

# 银纳米线基透明导电薄膜研究进展

杨 星<sup>1</sup>, 杜得喜<sup>1</sup>, 谢 辉<sup>2</sup>, 王悦辉<sup>2</sup>, 李晶泽<sup>1</sup>

(1. 电子科技大学, 四川 成都 610054)

(2. 电子科技大学中山学院, 广东 中山 528402)

**摘 要:** 随着电子产品不断向小型化和便携式等方向发展, 在柔性衬底上制备薄膜电子器件引起了人们越来越多的关注。其中柔性透明导电薄膜作为电子器件必备部件之一已成为重要的研究方向。传统的氧化铟锡材料因其柔韧性差等问题限制了在柔性器件中应用。银纳米线由于优异的导电导热性、良好的机械稳定性、可接受的价格和氧化物仍具有一定的导电性等特点, 被认为是最具潜力替代氧化铟锡的下一代柔性透明导电材料。本文介绍了银纳米线基透明导电薄膜的相关理论和制备方法、以及国内外银纳米线基透明导电薄膜的研究进展, 并对未来的发展方向进行了展望。

**关键词:** 纳米银线; 柔性透明导电薄膜; 制备; 进展

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)05-1707-10

氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 透明导电薄膜 (transparent conductive film, TCF) 因其良好的导电性能得到了广泛的应用, 但随着电子产品越来越向轻薄方向发展, ITO 已渐渐不能满足人们的需求, 因此柔性透明导电薄膜 (flexible transparent conductive film, FTCF) 的发展得到了越来越多的关注。

作为一维导电材料, 银纳米线 (silver nanowires, AgNWs) 具有很高的比表面积和优良的光学和电学性能, 以银纳米线构成的导电网络具有优异的导电性、可见光透过性和柔韧性, 因而被誉为最有可能替代 ITO 的 FTCF 材料<sup>[1]</sup>。

目前, 主要通过迈耶棒法、旋涂法、滴涂法、喷涂法、浸涂法、真空抽滤法和刷涂法等将银纳米线分散液涂布在柔性基材上成银纳米线基柔性透明导电薄膜。常用柔性基材大多为聚合物材料, 如有 PET 膜和 PI 膜等。然而, 仅通过涂布成膜工艺制备的导电薄膜性能往往不能达到实际的应用要求, 因而常采用热处理或者热压处理等后续处理方式改善导电薄膜的物理化学性能。尽管 AgNWs-FTCF 的制备技术已有较大发展, 但每种成膜工艺仍存在着缺陷, 比如薄膜均匀性差、与基底的附着力差、化学稳定性差、与器件的兼容性差等问题。

目前, 银纳米线基柔性透明导电薄膜主要应用于太阳能电池、无线射频识别技术、PCB 电路板、电致发光器件、薄膜晶体管等领域。随着科学技术的不断发展, 未来 AgNWs-FTCF 还可能应用于更多的科技领域。本文介绍了透明导电薄膜的相关理论, 总结了国

内外 AgNWs-FTCF 的制备方法和研究进展, 最后简要分析了其存在的问题和未来发展的趋势。

## 1 透明导电薄膜相关理论

金属透明导电薄膜的透光率和方阻可用下列关系式表示<sup>[2]</sup>:

$$T(\lambda) = \left[ 1 + \frac{Z_0 \sigma_{op}(\lambda)}{2R_s \sigma_{DC}} \right]^{-2} \quad (1)$$

其中,  $Z_0$  是自由空间阻抗 (impedance of free space), 其值为  $377 \Omega$ ,  $R_s$  为方阻,  $\sigma_{op}(\lambda)$  是指薄膜的光学传导率, 是波长  $\lambda$  的函数。 $\sigma_{DC}$  是薄膜的直流电导率。这一公式常被用来描述碳纳米管柔性透明导电薄膜<sup>[3]</sup>, 但是只适合分布密度较高、表面均匀致密的碳纳米管导电网络。AgNW 与碳纳米管都是一维导电材料, 因此在 AgNW 密度较低时此公式也不能正确表达 AgNWs-FTCF 的光电性能, 因此可以通过品质因数 (figure of merit, FoM,  $\lambda_{op}/\lambda_{DC}$ ) 来衡量薄膜的性能<sup>[4]</sup>。

逾渗理论是指系统中的组分如浓度、密度等一维改变到某一值时, 系统的某些性质会发生质的改变。当银纳米线直径远小于入射光波长时, 入射光的散射率会显著降低, 薄膜的透光性大大增强。Sorel 等<sup>[5]</sup>基于纳米线二维导电网络的逾渗现象, 对公式 (1) 重新修正得到新的关系式:

$$T = \left[ 1 + \frac{1}{\Pi} \left( \frac{Z_0}{R_s} \right)^{1/(n+1)} \right]^{-2} \quad (2)$$

收稿日期: 2018-05-10

基金项目: 国家自然科学基金 (61302044, 61671140); 中山市科技计划项目 (2015B2312, 2015B2300)

