

# Research Paper

## Fabrication of silver conductive lines by spray deposition method

AliReza Ghahremani<sup>1</sup>, Ali Mashreghi\*<sup>1</sup>

1-Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran

Received:2024/03/14

Revised:2024/04/24

Accepted:2024/04/29

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33208.2037](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33208.2037)

### Keywords:

Silver conductive line, Spray deposition, electrical resistance.

### Abstract

**Introduction:** Silver conductive lines are used extensively in electronics and optoelectronics. These lines are deposited by different methods. In this work, silver lines were deposited by spraying diluted silver ink. Silver ink was synthesized by Lewis-Walker method. Then, it was diluted by ethanol for spray deposition. Since substrate is at high temperature, both the deposition and annealing are performed at one step.

**Methods:** For synthesis, silver acetate, ammonium hydroxide and formic acid were used as silver source, stabilizing agent and reducing agent, respectively. Finally, the obtained ink was diluted by ethanol. Spray deposition was done with nitrogen using air brush.

**Findings:** Different parameters were investigated. First, ink to ethanol volume ratio of 1 to 10 was determined as optimized value. It was observed that 60 cycles of spraying gives layer thickness of 3  $\mu\text{m}$ . Substrate temperature of 180°C was determined as optimized value. Scanning electron microscopic (SEM) image showed that deposition at 40°C led to discontinuous layer with island-like microstructure and deposition at 280°C led to porous plate-like microstructure. But deposition at 180°C led to continuous layer. X-ray diffraction patterns showed that silver layers deposited at 40°C have a mixture of silver acetate and elemental silver phases, but layers deposited at 180 °C and 280 °C have pure elemental silver phase.

**Conclusion:** It was observed that low resistance silver layer can be obtained by spray deposition of diluted silver ink. The silver layer deposited at optimized condition showed resistivity of  $1.4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$ .

**Citation:** AliReza Ghahremani, Ali Mashreghi, Fabrication of silver conductive lines by spray deposition method, Quarterly Journal of New Materials. 2023; 14 (53): 91-102.

\*Corresponding author: Ali Mashreghi

**Address:** Department of Materials Science and Engineering, Shiraz University of Technology, Shiraz ,Iran

**Tell:** +987137354520

**Email:** [mashreghi@sutech.ac.ir](mailto:mashreghi@sutech.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Conductive grid lines have extensive application in printed circuit boards, super capacitors, fuel cells and solar cells. Conductive lines are usually made from gold, silver, copper and aluminum. Among these candidates, silver has most application due to its low electrical resistivity, excellent oxidation resistance and lower cost in comparison to gold. Different methods have been proposed for deposition of silver conductive line, such as; screen printing, direct ink writing, vacuum deposition and electrochemical methods. However, methods based on silver ink have been extensively used.

In 2012, Lewis and Walker proposed a simple and cheap method for synthesis of silver ink. The silver ink prepared by Lewis-Walker method needs annealing step to reduce silver ions to elemental silver. Thus, it seems possible to combine both deposition and annealing in one step by spray depositing the silver ink on heated substrate. This method is fast and can be implemented in industrial scale.

The purpose of present work is to show the possibility of spray depositing Lewis-Walker silver ink on heated substrate and investigating the effect of process parameters.

### Materials and Methods

Lewis-Walker method was used for synthesis of silver ink. Silver acetate was used as silver source. Ammonium hydroxide was used as stabilizing agent and formic acid was used as reducing agent. Ethanol was used as solvent for diluting the obtained ink. First, 1 g silver acetate was dissolved in 2.5 ml ammonium hydroxide, the reaction between them gives  $2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{CH}_3\text{CO}_2$  complex. Then, 0.2 ml formic acid was added, which serves as reducing agent. The obtained ink was rest for 12 hr and then diluted with ethanol. Finally, the diluted solution was filtered with 450 nm filter. The spray deposition apparatus was designed and fabricated in our group. The deposition was done by nitrogen gas using air brush. The air

brush assembly had linear motion with 23 mm/sec velocity.

For comparing the electrical resistivity of different samples, silver lines with 4 mm width and 70 mm length were deposited and the electrical resistance between two ends was measured and reported. The phase structure of deposited layers was determined using X-ray diffraction (XRD) method. The layer morphology was determined by scanning electron microscopic (SEM) images.

### Findings and Discussion

To investigate the effect of ink dilution, solutions with ink to ethanol volume ratios of 1 to 5, 1 to 10 and 1 to 20 was spray deposited. The substrate temperature during deposition was maintained at 180°C. For each ratio, deposition was continued until the electrical resistance of deposited silver decreased to lower than 1 ohm. For ratio of 1 to 20, in spite of 120 spraying cycles, the resistance was > 1 ohm. Thus, to reach resistances lower than 1 ohm, more deposition cycles were needed which indicates the small rate of deposition using this ratio. In ratio of 1 to 5, solid precipitation in air brush nozzle was a problem which caused the interruption in deposition process. In the case of 1 to 10 ratio, the precipitation of solids in nozzle was not observed and the deposition rate was acceptable.

Using the solution with ink to ethanol volume ratio of 1 to 10, the deposition was done for different cycles. It was observed that for deposition cycles less than 6 cycles, the electrical resistance of samples were too high, which might be due to discontinuity of deposited silver coating. However, by increasing the number of depositing cycles the electrical resistance decreased steeply. The results showed that spray depositing silver solution of 1 to 10 ratio for more than 60 cycles gives resistance lower than 1 ohm.

To investigate the effect of substrate temperature on electrical resistance of deposited silver, different temperatures were investigated. It was observed that substrate

temperature of 180 °C gives the best result. Spray deposition on substrate at 40 °C and 280 °C led to several mega ohms electrical resistance. Also, the microscopic images of deposited samples at different temperatures showed that layers deposited at 180 °C had the best appearance. SEM images showed that coating obtained at 40 °C is discontinuous and has island like structure. This might be the reason of very high resistance observed for this coating. The SEM image of coating deposited at 280 °C showed plate-like structure with empty space between plates. The high contact resistance between these plates causes the very high resistance observed for this sample. However, the SEM image of silver layers deposited at 180 °C showed continuous structure.

