получения реакционных чернил, а также удельное электрическое сопротивление получаемых с их помощью покрытий (для удобства сравнения данные из публикаций пересчитаны и приведены в единых величинах).

Таблица 1. Сводная таблица рецептур реакционных чернил, условий обработки и значений удельного сопротивления покрытий на их основе. В таблице не приводятся данные по коммерческим образцам чернил, а также данные из публикаций, в которых определялось поверхностное сопротивление пленок.

Источник металла	Лиганды или растворители	Условия обработки	Удельное сопротивление	Ссылка
Серебро				

Нитрат серебра	14 М водный раствор	250°С, пары этиленгликоля	7.3×10^{-7} Ом×м	[28]
	47% раствор в смеси воды и ДМСО	300°С, нагреваемая платформа	1.5×10^{-5} Ом×м	[29]
	Лимонная кислота, натриевая соль карбоксиметил-целлюлозы	200°С, 20 мин	2.5×10^{-7} Ом×м	[45]
Формиат серебра	Этиламин, этаноламин,	150°С	5×10^{-8} Ом×м	[32]
Ацетат серебра	Аммиак	90°С	$\sim10^{-6}$ Ом×м	[33]
	Этаноламин, этанол, этиленгликоль	150°С, 1 час	6.5×10^{-6} Ом×м	[38]
Карбокси-ацетат серебра	23% водный раствор	250°С, 1 мин	3.7×10^{-8} Ом×м	[40]
Оксалат серебра	Бутиламин, 1,2-диаминопропан	170°С, 20 мин	6.7×10^{-8} Ом×м	[41]
	Этилендиамин	90°, 1 мин; 120°, 30 мин. Импульсный свет 0.71–3.32 Дж/см^2	4.3×10^{-8} Ом×м	[42]
	1,2-диаминопропан	180°С, 30 мин	1.6×10^{-7} Ом×м	[43]
Неодеканат серебра	25% металла, раствор в толуоле	130°С, 10 мин	4.5×10^{-7} Ом×м	[66]
Медь				
Медная пластина	Аммиак, муравьиная кислота.	250°С, в атмосфере водорода	6.6×10^{-5} Ом×м	[47]
	Аммиак, лимонная кислота		4.4×10^{-7} Ом×м	
Формиат меди (II)	Раствор в гексиламине	200°С,10 ppm кислорода. 250°С, пары муравьиной кислоты.	5.2×10^{-8} Ом×м	[49]
		170–250°С, воздух. 170–250°С, пары муравьиной кислоты.	8×10^{-8} Ом×м	[50]
	Смесь октиламина и бутиламина	200°С, вакуум	4.3×10^{-8} Ом×м	[51]
	2-этил-1-гексиламин	140°С, 10 минв атмосфере азота	7×10^{-8} Ом×м	[52]
	2-амино-2-метилпропанол-1	350°С, в атмосфере азота	9.5×10^{-6} Ом×см	[53]
		190°С, в атмосфере азота	1.1×10^{-5} Ом×см	[54]
	Водный раствор	Восстановление тетрагидроборатом натрия	5.6×10^{-5} Ом×см	[55]

Другие металлы				
Формиат никеля	Триэтилентерамин	230°C, в атмосфере азота	4.6×10^{-6} Ом×м	[61]
	Этиламин	250°C, в атмосфере азота	1×10^{-6} Ом×м	[62]
	Этаноламин	400°C, в атмосфере азота	2.1×10^{-7} Ом×м	[63]
Меркапто-проприонил-глицин-золото	Триэтиламин	Нагрев до 450–500°C со скоростью 0.083°C/сек	2.3×10^{-7} Ом×м	[58]

Можно отметить, что срок хранения реакционных чернил может достигать нескольких месяцев, температура обработки может составлять всего около 100°C, а сопротивление паттерна всего в 2–3 раза будет уступать чистому металлу. Но достигнуть низкого значения удельного сопротивления и низкой температуры обработки одновременно не удастся. Характеристики итогового покрытия будут находиться в балансе – низкое удельное сопротивление обычно достигается при температурах обработки не ниже 250°C. Также следует отметить наличие корреляции между длиной углеводородного радикала лиганда и характеристиками покрытий: использование более длинных и разветвленных лигандов приводит к формированию более однородных покрытий, но с большим количеством примесей и более высоким удельным сопротивлением.

ЧАСТЬ 2. ЧЕРНИЛА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ. «КОЛЛОИДНЫЙ ПОДХОД».

Введение

Описанные в предыдущей главе «particle-free reactive inks» являются менее распространенным классом чернил для печатной электроники. По общему количеству опубликованных работ реакционные чернила уступают более чем на порядок

«классическому» варианту, в котором целевой компонент находится в виде наночастиц. Такие чернила, представляющие собой гидро- или органозоль, можно назвать «particle-based inks», термин может быть встречен в работе [45]. В дальнейшем в тексте обзора для обозначения чернил-золей будет использоваться термин «коллоидные».

При синтезе наночастиц обычно выделяют два ключевых подхода – «сверху вниз» и «снизу вверх». Первый подход подразумевает диспергирование массивного образа физическими методами, и в рамках данного обзора он рассматриваться не будет по причине меньшей популярности. Это обусловлено сложностью контроля полидисперсности получаемых частиц, которая критически важна для струйной печати. Как правило, процедура получения чернил включает следующие стадии: синтез наночастиц классическими методами «мокрой» химии с использованием различных стабилизаторов и сильных восстановителей (наиболее популярны тетрагидроборат натрия, гидразин, аскорбиновая кислота и др.), концентрирование частиц, повторное диспергирование концентрата. Традиционные синтетические подходы редко позволяют добиться высокой концентрации металла, необходимой для целей печатной электроники, а если и позволяют, стабильность таких золей будет невысокая. Поэтому, в отличие от реакционных чернил, в случае коллоидных чернил, как правило, стадия предварительного концентрирования все же требуется. Наиболее популярный подход – выделение частиц в твердую фазу. Недостатки такого подхода – необходимость перебора растворителей для определения наиболее подходящего, невысокая стабильность итоговых чернил. Обычно для получения стабильных чернил требуется задействовать ультразвук или другие способы диспергирования. Плюсы – простота и доступность, возможность длительное время хранить наночастицы в виде порошка. Также следует отметить, что осадок частиц может быть дополнительно обработан подходящим растворителем для удаления избытка стабилизатора, дисперсионной среды, побочных продуктов реакции получения частиц

или иных мешающих компонентов. Во многих работах эти стадии часто объединяют и называют «отмывкой», что сложно назвать удачным. Основная задача стадии отмывки – удаление мешающих компонентов. А стадии концентрирования – увеличение концентрации целевого компонента чернил. Корректнее данные стадии разделять, что, к сожалению, в публикациях по методикам получения коллоидных чернил встречается довольно редко. Крайне популярно концентрирование центрифугированием (довольно часто концентрат представляет собой компактную гранулу), также встречается использование экстракции, электрофореза и прочих методов. Иногда из чернил дополнительно удаляется часть растворителя для увеличения содержания металла. Дальнейшие стадии печати и обработки также могут отличаться по причине коллоидной природы чернил, например, может потребоваться печатная головка с большим диаметром и/или ее дополнительная промывка. Кроме того, требуется учитывать возможность возникновения эффекта «кофейных колец» при печати – концентрирования частиц по краям капли в процессе ее высыхания. Этот эффект обычно воспринимается как негативный. Однако в работе [64] авторы использовали его для печати прозрачных проводящих покрытий на основе наночастиц серебра.

Наиболее популярные компоненты чернил несколько отличаются. Чаще всего также встречаются работы, посвященные серебру и меди. Как и в случае реакционных чернил, для коллоидных чернил на основе меди остро стоит проблема окисления. Способы достижения устойчивости наночастиц меди к окислению описаны в обзоре [65]. Если для реакционных чернил золото практически не используется, то для коллоидных – это весьма распространенный металл, но акцент смещен в сторону аналитических и сенсорных приложений.

Чернила на основе наночастиц серебра

В начале этой части хотелось бы отметить работу [66], в которой описана возможность получения коллоидных чернил из реакционных. В качестве реакционных чернил авторы использовали раствор неодеканата серебра в толуоле. Наночастицы серебра получали восстановлением катионов серебра фенилгидразином с последующим осаждением избытком ацетона и метанола. Коллоидные чернила получали повторным диспергированием порошка в толуоле. Содержание металла в каждом типе чернил составляло 25% масс. Для реакционных чернил было достигнуто удельное сопротивление 4.5×10^{-5} Ом×см после обработки при 160°C, а для коллоидных – 1×10^{-4} Ом×см после обработки при 130°C. Авторы отмечают низкую стабильность полученных коллоидных чернил – в течение недели наблюдается формирование осадка грубодисперсного серебра.