作者简介: 杨 星, 女, 1993 年生, 硕士, 电子科技大学微电子与固体电子学院, 四川 成都 610054, E-mail: julydlyx@126.com

$$\Pi = 2 \left[ \frac{\sigma_{OP} / \sigma_{DC}}{(Z_0 t_{min} \sigma_{OP})^n} \right]^{1/(n+1)} \quad (3)$$

其中,  $n$  是逾渗临界指数,  $\Pi$  是二维纳米线导电网络发生逾渗时的品质因数,  $t_{min}$  是纳米银线柔性透明导电薄膜的电导率与薄膜厚度相关的等效最小厚度。

除了薄膜的透光率和方阻, 导电薄膜的雾度值 (Haze value) 也是一项很重要的指标, 尤其是在透光器件的应用中, 其定义为如下公式<sup>[6]</sup>:

$$Haze = \frac{\Phi_{fs}}{\Phi_{ufs} + \Phi_{fs}} \times 100\% \quad (4)$$

其中,  $\Phi_{ufs}$  表示正向散射光,  $\Phi_{fs}$  表示正向未散射光。雾度代表了漫散射光线透过导电薄膜的程度, 较高的雾度值对应散射的增强和影像的模糊, 这在纳米线基透明导电薄膜中也是个常见的问题, 纳米线的随意排列造成表面粗糙度的增加。

导电薄膜的均匀性是导电薄膜性能是否良好的一项重要标准。Jia 等<sup>[7]</sup>定义了非均匀性因子 (non-uniformity factor, NUF) 来评估导电薄膜方阻的标准差, 表征导电薄膜的均匀性。

$$NUF = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_i - \bar{R})^2}{n \bar{R}^2}} \quad (5)$$

其中,  $n$  为薄膜上测量点的个数,  $R_i$  和  $\bar{R}$  分别为测量的方阻值和所有测量值的平均值。显然, NUF 越小, 测量方阻的标准差越小, 薄膜均匀性越好。

## 2 透明导电薄膜的制备方法

透明导电薄膜的制备主要包括银纳米线的合成、导电墨水的配置和导电薄膜的制备 3 个过程。目前 AgNWs-FTCF 制备主要是将 AgNWs 以悬浊液的形式分散在溶液中, 采用迈耶棒法、旋涂法、滴涂法、喷涂法、真空抽滤法、浸涂法和刷涂法<sup>[7-13]</sup>等将银纳米线分散液涂布在柔性基材上成膜。

### 2.1 迈耶棒法

迈耶棒法指利用迈耶棒直接在衬底上进行涂布的方法。首先将分散液滴在衬底一端, 然后沿某一方向用迈耶棒将液体铺平。迈耶棒法操作简单, 易于变换, 且成本较低, 可通过大范围涂布提高精度和均匀性, 但因迈耶棒带有螺纹, 螺纹之间容易残留涂布液体, 且涂布液体容易发生团聚, 分散不均匀。

Chiang 等<sup>[14]</sup>将玻璃片在特殊混合溶液中进行超声处理后, 在 90 °C 的加热板上采用迈耶棒涂布的方法, 将 2.5 mg/mL 纳米银线分散液通过计算机控制装置涂布在玻璃片上, 得到了方阻 20 Ω/sq, 透光率 94% 的透明导电电极。实验证明, 通过控制棒涂的速度可实现 AgNWs 的正交排列, 其方阻和透光率均优于随

意排列的 AgNWs。Jia 等<sup>[15]</sup>用玻璃棒刮涂的方法, 在动态加热条件下制备了方阻为 35 Ω/sq, 透光率高达 95.5% 的导电薄膜, 结果表明动态红外光加热比静态加热方阻的非均匀性降低了 6.7%。

### 2.2 旋涂法

旋涂法是指将涂布液体利用涂布机在基底上旋转铺开的方法。此方法可通过控制时间和速度来控制膜层厚度。旋涂法制备的薄膜十分均匀, 但表面粗糙, 且与衬底的接触不够好。

Chen 等<sup>[16]</sup>通过旋涂法在 PET 薄膜上淀积 3 mg/mL 的银纳米线溶液, 90 °C 下干燥 10 min, 并以相同方式在银膜表面淀积氧化锌前驱物保护膜得到 AgNW/ZnO 导电薄膜, 180 °C 下热处理 20 min 后, 导电膜方阻低至 9 Ω/sq, 透光率达 92%。Chen 等<sup>[17]</sup>先对玻璃或 PET 薄膜进行处理, 使其获得亲水性后, 通过旋涂的方法, 依次将 AgNW 悬浮液和 PEDOT:PSS 混合液均匀涂布在基底上, 120 °C 下干燥 20 min 得到复合薄膜, 证明了 PEDOT:PSS 膜层能有效提高 AgNW-TCFs 在光电设备应用中的稳定性。Xia 等<sup>[18]</sup>通过旋涂的方式在经过 TiO<sub>x</sub> 水溶胶处理的 PET 衬底上制备了导电薄膜, 其透光率高达 90.2%, 方阻 12.5 Ω/sq, 弯曲 512 周后方阻仍无明显变化。