To investigate the phase structure of layers deposited at different temperatures, XRD patterns of samples deposited at 40 °C, 180 °C and 280 °C were measured. It was observed that sample deposited at 40 °C had mixture of silver acetate and elemental silver phases. This might be another reason for very high electrical resistance of this sample. However, XRD patterns of samples deposited at 180 °C and 280 °C showed only elemental silver phase, which indicates the complete conversion of silver acetate to silver at these temperatures.

The thickness of silver layer deposited under optimized condition was determined from cross-sectional SEM image. It was measured equal to 3 μm. From the geometry of deposited line and its electrical resistance, the resistivity of spray deposited silver was calculated equal to  $1.4 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ .

## Conclusion

Silver conducting layer was fabricated by spray deposition method. It was observed that dilution of ink less than optimized amount leads to solid precipitation in air brush nozzle and dilution higher than optimized amount decreases the deposition rate significantly. The ink to ethanol volume ratio of 1 to 10 was found as optimized dilution. After 60 cycles of spray deposition of solution with this ratio, silver coating with 3 μm thickness was obtained. Investigating the effect of substrate temperature during deposition showed that 180 °C is the optimized temperature. The coating obtained at 40 °C was discontinuous and that obtained at 280 °C showed plate-like microstructure. The resistivity of silver coating deposited at optimized condition was calculated equal to  $1.4 \times 10^{-7} \Omega \text{ m}$ .

## Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

## Funding

This research was financially supported by Iran National Science Foundation (INSF) and Shiraz University of Technology.

## Authors' contributions

Both authors had equal contribution.

## Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## ساخت خطوط رسانای نقره به روش پوشش دهی پاششی

علیرضا قهرمانی<sup>۱</sup>، علی مشرفی<sup>\*۱</sup>

۱- دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران

## چکیده

**مقدمه:** خطوط رسانای نقره کاربرد وسیعی در الکترونیک و اپتوالکترونیک دارند. روش‌های مختلفی برای لایه‌نشانی خطوط رسانای نقره گزارش شده است. در این مقاله، به لایه‌نشانی خطوط رسانای نقره به روش پاشیدن جوهر نقره پرداخته شده است. ابتدا جوهر نقره به روش لویس-واکر سنتز و سپس به منظور حصول قابلیت پاشش، با اتانول رقیق گردید. از آنجایی که در حین پاشش دمای زیر لایه بالاست، هر دو مرحله لایه‌نشانی و آنیل یکجا انجام شد.

**روش:** برای سنتز جوهر نقره از استات نقره به عنوان منبع نقره، از هیدروکسید آمونیوم به عنوان عامل پایدار کننده و از فرمیک اسید به عنوان عامل کاهنده استفاده شد. در آخر جوهر حاصل با اتانول رقیق شد، که قابلیت پاشش بر روی زیرلایه را داشته باشد. پاشیدن جوهر بر روی زیرلایه با استفاده از قلم رنگ‌پاش و دمش گاز نیتروژن انجام شد. در حین پاشش زیر لایه در دمای بالا بود که همزمان فرآیند آنیل هم انجام شود.

**یافته‌ها:** پارامترهای مختلف فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا نسبت بهینه جوهر به اتانول برابر با ۱ به ۱۰ تعیین گردید. مشاهده شد که ۶۰ بار سیکل ۳ ثانیه پاشش و ۵ ثانیه توقف، لایه نقره با ضخامت  $3 \mu\text{m}$  حاصل می‌کند. با بررسی تاثیر دمای زیرلایه در حین پاشش، دمای بهینه  $180^\circ\text{C}$  بدست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که پوشش حاصل در دمای  $40^\circ\text{C}$  گسسته و جزیره‌ای است، پوشش حاصل در دمای  $280^\circ\text{C}$  گسسته و ورقه‌ای بوده، اما پوشش حاصل در دمای  $180^\circ\text{C}$  پیوسته می‌باشد. نتایج پراش پرتو ایکس نیز نشان داد که پوشش لایه نشانی شده در دمای  $40^\circ\text{C}$  حاوی مخلوطی از فازهای نقره و استات نقره است، اما پوشش اعمال شده در دماهای  $180^\circ\text{C}$  و  $280^\circ\text{C}$  تنها حاوی فاز نقره است.

**نتیجه‌گیری:** نشان داده شد که با پاشیدن جوهر رقیق شده نقره بر روی زیر لایه می‌توان لایه نقره مناسب ایجاد کرد. در نهایت مقاومت ویژه لایه نقره اعمال شده تحت شرایط بهینه برابر با  $1.4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$  بدست آمد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۲۴

تاریخ داوری: ۱۴۰۳/۰۲/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۲/۱۰

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2024.33208.2037](https://doi.org/10.30495/jnm.2024.33208.2037)

## واژه‌های کلیدی:

لایه رسانای نقره، پوشش دهی پاششی، مقاومت الکتریکی.

