

纳米银线柔性透明导电薄膜的制备及应用现状

张卜升

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘要: 纳米银线因拥有良好的导电性, 优异的透光性、柔性, 原料来源广等特点, 被认为是透明导电薄膜领域的下一代新型材料, 其制备研究日益受到人们的广泛关注。以此为基础, 对纳米银线柔性透明导电薄膜的制备方法及其研究进展进行了简介, 并对其发展及应用现状进行了展望。

关键词: 纳米银线; 导电薄膜; 柔性

中图分类号: TF383, TG146.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2018)S1-0105-04

A Review on the Preparation and Application of AgNWs-based Flexible Transparent Conductive Film

ZHANG Bosheng

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Silver nanowires have garnered a significant amount of research attention due to their excellent electrical, transmittance, flexible properties as well as the source of raw materials is wide, which are now regarded as the next generation of flexible transparent conductive film. Under the background, the preparation methods, research progress were introduced and the application prospect was viewed.

Key words: silver nanowires (AgNWs); conductive films; flexible

透明导电薄膜(Transparent conducting thin film, TCF)是指对可见光透过率大于 80%、电阻率小于 $10^{-3} \Omega \cdot m$ 的薄膜^[1-2]。因其对可见光具有较高的透过性及较低的电阻率, 所以被广泛应用于目前需求广、行业发展最迅猛的触摸屏、太阳能电池及液晶显示领域, 市场前景广阔^[3-6]。透明导电薄膜最初是 1907 年由 Badeker 首先制备并报道出来的。当时提出的是 CdO 透明导电薄膜首次将物质的透明性和导电性这一矛盾统一起来。1960 年代, 氧化铟锡(Indium-tin oxide, ITO)作为主要导电材料被广泛应用。目前应用最成熟的还是 ITO, 被广泛制备在陶瓷和玻璃上^[7-8]。随着技术发展, ITO 也逐渐暴露了其短板: ITO 薄膜质地较脆、柔性差, 限制了其在柔性电子器件上的使用, 不利于携带。铟资源稀缺, 其制备使用受到的影响日渐显著。因此, 开发柔性透明导电薄膜对其进行替代市场前景广阔^[9-10]。

纳米银线(Silver nanowires, AgNWs)因其纳米结构尺寸效应, 具有良好的导电性, 优异的透光性、柔性以及原料来源广等特点。采用纳米银线制备的柔性 TCF 具有透明度高、方阻低、弯曲性好、价格低廉、工艺简单等优点, 被认为是柔性透明导电薄膜领域下一代的新型材料。

本文对纳米银线柔性透明导电薄膜的制备方法、研究进展及所面临的问题进行了简介, 并对其未来的发展及应用进行了展望。

1 AgNWs 柔性 TCF 制备方法及其进展

AgNWs 柔性 TCF 是一种将 AgNWs 和有机交联体作用于柔性衬底上制备而成的导电薄膜^[11]。AgNWs 作用于柔性衬底上制备的过程中, 由于其与衬底粘结性较差, 因此要选择和柔性衬底有较强

粘结性的有机体来提升粘结性,为不影响薄膜的透光性,有机交联体自身也应具有较好的透明性^[12-13]。

AgNWs 柔性 TCF 的性能除了受成膜材料自身影响外,成膜工艺也十分重要,其在很大程度上决定了薄膜的最终性能^[14-15]。经过多年的发展,纳米银线柔性透明导电薄膜的制备方法主要有喷涂法、旋涂法、迈耶棒涂布法及丝网印刷法等。

1.1 喷涂法

喷涂法制备是指将分散、调配好的 AgNWs 溶液从喷涂机中喷出形成雾状,使之黏附在柔性衬底上的工作方式。喷涂法操作简单,可大规模成膜,湿膜厚度可通过喷涂时间、溶液浓度以及喷涂量来调节,其示意图如图 1 所示^[16]。

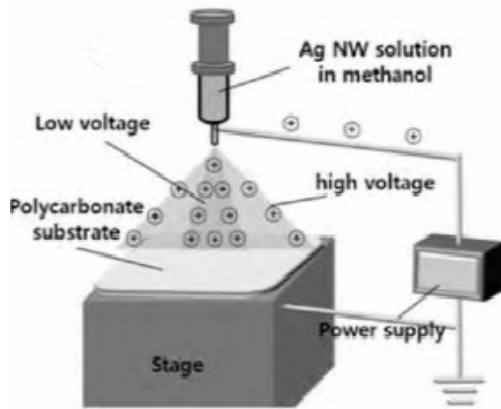


图 1 喷涂法制备示意图^[16]