### 2.3 喷涂法

喷涂法可利用喷枪、喷笔等实现。喷涂时可通过控制浓度、时间等来控制膜层的厚度, 操作方便, 基材适用范围广, 适合大规模生产, 具有很好的应用前景, 但薄膜的均匀性有待提高。

Kang 等<sup>[19]</sup>通过喷涂的方法, 将银纳米线嵌入涂覆有感光树脂 NOA 85 的 PET 薄膜上, 成功制备了 AgNW/NOA 85 复合型导电薄膜, 方阻 109 Ω/sq, 透光率 91.7%。其涂布过程如图 1。

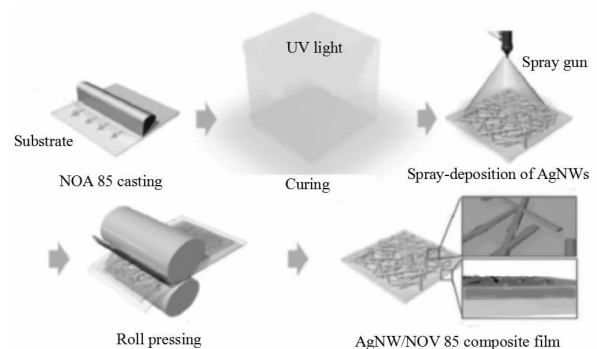


图 1 AgNW/NOA 85 导电薄膜涂布过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of coating process of AgNW/NOA 85 conductive film<sup>[19]</sup>

## 2.4 滴涂法

滴涂法,即将要涂布的液体直接滴落在目标衬底上,干燥后成膜的工艺。此方法操作过程中,银纳米线易发生团聚,干燥后会出现咖啡环效应,导致薄膜均匀性受到影响。

Wang 等<sup>[20]</sup>在制备导电薄膜前对含 PVP 的银纳米线分散液反复清洗并离心,使得银线表面 PVP 含量显著降低,然后通过滴涂的方法得到的导电薄膜透光率为 97.5%时,方阻为 204  $\Omega/\text{sq}$ ;透光率为 90%时,方阻为 15.6  $\Omega/\text{sq}$ 。

## 2.5 抽滤转移法

Xu 等<sup>[21]</sup>采用真空抽滤的方法在 PET 衬底上制备了透明导电薄膜。采用平均孔径为 0.8  $\mu\text{m}$  的过滤膜对银线分散液进行过滤,得到 AgNW 薄膜,然后将 AgNW 薄膜连带过滤膜转移到 PET 衬底上,100  $^{\circ}\text{C}$  加热 4 h,冷却至室温后去除滤膜。以此方法得到了不同银线浓度的导电薄膜,通过调节银线浓度,得到了最大透光率 83.0%,方阻 4.95  $\Omega/\text{sq}$  的导电薄膜。Madaria 等<sup>[22]</sup>通过真空抽滤的方式制备了透光率 85%,方阻 5  $\Omega/\text{sq}$  的透明导电薄膜。其首先将购买的 AgNW 分散液用异丙醇稀释到 0.208  $\text{mg}/\text{mL}$ ,然后通过阳极氧化铝滤膜将银线转移到 PDMS 膜层上,最后将银线膜层沉积在 PET 和经过处理的玻璃表面,其转移过程如图 2。本课题组也采用抽滤转移法制备了纳米银线透明导电薄膜,系统研究了材料、基底和工艺等对 AgNWs-FTCF 的影响<sup>[23]</sup>。

## 2.6 浸渍涂布法

浸渍涂布法是指将衬底浸泡在涂布分散液中,一定时间后取出,经过干燥过程去除残留在衬底表面分散液的溶剂,从而获得纳米线导电薄膜。该方法操作简单快捷,但薄膜均匀性易受到多种因素的影响,如浸入和取出速度、提拉过程中的重力因素等<sup>[24]</sup>。

Pu 等<sup>[25]</sup>通过二步浸渍工艺获得方阻 35  $\Omega/\text{sq}$ ,透光率 92%的导电薄膜,具体过程如图 3 所示。先将 PET 衬底浸入到 PDDA 溶液中,5 min 后取出,用氮气吹

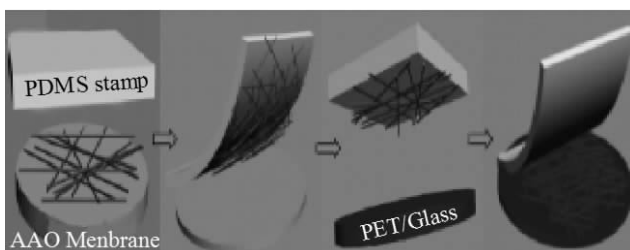


图 2 转移过程示意图

Fig.2 Schematic diagram of the transfer process<sup>[22]</sup>

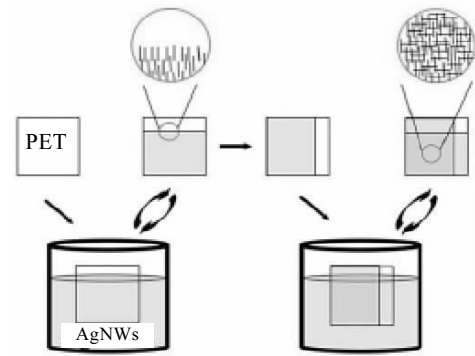


图 3 二步浸渍法过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of the two step impregnation process<sup>[25]</sup>