Пример прямого получения концентрированного золя серебра представлен в работе [67]. В качестве стабилизатора авторы использовали полиакрилат аммония, в качестве восстановителя – смесь гидразина и тетрагидробората натрия. Максимально достигнутое содержание металла в золе составило 40% масс., диаметр частиц 10–20 нм, электрокинетический потенциал составлял от –39 до –45 мВ в зависимости от условий синтеза. Авторы показали применимость полученного золя для печати на ИТО-стекле, но, к сожалению, информация о возможности получения проводящих печатных паттернов при помощи таких золей в статье отсутствует.

Для получения чернил в работе [68] был использован полиольный метод. В качестве стабилизатора использовался поливинилпирролидон, в качестве среды и восстановителя – этиленгликоль с добавками аммиака. Реакция осуществлялась при нагревании до 80°C, полученные наночастицы с диаметром 12 нм и высокой степенью монодисперсности концентрировали центрифугированием. Для печати использовали чернила с содержанием металла 10% масс., в качестве среды – смесь воды и этиленгликоля (11 : 7 по массе). При печати такими чернилами образуется паттерн с

фракталоподобной морфологией. При температуре обработки 200°С и выше образуется сплошное плотное покрытие, удельное сопротивление паттерна составляет ~10^{-5} Ом×см. В работе [69] в качестве стабилизатора также использовали поливинилпирролидон, в качестве восстановителя использовался формальдегид, для ускорения реакции был также добавлен карбонат натрия. Для концентрирования наночастиц также было использовано центрифугирование, осадок промывался этанолом, он же использовался в качестве дисперсионной среды. Для обработки использовалась фотовспышка Nikon Speedlight SB-22, два импульса продолжительностью 1 мс с расстояния 1 см. Значение удельного сопротивления печатных линий составило 6.2 мкОм×см. Обработка осуществлялась при комнатной температуре, что позволило авторам использовать для печати не только полиимид, но также ПЭТ и фотобумагу.

В работе [70] для восстановления катионов серебра использовали гидразин. На первом этапе получали взвесь оксида серебра, стабилизированную полиакриловой кислотой с молекулярной массой 1.8 кДа. Далее вводили раствор гидразина, также с добавками полиакриловой кислоты. В результате были получены наночастицы диаметром около 2.5 нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии), которые осаждали уксусной кислотой. Осадок промывали водой и ацетоном и сушили при 60°С. Для получения чернил с загрузкой по металлу 25% порошок диспергировали с использованием ультразвука в 20% водном растворе этиленгликоля с добавками 2-амино-2-метилпропанола-1. Для оценки стабильности авторы использовали лазерный электрофорез (электрокинетический потенциал составил –53 мВ, что указывает на высокую стабильность) и спектрофотометрию (регистрация спектра разбавленных чернил в течение 7 месяцев, наблюдается незначительное уменьшение оптической плотности на максимуме без смещения его положения или изменения формы пика). Сопротивление

напечатанных на обычном струйном принтере электродов после обработки в течение 20 мин при 105°C составило 8×10^{-8} Ом×м.

Смесь гидразина и тетрагидробората натрия использовали для получения наночастиц серебра в работе [71]. Синтез осуществляли в воде, в качестве стабилизатора авторы применили полиакрилат натрия (молекулярная масса 15 кДа). По данным сканирующей электронной микроскопии размер частиц составил около 20 нм. Для отделения наночастиц авторы использовали центрифугирование с последующим промыванием водой. Загрузка выделенного порошка в чернилах составила 25% масс., для диспергирования осадка авторы использовали шаровую мельницу. Минимально достигнутое значение удельного сопротивления составило 4 мкОм×см после обработки при 250°C в течение часа.

Наночастицы серебра, стабилизированные полиакриловой кислотой, могут выступать как основной компонент не только водных, но и сольвентных чернил, что продемонстрировано в работе [72]. Для придания наночастицам амфильных свойств авторы осуществили аминирование их поверхности при помощи 3-морфолинопропиламина и N,N’-диизопропилкарбодиимида. Варьируя соотношение карбоксильных и амино-групп можно регулировать свойства частиц и добиться стабильности как в воде, так и в жирных спиртах. Авторы добились близких значений удельного сопротивления (3.7 и 3.9 мкОм×см) после термической обработки при 225°C и фотонной обработке продолжительностью 1 мс при энергии лампы 1.4 кДж.

В качестве примеров достижения высокой электропроводности печатных паттернов при комнатной температуре можно привести работы [73] и [74]. Для получения чернил ацетат серебра восстанавливали аскорбиновой кислотой в присутствии полиакрилата натрия при нагревании до 95°C, в качестве среды использовалась вода. Наночастицы отделяли центрифугированием и повторно диспергировали в воде с использованием

ультразвука при подщелачивании аминометилпропанолом. Диаметр частиц составлял 10 нм, концентрация металла – 30% масс. Авторы отмечают, что полученные чернила стабильны в течение минимум 6 месяцев, электрокинетический потенциал наночастиц составлял –47 мВ. В работе [73] коалесценция наночастиц достигалась за счет добавки полидиаллилдиметиламмоний хлорида. Этот поликатион при добавлении 10% масс. по отношению к серебру приводил к снижению величины электрокинетического потенциала наночастиц, при больших добавках – к смене знака. Печать раствором полидиаллилдиметиламмоний хлорида поверх высушенного слоя чернил приводила к агломерации частиц и формированию проводящего покрытия с удельным сопротивлением около 20% от массива. В работе [74] для разрушения полимерного адсорбционного слоя использовались добавки хлорида натрия. При высыхании печатного паттерна увеличивается концентрация хлорид-ионов, что также приводит к агломерации наночастиц и формированию проводящего слоя с крайне высоким значением электропроводности для покрытия, полученного при комнатной температуре – 41% от массива.

Возможность использования чернил на основе наночастиц серебра, стабилизирванных полиакриловой кислотой, с дополнительно введенными грубодисперсными хлопьями металлического серебра для 3D-печати показана в работе [75]. Методика получения наночастиц достаточно близка к описанным выше, для разрушения адсорбционного слоя также использовались добавки хлорида натрия. Обработка трехмерных печатных структур осуществлялась при сравнительно низкой температуре 110°C в течение 30 мин, удельная электропроводность составила 9.72×10^4 См/см.

Достаточно редкий пример получения чернил в неполярной дисперсионной среде представлен в работе [76]. В качестве среды для синтеза авторы использовали октиламин,

в качестве стабилизатора – олеиновую кислоту, в качестве восстановителя – фенилгидразин. Наночастицы концентрировали центрифугированием и диспергировали в растворе высокомолекулярного блок-сополимера в толуоле. Авторами показана возможность использования таких чернил для печати и прямого письма шариковой ручкой. Для обработки были использованы термолиз на нагреваемой платформе в диапазоне температур от 100 до 300°C (оптимальная температура 250°C) и фотонная обработка ксеноновой лампой с плотностью энергии от 0.39 до 2.44 Дж/см^2. Оба варианта обработки позволяют добиться достаточно низкого сопротивления от 5.8 до 8.0 мкОм×см.

Необычный подход к увеличению концентрации металла в чернилах применен авторами [77]. За основу взят классический микроэмульсионный синтез с использованием одного из наиболее распространенных стабилизаторов микроэмульсий обратного типа – анионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) Aerosol OT. Для увеличения производительности реакцию осуществляли при соотношении объемов водной и органической фаз 2 : 5 в динамической эмульсии. За счет катионообменной экстракции авторы перевели катионы серебра в органическую фазу, где они в дальнейшем восстанавливались гидразином. Благодаря такому подходу, производительность синтеза увеличилась в 30 раз. Для концентрирования наночастиц была использована разработанная авторами ранее методика неводного электрофореза [78]. Выделенный концентрат содержал до 8.5 М металла и был использован в качестве чернил (авторы применяли ракельный метод нанесения). После термической обработки при 250°C было получено покрытие толщиной 2.5–3 мкм и поверхностным сопротивлением 180 мОм/□. В своей следующей работе [79] авторы применили для таких пленок обработку непрерывным излучением полупроводникового лазера с длиной волны 450 нм и плотностью мощности 1.4 кВт/см^2. В результате были получены линии серебра шириной 70 мкм с удельной электропроводностью около 20% от массива.

В работе [80] авторами получено наиболее высокое значение электропроводности покрытия на основе наночастиц серебра из всех упомянутых в данном обзоре публикаций. Для увеличения концентрации металла авторы использовали метод фазового переноса. За основу синтетической методики авторами был взят классический сульфатно-цитратный подход (метод Кери Ли [81], влияние реакционных условий на размер получаемых частиц описано авторами в работе [82]). В оптимальных условиях прямым синтезом был получен гидрозоль с содержанием металла 60 г/л. Дальнейшие циклы очистки путем центрифугирования и редиспергирования позволяют получить гидрозоль с содержанием серебра свыше 1000 г/л [83]. Экстракция серебра о-ксилолом позволяет получить высококонцентрированный органозоль с содержанием металла свыше 1800 г/л со степенью извлечения 62.5%. Даже без обработки пленки на основе такого органозоля обладают проводимостью около 12% от массива серебра, которая возрастает до 87.8% после термолиза.