Fig.1 Prepare schematic diagram by spraying method

Akter 等^[17]通过向柔性衬底表面黏附聚多巴胺以改善柔性衬底的亲水性,再采用喷涂的方法将 AgNWs 溶液喷涂在衬底上从而制备了一种强黏附力、高透光率、导电性好的 AgNWs 柔性 TCF。Hauger 等^[18]以 PET 为衬底,通过喷涂和迈耶棒涂覆相结合,并在涂覆过程中对衬底进行加热的方式制备了方阻 $20 \Omega/\square$,在空气中稳定性好,弯曲性能优异的 AgNWs 柔性 TCF。Lin 等^[19]将石墨烯和导电纳米银线混合作为溶液,在以喷涂的方式制备出了 TCF,其制备的透明薄膜透光率不低于 80%,方阻不超过 $300 \Omega/\square$ 。喷涂法作为一种 AgNWs 柔性 TCF 的制备方法,获得了广泛应用,但这一方法的成膜均匀性一般。

1.2 旋涂法

旋涂法制备将 AgNWs 分散液滴在吸附于高速旋转转盘的衬底上,通过转盘的离心力将分散液均匀的铺展成膜。旋涂法用于制备柔性 TCF 方法简单

高效、成膜均匀,可通过控制转盘的转速和时间来精确控制膜的厚度,其示意图如图 2 所示^[20]。

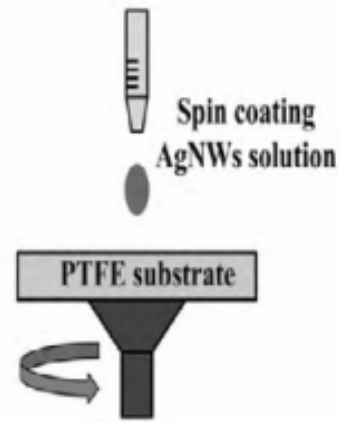


图 2 旋涂法制备示意图^[20]

Fig.2 Prepare schematic diagram by spin-coating method

Guo 等^[21]提出了一种低速旋涂法,制备出了一种均一性、连通性能优异的 AgNWs 导电薄膜,其光透性超过 95%,方阻为 $20 \Omega/\square$,性能远胜于 ITO。Liu 等^[22]将 AgNWs 和掺铝氧化锌相结合,制备出了一种适用于太阳能电池的导电薄膜,该太阳能电池的光电转化效率较 ITO 基电池效率提升了 11.5%。

1.3 迈耶棒涂布法

迈耶棒涂布法将 AgNWs 分散液滴于衬底上,然后采用迈耶棒将溶液铺平成膜。该法制备柔性 TCF 通过选择不同线纹直径和线纹距离的迈耶棒来获得不同湿膜厚度的薄膜,具有均匀性好、精度高、成本低、适用于工业化生产等特点,其示意如图 3 所示^[18]。

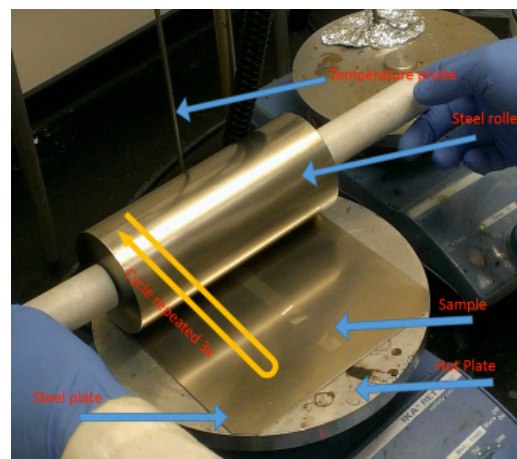


图 3 迈耶棒涂布法制备示意图^[18]

Fig.3 Prepare schematic diagram by meyer rod coating method

Hu 等^[23]将 AgNWs 的乙醇溶液分散于 PET 表面, 然后采用迈耶棒将该分散液均匀地涂敷于 PET 表面, 从而制备出了柔性 TCF, 制备的薄膜透光率约为 80%, 方阻小于 $20 \Omega/\square$ 。AgNWs 的乙醇溶液和柔性衬底的粘结性一般较差, 为改善其粘结性, 研究者通过向其中添加透明有机黏结剂来提升其粘结性, Li 等^[24]将二烯丙基二甲基氯化铵(PDDA)涂覆于衬底上以增强薄膜和衬底的粘结性, 然后将 AgNWs 分散液采用迈耶棒涂覆于 PDDA 上形成一种复合薄膜, 制备的柔性 TCF 方阻仅有 $10 \Omega/\square$, 透光率超过 91%。Zeng 等^[25]将 AgNWs 分散液采用迈耶棒涂覆于 PVA 表面制备出了柔性好、透明度高、光滑性好、机械性能好、热性能和化学性能稳定的 TCF。用迈耶棒涂布法制备的薄膜受人为因素影响较大且不利于流水作业。