干,然后将衬底用机械电机浸入银线分散液以控制速度,取出后空气干燥,随后将衬底旋转 90 $^{\circ}$  进行二次浸泡,最后在 80  $^{\circ}\text{C}$  下加热 5 h,20 MPa 加压 10 s。

## 2.7 刷涂法

刷涂法是指用油漆刷等直接在衬底上快速刷涂涂布液体的方法。该方法工艺简便易行,可与卷对卷工艺结合,实现大规模生产。Lim 等<sup>[26]</sup>采用刷涂的方法在表面亲水处理的 PET 衬底上制备了银纳米线导电薄膜。该薄膜方阻 38.7  $\Omega/\text{sq}$ ,透光率 87.62%,且具有良好的柔韧性。Kang 等<sup>[27]</sup>采用刷涂法在 PET 衬底上制备了方阻 26.4  $\Omega/\text{sq}$ ,透光率 81.8%,柔韧性良好的柔性透明导电薄膜,

## 2.8 喷墨印制法

喷墨印制法是指利用喷墨打印设备直接将墨水打印在衬底上来形成线路图案和薄膜的方法。该方法简单可行,基材适用广,且非接触式成膜不会对薄膜产生污染,但批量打印能力较差。

Finn 等<sup>[28]</sup>制备纳米银线导电墨水,采用喷墨打印的方式在 PET 膜衬底上打印线路,探究了打印工艺对薄膜光电性能的影响。

科研工作者通过不同的成膜方式制备了性能优良的 AgNWs-FTCF,每种方法各有长短,实际应用中要根据实验需求选择适当的成膜方法,表 1 总结了各成膜工艺的优点与不足。

## 3 纳米银线基柔性透明导电薄膜研究进展

为了提高银纳米线透明导电薄膜导电性和透光性,科研人员做了大量的工作,深入研究了各种因素对导电薄膜性能的影响,不断提高导电薄膜的性能。

表 1 不同成膜工艺的优缺点

Table 1 Advantages and disadvantages of different film forming processes

Method	Advantages	Disadvantages
Meyer bar coating	Easy to operate and change, low cost, high precision large area coating with good distribution	Easy to agglomerate and poor distribution uniformity
Spin coating	Efficient and fast, high film	Rough surface and poor adhesion
Spray coating	Easy to operate, wide range of substrates, suitable for large-scale production	Uniformity needs to be improved
Drop coating	Simple and fast	Easy to agglomerate and coffee ring effect
Vacuum pumping transfer	Uniform, easy to control the thickness, suitable for laboratory operation	Limited film size, easy to introduce defects, not suitable for industrial applications
Dip coating	Simple and fast	Uneven distribution
Brush coating	Easy to operate	Non-uniform film surface, combined with roll-to-roll process for large-scale production
Inkjet printing	Easy to operate, wide application range of the substrate, no pollution to the film during printing process	Not suitable for large-scale production

### 3.1 透光率

透光性是透明导电薄膜的一项重要参数，当薄膜厚度小于入射光波长时，薄膜仅有少量光线被吸收。为了提高薄膜的透光性，主要从以下 3 方面考虑：

#### (1) 改善衬底材料

衬底材料直接影响薄膜的透光性能。Jiang 等<sup>[29]</sup>用 5 种有机物制备了复合树脂代替 PET 衬底，随后以旋涂的方式将 AgNW 嵌入复合树脂中，在聚四氟乙烯衬底上加热成膜后剥落下来，此方法使得薄膜透光率得到明显改善。

#### (2) 改善银线参数

银纳米线的长度、直径和长径比都直接影响导电薄膜的透光性。

纳米银线的长度越长，形成纳米银线导电网络所需要线的数目和接触点越少，纳米银线导电网络的导电能力越强，透光率也越高<sup>[30]</sup>。Araki 等<sup>[31]</sup>采用一步多元醇法通过调控反应时间和搅拌速度制备了最大长度为 230 μm，直径 91 nm 的超长银纳米线。采用该材料制备的银线薄膜雾度仅为 3.4%~1.6%，方阻为 24~109 Ω/sq，透光率为 94%~97%。即使在室温且不做任何后处理的条件下，超长银线制备的透明电极方阻可达 19 Ω/sq，透光率 80%，比普通银线低 6 个数量级。

Bergin 等<sup>[32]</sup>结合实验与理论模拟研究了纳米银线的直径对薄膜性能的影响研究表明，在薄膜方阻一定

的情况下，银线直径大于 20 nm 时，AgNW 的直径越大，薄膜透光率越高。AgNW 直径小于 20 nm 时则会出现相反的趋势。这说明 AgNW 直径并不是越细越好。只有当 AgNW 直径小于 20 nm 时，AgNW 越细越有利于光线的透过。遗憾的是，目前还没有文献报道过纳米银线直径小于 20 nm 的 AgNWs-TCF。Ahn 等<sup>[33]</sup>通过浸渍涂布的方法将 5 mg/mL 的银纳米线异丙醇分散液涂布在载玻片上，分别用长径比为 600 和 80 的 AgNW 制备导电薄膜，研究出了方阻和透光率之间的关系优化制造工艺。