\* نویسنده مسئول: علی مشرفی

نشانی: دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

تلفن: ۰۷۱۳۳۵۴۵۲۰

پست الکترونیکی: mashreghi@sutech.ac.ir

## مقدمه

امروزه خطوط رسانا در بسیاری از بردهای الکترونیکی، باتری‌ها، ابرخازن‌ها، پیل‌های سوختی و سلول‌های خورشیدی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. خطوط رسانا معمولاً از فلزات و غیر فلزات ساخته می‌شوند، که ترجیحاً سعی بر استفاده از فلزاتی از قبیل طلا، نقره، مس، آلومینیوم و... می‌باشد [۲]. در این میان نقره به دلیل رسانایی بالا، مقاومت به اکسیداسیون بالا و قیمت کمتر نسبت به طلا، جایگاه ویژه به عنوان خطوط رسانا پیدا کرده است. روش‌های متنوعی برای اعمال خطوط رسانای نقره ارائه شده است که از آن جمله می‌توان به روش چاپ توری [۳]، روش چاپ جوهر [۴]، روش لایه‌نشانی در خلا [۵] و روش الکتروشیمیایی [۶] اشاره نمود. در این میان روش‌های بر پایه جوهر رسانا بسیار پر کاربرد است. موفقیت این روش به طور چشمگیری تابع خصوصیات جوهر رسانای سنتز شده است. جوهرهای رسانا به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند. در دسته اول فلز رسانا به صورت ذرات با ابعاد نانومتری و یا میکرومتری در یک فاز مایع پراکنده شده و پس از اعمال جوهر بر روی زیر لایه و تبخیر حلال، ذرات فلزی به هم متصل شده و شبکه فلزی روی زیر لایه تشکیل می‌شود. در روش دوم فلز به صورت اتمی در غلب یک مولکول کامپلکس در حلال حل شده است. پس از اعمال جوهر روی زیر لایه، واکنش شیمیایی درون جوهر اتفاق افتاده و پوشش فلزی بر روی زیر لایه ایجاد می‌شود.

در سال ۲۰۱۲ میلادی روشی ساده و ارزان قیمت برای سنتز جوهر رسانای نقره توسط لوئیس و واکر<sup>۱</sup> ارائه گردید [۷ و ۸]. نویسنده مقاله حاضر و همکاران در مقاله قبلی خود روش سنتز جوهر نقره لوئیس-واکر را اصلاح کردند که قابل اعمال به روش چاپ مستقیم باشد [۴]. جوهر رسانای لوئیس-واکر دارای گرانش پایینی بود و در نتیجه امکان اعمال آن به روش چاپ مستقیم وجود نداشت. لذا در آن مقاله با افزودن پلیمر هیدروکسی اتیل سلولوز گرانشی جوهر را بهینه و آن را قابل اعمال به روش چاپ مستقیم کردیم.

جوهر نقره سنتز شده به روش لوئیس-واکر پس از اعمال بر روی زیر لایه نیاز به آنیل کردن به منظور احیای فلز نقره و افزایش رسانایی الکتریکی خطوط اعمال شده دارد. با توجه به نیاز به آنیل حرارتی این ایده به ذهن می‌رسد که در صورت اعمال جوهر نقره مذکور به روش پیرولیز پاششی<sup>۲</sup> بر روی زیر لایه با دمای بالا، بتوان دو مرحله اعمال خطوط نقره و آنیل کردن آن را با هم انجام داد. علاوه بر این در مقایسه با روش چاپ مستقیم جوهر، روش پیرولیز پاششی سریع تر بوده و در ابعاد بزرگ و صنعتی قابل پیاده‌سازی است. تا آنجایی که نویسندگان مقاله حاضر اطلاع دارند تاکنون از روش پاششی جوهر نقره دمای پایین برای لایه نشانی نقره استفاده نشده است و در مقاله حاضر برای اولین بار امکان لایه نشانی نقره با این روش مورد بررسی قرار گرفته است.

لذا، هدف از مقاله حاضر بررسی امکان اعمال خطوط رسانای

نقره بر روی زیر لایه به روش پیرولیز پاششی و نیز بررسی تاثیر پرامترهای فرآیندی بر خطوط رسانای ایجاد شده است.

## مواد و روش‌ها

برای ساخت جوهر نقره از روش لوئیس-واکر [۷ و ۸] استفاده شد. جزئیات سنتز جوهر مذکور به تفصیل در مقاله قبلی منتشر شده توسط یکی از نویسندگان این مقاله آمده است، همچنین مقادیر متغیرها و ترکیب شیمیایی بر اساس یافته‌های آن مقاله انتخاب شده اند [۴]. از استات نقره به عنوان منبع نقره استفاده شد. از آمونیوم هیدروکسید (NH<sub>4</sub>OH) به عنوان عامل پایدارکننده جوهر رسانای نقره در دمای محیط و از فرمیک اسید به عنوان عامل کاهنده استفاده شد. در آخر از اتانول به عنوان حلال برای رقیق کردن جوهر مذکور استفاده شد. برای سنتز جوهر نقره، ابتدا 1 g استات نقره در 2.5 ml آمونیوم هیدروکسید حل شد. در نتیجه واکنش میان این دو ماده، کامپلکس  $2Ag(NH_3)_2CH_3CO_2$  تشکیل می‌شود. سپس 0.2 ml فرمیک اسید به عنوان عامل کاهنده به آهستگی به محصول واکنش اضافه شد. دلیل آهسته اضافه کردن فرمیک اسید گرمازا بودن واکنش حاصل است. در آخر، جوهر ایجاد شده به مدت 12 hr نگهداری شد و سپس با حل کردن در اتانول رقیق شد. جوهر رقیق شده قبل از لایه‌نشانی از فیلتر سرنگی ۴۵۰ نانومتری عبور داده شد. فلوجارت روش سنتز در شماتیک ۱ آمده است.