1.4 丝网印刷法

丝网印刷法在丝网印版的一端倒入 AgNWs 分散液, 然后利用刮刀的刮压给丝网印版上的分散液部位施加一定的压力, 同时向丝网印版的另一端移动, 分散液通过网版图文部分的网孔漏印到衬底上形成薄膜, 其示意图如图 4 所示^[26]。

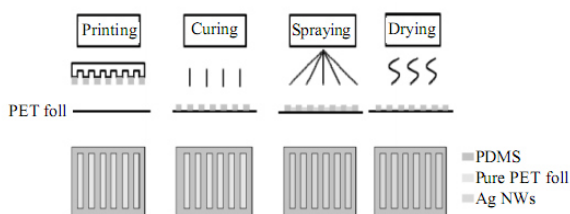


图 4 丝网印刷法制备示意图^[26]

Fig.4 Prepare schematic diagram by silk-screen printing method

Wayman 等^[26]将有空隙图案的疏水材料衬于基底之上, 以此来控制 AgNWs 分散液的分布, 采用丝网印刷法制备了具有特定图案的 AgNWs 薄膜器件, 其方阻为 $10 \Omega/\square$, 透光率为 85%。Song 等^[27]利用丝网印刷法将 Ag NWs 印刷到柔性衬底上制备了一种射频为 3 GHz 的天线装置, 该装置可伸缩且变形可逆, 适用于无线应变传感领域。丝网印刷法操作简便、易于制备图形化的薄膜且适用于大规模工业化生产, 但所制备薄膜平整度不是很好, 缺陷率较高。

AgNWs 柔性 TCF 的性质同时受成膜材料和制备方法的影响, 成膜材料中有机交联体的选择对于膜的方阻均一性、光透性及与衬底的粘结性有较大影响, 这是未来 AgNWs 柔性 TCF 研究的一个重点。

另一方面由于各成膜方法各有优劣, 将两种方法耦合, 发挥各方法的优势也是未来研究的重点。

2 发展及应用现状

2017 年全球柔性屏出货量约 1 亿个, 营业收入约 50 亿美元。预计 2020 年出货量 7.92 亿个, 营业收入将达到 413 亿美元, 市场前景广阔。而适于柔性屏制备的材料主要有金属网格、AgNWs、碳纳米管以及石墨烯^[28], 但目前能够实际投入产业化应用的只有金属网格与 AgNWs。

但尽管金属网格与 AgNWs 在导电性能、透光率、光学性能以及弯曲性等方面相比 ITO 具有很大优势, 但 ITO 产业链发展多年, 目前全球智能终端触摸屏中小尺寸的触摸屏市场依旧由 ITO 所支配, 而 AgNWs 最初将市场定位为小尺寸, 由于初期生产成本较高, ITO 产业链发展成熟且市场占有率极高, AgNWs 的市场应用前景暗淡。随后市场对于 AgNWs 柔性 TCF 进行了重新定位, 其市场应用和 ITO 已形成一种互补的态势, ITO 占据小尺寸触摸屏市场, AgNWs 逐渐发力大尺寸柔性触摸屏市场, AgNWs 柔性 TCF 领域也将逐渐迎来井喷现象。

3 结语

AgNWs 柔性 TCF 因其优异的光学性能、导电性能及弯曲性受到了光电产业的青睐, 是产业发展的新方向。相对于欧美日等国, 我国在该领域发展起步晚, 在主要关键性能及技术如导电性能均一性、雾度较大、后处理工序复杂等方面上仍存在一定问题, 对于成膜材料及制备方法的研究仍是今后的研究热点。

参考文献:

- [1] LIU C H, YU X. Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film[J]. Nanoscale research letters, 2011, 6(1): 75-82.
- [2] ZHANG X, YAN X, CHEN J, et al. Large-size graphene microsheets as a protective layer for transparent conductive silver nanowire film heaters[J]. Carbon, 2014, 69(2): 437-443.
- [3] GHOSH D S, CHEN T L, MKHITARYAN V, et al. An ultrathin transparent conductive polyimide foil embedding silver nanowires.[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(23):20943.
- [4] HSHIAO S T, TIEN H W, LIAO W H, et al. A highly