薄膜制造工艺过程与薄膜的透光率密切相关。Leem 等<sup>[34]</sup>采用旋涂的方法制备透明导电薄膜，并研究了不同转速（1000~5000 r/min）对薄膜透光率的影响。当转速较高时，墨水在薄膜表面的覆盖率降低，从而使得薄膜的透光率升高。实验中所有的薄膜在 500~800 nm 波长范围内，透光率均高于 88%，波长较短时由于表面等离子体的存在使得透光率下降。

#### (3) 减少表面反射

光在两种介质中传播，部分光线在界面处被反射，从而使得薄膜透光率下降。为降低薄膜的反射率，科学家们提出了一种新颖的薄膜结构——蛾眼型结构（moth-eye nanostructure）。这种结构表面具有许多亚微米级的凸起，可以产生光散射，减少了光的反射。Zhang 等<sup>[35]</sup>采用卷对卷紫外纳米压印技术（roll-to-roll ultraviolet nanoimprint lithography, R2R UV-NIL）在 PET 衬底上制作了银纳米线蛾眼型透明导电薄膜（AgNWs-Moth eye TCEs, SMEs），其过程如图 4a。在 PET 衬底的一侧以 R2R UV-NIL 的方式制作蛾眼型结构，在衬底另一侧用迈耶棒涂布银纳米线。经测试发现，采用该结构后，PET 衬底透光率由 88% 上升至 93%，薄膜透光率从 81.3% 上升至 86%，且薄膜方阻并无变化。此外，实验还研究了涂覆层数和压力保持时间与透光率的关系，如图 4b。

### 3.2 导电性

Bid 等<sup>[36]</sup>研究发现当纳米线的直径接近于或小于块材的电子平均自由程时，晶面对自由电子的散射起主导作用，使得电子的平均自由程减小，进而使纳米线的电子电导率小于块材的电子电导率。银线长度是影响导电性的一个重要因素。Sorel 等<sup>[37]</sup>通过超声的方法将同种银线断裂成平均长度不同的银线，继而研究了不同长度的银线对导电性的影响。实验结果如图 5。超声时间越长，银线长度越短，电导率越大，导电性越强。超声时间与长度遵循以下关系  $L \propto \tau^{-0.34}$ ，根据实验结果，Sorel 等大胆假设电导率与长度成正比，而不是以往所定义的  $\sigma_{DC}, B \propto L^a (a=1.46)$ <sup>[38]</sup>。

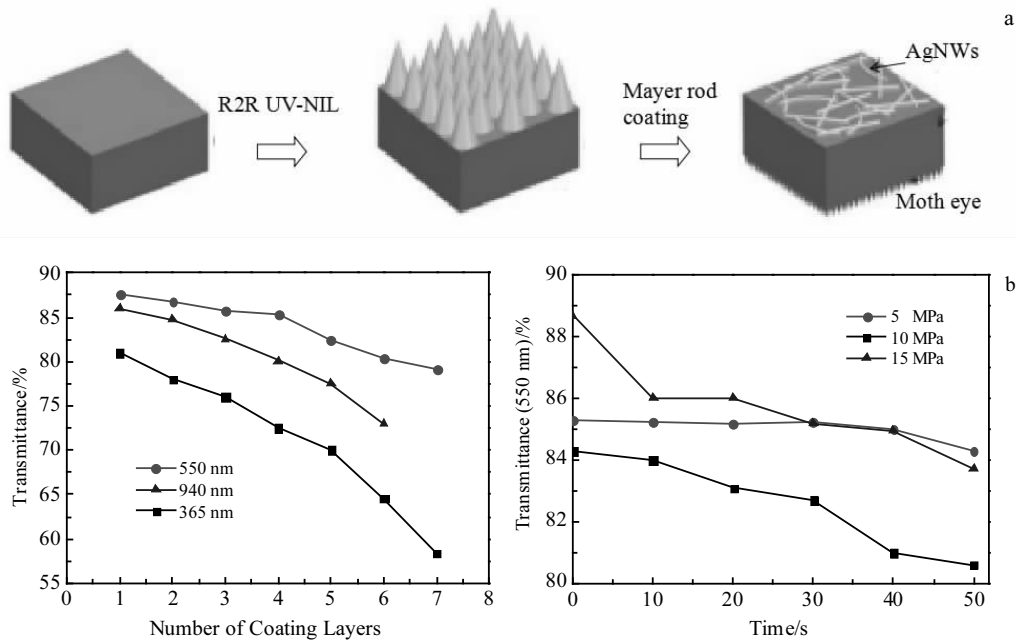


图 4 SMEs 制作过程示意图及涂覆层数、保压时间与透光率关系

Fig.4 Schematic diagram of manufacturing process of SMEs (a); relationship between number of coating layers, holding time and transmittance<sup>[34]</sup> (b)

