

doi:10.3788/gzxb20184711.1131002

# 高均匀性柔性纳米银线透明导电薄膜的制备及其性能研究

胥靖<sup>1,3</sup>, 杨健君<sup>2,3</sup>, 钟建<sup>1</sup>, 曾维<sup>1,3</sup>, 杨凯强<sup>3,4</sup>

(1 电子科技大学 光电科学与工程学院, 成都 610054)

(2 电子科技大学 中山学院 电子信息学院, 广东 中山 528402)

(3 电子薄膜与集成器件国家重点实验室中山分实验室, 广东 中山 528402)

(4 电子科技大学 电子科学与工程学院(示范性微电子学院), 成都 610054)

**摘 要:**对真空抽滤法进行了改进, 制备出高均匀性且只存在极少量纳米银微粒的纳米银线透明导电薄膜。将纳米银线在同一片衬底上依次进行真空抽滤和压制并重复多次, 然后对制备的透明导电薄膜的表面形貌以及透光率和方阻的分布进行了讨论。结果表明通过三次压制制备出的导电薄膜的透光率约为 82.7%, 平均方阻为 7.47  $\Omega/\text{sq}$ 。

**关键词:**柔性透明导电薄膜; 纳米银线; 纳米银粒子; 真空抽滤; 方阻; 透光率

中图分类号: O484.4; TB31

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2018)11-1131002-6

## Preparation and Performance Research of Highly Homogeneous Silver Nanowire Transparent Conductive Films on the Flexible Substrate

XU Jing<sup>1,3</sup>, YANG Jian-jun<sup>2,3</sup>, ZHONG Jian<sup>1</sup>, ZENG Wei<sup>1,3</sup>, YANG Kai-qiang<sup>3,4</sup>

(1 School of Optoelectronic Science and Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(2 School of Electronic and Information Engineering, University of Electronic Science and Technology of China Zhongshan Institute, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

(3 State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices Zhongshan Branch, Zhongshan, Guangdong 528402, China)

(4 School of Electronic Science and Engineering (National Exemplary School of Microelectronics), University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Highly homogeneous silver nanowire films with few silver nanoparticles are prepared with the method of improved vacuum filtration. Silver nanowires are pressed on the flexible substrates in order after processing vacuum filtration on the same substrate and repeat it for several times. The surface topography and the distributions of transmittance and sheet resistance of manufactured transparent conductive films are discussed. The result shows that the average sheet resistance of the film fabricated by three-times vacuum filtration reaches 7.47  $\Omega/\text{sq}$  with a transmittance of 82.5%.

**Key words:** Flexible transparent conductive films; Silver nanowires; Silver nanoparticles; Vacuum filtration; Sheet resistance; Transmittance

**OCIS Codes:** 310.0310; 160.2100; 160.2710; 160.4236; 160.4670

## 0 引言

透明导电薄膜(Transparent Conductive Film, TCF)是一种具备良好导电性和高透光率的薄膜, 广泛应用于有机电致发光二极管(Organic Light Emitting Diodes, OLEDs)、有机太阳能电池(Organic Solar Cell,

基金项目: 国家重点研究发展计划(No. 2018YFB0407100-02)资助

第一作者: 胥靖(1992-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米银线透明导电薄膜. Email: edxujing@qq.com

导师(通讯作者): 杨健君(1974-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电材料及器件. Email: sdyman@uestc.edu.cn