Чернила на основе наночастиц серебра получают не только в условиях лабораторий, они являются коммерчески доступным продуктом. В работе [84] исследовали коммерческий образец чернил производства компании Imaging Electronics, входящей в Samsung Electro-Mechanics. Размер наночастиц составлял 20–40 нм, содержание металла 50% масс. В работе указано, что для получения чернил использовался нитрат серебра и тетрагидроборат натрия как источник металла и восстановитель соответственно. В качестве среды использовалась смесь н-бутиламина, диэтиленгликоля и воды. Для обработки использовалась импульсная лампа с плотностью энергии 50 Дж/см^2 и термолиз при 200°C. Для паттернов, обработанных лампой удельное сопротивление составляло 186, 89 и 47 нОм×м для 1, 2 и 3 импульсов продолжительностью 5 мс соответственно. В случае термолиза достигнуто значение удельного сопротивления 40 нОм×м для обработки в течение 30 мин. Сравнение

термической стабильности печатных паттернов на основе различных рецептур коммерчески доступных чернил представлено в работе [85]. Два образца представляли собой готовые чернила: Nippon SVW102 (фирма Nippon), размер частиц около 11 нм, дисперсионная среда – вода, содержание металла 30% масс. и чернила фирмы Cabot Printing Electronics and Displays, размер частиц около 53 нм, дисперсионная среда – смесь этиленгликоля и этанола, содержание металла 20% масс. Печатные паттерны не разрушаются при нагревании вплоть до 650°C. Электропроводность паттернов после подобного нагревания составляет около 50% от массива в обоих случаях. Два других образца были получены из высокодисперсных порошков серебра производства компаний Mitsui-Kinzoku и Merck. Диаметр частиц серебра составлял 520 и 9 нм, а массовая доля металла 50 и 30% соответственно. В первом случае также наблюдается высокая стабильность паттерна к нагреванию с максимальным значением электропроводности около 50% в диапазоне температур от ~200 до 650°C. Во втором случае при температурах выше 350°C паттерн терял проводимость. По мнению авторов это связано с большим содержанием стабилизатора (полиэтилен оксид).

В заключении данной части, посвященной «серебряным» коллоидным чернилам, хотелось бы отметить серию работ, посвященных чернилам, которые авторы назвали «композиционными». Они содержат комбинацию из наночастиц серебра и органической соли серебра. Общая методология получения чернил описана в работе [86]. В качестве органической соли серебра авторы использовали неодеканат, полученный по обменной реакции из неодеканата натрия. Наночастицы серебра получены нагреванием раствора каприлата серебра в этиленгликоле до 130°C. Процедура описана в работе [87], помимо каприлата авторы исследовали также бутират, капронат и стеарат. Наночастицы выделялись в виде порошка, диспергируемого в органических растворителях. В качестве дисперсионной среды использовался бутилгликоль ацетат, в качестве дополнительного

стабилизатора – добавки анионного ПАВ Disperbyk (по всей видимости, для электростатической стабилизации, данные по измерению электрокинетического потенциала в работе не приводятся). Разложение органических компонентов чернил требует достаточно высокого нагрева, более 200°C. После обработки при 250°C авторами были получены значения удельной электропроводности 24 мкОм×см и 4.7 мкОм×см для паттернов, напечатанных с разрешением 360×720 и 360×1440 точек на дюйм соответственно. В следующих работах авторы исследовали возможность использования селективного спекания диодным лазером с длиной волны 453 нм [88], а также сопоставили результаты, полученные при термической и фотонной обработке [89]. Рецептуры чернил также были модифицированы: реакционный компонент чернил оставался неизменным, а для синтеза наночастиц использовали бутират серебра, который восстанавливали гидразином в бензиловом спирте с добавками бензойной кислоты. Значения удельного сопротивления пленок и печатных паттернов в оптимизированных условиях варьировались от 6.0 до 12.2 мкОм×см.

Чернила на основе наночастиц меди

Как и в случае серебра, для получения чернил на основе наночастиц меди достаточно активно используется полиольный метод. В работе [90] сульфат меди восстанавливали гипофосфитом натрия в диэтиленгликоле при 140°C с добавками поливинилпирролидона в качестве стабилизатора. Наночастицы концентрировали центрифугированием и повторно диспергировали в смеси этиленгликоля и 2-метоксиэтанола. Загрузка целевого компонента составляла 20% масс. Чернила могут быть использованы как для струйной печати, так и для прямого письма. Обработку чернил осуществляли в вакуумной печи, минимальное значение удельного сопротивления (17.2

мкОм×см) было достигнуто при температуре 325°C, дальнейшее увеличение температуры обработки на сопротивление паттерна не влияло.

Для стабилизации частиц меди авторы [91] использовали гексадециламин. Восстановление хлорида меди (II) до меди осуществляли глюкозой на масляной бане. В качестве среды использовали воду, частицы концентрировали центрифугированием и диспергировали в воде. Для увеличения стабильности к выделенному концентрату добавляли гидроксипропилцеллюлозу. Частицы имели нитевидную форму с диаметром 25–35 нм и длиной 50–60 мкм. Для демонстрации возможного использования чернил, авторы залили их в шариковую ручку и использовали для прямого письма. Наилучшее значение сопротивления нарисованных линий без обработки составило 850 Ом. Также показана возможность использования для нанесения чернил кисти для рисования (авторы приводят в статье проводящий рисунок Сиднейского оперного театра).

Способ получения чернил на основе меди без дополнительных стадий концентрирования предложен в работе [92]. Нитрат меди восстанавливали тетрагидроборатом натрия (концентрация варьировалась от 0.05 до 0.6 М) с добавками аммиака для контроля pH. В качестве стабилизатора использовали неионное ПАВ с торговым названием Tergitol NP9 (этоксилат *n*-нонилфенола, среднее число оксиэтильных групп равно 9). Во всех случаях помимо фазы металлической меди присутствовала также фаза оксида меди (I), доля которой определялась концентрацией восстановителя. Рецептура чернил состояла из смеси наночастиц, полученных при различных концентрациях восстановителя, имеющих разный размер и фазовый состав. Чернила распыляли на подложку и обрабатывали импульсной ксеноновой лампой с плотностью энергии от 2.5 до 34.5 Дж/см^2. Несмотря на наличие примеси оксида, авторам удалось добиться поверхностного сопротивления покрытий 120 мкОм/□ при толщине пленки 8 мкм.

В работе [93] для получения наночастиц меди авторы использовали ацетат меди (II) в качестве источника металла, который восстанавливали моногидратом гидразина в этиленгликоле. В качестве стабилизатора использовали 3-аминопропанол-1. Без концентрирования такой подход позволяет достигнуть содержания металла около 0.6 М. Далее частицы выделяли в твердую фазу при помощи N,N-диметилацетамида. Осадок выделяли центрифугированием и промывали последовательно N,N-диметилацетамидом, толуолом и н-гексаном для удаления избытка восстановителя и стабилизатора. После промывки получен порошок, который свободно редиспергировался в смеси пропиленгликоля и глицерина. Максимально достигнутое содержание металла составило 45% масс. Размер частиц составлял 3.5 нм по данным просвечивающей электронной микроскопии, они не подвергались окислению кислородом воздуха: чернила сохраняли свои свойства в течение минимум 2 месяцев. Чернила наносили на полиамид стержневым методом и подвергали термической обработке в атмосфере азота при температуре 120-200°C. Оптимальным вариантом обработки по мнению авторов является термолиз при 150°C в течение 15 мину. В таких условиях достигнуто значение удельного сопротивления 30 мкОм×см, а минимальное значение удельного сопротивления пленок составляло 10^{-5} Ом×см. Также авторы показали отсутствие изменений в электропроводности полученных пленок в течение 4 месяцев. В своей следующей работе [94] авторы добавили полученный нанопорошок к реакционным чернилам на основе комплекса ацетата меди (II) с изопропаноламином. По мнению авторов ацетат является более экологичной альтернативой формиата, хотя и обладающей более высокой температурой разложения. Использование «гибридного» подхода, то есть дополнительного введения наночастиц, позволяет нивелировать этот недостаток. В результате удельное сопротивление сплошных медных пленок, полученных нанесением ракельным методом, составило 7.3×10^{-5} Ом×см после обработки при температуре 180°C в

атмосфере азота. Похожий подход был использован в работе [95], но в данном случае применялись добавки коммерческого образца частиц меди диаметром около 800 нм к реакционным чернилам на основе комплекса формиата меди (II) с аминоспиртами: изопропаноламином, бутаноламином и 2-диэтиламиноэтанолом. Лучшие результаты получены для изопропаноламина. Очевидно, для струйной печати подобные чернила неприменимы (авторы использовали ракельный метод нанесения), но могут быть полезны для получения сплошных проводящих покрытий или трафаретной печати. Следует отметить, что в данной работе удельное сопротивление пленок, равное 9 мкОм×м, было достигнуто после обработки в атмосфере азота при температуре всего 100°C, что позволяет использовать ПЭТ в качестве подложки. Другой вариант реализации «гибридного подхода» предложен в работе [96]. В качестве реакционного компонента чернил авторы использовали раствор неодеканата меди (II) в терпениоле. В качестве добавки использовали гидроксид меди (II) разной дисперсности от 10 мкм до 100 нм. Чернила наносили на стекло методом трафаретной печати и обрабатывали в восстановительной атмосфере (3% водорода по объему) при температуре 250–400°C от 20 до 60 мин. При времени обработки 30 мин и выше зависимость сопротивления паттернов от продолжительности и температуры обработки достаточно слабая. Минимально достигнутое значение удельного сопротивления составило 4.1 мкОм×см.