لایه‌نشانی جوهر نقره بر روی شیشه لام میکروسکوپ انجام شد. قبل از لایه‌نشانی زیر لایه‌ها توسط تمیزکننده فراصوت<sup>۳</sup> به ترتیب در محلول آب/مایع ظرف‌شویی، استون و اتانول هر کدام به مدت ۸ دقیقه تمیز و در پایان با دمش گاز نیتروژن خشک شدند. برای پاشیدن جوهر رسانای نقره سنتز شده بر روی زیر لایه نیاز به دستگاهی بود تا جوهر رسانای نقره با استفاده از آن بر روی زیر لایه گرم شده اسپری شود. برای پاشش می‌بایست سرعت حرکت نازل، ارتفاع و زاویه پاشیدن جوهر رسانا، دما و فشار گاز کنترل شده باشد. لذا دستگاهی طراحی و ساخته شد که قابلیت کنترل پارامترهای مذکور را داشته باشد. این دستگاه دارای قسمت‌هایی شامل نازل پاشش، سیستم حرکت نازل، سیستم حرارت‌دهی زیر لایه و سیستم تزریق گاز است. از قلم رنگ پاش<sup>۴</sup> (DIACO) با قطر نازل 0.3 mm برای اتمیزه کردن و پاشیدن جوهر نقره استفاده شد (شکل ۱ ب). از گاز نیتروژن به عنوان گاز حامل استفاده شد. به منظور تغییر ارتفاع و زاویه پاشش از یک پایه فلزی و یک بست نگهدارنده برای قرارگیری قلم رنگ پاش روی آن استفاده شد. در مرحله بعد، برای ثابت نگه داشتن سرعت اعمال خطوط رسانا (ثابت نگه داشتن سرعت حرکت نازل و زیر لایه نسبت به یکدیگر) یک سیستم با قابلیت حرکت خطی با سرعت 23 mm/s ساخته شد. سیستم حرارتی زیر لایه یک صفحه داغ<sup>۵</sup> با حداکثر دمای 300 °C بود. شکل ۱ (الف) دستگاه مذکور را نشان می‌دهد.

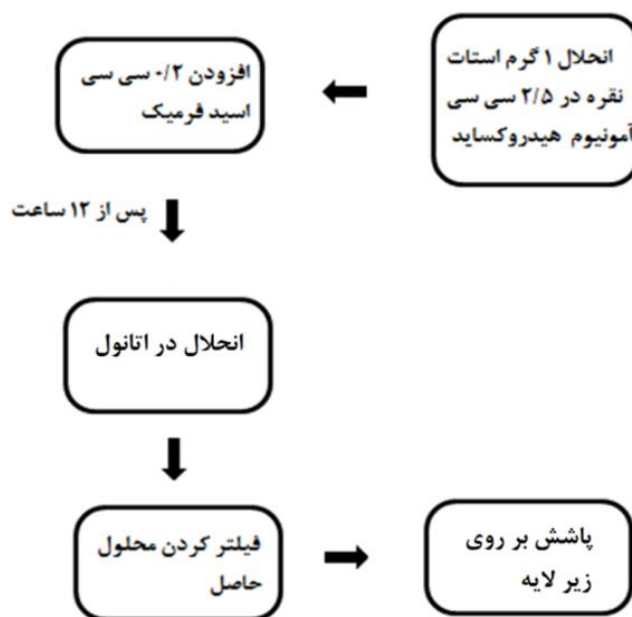
4 - Air-brush

5 - Hot plate

1- Lewis and Walker

2- Spray pyrolysis

3- Ultrasonic cleaner



### شماتیک ۱- فلوجارت مراحل سنتز جوهر نقره

آماده و پاشش شد. در حین لایه‌نشانی، دمای زیر لایه  $180^{\circ}\text{C}$  انتخاب شد. برای هر نسبت جوهر نقره به اتانول، پاشش به میزانی انجام شد، که مقاومت لایه ایجاد شده به زیر  $1\ \Omega$  کاهش یابد. جدول ۱ تعداد پاشش مورد نیاز برای هر نسبت جوهر به اتانول را برای رسیدن به مقاومت زیر  $1\ \Omega$  نشان می‌دهد. در نسبت جوهر به اتانول ۱ به ۲۰، علی‌رغم ۱۲۰ بار پاشش، لایه نقره ایجاد شده به مقاومت کمتر از  $1\ \Omega$  نرسید. لذا برای رسیدن به مقاومت الکتریکی کمتر به تعداد پاشش بیشتری نیاز است که این امر سرعت لایه‌نشانی را کاهش می‌دهد. در نسبت ۱ به ۵ علی‌رغم اینکه در تعداد پاشش کم و مدت زمان کوتاه شبکه نقره با مقاومت مطلوب بدست می‌آید، اما پس از چند بار پاشیدن جوهر نقره درون نازل دستگاه اسپری رسوب می‌کند و مسیر عبور مایع را مسدود می‌کند. در نسبت ۱ به ۱۰ علاوه بر اینکه مشکل رسوب جوهر رسانا درون نازل وجود نداشت، تعداد پاشش مورد نیاز برای رسیدن به مقاومت کم و در نتیجه مدت زمان لایه‌نشانی در حد معقول بود. بنابراین، با توجه به نتایج بدست آمده نسبت حجمی جوهر رسانای نقره به اتانول ۱ به ۱۰ به عنوان نسبت بهینه برای بررسی‌های بعدی استفاده شد.

همانطور که در روش انجام آزمایش بیان شد، پاشیدن جوهر نقره به صورت گسسته انجام شد. بدین معنا که به مدت ۳ ثانیه پاشش انجام شد و بین هر پاشش ۵ ثانیه توقف بود. با استفاده از محلول رقیق شده جوهر نقره، با نسبت بهینه جوهر نقره به اتانول ۱ به ۱۰، لایه‌نشانی انجام شد و تاثیر تعداد دفعات پاشش بر مقاومت الکتریکی لایه نقره ایجاد شده بررسی شد. در این لایه‌نشانی دمای زیر لایه  $180^{\circ}\text{C}$  بود. شکل ۲ نمودار مقاومت الکتریکی لایه نقره ایجاد شده بر حسب

برای لایه‌نشانی خطوط رسانای نقره ابتدا یک ورقه آلومینیومی شکاف‌دار بر روی زیر لایه قرار داده شد که دارای شکاف‌هایی است که با عبور ذرات اتمیزه شده جوهر نقره از آن بر روی زیر لایه نشسته و خطوط رسانا ایجاد می‌شود. با قرار دادن زیر لایه بر روی صفحه داغ دمای زیر لایه در حین لایه‌نشانی کنترل می‌گردد. جوهر رسانای رقیق شده درون مخزن قلم رنگ‌پاش ریخته شد و با دمش گاز نیتروژن لایه‌نشانی انجام شد. لایه‌نشانی به صورت گسسته انجام شد. به این معنا که به مدت ۳ ثانیه محلول پاشش می‌شود و به مدت ۵ ثانیه پاشش متوقف شده و دوباره به مدت ۳ ثانیه پاشش انجام می‌شود. هدف از این کار جلوگیری از افت دمای نمونه در اثر پاشش محلول و نیز فرصت دادن به ماده پاشش شده برای واکنش و تبدیل شدن به نقره است.