收稿日期: 2018-07-09; 录用日期: 2018-08-27

<http://www.photon.ac.cn>

OSC)等<sup>[1-2]</sup>.透明导电薄膜按其组成可以大致分为金属导电薄膜<sup>[3]</sup>、氧化物导电薄膜<sup>[4]</sup>、有机高分子导电薄膜<sup>[5]</sup>、类石墨烯导电薄膜<sup>[6]</sup>和金属纳米线导电薄膜<sup>[7]</sup>.目前应用最广泛的是属于氧化物导电薄膜的氧化铟锡(Indium Tin Oxide, ITO)透明导电薄膜,但由于生产过程中需要掺入稀有元素铟使得其成本较高,同时其性质易脆,因此限制了其在柔性器件上的应用.目前由纳米银线(Silver Nanowires, Ag NWs)制备的柔性透明导电薄膜在透光率和导电性上都与ITO比较接近,同时其成本较低且可应用于柔性器件,因此极具研究价值.纳米银线透明导电薄膜中的纳米银线之间连接的好坏直接决定了其导电性的好坏,因此陆续有多种改善纳米银线间连接效果的方法被报道.HAUGER T C等<sup>[8]</sup>用热压的方式处理纳米银线透明导电薄膜,通过加热对纳米银线之间的连接处进行焊接从而提高薄膜的导电性能.除此之外采用光烧结处理<sup>[9]</sup>、导电聚合物处理<sup>[10]</sup>、化学处理<sup>[11-12]</sup>、去除PVP<sup>[13]</sup>等处理方式也可以起到类似的作用.LEE J等<sup>[14]</sup>采用超长纳米银线制备柔性透明导电薄膜,可增强连接效果.由于在纳米银线导电薄膜上纳米银线的分布是随机的,因此在薄膜的均匀性方面还存在问题亟待解决.

本文通过改进真空抽滤法,研究了不同的真空抽滤次数下制备的薄膜的方阻和透光率的分布情况,获得方阻分布比较均匀的纳米银线导电薄膜,且薄膜上的纳米银微粒得到较为明显的去除.

## 1 实验

### 1.1 试剂和表征仪器

实验材料和试剂:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),合肥微晶材料科技有限公司;微孔滤膜(孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ ),天津市津腾实验设备有限公司;乙二醇,天津大茂化学试剂厂;硝酸银、分子量为10 000的聚乙烯吡咯烷酮(PVP),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;氯化铁,上海迈瑞尔化学技术有限公司.

实验设备和表征仪器:粉末压片机,天津市拓普仪器有限公司生产,FW-5型;隔膜真空抽滤机,天津市津腾实验设备有限公司生产,GM-0.33B型;光学显微镜,日本Olympus公司生产,BX51M型;扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM),德国ZEISS公司生产,EVO 10型;四探针方阻测试仪,苏州市百神科技有限公司生产,SX1944型;透光率测试仪,上海广照光电科技有限公司生产,GZ502A型.

### 1.2 PET衬底的预处理

PET是一种具有极高透光率的柔性材料,也是最常用的柔性衬底材料之一,但PET表面存在疏水性,不利于纳米银线的粘附,因此需要对PET表面进行预处理以改善表面的亲水性.首先配制好食人鱼溶液<sup>[15]</sup>(即将浓硫酸和30%过氧化氢溶液以7:3混合而成)并放置于通风厨中冷却至室温;然后将PET剪成 $3\ \text{cm}\times 3\ \text{cm}$ 大小,撕去保护膜后轻放于食人鱼溶液液面;2 h后取出PET,用去离子水冲洗表面多次后,用氮气吹干备用.

### 1.3 纳米银线的制备

取 $0.044\ 3\ \text{g}$ 无水氯化铁溶于 $40\ \text{mL}$ 乙二醇,得溶液A;取 $1.5\ \text{mL}$ 溶液A与 $50\ \text{mL}$ 乙二醇混合均匀得溶液B;取 $1.299\ \text{g}$ 分子量为10 000的PVP溶于 $40\ \text{mL}$ 溶液B,得溶液C;取 $0.649\ 5\ \text{g}$ 硝酸银溶于 $40\ \text{mL}$ 乙二醇,然后与溶液C混合均匀;将混合溶液倒入反应釜中并将反应釜放置于 $160^\circ\text{C}$ 的恒温箱中反应3 h.

将反应后的液体冷却至室温后,倒入离心管并以 $3\ 000\ \text{r/min}$ 的转速进行离心操作15 min,倒掉离心管中的上层液体;然后分别在离心管加入丙酮和无水乙醇进行离心操作;最后将离心后得到的沉淀分散于无水乙醇中使其浓度为 $0.125\ \text{mg/mL}$ .