Чернила на основе наночастиц меди также являются коммерчески доступным продуктом, хотя и менее распространенным, нежели аналоги на основе серебра. В работе [97] использовали коммерческий образец сольвентных чернил на основе наночастиц меди с содержанием металла 40% масс. производства компании Inkjet Business Group, входящей в Samsung Electro-Mechanics. Размер частиц и природа стабилизатора не уточняются. Для достижения оптимальных характеристик паттерна использовали печать в 10 слоев и термолиз в атмосфере азота при 200°C в течение 10–60 мин. При меньшем

количестве печатных слоев не формировалось сплошное покрытие, при большем – возрастали шероховатость и количество дефектов. Минимально достигнутое значение удельного сопротивления составило 36.7 нОм×м. В работе [98] также использовали коммерческий образец чернил фирмы Samsung Electro-Mechanic на основе наночастиц меди диаметром около 5 нм. Обработку паттернов осуществляли импульсным светом с плотностью энергии от 20 до 50 Дж/см^2. Минимальное удельное сопротивление составило 5 мОм×см.

Для получения чернил также могут быть использованы коммерчески доступные нанопорошки, нанонити и микропорошки меди [99], [100], [101]. Авторы отмечают, что частицы в таких порошках покрыты оксидным слоем. В качестве растворителя в этих работах использовали диэтиленгликоль с добавками поливинилпирролидона. Дополнительно чернила подвергали измельчению на шаровой мельнице и ультразвуковому диспергированию. Так как чернила содержали грубодсперсные частицы, для нанесения использовали ракельный метод, либо трафаретную печать. В работе [99] для обработки покрытий использовали импульсную ксеноновую лампу с плотностью энергии от 5 до 17.5 Дж/см^2. Показано, что для достижения наименьшего удельного сопротивления (80 мкОм×см) оптимальным является равное массовое соотношение микрочастиц (2 мкм) и наночастиц (20–50 мкм) в рецептуре чернил. Компонент с более высокой дисперсностью выступает в роли своеобразного связующего, обеспечивающего более эффективное формирование фазовых контактов. Такой же вывод сделан авторами в их следующей работе [100]. Для чернил на основе наночастиц и наностержней меди при обработке импульсным светом достигнуто значение удельного сопротивления 22.77 мкОм×см, тогда как для однокомпонентных чернил – около 100 мкОм×см. В работе [101] применяли двухстадийную обработку. В оптимизированных условиях предварительная обработка состояла из 35 коротких импульсов (1 мс с интервалом 30 мс) с плотностью

энергии 12 Дж/см^2, основная – один импульс продолжительностью 3 мс с плотностью энергии 7 Дж/см^2. Авторы отмечают, что такая обработка позволяет минимизировать деформацию используемых полимерных подложек и получить более плотное покрытие. Удельное сопротивление покрытия составило 3.81 мкОм×см.

Чернила на основе наночастиц золота

Также как и в случае реакционных чернил, интерес к коллоидным чернилам на основе золота в большей степени обусловлен сенсорными приложениями, нежели потенциальным использованием в электронике. В работе [102] для получения чернил тетрахлороаурат водорода восстанавливали тетрагидроборатом натрия с добавками хлорида натрия в деионизованной воде. В качестве стабилизатора применяли поливинилпирролидон. Наночастицы концентрировали центрифугированием и повторно диспергировали в смеси воды и изопропанола (30 : 70 по объему) с использованием ультразвука. Слой наночастиц золота, нанесенный на углерод при помощи флексографической печати и функционализированный глюкозооксидазой, применяли как сенсор на глюкозу. В работе [103] использовали аналогичную синтетическую методику. Слой чернил наносили при помощи трафаретной печати и функционализировали полученным авторами ароматическим меркаптоамином. Система использовалась для определения карциноэмбрионального антигена. В работе [104] чернила на основе наночастиц золота, стабилизированных поливинилпирролидоном, использовали для печати электродов для электрохимических приложений. Значение удельного сопротивления электродов, к сожалению, в данной работе не приводится. Но подобный подход может быть сравнительно легко адаптирован для получения проводящих паттернов, что показано работе [105]. Стабилизированные поливинилпирролидоном наночастицы золота очищали от избытка полимера диализом и высушивали в вакуумном

шкафу. Для получения чернил полученный твердый композит диспергировали в воде с добавками акриловой смолы (сополимер акриловой кислоты, стирола и метилметакрилата) и этанола при воздействии ультразвука. Ключевое преимущество таких чернил – крайне высокая стабильность, более года при концентрации металла 20% масс. Но органические компоненты чернил разлагаются при высокой температуре, для получения паттерна с наибольшей электропроводностью (8×10^4 См/см) требуется обработка при 500°C в течение 3 часов.

В работе [106] для стабилизации наночастиц золота использовали меркапто-$ПЭГ_{200}$. Тетрахлороаурат водорода восстанавливали тетрагидроборатом натрия в смеси метанола и уксусной кислоты. Для концентрирования частиц растворитель удаляли, после чего для очистки применяли диализ в деионизованной воде с мембраной на 12 кДа. По данным термического анализа полученный порошок содержал около 10% масс. органической матрицы, которая удалялась в диапазоне температур 200–350°C. Чернила с массовой загрузкой 7% получали диспергированием навески порошка в смеси этанол/вода с соотношением 60 : 40 по объему. Печать осуществляли на полиимид в несколько слоев, каждый слой обрабатывали в печи при 220°C в течение часа. При печати в 4 слоя было достигнуто удельное сопротивление 1.0×10^7 См/м.

По аналогии с работой [77], авторы [107] показали, что сочетание синтеза в динамической эмульсии обратного типа и концентрирования при помощи неводного электрофореза может быть применено и для случая наночастиц золота. Чернила могут применяться как для создания композиционных покрытий из плазмонных наночастиц золота в полимерной матрице, так и для получения проводящих покрытий. В зависимости от температуры обработки (225–400°C) поверхностное сопротивление пленок составляло от 20 до 450 мОм/□ при толщине пленки около 2 мкм.

«Зеленый» подход к получению чернил описан в работе [108]. Гидролизованный гидроксидом натрия картофельный крахмал выступал одновременно как восстановитель и стабилизатор наночастиц золота. Авторы использовали микроволновой реактор, наночастицы концентрировали центрифугированием и повторно диспергировали при помощи ультразвука в уменьшенном в 20 раз объеме воды. Для получения проводящего паттерна достаточно относительно невысокого и непродолжительного нагрева – 200°C, в течение 30 мин. При этом паттерн устойчив к деформации и может применяться для гибкой печатной электроники. Величина поверхностного сопротивления паттерна составляет около 1 Ом/□, данные по толщине не приводятся.

Интересный способ получения чернил на основе наностержней золота, которые формируют проводящее покрытие при высыхании, предложен в работе [109]. За основу была взята методика получения практически монодисперсных стержневидных наночастиц с использованием смеси стабилизаторов – классического катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) и олеата натрия, описанная в работе [110]. Авторы осуществили замену стабилизатора на поли[2-(3-тиенил)-этилокси-4-бутилсульфонат], который обеспечивает не только стабильность частиц (электрокинетический потенциал -40 мВ, что превосходит по модулю потенциал исходных наночастиц, стабилизированных ЦТАБ), но и хороший электронный транспорт, то есть в отличие от других распространенных стабилизаторов не является диэлектриком. Для выделения частиц авторы использовали центрифугирование, частицы диспергировали в смеси воды и изопропанола (9 : 1 по объему). После высыхания удельное сопротивление линий, нарисованных такими чернилами, составило 7×10^{-6} Ом×м, без какой-либо дополнительной обработки.

Заключение по коллоидным чернилам

В Таблице 2 резюмированы описанные выше стабилизаторы, восстановители и методы разделения и концентрирования, используемые для получения коллоидных чернил, а также указано удельное электрическое сопротивление получаемых с их помощью покрытий (данные из публикаций пересчитаны и приведены в единых величинах для удобства сравнения).

Таблица 2. Сводная таблица условий получения и обработки коллоидных чернил, а также значений удельного сопротивления покрытий на их основе. В таблице не приводятся данные по коммерческим образцам чернил, а также данные из публикаций, в которых определялось поверхностное сопротивление пленок.