برای مقایسه مقاومت الکتریکی نمونه‌های مختلف، خطوط رسانای با عرض 4 mm و طول 70 mm ایجاد شد و مقاومت الکتریکی دو سر این خطوط اندازه‌گیری و گزارش شد. ساختار فازی لایه نقره ایجاد شده با تست پراش پرتو ایکس<sup>۱</sup> با الکتروود هدف مس مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مورفولوژی لایه نقره ایجاد شده تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۲</sup> تهیه شد.

### نتایج

همانطور که در بخش روش انجام آزمایش عنوان شد، ابتدا جوهر رسانای نقره سنتز شده در اتانول رقیق شد. به منظور بررسی تاثیر میزان رقیق شدن جوهر نقره بر لایه نقره ایجاد شده، نسبت‌های حجمی متفاوت جوهر رسانا به اتانول ۱ به ۵، ۱ به ۱۰ و ۱ به ۲۰

2- Scanning electron microscope (SEM)

1- X-ray Diffraction (XRD)



بنابراین می توان گفت که با افزایش تعداد سیکل های پاشش علاوه بر پیوستگی مناسب شبکه نقره، افزایش ضخامت شبکه نقره نیز سبب کاهش مقاومت می شود. با توجه به نتایج بدست آمده در تعداد سیکل پاشش بیش از ۶۰ سیکل مقاومت لایه نقره ایجاد شده به کمتر از  $1 \Omega$  رسید. لذا در ادامه پژوهش تعداد ۶۰ سیکل پاشش برای لایه نشانی شبکه نقره انتخاب شد.

تعداد پاشش را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، در تعداد پاشش های کمتر از ۶ سیکل مقاومت لایه نقره ایجاد شده زیاد است (منطقه ۱ در شکل ۲ الف)). دلیل این امر عدم پیوستگی لایه نقره ایجاد شده در تعداد پاشش های کم است. اما با افزایش تعداد سیکل پاشش مقاومت به سرعت کاهش یافته و دلیل آن پیوستگی بیشتر شبکه نقره ایجاد شد است. در تعداد پاشش های بیش از ۶ سیکل، مقاومت کاهش کمتری با تعداد سیکل های پاشش از خود نشان می دهد (منطقه ۲ در شکل ۲ الف)). کاهش مقاومت با تعداد سیکل های پاشش در منطقه ۲ ناشی از افزایش ضخامت شبکه نقره می باشد.



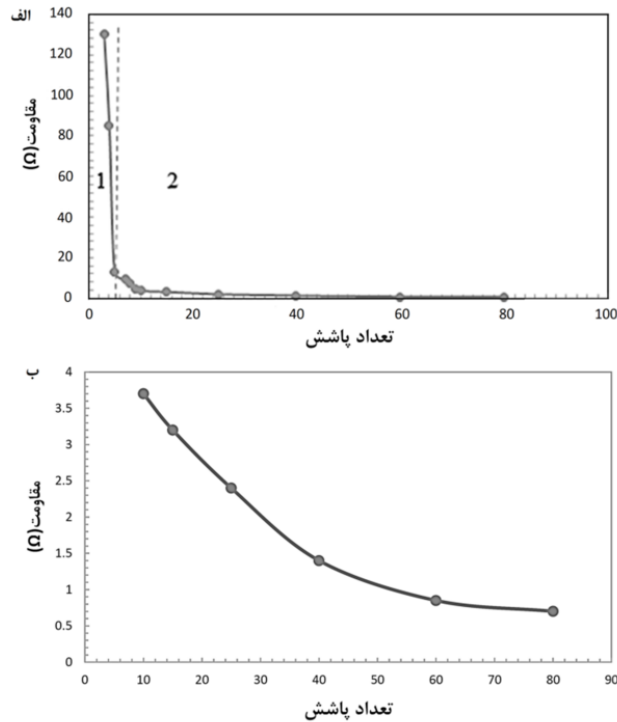
ب



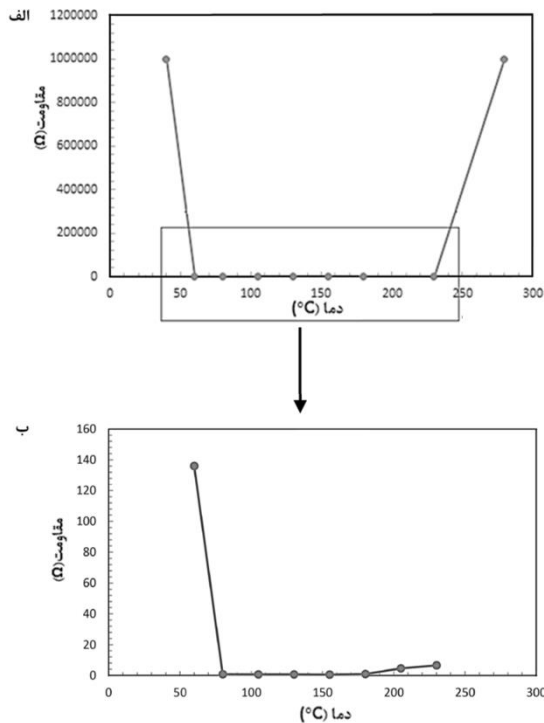
شکل ۱- الف) مجموعه ساخته شده برای اسپری جوهر نقره بر روی زیر لایه و ب) نمایی از قلم رنگ پاش استفاده شده به عنوان نازل پاشش

جدول ۱- نسبت های مختلف غلظت جوهر رسانای نقره و مشاهدات حاصل از هر نسبت در لایه نشانی