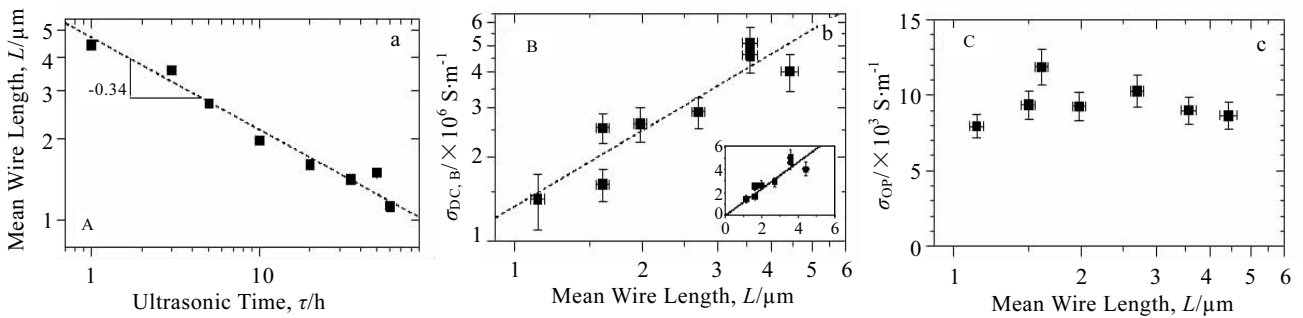


图 5 超声时间与银线长度的关系及长度与导电性的关系

Fig.5 Relationship between ultrasonic time and length of silver nanowires (a), as well as length and conductivity (b, c)<sup>[37]</sup>

银线之间的接触电阻要比其内部电阻大得多<sup>[39]</sup>, 因此, 不仅可通过增加银线的长度以减少接触点, 还可以通过降低银线间的接触电阻来进一步提高导电薄膜导电性。

吸附在银线表面的 PVP 作为绝缘层, 阻碍了线与线的电气连接, 提高了接触电阻, 去除 PVP 绝缘层可以有效降低薄膜方阻。通常可采用两种途径实现—预处理和后处理。

Wang 等<sup>[40]</sup>采用预处理清洗法将 PVP 绝缘层厚度由 13.19 nm 减小到 0.96 nm, 方阻分别为 15 和 204 Ω/sq 的银线薄膜透光率分别达到 90% 和 97.5%。

Tokuno 等<sup>[41]</sup>分别用热处理和压力处理改善 AgNWs-FTCF 的接触电阻。图 6a<sub>1</sub> 和 6b<sub>1</sub> 为原始的

AgNW 导电网络, 平均方阻 6.9 × 10<sup>6</sup> Ω/sq。从图中可以看出, 纳米银线导电网络之间还有残余的 PVP, 银线间仅有微弱的连接。200 °C 加热 20 min 以后, 由图 6a<sub>2</sub> 和 6b<sub>2</sub> 所示, 可以看出, 部分 PVP 被去除, 纳米银线的接触点融化, 平均方阻降至 9.5 Ω/sq, 银线之间紧密连接。但是, 一般的柔性基底大多为聚合物, 高温处理会对基底造成损坏。从图 6a<sub>3</sub> 和 6b<sub>3</sub> 可以看出, 去离子水和乙醇清洗可彻底去除银线表面残留的 PVP, 但银线之间仍为弱连接, 平均方阻 1.8 × 10<sup>4</sup> Ω/sq。清洗后的样品在 25 MPa 下处理 5 s 后, 如图 6a<sub>4</sub> 和 6b<sub>4</sub> 所示, 银线间的接触点被压在一起, 银线之间的连接更加紧密, 平均方阻降至 8.6 Ω/sq。

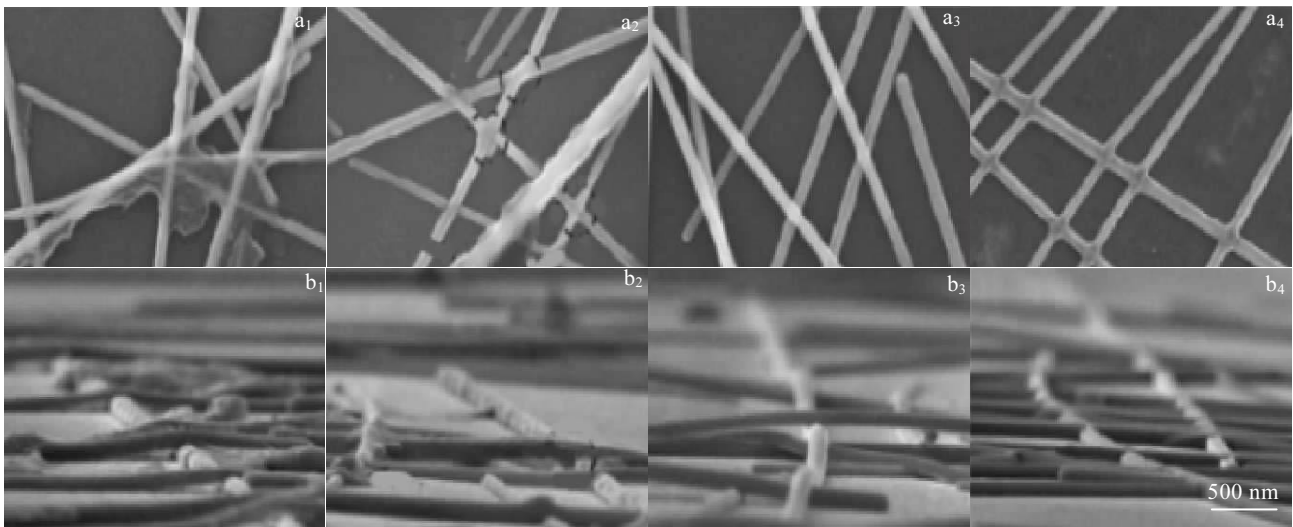
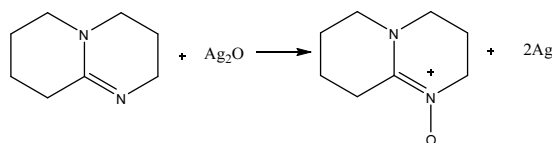