Стабилизатор	Восстановитель	Способ концентрирования	Условия обработки	Удельное сопротивление	Ссылка
Серебро					
Неодеканат-ион	Фенилгидразин	Осаждение	130°C, 10 мин	10^{-6} Ом×м	[66]
Поливинил-пирролидон	Этиленгликоль, аммиак.	Центрифугир.	≥200°C	~10^{-7} Ом×м	[68]
	Формальдегид, карбонат натрия		Фотовспышка	6.2×10^{-8} Ом×м	[69]
Полиакриловая кислота	Гидразин	Осаждение уксусной кислотой, ультразвук	105°C, 20 мин	8×10^{-8} Ом×м	[70]
Полиакрилат натрия	Гидразин + тетрагидроборат натрия	Центрифугир., шаровая мельница	250°C, 1 час	4×10^{-8} Ом×м	[71]
Полиакрилат натрия, амино-метилпропанол	Аскорбиновая кислота	Центрифугир., ультразвуковое диспергирование	Химическая, поли-катионная	6.8×10^{-8} Ом×м	[73]
			Химическая, добавки NaCl	3.8×10^{-8} Ом×м	[74]
Олеиновая кислота	Фенилгидразин	Центрифугир.	250°C, 1 час, нагреваемая платформа	5.8×10^{-8} Ом×м	[76]
			Импульсный свет 0.39-2.44 Дж/см^2	$(5.8–8)\times10^{-8}$ Ом×м	

Aerosol OT	Гидразин	Неводный электрофорез	Полупровод-никовый лазер, 450 нм, 1.4 кВт/см^2	7×10^{-8} Ом×м	[78]
Без стабилизатора	Цитрат натрия, сульфат железа (II), гидразин.	Центрифугир., фазовый перенос	250°C, 2 часа	1.96×10^{-8} Ом×м	[80]
Медь					
Поливинил-пирролидон	Гипофосфит натрия	Центрифугир.	325°C, 1 час, вакуум.	1.72×10^{-7} Ом×м	[90]
3-амино-пропанол-1	Гидразин	Осаждение	150°C, 15 мин, атмосфера азота.	3×10^{-7} Ом×м	[93]
Золото					
Поливинил-пирролидон, акриловая смола	Тетрагидробор ат натрия	Диализ, вакуумная сушка	500°C, 3 часа	1.25×10^{-7} Ом×м	[105]
Меркапто-ПЭГ$_{200}$	Тетрагидробор ат натрия	Сушка, диализ	220°C, 1 час для 1 слоя	1.0×10^{-7} Ом×м	[106]
Поли[2-(3-тиенил)-этилокси-4-бутил-сульфонат]	Аскорбиновая кислота	Центрифугир.	Без обработки	7×10^{-6} Ом×м	[109]

Срок хранения коллоидных чернил выше, чем у реакционных, и может достигать нескольких лет. Но температура обработки, как правило, выше, обычно не менее 200°C. Но при этом качестве низкотемпературной альтернативы активно используется фотонная обработка, есть также варианты чернил, формирующих проводящее покрытие при высыхании, что не реализовано для реакционных чернил. Сопротивление паттерна в лучших работах практически не уступает чистому металлу, по этому показателю коллоидные чернила также превосходят реакционные. Но, как и в случае реакционных чернил, нельзя получить все и сразу. Для достижения высокого содержания металла требуется задействовать стадии концентрирования, что усложняет технологию производства, для достижения низкого удельного сопротивления необходимы либо

высокотемпературный нагрев, либо использование комбинации нескольких методов обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

Подводя некий итог, можно отметить следующие плюсы и минусы двух ключевых подходов получения чернил для печатной электроники на металлической основе.

Реакционные чернила с меньшей вероятностью будут засорять печатную головку принтера, так как являются истинным раствором. Это означает, что можно использовать меньший диаметр капли и добиться более высокого пространственного разрешения при печати. Главный недостаток реакционных чернил – они ограничены по содержанию целевого компонента. В любой технологии обычно работает логика «от простого к сложному». В данном случае развитие реакционных чернил подразумевает использование более сложных лигандов или их комбинаций. Как было отмечено выше, подобный подход будет позволять получать покрытия с меньшим размером кристаллитов. Ряд потребительских характеристик при этом будет улучшен, например, снизится шероховатость, возрастет устойчивость к деформации. Вероятнее всего, такие чернила также будут более стабильны к разложению целевого компонента и образованию частиц металла при хранении. Но чем сложнее используется лиганд, тем ниже будет массовая доля металла в комплексном соединении и в рецептуре чернил в целом. А, следовательно, увеличится концентрация примесей в итоговом покрытии, а также снизится его электропроводность.

Коллоидные чернила в меньшей степени ограничены по максимальному содержанию целевого компонента, что во многом связано с использованием методов разделения и концентрирования. Они, очевидно, сложнее в получении, требуют более

внимательного контроля стабильности. Но с их использованием можно добиться более высокой электропроводности паттерна, которая практически не уступает электропроводности массива. Также в литературе описано больше вариантов обработки, в том числе и при комнатной температуре. Вероятно, именно этими факторами обусловлен больший интерес к коллоидным чернилам с точки зрения производства. Следует отметить, что при использовании чернил, содержащих целевой компонент в виде частиц разной дисперсности, можно добиться снижения удельного сопротивления паттернов. Кроме того, для коллоидных чернил может быть реализован один из механизмов формирования проводящего покрытия при высыхании – за счет проводящего стабилизатора или дестабилизирующей добавки, что недоступно для случая реакционных чернил.

Если попытаться заглянуть в будущее и оценить перспективы развития печатной электроники в целом, то наиболее интересной областью автору обзора представляется разработка «композиционных» чернил (в некоторых источниках их называют «гибридными»), сочетающих в себе как реакционную компоненту, так и коллоидную. Работы в данной области довольно редкие, определить какие-либо закономерности проблематично. Поэтому можно лишь сформулировать некоторые гипотезы. Главное ожидание от таких чернил заключается в наличии потенциального синергетического эффекта компонентов, когда реакционная часть будет нивелировать недостатки коллоидной, а коллоидная – недостатки реакционной. Но опять же, композиционные чернила сложно нельзя назвать идеальным вариантом. Они еще сложнее в производстве, что можно считать синонимом слова «дороже». Сможет ли более высокая цена компенсироваться улучшенным балансом потребительских характеристик – вопрос на данный момент открытый.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств государственного задания, код проекта 125021302133-1.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Calvert P.* Inkjet printing for materials and devices // Chemistry of Materials. 2001. V. 13. № 10. P. 3299–3305.

https://doi.org/10.1021/cm0101632

2. *Perelaer J., Smith P.J., Mager D., et al.* Printed electronics: The challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials // Journal of Materials Chemistry. 2010. V. 20. № 39. P. 8446–8453.

https://doi.org/10.1039/c0jm00264j

3. *Kamyshny A., Magdassi S.* Conductive nanomaterials for printed electronics // Small. 2014. V. 10. № 17. P. 3515–3535.

https://doi.org/10.1002/smll.201303000

4. *Kamyshny A., Magdassi S.* Conductive nanomaterials for 2D and 3D printed flexible electronics // Chemical Society Reviews. V. 48. № 6. P. 1712–1740.

https://doi.org/10.1039/C8CS00738A

5. *Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S.* Metal-based inkjet inks for printed electronics // The Open Applied Physics Journal. 2011. V. 4. № 1. P. 19–36.

https://doi.org/10.2174/1874183501104010019

6. *Htwe Y.Z.N., Mariatti M., Khan J.* Review on solvent- and surfactant-assisted water-based conductive inks for printed flexible electronics applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2024. V. 35. № 18. P. 1191.

https://doi.org/10.1007/s10854-024-12927-4

7. *Singh M., Haverinen H.M., Dhagat P., et al.* Inkjet printing – process and its applications // Advanced Materials. 2010. V. 22. № 6. P. 673–685.

https://doi.org/10.1002/adma.200901141

8. *Wu W.* Inorganic nanomaterials for printed electronics: a review // Nanoscale.