نسبت حجمی جوهر نقره به اتانول	۱ به ۵	۱ به ۱۰	۱ به ۲۰
مقاومت ( $\Omega$ )	۰/۸۵	۰/۸	۱/۳
تعداد سیکل پاشش	۱۰	۶۰	۱۲۰ بار
مشاهدات	رسوب جوهر رسانا درون نازل پس از چند سیکل پاشش	زمان معقول و عدم رسوب جوهر نقره درون نازل	افزایش مدت زمان پاشش (عدم دست یابی به مقاومت کمتر از ۱ اهم)



شکل ۲- (الف) تغییرات مقاومت الکتریکی خطوط نقره لایه‌نشانی شده با تعداد سیکل پاشش، (ب) بزرگ شده منطقه ۲ از نمودار الف



شکل ۳- (الف) تغییرات مقاومت الکتریکی خطوط نقره اعمال شده با دمای زیر لایه، (ب) بزرگ شده منطقه محصور در مستطیل نمودار الف

به منظور مطالعه تاثیر دمای زیر لایه در حین پاشش بر مقاومت الکتریکی لایه نقره ایجاد شده، دماهای مختلف ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۵، ۱۳۰، ۱۵۵، ۱۸۰، ۲۳۰ و ۲۸۰ درجه ی سانتیگراد مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۲ تغییرات مقاومت الکتریکی لایه نقره ایجاد شده در دماهای مختلف را نشان می دهد. شکل ۳ نیز نمودار تغییرات مقاومت لایه نقره بر حسب دما را نشان می دهد. براساس این نمودار، مقاومت الکتریکی لایه نقره ایجاد شده با لایه نشانی در دمای ۴۰ °C بالاتر از حد بالای دستگاه اهم متر است، لذا اهم‌متر مقاومت 1 MΩ را نشان می دهد. با افزایش دمای زیر لایه تا دمای 155 °C، مقاومت الکتریکی تا 0.55 Ω کاهش می یابد. پس از آن با افزایش دما تا 230 °C مقاومت افزایش جزئی می یابد. اما نمونه لایه‌نشانی شده در دمای 280 °C رسانایی الکتریکی نداشته و مقاومت آن 1 MΩ نشان داده می شود. مشاهده می شود که مقاومت نمونه‌های لایه‌نشانی شده در محدوده دمایی 80 °C تا 180 °C کمتر از 1 Ω است.

جدول ۲- تغییرات مقاومت خطوط نقره اعمال شده با دمای زیر لایه

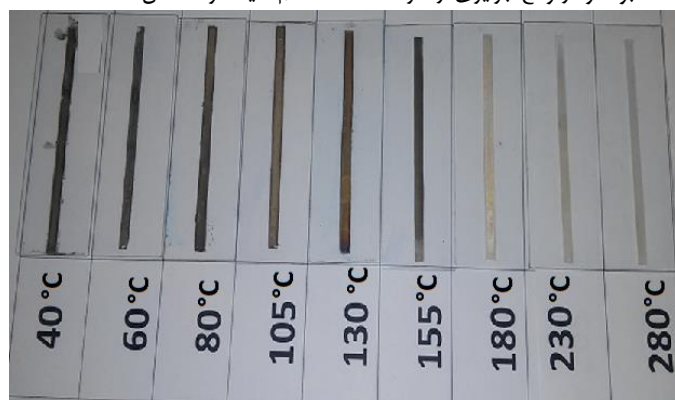
دما (°C)	۴۰	۶۰	۸۰	۱۰۵	۱۳۰	۱۵۵	۱۸۰	۲۳۰	۲۸۰
مقاومت لایه نقره (Ω)	۱۰ <sup>-۶</sup>	۱۳۶	۰/۷۵	۰/۷	۰/۶	۰/۵۵	۰/۸۵	۶/۵	۱۰ <sup>-۶</sup>



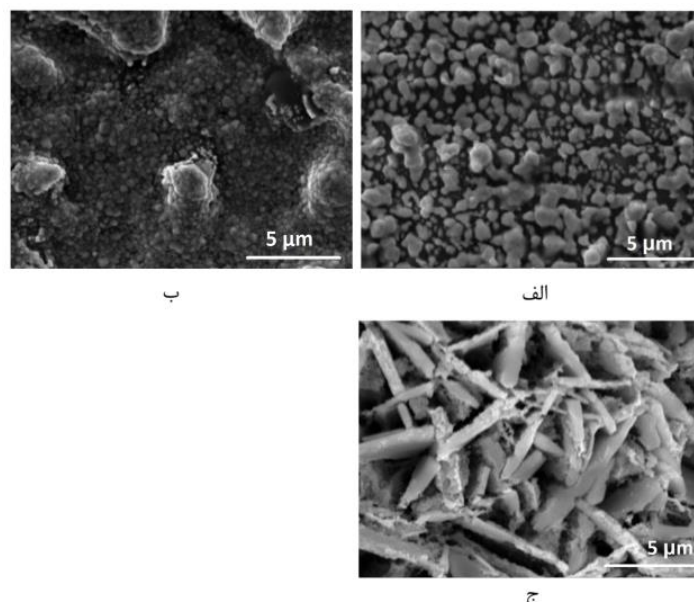
بوجود آمده که اتصال بین آن‌ها قطع می‌باشد. همین امر دلیل مقاومت بسیار بالای لایه نقره ایجاد شده در این دماست. تصویر بدست آمده از نمونه ی  $280^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد که لایه نقره ایجاد شده در اصل انباشتی از ورقه های نقره با ابعاد میکرومتری است. این ورقه‌ها در نقاطی به هم متصل هستند و جریان الکتریکی از یک ورقه به ورقه مجاور باید از نقاط اتصال باریک عبور نماید که همین امر مقاومت الکتریکی کل لایه را افزایش می‌دهد. بنابراین، این ساختار متخلخل می‌تواند دلیل مقاومت بالای مشاهده شده در لایه ایجاد شده در دمای  $280^{\circ}\text{C}$  باشد. در نمونه لایه‌نشانی شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ، همانطور که از تصویر SEM آن مشخص است، شبکه نقره به صورت کاملاً پیوسته تشکیل شده است که این پیوستگی پوشش منجر به مقاومت کم لایه نقره حاصل شده است.