### 1.4 改进的真空抽滤法

#### 1.4.1 一次真空抽滤制膜

取制备的纳米银线分散液 $0.4\ \text{mL}$ 注入 $300\ \text{mL}$ 去离子水中,并用超声波清洗机在 $30\ \text{W}$ 的功率下超声15 s;然后将超声后的液体静置5 min,将纳米银线真空抽滤到孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的微孔滤膜上;之后将微孔滤膜室温下放置15 min,用压片机以 $14\ \text{MPa}$ 的压强将微孔滤膜上的纳米银线压到已被预处理过的PET的那一面并持续1 min.

#### 1.4.2 两次真空抽滤制膜

取两份 $0.2\ \text{mL}$ 的纳米银线分散液,依次采用一次真空抽滤制膜的方法真空抽滤并压制到同一片PET衬底上.

### 1.4.3 三次真空抽滤制膜

分别取 0.15 mL、0.15 mL、0.1 mL 纳米银线分散液,依次采用一次真空抽滤的方法真空抽滤并压制到同一片 PET 衬底上.

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米银线透明导电薄膜的形貌表征

由图 1 可以看出,所制备的纳米银线长约为 20  $\mu\text{m}$ .图 2(a)和(b)分别为经过三次压制和经过一次压制所成的纳米银线薄膜的倍率为 2 000 的 SEM 图,从这两幅图可以看出由三次压制成的纳米银线薄膜更加均匀和密集,而经过一次压制成的纳米银线薄膜中具有较多更大的纳米银微粒.从图 2(c)可以看出,在倍率为 5 000 的 SEM 图像中经三次压制成的薄膜存在少量纳米银粒子,银线也基本保持完整.而在图 2(d)中,在倍率为 5 000 的 SEM 图像中一次压制成的薄膜上有较大的纳米银粒子且

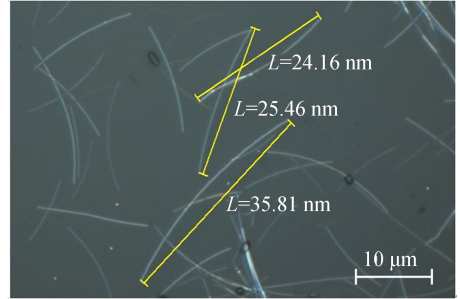
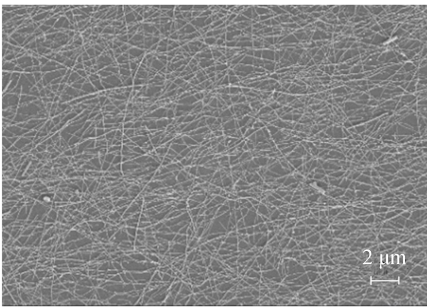
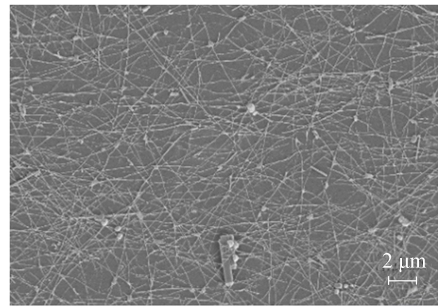


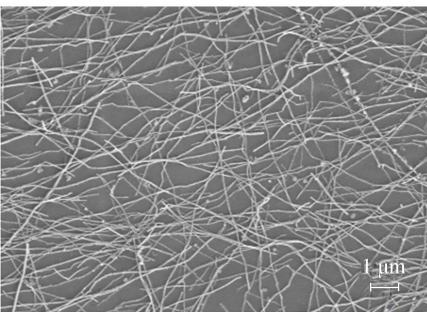
图 1 纳米银线薄膜的 SEM 图  
Fig.1 SEM images of Ag NW films