2017. V. 9. № 22. P. 7342–7372.

https://doi.org/10.1039/c7nr01604b

9. *Lemarchand J., Bridonneau N., Battaglini N., et al.* Challenges, prospects, and emerging applications of inkjet-printed electronics: a chemist's point of view // Angewandte Chemie International Edition. 2022. V. 61. № 20. P. e202200166.

https://doi.org/10.1002/anie.202200166

10. *Huang Q., Zhu Y.* Printing conductive nanomaterials for flexible and stretchable electronics: a review of materials, processes, and applications // Advanced Materials Technologies. 2019. V. 4. № 5. P. 1–41.

https://doi.org/10.1002/admt.201800546

11. *Aleeva Y., Pignataro B.* Recent advances in upscalable wet methods and ink formulations for printed electronics // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. № 32. P. 6436–6453.

https://doi.org/10.1039/C4TC00618F

12. *Nayak L., Mohanty S., Nayak S.K., et al.* A Review on inkjet printing of nanoparticle inks for flexible electronics // Journal of Materials Chemistry C. 2019. V. 7. № 29. P. 8771–8795.

https://doi.org/10.1039/C9TC01630A

13. *Khan Y., Thielens A., Muin S., et al.* A New frontier of printed electronics: flexible hybrid electronics // Advanced Materials. 2020. V. 32. № 15. P. 1–29.

https://doi.org/10.1002/adma.201905279

14. *Khan S., Lorenzelli L.* Recent advances of conductive nanocomposites in printed and flexible electronics // Smart Materials and Structures. 2017. V. 26. № 8. P. 083001.

https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa7373

15. *Bi S., Gao B., Han X., et al.* Recent progress in printing flexible electronics: a review // Science China Technological Sciences. 2024. V. 67. № 8. P. 2363–2386.

https://doi.org/10.1007/s11431-021-2093-4

16. *Zavanelli N., Yeo W.-H.* Advances in screen printing of conductive nanomaterials for stretchable electronics // ACS Omega. 2021. V. 6. № 14. P. 9344–9351.

https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00638

17. *Naghdi S., Rhee K.Y., Hui D., et al.* A Review of conductive metal nanomaterials as conductive, transparent, and flexible coatings, thin films, and conductive fillers: different deposition methods and applications // Coatings. 2018. V. 8. № 8. P. 278. https://doi.org/10.3390/coatings8080278

18. *Li D., Lai W., Zhang Y., et al.* Printable transparent conductive films for flexible electronics // Advanced Materials. 2018. V. 30. № 10. P. 1–24. https://doi.org/10.1002/adma.201704738

19. *Li W., Akhter Z., Vaseem M., et al.* Optically transparent and flexible radio frequency electronics through printing technologies // Advanced Materials Technologies. 2022. V. 7. № 6. P. 1–18.

https://doi.org/10.1002/admt.202101277

20. *Yan K., Li J., Pan L., et al.* Inkjet printing for flexible and wearable electronics // APL Materials. 2020. V. 8. № 12. P. 120705.

https://doi.org/10.1063/5.0031669

21. *Won D., Bang J., Choi S.H., et al.* Transparent electronics for wearable electronics application // Chemical Reviews. 2023. V. 123. № 16. P. 9982–10078.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.3c00139

22. *Słoma M.* 3D printed electronics with nanomaterials // Nanoscale. 2023. V. 15. № 12. P. 5623–5648.

https://doi.org/10.1039/D2NR06771D

23. *Nabi S., Isaev A., Chiolerio A.* Inkjet printing of functional materials for low-

temperature electronics: a review of materials and strategies // ACS Applied Electronic Materials. 2024. V. 6. № 11. P. 7679–7719.

https://doi.org/10.1021/acsaelm.4c01257

24. *Choi Y., Seong K., Piao Y.* Metal−organic decomposition ink for printed electronics // Advanced Materials Interfaces. 2019. V. 6. № 20. P. 1–14.

https://doi.org/10.1002/admi.201901002

25. *Kell A.J., Wagner K., Liu X., et al.* Advanced applications of metal-organic decomposition inks in printed electronics // ACS Applied Electronic Materials. 2024. V. 6. № 1. P. 1–23.

https://doi.org/10.1021/acsaelm.3c00910

26. *Junfeng Mei, Lovell M.R., Mickle M.H.* Formulation and processing of novel conductive solution inks in continuous inkjet printing of 3-D electric circuits // IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing. 2005. V. 28. № 3. P. 265–273.

https://doi.org/10.1109/TEPM.2005.852542

27. *He J., Kunitake T.* Formation of silver nanoparticles and nanocraters on silicon wafers // Langmuir. 2006. V. 22. № 18. P. 7881–7884.

https://doi.org/10.1021/la0610349

28. *Wu J.-T., Hsu S.L.-C., Tsai M.-H., et al.* Conductive silver patterns via ethylene glycol vapor reduction of ink-jet printed silver nitrate tracks on a polyimide substrate // Thin Solid Films. 2009. V. 517. № 20. P. 5913–5917.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.04.049

29. *Liu Z., Su Y., Varahramyan K.* Inkjet-printed silver conductors using silver nitrate ink and their electrical contacts with conducting polymers // Thin Solid Films. 2005. V. 478. № 1–2. P. 275–279.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.077

30. *Xue F., Liu Z., Su Y., et al.* Inkjet printed silver source/drain electrodes for low-cost polymer thin film transistors // Microelectronic Engineering. 2006. V. 83. № 2. P. 298–302.

https://doi.org/10.1016/j.mee.2005.09.002

31. *Yin Y., Li Z.-Y., Zhong Z., et al.* Synthesis and characterization of stable aqueous dispersions of silver nanoparticles through the tollens process // Journal of Materials Chemistry. 2002. V. 12. № 3. P. 522–527.

https://doi.org/10.1039/b107469e

32. *Vaseem M., McKerricher G., Shamim A.* Robust design of a particle-free silver-organo-complex ink with high conductivity and inkjet stability for flexible electronics // ACS Applied Materials and Interfaces. 2016. V. 8. № 1. P. 177–186.

https://doi.org/10.1021/acsami.5b08125

33. *Walker S.B., Lewis J.A.* Reactive silver inks for patterning high-conductivity features at mild temperatures // Journal of the American Chemical Society. 2012. V. 134. № 3. P. 1419–1421.

https://doi.org/10.1021/ja209267c

34. *Kholuiskaya S.N., Siracusa V., Mukhametova G.M., et al.* An approach to a silver conductive ink for inkjet printer technology // Polymers. 2024. V. 16. № 12. P. 1731.

https://doi.org/10.3390/polym16121731

35. *Kastner J., Faury T., Außerhuber H.M., et al.* Silver-based reactive ink for inkjet-printing of conductive lines on textiles // Microelectronic Engineering. 2017. V. 176. P. 84–88.

https://doi.org/10.1016/j.mee.2017.02.004

36. *Shahariar H., Kim I., Soewardiman H., et al.* Inkjet printing of reactive silver ink on textiles // ACS Applied Materials & Interfaces. 2019. V. 11. № 6. P. 6208–6216.

https://doi.org/10.1021/acsami.8b18231

37. *Yang W., Liu C., Zhang Z., et al.* One step synthesis of uniform organic silver ink

drawing directly on paper substrates // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. № 43. P. 23012–23016.

https://doi.org/10.1039/c2jm34264b

38. *Liu G., Yang W., Wang C., et al.* A rapid fabrication approach for the capacitive accelerometer based on 3D printing and a silver particle-free ink // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. V. 32. № 13. P. 17901–17910.

https://doi.org/10.1007/s10854-021-06326-2

39. *Yang W., Wang C., Arrighi V., et al.* One step synthesis of a hybrid Ag/RGO conductive ink using a complexation–covalent bonding based approach // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. V. 28. № 11. P. 8218–8230.

https://doi.org/10.1007/s10854-017-6533-2

40. *Jahn S.F., Blaudeck T., Baumann R.R., et al.* Inkjet printing of conductive silver patterns by using the first aqueous particle-free MOD ink without additional stabilizing ligands // Chemistry of Materials. 2010. V. 22. № 10. P. 3067–3071.

https://doi.org/10.1021/cm9036428

41. *Zhang L., Gan G., Fan P., et al.* Facile preparation of particle-free hybrid amine silver ink with synergistic effect for low-resistivity flexible films // Journal of Coatings Technology and Research. 2023. V. 20. № 6. P. 1845–1856.

https://doi.org/10.1007/s11998-023-00781-8

42. *Zope K.R., Cormier D., Williams S.A.* Reactive silver oxalate ink composition with enhanced curing conditions for flexible substrates // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. V. 10. № 4. P. 3830–3837.

https://doi.org/10.1021/acsami.7b19161

43. *Yang W., Mathies F., Unger E.L., et al.* One-pot synthesis of a stable and cost-effective silver particle-free ink for inkjet-printed flexible electronics // Journal of Materials

Chemistry C. 2020. V. 8. № 46. P. 16443–16451.

https://doi.org/10.1039/D0TC03864D

44. *Hu M., Cai X., Guo Q., et al.* Direct pen writing of adhesive particle-free ultrahigh silver salt-loaded composite ink for stretchable circuits // ACS Nano. 2016. V. 10. № 1. P. 396–404.

https://doi.org/10.1021/acsnano.5b05082

45. *Manjunath G., Pujar P., Gupta B., et al.* Low-temperature reducible particle-free screen-printable silver ink for the fabrication of high conductive electrodes // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2019. V. 30. № 20. P. 18647–18658.

https://doi.org/10.1007/s10854-019-02217-9

46. *Adner D., Korb M., Schulze S., et al.* A straightforward approach to oxide-free copper nanoparticles by thermal decomposition of a copper(I) precursor // Chemical Communications. 2013. V. 49. № 61. P. 6855–6857.