图 6 未处理及经不同条件处理的银线网络 SEM 照片

Fig.6 SEM images of untreated network of silver nanowires (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>), original sample after heating at 200 °C for 20 min (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>), silver nanowires network after cleaning (a<sub>3</sub>, b<sub>3</sub>), and cleaned samples treated for 5 s at 25 MPa (a<sub>4</sub>, b<sub>4</sub>)<sup>[41]</sup>

光烧结不仅可以增强薄膜的导电性，还能增强薄膜与衬底间的附着力。一方面，纳米物质的前驱物，包括金属前驱物，吸收了大部分辐射能量，并将光能转化为热能，温度快速升高，使得烧结过程更快完成；另一方面，非金属衬底（聚合物、玻璃等）不会吸收光，因而衬底不会被损坏。Jiu 等<sup>[42]</sup>采用不同强度的高强度脉冲光（high-intensity pulsed light, HIPL）照射 AgNW 薄膜，脉冲持续时间固定在 50 μs，得出了脉冲光强与方阻的关系。

银线表面氧化是影响银线电阻的一项重要因素。Kim 等<sup>[43]</sup>用氨水对银线进行化学处理，实验表明，氨水确实可有效去除银线表面的氧，但当处理时间超过一定值时，银线表面会受到严重损坏致使电导率下降，如图 7a~7c 所示。为改进此方法，他们改用 DBU（1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene）对 AgNW 进行化学处理，实验证明，DBU 能够有效改善银线电导率，并且对银线表面没有损坏如图 7d。从图 7e 可以看出，随着 DBU 处理时间的增加，薄膜方阻不断减小。有关反应可用以下反应解释：



Tang 等<sup>[44]</sup>通过先打印后烧结的叠层方法制备了透明导电薄膜，并探究了打印层数与电导率和烧结后

覆盖率的关系，烧结条件为 90 °C 下烧结 5 min。实验发现，随着打印层数的增加，电导率增加，基底表面覆盖率增加。当打印层数达到 14 层时，电导率达到最佳值 4.8 μΩ·cm，并且墨水在 PET 衬底上的覆盖率达到 94.5%，

由于单种材料不可避免地存在某些缺陷，科学家们尝试用银纳米线与其他材料复合，以提高导电薄膜的光电性能，常用材料有碳纳米管、石墨烯、导电聚合物以及其他金属氧化物。在银线表面包覆一层保护膜，既可以增强 AgNW 导电薄膜的导电性，又可以利用保护层与基底的良好接触增强薄膜与衬底的附着性，以防止薄膜从衬底脱落。

Lee 等<sup>[45]</sup>采用刷涂的方法在 PET 衬底上制备了 PEDOT:PSS 双面保护的银线薄膜电极，方阻低至 13.96 Ω/sq，透光率 80.48%。Sohn 等<sup>[46]</sup>利用 AgNW 和双掺杂的石墨烯材料制备了复合型导电薄膜，研究了不同掺杂类型（p/p, p/n, n/p, n/n）的石墨烯对复合薄膜的影响。实验证明，在对薄膜透光率基本无影响的前提下，该方法可以有效提高导电薄膜的导电性，且 p/p 型（掺杂物为 HNO<sub>3</sub>）双掺杂是提高导电薄膜光电性能的最佳方式。AgNW-p/p 型双掺杂石墨烯复合导电膜方阻远远低于 AgNW 薄膜和 AgNW-石墨烯薄膜，但降低方阻的同时，透光率不及 AgNW 薄膜，但相较于双掺杂石墨烯薄膜，银的加入也仅仅使复合薄膜透光率产生轻微的下降（小于 0.5%）。