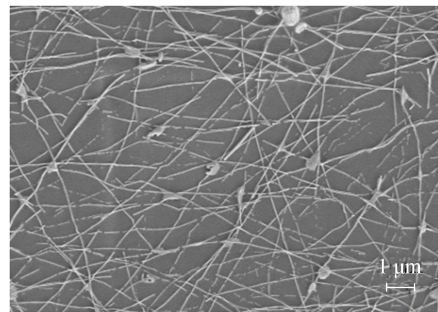
(a) Three-times vacuum filtration for 2000 $\times$  magnification



(b) One-times vacuum filtration for 2000 $\times$  magnification



(c) Three-times vacuum filtration for 5000 $\times$  magnification



(d) One-times vacuum filtration for 5000 $\times$  magnification

图 2 光学显微镜下纳米银线

Fig.2 Optical microscope image of Ag NW

银线更稀疏,部分银线存在断裂的情况.通过三次压制制备的纳米银线透明电极实物如图 3 所示.

由于纳米银线在真空抽滤的过程中随机分布,因此存在分布不均匀的情况.通过三次真空抽滤得到的三层纳米银线薄膜均存在不均匀现象,但是将它们依次压制到同一片衬底上后能相互弥补从而使薄膜整体的均匀性提高,如图 2(a)和(b)所呈现的一样.在一次真空抽滤的过程中,随着纳米银线在微孔滤膜上的沉积,纳米银线间的间隙越来越小,



图 3 基于 PET 衬底的纳米银线薄膜实物图  
Fig.3 Image of Ag NWfilms on PET substrate

从而越来越少的纳米银颗粒能够通过真空抽滤被过滤掉.而三次真空抽滤制膜是将一定量的纳米银线分三次真空抽滤到不同的微孔滤膜然后再压制到同一片衬底上,每次抽滤到微孔滤膜上的纳米银线分布较为稀疏,大量的纳米银粒子可以通过微孔滤膜的间隙被过滤掉,通过该方法制备的纳米银线透明导电薄膜上仅有少量的纳米银微粒,如图 2 所呈现的一样.

## 2.2 薄膜的方阻

由于纳米银线在薄膜上是随机分布的,因此薄膜的均匀性很难得到保证.从图 4(a)可以看出,在两次真空抽滤的过程中第一次真空抽滤后的薄膜 Two (1)的各测试点方阻相差较大,而在经过第二次真空抽滤后的薄膜 Two (2)的各测试点方阻相差较小;相比于一次真空抽滤后的薄膜 One,Two (2)具有较小的方阻且均匀性也更好.图 4(b)展示的是经过三次真空抽滤制备的薄膜 Three 1 和 Three 2 与经过一次真空抽滤制备的薄膜 One 1 和 One 2 的方阻分布,从图中可以看出,相比于薄膜 One 1 和 One 2,薄膜 Three 1 和 Three 2 在各测试点方阻相差更小,具有更好的均匀性.图 4(c)展示了经过三次真空抽滤压制成的薄膜 Three 1 和 Three 2 在每次压制成膜后其方阻的分布情况,明显可以看出在多次压制的过程中测试点的方阻值的波动范围在缩小,薄膜变得更加均匀.通过测量,样品 Three 1 和 Three 2 的平均方阻<sup>[16]</sup>均为  $7.47 \Omega/\text{sq}$ ,而样品 One 1 和 One 2 的平均方阻分别为  $11.67 \Omega/\text{sq}$  和  $7.90 \Omega/\text{sq}$ .