https://doi.org/10.1039/c3cc42914h

47. *Lee Y.-I., Lee K.-J., Goo Y.-S., et al.* Effect of complex agent on characteristics of copper conductive pattern formed by ink-jet printing // Japanese Journal of Applied Physics. 2010. V. 49. № 8R. P. 086501.

https://doi.org/10.1143/JJAP.49.086501

48. *Lee Y.-I., Choa Y.-H.* Adhesion enhancement of ink-jet printed conductive copper patterns on a flexible substrate // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. № 25. P. 12517–12522.

https://doi.org/10.1039/c2jm31381b

49. *Kim S.J., Lee J., Choi Y.-H., et al.* Effect of copper concentration in printable copper inks on film fabrication // Thin Solid Films. 2012. V. 520. № 7. P. 2731–2734.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.11.056

50. *Choi Y.-H., Lee J., Kim S.J., et al.* Highly conductive polymer-decorated cu electrode films printed on glass substrates with novel precursor-based inks and pastes // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22. № 8. P. 3624– 3631.

https://doi.org/10.1039/c2jm15124c

51. *Xu W., Wang T.* Synergetic effect of blended alkylamines for copper complex ink to form conductive copper films // Langmuir. 2017. V. 33. № 1. P. 82–90.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03668

52. *Paquet C., Lacelle T., Liu X., et al.* The role of amine ligands in governing film morphology and electrical properties of copper films derived from copper formate-based molecular inks // Nanoscale. 2018. V. 10. № 15. P. 6911–6921.

https://doi.org/10.1039/C7NR08891D

53. *Shin D.-H., Woo S., Yem H., et al.* A self-reducible and alcohol-soluble copper-based metal–organic decomposition ink for printed electronics // ACS Applied Materials & Interfaces. 2014. V. 6. № 5. P. 3312–3319.

https://doi.org/10.1021/am4036306

54. *Farraj Y., Grouchko M., Magdassi S.* Self-reduction of a copper complex MOD ink for inkjet printing conductive patterns on plastics // Chemical Communications. Royal Society of Chemistry, 2015. V. 51. № 9. P. 1587–1590.

https://doi.org/10.1039/C4CC08749F

55. *Li D., Sutton D., Burgess A., et al.* Conductive copper and nickel lines via reactive inkjet printing // Journal of Materials Chemistry. 2009. V. 19. № 22. P. 3719–3724.

https://doi.org/10.1039/b820459d

56. *Abulikemu M., Da'as E.H., Haverinen H., et al. In situ* synthesis of self-assembled gold nanoparticles on glass or silicon substrates through reactive inkjet printing // Angewandte Chemie International Edition. 2014. V. 53. № 2. P. 420–423.

https://doi.org/10.1002/anie.201308429

57. *Hong J., Yick S., Chow E., et al.* Direct plasma printing of nano-gold from an inorganic precursor // Journal of Materials Chemistry C. 2019. V. 7. № 21. P. 6369–6374.

https://doi.org/10.1039/C9TC01808E

58. *Nur H.M., Song J.H., Evans J.R.G., et al.* Ink-jet printing of gold conductive tracks // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2002. V. 13. № 4. P. 213–219.

https://doi.org/10.1023/a:1014827900606

59. *Yamauchi T., Tsukahara Y., Sakamoto T., et al.* Microwave-Assisted synthesis of monodisperse nickel nanoparticles using a complex of nickel formate with long-chain amine ligands // Bulletin of the Chemical Society of Japan. 2009. V. 82. № 8. P. 1044–1051.

https://doi.org/10.1246/bcsj.82.1044

60. *Mahajan C.G., Alfadhel A., Irving M., et al.* Magnetic field patterning of nickel nanowire film realized by printed precursor inks // Materials. 2019. V. 12. № 6. P. 928.

https://doi.org/10.3390/ma12060928

61. *Yabuki A., Ichida Y., Kang S., et al.* Nickel film synthesized by the thermal decomposition of nickel-amine complexes // Thin Solid Films. 2017. V. 642. P. 169–173.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.040

62. *Xie W., Li X., Zhang M., et al.* Formulating nickel metal organic decomposition ink with low sintering temperature and high conductivity for ink jet printing applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023. V. 34. № 27. P. 1872.

https://doi.org/10.1007/s10854-023-11284-y

63. *Xie W., Li X., Zhang M., et al.* A Nickel metal-organic-decomposition ink of nickel-ethanolamine complex leading to highly conductive nickel patterns for printed electronic applications // Thin Solid Films. 2022. V. 744. P. 139081.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139081

64. *Layani M., Gruchko M., Milo O., et al.* Transparent conductive coatings by printing coffee ring arrays obtained at room temperature // ACS Nano. 2009. V. 3. № 11. P. 3537–3542.

https://doi.org/10.1021/nn901239z

65. *Magdassi S., Grouchko M., Kamyshny A.* Copper nanoparticles for printed electronics: Routes towards achieving oxidation stability // Materials. 2010. V. 3. № 9. P. 4626–4638.

https://doi.org/10.3390/ma3094626

66. *Lee J.J., Park J.C., Kim M.H., et al.* Silver complex inks for ink-jet printing: the synthesis and conversion to a metallic particulate ink // Journal of Ceramic Processing Research. 2007. V. 8. № 3. P. 219–223.

67. *Ryu B.H., Choi Y., Park H.S., et al.* Synthesis of highly concentrated silver nanosol and its application to inkjet printing // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2005. V. 270–271. P. 345–351.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.09.005

68. *Vaseem M., Lee K.M., Hong A.R., et al.* Inkjet Printed fractal-connected electrodes with silver nanoparticle ink // ACS Applied Materials and Interfaces. 2012. V. 4. № 6. P. 3300–3307.

https://doi.org/10.1021/am300689d

69. *Yung K.C., Gu X., Lee C.P., et al.* Ink-jet printing and camera flash sintering of silver tracks on different substrates // Journal of Materials Processing Technology. 2010. V. 210. № 15. P. 2268–2272.

https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.08.014

70. *Milardović S., Ivaniševic I., Rogina A., et al.* Synthesis and electrochemical characterization of agnp ink suitable for inkjet printing // International Journal of

Electrochemical Science. 2018. V. 13. № 11. P. 11136–11149.

https://doi.org/10.20964/2018.11.87

71. *Jeong S., Song H.C., Lee W.W., et al.* 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. 2010. V. 108. № 10. P. 102805.

https://doi.org/10.1063/1.3511686

72. *Ahn B.Y., Lewis J.A.* Amphiphilic Silver particles for conductive inks with controlled wetting behavior // Materials Chemistry and Physics. 2014. V. 148. № 3. P. 686–691.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.08.035

73. *Magdassi S., Grouchko M., Berezin O., et al.* Triggering the sintering of silver nanoparticles at room temperature // ACS Nano. 2010. V. 4. № 4. P. 1943–1948.

https://doi.org/10.1021/nn901868t

74. *Grouchko M., Kamyshny A., Mihailescu C.F., et al.* Conductive inks with a "built-in" mechanism that enables sintering at room temperature // ACS Nano. 2011. V. 5. № 4. P. 3354–3359.

https://doi.org/10.1021/nn2005848

75. *Kim J.H., Lee S., Wajahat M., et al.* 3D Printing of highly conductive silver architectures enabled to sinter at low temperatures // Nanoscale. 2019. V. 11. № 38. P. 17682–17688.

https://doi.org/10.1039/c9nr05894j

76. *Jo Y., Oh S.-J., Lee S.S., et al.* Extremely flexible, printable Ag conductive features on PET and Paper substrates via continuous millisecond photonic sintering in a large area // J. Mater. Chem. 2014. V. 2. № 45. P. 9746–9753.

https://doi.org/10.1039/C4TC01422G

77. *Bulavchenko A.I., Arymbaeva A.T., Demidova M.G., et al.* Synthesis and

concentration of organosols of silver nanoparticles stabilized by AOT: Emulsion versus microemulsion // Langmuir. 2018. V. 34. № 8. P. 2815–2822.

https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04071

78. *Bulavchenko A.I., Pletnev D.N.* Electrophoretic concentration of nanoparticles of gold in reversed micellar solutions of AOT // Journal of Physical Chemistry C. 2008. V. 112. № 42. P. 16365–16369.

https://doi.org/10.1021/jp805268w

79. *Поповецкий П.С., Арымбаева А.Т., Бордзиловский Д.С., Майоров А.П., Максимовский Е.А., Булавченко А.И.* 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 // Коллоидный ЖУрнал. 2019.Т 81. № 4. С. 501–507. https://doi.org/10.1134/S0023291219040116 [*Popovetskiy P.S., Arymbaeva A.T., Bordzilovskiy D.S., et al.* Synthesis and electrophoretic concentration of silver nanoparticles in water-in-oil emulsions of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate and preparation of conductive from them coatings by selective laser sintering // Colloid Journal. 2019. V. 81. № 4. P. 439–445.