شکل ظاهری خطوط رسانای لایه‌نشانی شده در دماهای مختلف در شکل ۴ آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، نمونه لایه‌نشانی شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  علاوه بر مقاومت الکتریکی کمی که دارد از لحاظ شکل ظاهری کاملاً سفید رنگ است. این امر نشان دهنده تشکیل نقره بدون آلودگی است. بر اساس نتایج به دست آمده، دماهای  $40^{\circ}\text{C}$ ،  $180^{\circ}\text{C}$  و  $280^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد برای بررسی بیشتر حائز اهمیت هستند. لذا برای بررسی بیشتر تصاویر SEM و طیف XRD نمونه‌های لایه‌نشانی شده در این سه دما تهیه شد.

شکل ۵ تصاویر SEM از سطح نقره لایه‌نشانی شده در دماهای  $40^{\circ}\text{C}$ ،  $180^{\circ}\text{C}$  و  $280^{\circ}\text{C}$  درجه سانتیگراد را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر SEM بدست آمده از نمونه لایه‌نشانی شده در  $40^{\circ}\text{C}$ ، مشاهده می‌شود که در این دما لایه نقره ایجاد شده پیوسته نبوده و در واقع جزایری از نقره



شکل ۴- تصویر خطوط رسانای نقره لایه نشانی شده در دماهای مختلف



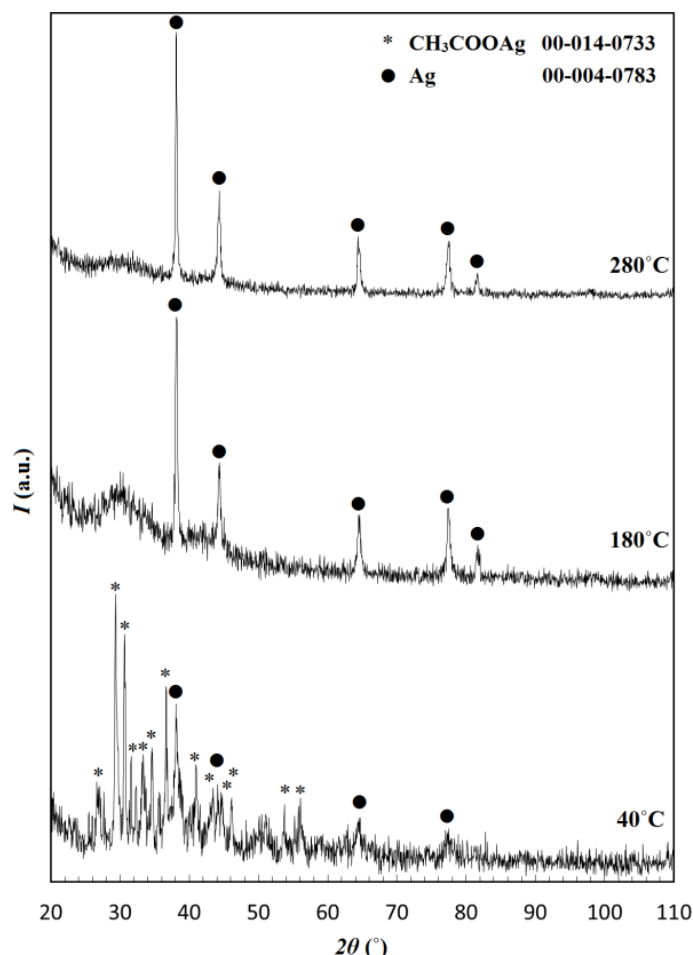
شکل ۵- تصاویر SEM از سطح لایه نقره الف) لایه‌نشانی شده در دمای  $40^{\circ}\text{C}$ ، ب) لایه‌نشانی شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$  و ج) لایه‌نشانی شده در دمای  $280^{\circ}\text{C}$

پراش پرتو ایکس پوشش‌های ایجاد شده در دماهای  $40^{\circ}\text{C}$ ،  $180^{\circ}\text{C}$  و  $280^{\circ}\text{C}$

به منظور بررسی فازهای تشکیل شده در حین لایه‌نشانی، الگوی

مقابل در الگوی نمونه‌های لایه‌نشانی شده در دمای  $180^\circ\text{C}$  و  $280^\circ\text{C}$ ، تنها پیک‌های پراش مربوط به فاز نقره مشاهده می‌شود که نشان از تبدیل کامل استات نقره به نقره در این دماها دارد.

درجه سانتیگراد تهیه شد. شکل ۶ الگوهای پراش مذکور را نشان می‌دهد. در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه لایه‌نشانی شده در دمای  $40^\circ\text{C}$ ، پیک‌های مربوط به فازهای نقره و استات نقره مشاهده می‌شود. براین اساس، دمای  $40^\circ\text{C}$  برای تبدیل کامل استات نقره به نقره کافی نبوده و تنها مقداری از استات نقره به نقره تبدیل شده است.