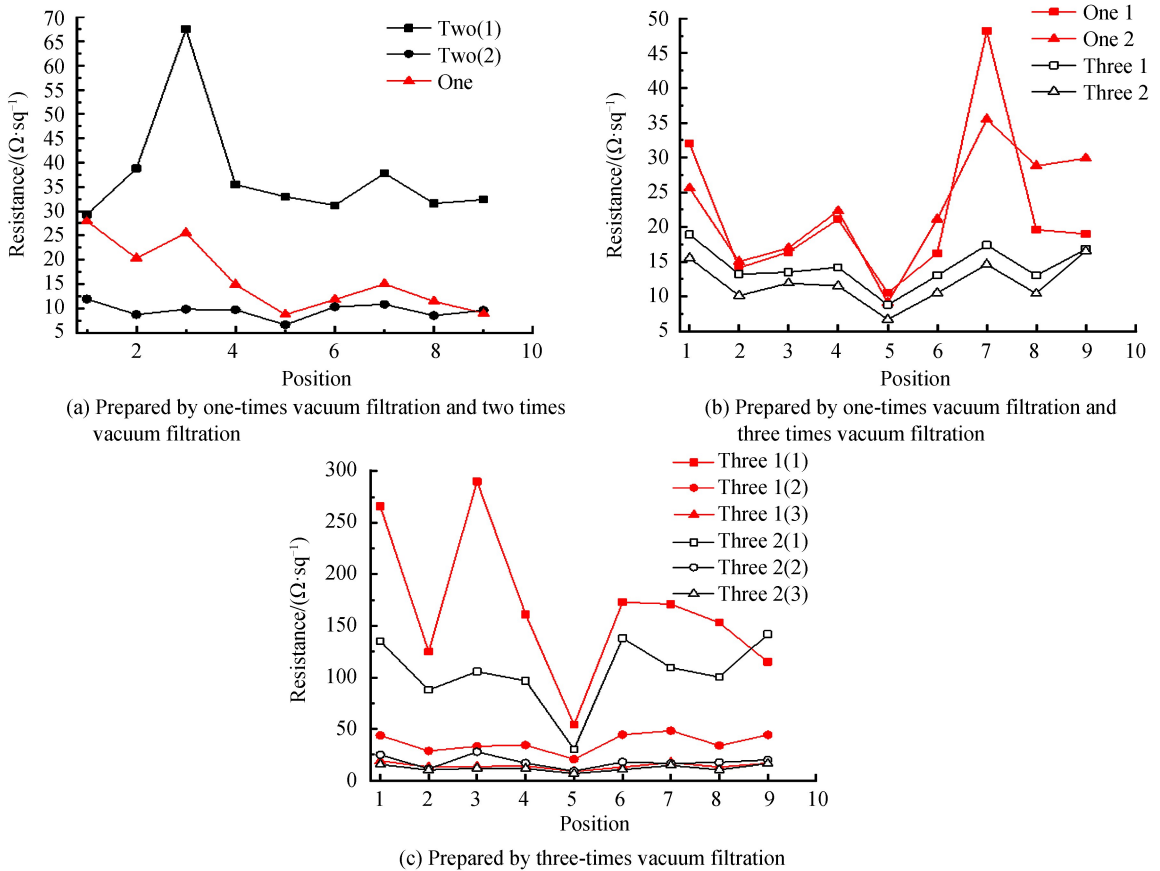


图 4 纳米银线薄膜的方阻分布

Fig.4 Sheet resistances distribution of Ag NW films

## 2.3 薄膜的透光率

从图 5(a)可以看出经过两次真空抽滤的薄膜比由一次真空抽滤得到的薄膜透光率(550 nm)略低,而薄膜 One 各测试点透光率相比于薄膜 Two (1)波动范围更小,在图 5(b)中通过一次真空抽滤压制成的薄膜 One 1 和 One 2 的透光率波动范围较大,同时采用三次真空抽滤的薄膜 Three 1 和 Three 2 的透光率也有较大的波动,且从图 5(c)可以看出在三次真空抽滤的过程中薄膜透光率的波动大小没有明显的减小,这说明透光率还受其他因素影响(如银线的长径比、银线的数量),同时经过三次真空抽滤压制得到的薄膜整体透光率略低于经过一次真空抽滤制备的薄膜,这也从侧面说明了经过三次压制得到的薄膜上纳米银线分布更均

匀和致密,经过三次真空抽滤制成的薄膜 Three 1 和 Three 2 的平均透光率分别为 81.76%和 83.63%.