https://doi.org/10.1134/S1061933X19040112]

80. *Воробьев С.А., Флерко М.Ю., Новикова С.А., et al.* Синтез И Исследование Сверхконцентрированных Органозолей Наночастиц Серебра // Коллоидный Журнал. 2024. V. 86. № 2. P. 193–203. https://doi.org/10.31857/s0023291224020047. [*Vorobyev S.A., Flerko M.Y., Novikova S.A. et al.* Synthesis and study of superhigh-concentrated organosols of silver nanoparticles // Colloid J. 2024. V. 86. № 2. P. 208–217.

https://doi.org/10.1134/S1061933X23601294]

81. *Carey Lea M.* Allotropic forms of silver // American Journal of Science. 1889. V. s3–38. № 223. P. 476–491.

https://doi.org/10.2475/ajs.s3-38.223.47

82. *Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., et al.* The influence of the reaction conditions on the size of silver nanoparticles in Carey Lea's concentrated sols // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2020. V. 13. № 3. P. 372–384.

https://doi.org/10.17516/1998-2836-0190

83. *Vorobyev S.A., Likhatski M.N., Romanchenko A.S., et al.* Fabrication of extremely concentrated silver hydrosols without additional stabilizers // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V. 8. № 46. P. 17225–17233.

https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c06006

84. *Kang J.S., Ryu J., Kim H.S., et al.* Sintering of inkjet-printed silver nanoparticles at room temperature using intense pulsed light // Journal of Electronic Materials. 2011. V. 40. № 11. P. 2268–2277.

https://doi.org/10.1007/s11664-011-1711-0

85. *Perelaer J., De Laat A.W.M., Hendriks C.E., et al.* Inkjet-printed silver tracks: low temperature curing and thermal stability investigation // Journal of Materials Chemistry. 2008. V. 18. № 27. P. 3209–3215.

https://doi.org/10.1039/b720032c

86. *Titkov A.I., Bukhanets O.G., Gadirov R.M., et al.* Conductive inks for inkjet printing based on composition of nanoparticles and organic silver salt // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. V. 6. № 4. P. 375–381.

https://doi.org/10.1134/S2075113315040243

87. *Yukhin Y.M., Titkov A.I., Kulmukhamedov G.K., et al.* Synthesis of silver nanoparticles via reduction of silver carboxylates by ethylene glycol // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2015. V. 49. № 4. P. 490–496.

https://doi.org/10.1134/S004057951504020X

88. *Титков А.И., Гадиров Р.М., Никонов С.Ю., et al.* Селективное лазерное спекание токопроводящих чернил для струйной печати на основе композиции наночастиц и органической соли серебра // Известия Высших учебных заведений. Физика. 2017. V. 60. № 10. P. 24–29.

89. *Titkov A.I., Shundrina I.K., Gadirov R.M., et al.* Thermal and laser sintering of a highly stable inkjet ink consisting of silver nanoparticles stabilized by a combination of a short chain carboxylic acid and a polymeric dispersant // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. № 8. P. 16042–16050.

https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.05.049

90. *Park B.K., Kim D., Jeong S., et al.* Direct writing of copper conductive patterns by ink-jet printing // Thin Solid Films. 2007. V. 515. № 19. P. 7706–7711.

https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.142

91. *Jason N.N., Shen W., Cheng W.* Copper nanowires as conductive ink for low-cost draw-on electronics // ACS Applied Materials and Interfaces. 2015. V. 7. № 30. P. 16760–16766.

https://doi.org/10.1021/acsami.5b04522

92. *Dharmadasa R., Jha M., Amos D.A., et al.* Room temperature synthesis of a copper ink for the intense pulsed light sintering of conductive copper films // ACS Applied Materials and Interfaces. 2013. V. 5. № 24. P. 13227–13234.

https://doi.org/10.1021/am404226e

93. *Hokita Y., Kanzaki M., Sugiyama T., et al.* High-concentration synthesis of sub-10-nm copper nanoparticles for application to conductive nanoinks // ACS Applied Materials & Interfaces. 2015. V. 7. № 34. P. 19382–19389.

https://doi.org/10.1021/acsami.5b05542

94. *Yuki Kawaguchi Y.K., Ryuichi R., Kawasaki H.* Formate-free metal-organic

decomposition inks of copper particles and self-reductive copper complex for the fabrication of conductive copper films // Journal of Coating Science and Technology. 2016. V. 3. № 2. P. 56–61.

https://doi.org/10.6000/2369-3355.2016.03.02.2

95. *Yonezawa T., Tsukamoto H., Yong Y., et al.* Low temperature sintering process of copper fine particles under nitrogen gas flow with Cu^{2+} -alkanolamine metallacycle compounds for electrically conductive layer formation // RSC Advances. Royal Society of Chemistry, 2016. V. 6. № 15. P. 12048–12052.

https://doi.org/10.1039/C5RA25058G

96. *Lee B., Kim Y., Yang S., et al.* A low-cure-temperature copper nano ink for highly conductive printed electrodes // Current Applied Physics. 2009. V. 9. № 2. P. e157–e160.

https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.03.008

97. *Kang J.S., Kim H.S., Ryu J., et al.* Inkjet printed electronics using copper nanoparticle ink // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2010. V. 21. № 11. P. 1213–1220.

https://doi.org/10.1007/s10854-009-0049-3

98. *Kim H.S., Dhage S.R., Shim D.E., et al.* Intense pulsed light sintering of copper nanoink for printed electronics // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2009. V. 97. № 4. P. 791–798.

https://doi.org/10.1007/s00339-009-5360-6

99. *Joo S.-J., Hwang H.-J., Kim H.-S.* Highly conductive copper nano/microparticles ink via flash light sintering for printed electronics // Nanotechnology. 2014. V. 25. № 26. P. 265601.

https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/26/265601

100. *Joo S.J., Park S.H., Moon C.J., et al.* A highly reliable copper

nanowire/nanoparticle ink pattern with high conductivity on flexible substrate prepared via a flash light-sintering technique // ACS Applied Materials and Interfaces. 2015. V. 7. № 10. P. 5674–5684.

https://doi.org/10.1021/am506765p

101. *Ryu C.H., Joo S.J., Kim H.S.* Two-step flash light sintering of copper nanoparticle ink to remove substrate warping // Applied Surface Science. 2016. V. 384. P. 182–191.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.025

102. *Benson J., Fung C.M., Lloyd J.S., et al.* Direct patterning of gold nanoparticles using flexographic printing for biosensing applications // Nanoscale Research Letters. 2015. V. 10. P. 127.

https://doi.org/10.1186/s11671-015-0835-1

103. *Pavithra M., Muruganand S., Parthiban C.* Development of novel paper based electrochemical immunosensor with self-made gold nanoparticle ink and quinone derivate for highly sensitive carcinoembryonic antigen // Sensors and Actuators B: Chemical. 2018. V. 257. P. 496–503.

https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.10.177

104. *Deng M., Zhang X., Zhang Z., et al.* A gold nanoparticle ink suitable for the fabrication of electrochemical electrode by inkjet printing // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2014. V. 14. № 7. P. 5114–5119.

https://doi.org/10.1166/jnn.2014.7208

105. *Cui W., Lu W., Zhang Y., et al.* Gold nanoparticle ink suitable for electric-conductive pattern fabrication using in ink-jet printing technology // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2010. V. 358. № 1–3. P. 35–41.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.023

106. *Mekhmouken S., Battaglini N., Mattana G., et al.* Gold nanoparticle-based eco-

friendly ink for electrode patterning on flexible substrates // Electrochemistry Communications. 2021. V. 123. P. 106918.

https://doi.org/10.1016/j.elecom.2021.106918

107. *Podlipskaya T.Y., Shaparenko N.O., Demidova M.G., et al.* The role of reverse micelles and metal-surfactant interactions in the synthesis of gold ink in reverse emulsions stabilized by AOT, tergitol NP-4 and Span 80 // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2022. V. 649. № April. P. 129452.

https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129452

108. *Bacalzo N.P., Go L.P., Querebillo C.J., et al.* Controlled microwave-hydrolyzed starch as a stabilizer for green formulation of aqueous gold nanoparticle ink for flexible printed electronics // ACS Applied Nano Materials. 2018. V. 1. № 3. P. 1247–1256.

https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00379

109. *Reiser B., González-García L., Kanelidis I., et al.* Gold nanorods with conjugated polymer ligands: Sintering-free conductive inks for printed electronics // Chemical Science. 2016. V. 7. № 7. P. 4190–4196.

https://doi.org/10.1039/c6sc00142d

110. *Ye X., Zheng C., Chen J., et al.* Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods // Nano Letters. 2013. V. 13. № 2. P. 765–771.

https://doi.org/10.1021/nl304478h

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. Примеры использования технологий печатной электроники для создания материалов и устройств.

Рисунок 1. Поповецкий