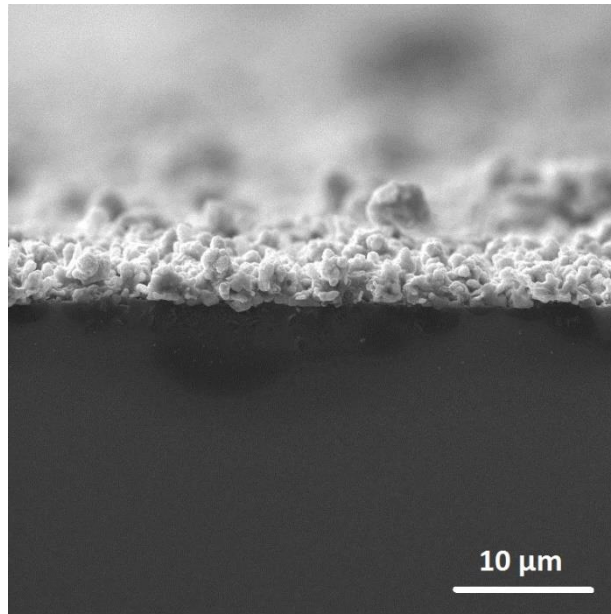
شکل ۶- الگوی پراش پرتو ایکس شبکه نقره لایه‌نشانی شده در دماهای  $40^\circ\text{C}$ ،  $180^\circ\text{C}$  و  $280^\circ\text{C}$  درجه سانتیگراد

$\rho$  مقاومت ویژه،  $l$  طول نوار و  $A$  سطح مقطع نوار است، مقدار مقاومت ویژه نقره لایه‌نشانی شده برابر با  $1.4 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$

بدست آمد. در منابع مقدار مقاومت ویژه نقره حجیم<sup>۱</sup> برابر با  $\Omega\text{m}$   $1.5 \times 10^{-8}$  گزارش شده است [۹]، که ۱ مرتبه (برابر) کمتر از مقدار بدست آمده برای لایه نقره اعمال شده در این پژوهش به روش پاشیدن جوهر نقره است.

شکل ۷ تصویر SEM از سطح مقطع لایه نقره اعمال شده در دمای  $180^\circ\text{C}$ ، با نسبت جوهر به لتانول ۱ به ۱۰ و تعداد ۶۰ سیکل پاشش را نشان می‌دهد. براساس این تصویر، ضخامت لایه نقره حاصل حدود  $3 \mu\text{m}$  تخمین زده شد. مقاومت ویژه نقره لایه‌نشانی شده تحت این شرایط، با توجه به مقاومت نوار نقره لایه‌نشانی شده با طول  $70 \text{ mm}$ ، عرض  $4 \text{ mm}$  و ضخامت  $3 \mu\text{m}$  محاسبه گردید. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، مقاومت این نوار نقره  $0.8 \Omega$  است. با استفاده از رابطه  $R = \rho l/A$  که در آن  $R$  مقاومت،

1- Bulk



شکل ۷- تصویر SEM از سطح مقطع لایه نقره اعمال شده در دمای  $180^{\circ}\text{C}$ ، با نسبت جوهر به اتانول ۱ به ۱۰ و تعداد ۶۰ سیکل پاشش

### نتیجه گیری

لایه نقره رسانا به روش پاشیدن جوهر نقره رقیق شده ایجاد شد. مشاهده شد که محلول های با نسبت حجمی جوهر به اتانول بیشتر از مقدار بهینه سبب گرفتگی نازل در حین پاشش می شود و در عین حال سرعت لایه نشانی با محلول با نسبت جوهر به اتانول کمتر از مقدار بهینه کم می باشد. لذا نسبت بهینه جوهر نقره به اتانول برابر با ۱ به ۱۰ تعیین شد. با این نسبت بهینه، پس از ۶۰ سیکل پاشش، پوشش با ضخامت  $3\ \mu\text{m}$  بدست آمد. بررسی تاثیر دمای زیر لایه در حین پاشش نشان داد که دمای  $180^{\circ}\text{C}$  دمای بهینه است. در دمای  $40^{\circ}\text{C}$  پوشش جزیره ای شد و مقداری از استات نقره در ساختار باقی ماند. در مقابل، در دمای  $280^{\circ}\text{C}$  ساختار ورقه ای ایجاد شد. لذا در این دو دمای بالاتر و پایین تر از مقدار بهینه، پوشش با مقاومت الکتریکی بسیار بالا ایجاد گردید. مقاومت ویژه پوشش ایجاد شده با شرایط بهینه برابر با  $1.4 \times 10^{-7}\ \Omega\text{m}$  بدست آمد.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

از دانشگاه صنعتی شیراز و صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور برای حمایت مالی این پژوهش تشکر و قدردانی می گردد.

### مشارکت نویسندگان

هر دو نویسنده در این مقاله مشارکت یکسان داشته اند.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

### References

[1] Yang Y, Yuan W, Zhang X, Ke Y, Qiu Z, Luo J, Tang Y, Wang C, Yuan Y, Huang Y. A review on structuralized current collectors for

high-performance lithium-ion battery anodes. *Applied Energy*. 2020; 276 : 115464.

[2] Chu H C, Tuan H Y. High-performance lithium-ion batteries with  $1.5\ \mu\text{m}$  thin copper

nanowire foil as a current collector. *Journal of Power Sources*. 2017; 346: 40-48.

[3] Yüce C, König M, Willenbacher N. Rheology and screen-printing performance of model silver pastes for metallization of Si-solar cells. *Coatings*. 2018; 8: 406.

[۴] سجاد کشاورز، علی مشرقی، سنتز جوهر نقره و چاپ مستقیم آن به عنوان جمع‌کننده جریان در سلول‌های خورشیدی حساس شده با رنگینه، مجله مواد نوین/ جلد ۱۳/ شماره ۴۹/ پاییز ۱۴۰۱، صفحه ۴۱-۵۶.

[5] Wu P C, Lai Y C, Lee P I, Chiang M T, Chou J, Chuang T H. Sputtering of Ag (111) nanotwinned films on Si (100) wafers for backside metallization of power devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021; 32: 7319-7329.

[6] Kim, H, Kim J G, Park J W, Chu C N. Selective copper metallization of nonconductive materials using jet-circulating electrodeposition. *Precision Engineering*. 2018; 51: 153-159.

[7] Walker S B, Lewis J A. Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures. *Journal of the American Chemical Society*. **2012**; 134: 1419-1421.

[8] Walker S B, Lewis JA. Ink Composition for Making A Conductive Silver Structure. U.S. Patent Application. **2012**; **14**:368,202.

[9] Pawlek F, Rogalla D. The electrical resistivity of silver, copper, aluminium, and

zinc as a function of purity in the range 4–298° K. *Cryogenics*. 1966; 6: 14-20.