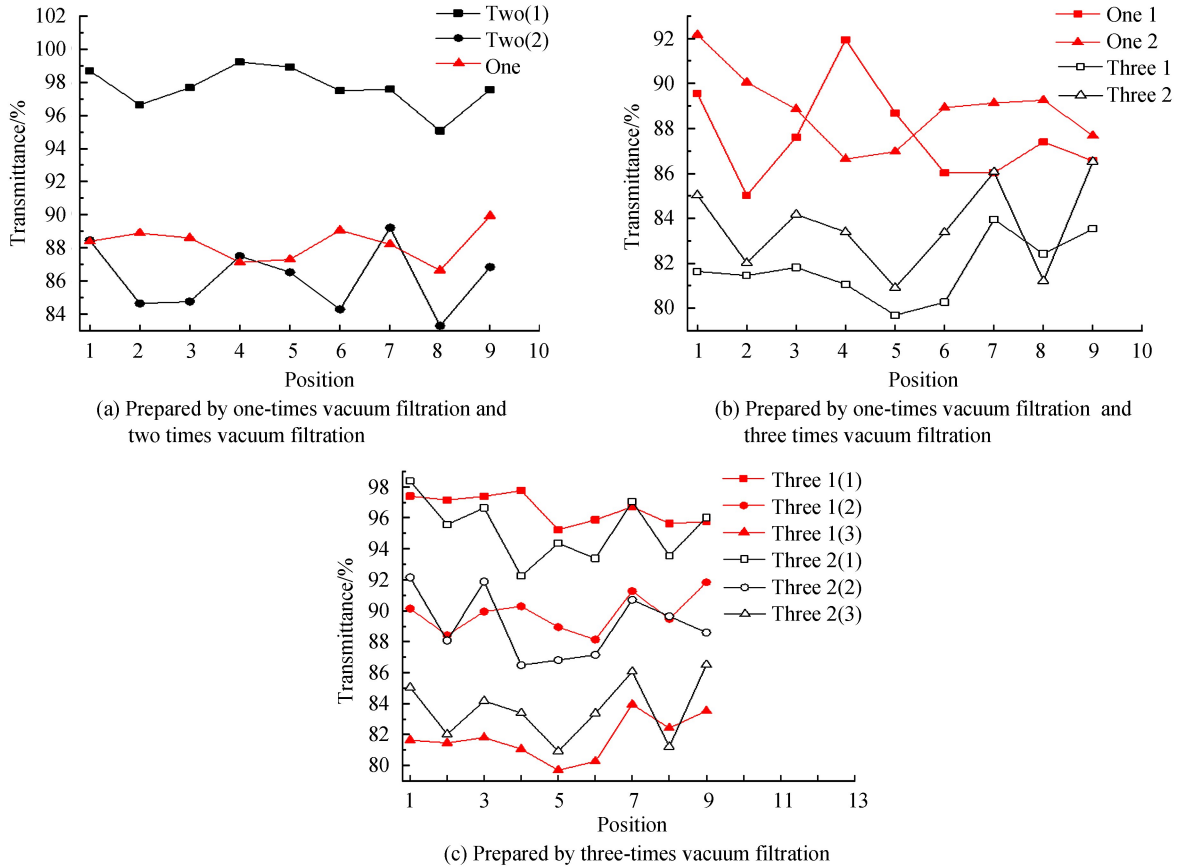


图 5 纳米银线薄膜的透光率分布

Fig.5 Transmittance distributions of Ag NW films

### 3 结论

采用三次压制成功制备出方阻和透光率分布更为均匀的纳米银线薄膜,其平均方阻可以低至  $7.47 \Omega/\text{sq}$ ,透光率为 82.7%.通过多次压制制备出的纳米银线薄膜表面具有较少的纳米银颗粒且纳米银线的分布更为均匀,但要得到使纳米银线薄膜具有最佳均匀性的压制次数还有待进一步研究.该方法操作简单,适合批量生产,可为纳米银线薄膜的制备提供有效且经济的途径.