- electrically conductive graphene–silver nanowire hybrid nanomaterial for transparent conductive films[J]. *Journal of materials chemistry C*, 2014, 2(35): 7284-7291.
- [5] ANH D D, NAM H K, SAN H K, et al. Silver nanowires: A promising transparent conducting electrode material for optoelectronic and electronic applications[J]. *Reviews in advanced sciences & engineering*, 2013, 2(4): 1-22.
- [6] DONG C C, KIM T W. Conducting transparent thin films based on silver nanowires and graphene-oxide flakes[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2015, 162(6): 419-421.
- [7] ZHANG X, WONG W N M, YUEN M M F. Conductive, transparent, flexible electrode from silver nanowire thin film with double layer structure[C]// *Nanotechnology*, IEEE, 2012: 1-4.
- [8] KOO B R, AHN H J. Chemical properties of electrosprayed antimony tin oxide thin film/Ag nanowire multilayer for transparent conductive electrodes[J]. *Applied physics express*, 2014, 7(7): 4186-4194.
- [9] TIAN J L, ZHANG H Y, WANG H J. Preparation and properties of silver nanowire-based transparent conductive composite films[J]. *Journal of electronic materials*, 2016, 45(6): 3040-3045.
- [10] JIU J, SUGAHARA T, NOGI M, et al. Silver nanowires transparent conductive films: Fabrication using different sintering techniques[J]. *Nanotechnology*. IEEE, 2013: 15-18.
- [11] HE W, YE C. Flexible Transparent conductive films on the basis of Ag nanowires: design and applications: a review[J]. *Journal of materials science & technology*, 2015, 31(6): 581-588.
- [12] NAITO K, YOSHINAGA N, TSUTSUMI E, et al. Transparent conducting film composed of graphene and silver nanowire stacked layers[J]. *Synthetic metals*, 2013, 175(3): 42-46.
- [13] JING M X, HAN C, LI M, et al. High performance of carbon nanotubes/silver nanowires-PET hybrid flexible transparent conductive films via facile pressing-transfer technique[J]. *Nanoscale research letters*, 2014, 9(1): 588.
- [14] AHN K, KIM D, KIM O, et al. Analysis of transparent conductive silver nanowire films from dip coating flow[J]. *Journal of coatings technology & research*, 2015, 12(5): 855-862.
- [15] YU Y, SHEN W, LI F, et al. Solution-processed multifunctional transparent conductive films based on long silver nanowires/polyimide structure with highly thermostable and antibacterial properties[J]. *RSC advances*, 2017, 7(46): 28670-28676.
- [16] MADARIA A R, KUMAR A, ZHOU C. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens.[J]. *Nanotechnology*, 2011, 22(24): 245201.
- [17] AKTER T, KIM W S. Reversibly stretchable transparent conductive coatings of spray-deposited silver nanowires[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2012, 4(4): 1855.
- [18] HAUGER T C, ALRAFIA S M I, BURIK J M. Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing adhesion, roughness, and conductivity[J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(23): 12663-12671.
- [19] LIN Y J, ZHAMU A, JANG B Z, et al. Ultrasonic spray coating of conducting and transparent films from combined graphene and conductive nano filaments: WO/2014/159656[P]. 2014-08-17.
- [20] JIANG Y, XI J, WU Z, et al. Highly transparent, conductive, flexible resin films embedded with silver nanowires.[J]. *Langmuir*, 2015, 31(17): 4950-4957.
- [21] GUO X, GUO C W, WANG C, et al. AlGaInP LED with low-speed spin-coating silver nanowires as transparent conductive layer[J]. *Nanoscale research letters*, 2014, 9(1): 670.
- [22] LIU R, TAN M, ZHANG X, et al. Solution-processed composite electrodes composed of silver nanowires and aluminum-doped zinc oxide nanoparticles for thin-film solar cells applications[J]. *Solar energy materials & solar cells*, 2018, 174: 584-592.
- [23] HU L B, KIM H S, LEE J Y, et al. Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes[J]. *ACS nano*, 2010, 4(5): 2955-2963.
- [24] LI Y, CUI P, WANG L, et al. Highly bendable, conductive, and transparent film by an enhanced adhesion of silver nanowires[J]. *Applied materials & interfaces*, 2013, 5(18): 9155-9160.
- [25] ZENG X Y, ZHANG Q K, YU R M, et al. A new transparent conductor: silver nanowire film buried at the surface of a transparent polymer[J]. *Advanced materials*, 2010, 22(40): 4484-4488.
- [26] WONG W N M, YANG C, YUEN M M F. Gravure printed hydrophobic templates onto PET films for guiding the assembly of nanowires: Towards the ultralow-cost transparent conductive electrodes[J]. 2011, 301(4): 1217-1220.
- [27] SONG L N, MYERS A C, ADAMS J J, et al. Stretchable and reversibly deformable radio frequency antennas based on silver nanowires [J]. *Appl mater interfaces*, 2014(6): 4248-4253.
- [28] NAITO K, INUZUKA R, YOSHINAGA N, et al. Transparent conducting films composed of graphene oxide/Ag nanowire/ graphene oxide/PET[J]. *Synthetic metals*, 2018, 237: 50-55.