#### 参考文献

- [1] WEI Bing-wu, WU Xin-kai, LIAN Lu, *et al.* A highly conductive and smooth AgNW/PEDOT:PSS film treated by hot-pressing as electrode for organic light emitting diode[J]. *Organic Electronics*, 2017, **43**(4): 182-188.
- [2] DONG H S, SANG W S, KIM J M, *et al.* Graphene transparent conductive electrodes doped with graphene quantum dots-mixed silver nanowires for highly-flexible organic solar cells[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, **744**(5): 1-6.
- [3] QI Liang-fei, ZHU Chao-ting, YANG Hua, *et al.* Research status and application analysis of transparent conductive thin films with metal mesh[J]. *Materials Review*, 2015, **29**(17): 31-36.
- [4] AYDIN E, SANKIR N D. AZO/metal/AZO transparent conductive oxide thin films for spray pyrolyzed copper indium sulfide based solar cells[J]. *Thin Solid Films*, 2018, **653**(5): 29-36.
- [5] LEE Y J, YEON C, LIM J W, *et al.* Flexible p-type PEDOT : PSS/a-Si:H hybrid thin film solar cells with boron-doped interlayer[J]. *Solar Energy*, 2018, **163**(3): 398-404.
- [6] ZHENG Qing-bin, LI Zhi-gang, YANG Jun-he, *et al.* Graphene oxide-based transparent conductive films[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, **64**(7): 200-247
- [7] TRUNG T N, AREPALLI V K, GUDALA R, *et al.* Polyol synthesis of ultrathin and high-aspect-ratio Ag nanowires for transparent conductive films[J]. *Materials Letters*, 2017, **194**(5): 66-69.
- [8] HAUGER T C, AL-RAFIA S M I, BURIK J M. Rolling silver nanowire electrodes: simultaneously addressing

- adhesion, roughness, and conductivity[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2013, **5**(23): 12663-12671.
- [9] JIU J, SUGAHARA T, NOGI M, *et al.* High-intensity pulse light sintering of silver nanowire transparent films on polymer substrates; the effect of the thermal properties of substrates on the performance of silver films[J]. *Nanoscale*, 2013, **5**(23): 11820-11828.
- [10] LEE J, LEE P, LEE H B, *et al.* Room-temperature nanosoldering of a very long metal nanowire network by conducting-polymer-assisted joining for a flexible touch-panel application[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, **23**(34): 4171-4176.
- [11] AHN J, SEO J W, KIM J Y, *et al.* Self-supplied nano-fusing and transferring metal nanostructures via surface oxide reduction[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, **8**(2): 1112-1119.
- [12] KIM S, JEON H R, AN C H, *et al.* Improvement of conductivity of Ag nanowires-networked film using 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene(DBU)[J]. *Materials Letters*, 2017, **193**(4): 63-66.
- [13] WANG J, JIU J, ARAKI T, *et al.* Silver nanowire electrodes: conductivity improvement without post-treatment and application in capacitive pressure sensors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2015, **7**(1): 51-58.
- [14] LEE J, LEE P, LEE H, *et al.* Very long Ag nanowire synthesis and its application in a highly transparent, conductive and flexible metal electrode touch panel[J]. *Nanoscale*, 2012, **4**(20): 6408-6414.
- [15] WANG Peng, YANG Shan. Study on the hydrophilic treatment of cover glass with piranha solution[J]. *Application of Chemical*, 2016, **45**(7): 1296-1298.
- [16] ZHU Yu, SUN Zheng-zong, YAN Zheng, *et al.* Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes[J]. *ACS Nano*, 2011, **5**(8): 6472-6479.

**Foundation item:** National Key Research and Development Program of China (No. 2018YFB0407100-02)

引用格式: XU Jing, YANG Jian-jun, ZHONG Jian, *et al.* Preparation and Performance Research of Highly Homogeneous Silver Nanowire Transparent Conductive Films on the Flexible Substrate[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(11): 1131002  
胥靖, 杨健君, 钟建, 等. 高均匀性柔性纳米银线透明导电薄膜的制备及其性能研究[J]. 光子学报, 2018, **47**(11): 1131002