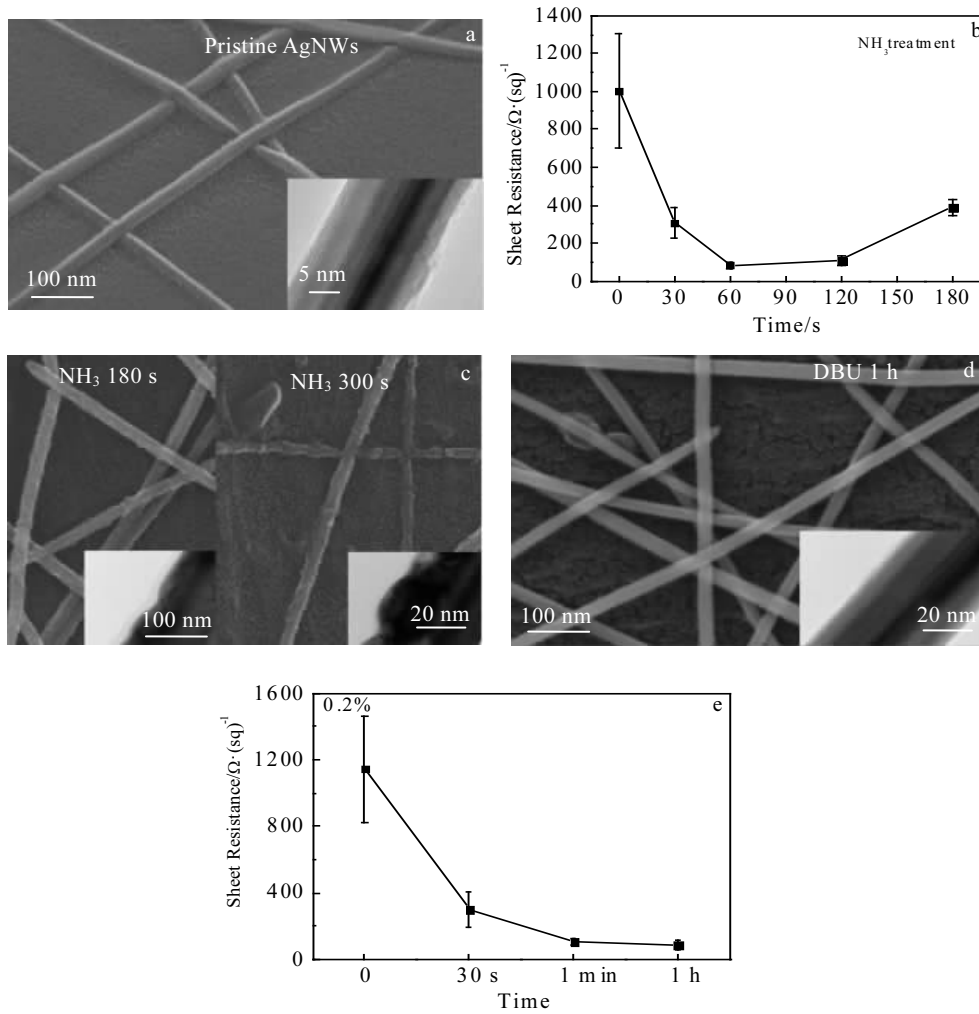


图 7 原始银线 SEM 照片, 氨处理时间与银线方阻的关系, 氨处理后银线形貌 SEM 照片, DBU 处理 1 h 银线形貌, 银线固含量为 0.2%时 DBU 处理时间与方阻的关系

Fig.7 SEM image of original AgNWs (a), the relationship between ammonia treatment time and AgNWs sheet resistance (b), SEM image of AgNWs' morphology after ammonia treatment (c), morphology of AgNWs after DBU treatment for 1 h (d), and the relationship between DBU treatment time and resistance when the solid content is 0.2% (e)<sup>[43]</sup>

银纳米线基柔性透明导电薄膜与柔性基底的附着性是影响其应用的关键因素。Jing 等<sup>[47]</sup>利用抽滤转移的方法在 PET 衬底上制备了 AgNW 与碳纳米管的混合薄膜。结果表明, 当方阻值在 20.9 到 53.9 Ω/sq 之间时, 复合薄膜透光率范围为 84%到 91%, 并且二次机械挤压过程不仅可以降低薄膜表面的粗糙度, 还可以有效提高导电膜与衬底之间的附着性。

薄膜的表面粗糙度是影响其进一步应用的关键, 为此, 科学家做出了大量有益的探索。通常解决办法有两种, 一是制备更细更长的银纳米线; 二是引入复合材料。

Huang 等<sup>[48]</sup>在 PI 膜衬底上制备了 AZO/AgNW/AZO 结构, 其中 AZO 为掺铝氧化锌。实验证明, 250 °C 下加热 1 h 后, 复合薄膜显示出极好的热稳定性, 方阻改变率小于 10%, 薄膜方阻低至 8.6 Ω/sq, 但薄膜透光率仅有 74.4%。图 8 给出了 AZO/AgNW 结构和 AZO/AgNW/AZO 结构的截面图, 从图中可以明显看出, AZO/AgNW/AZO 结构显著降低了薄膜表面的粗糙程度。

更细更长银线的使用使得导电网络接触点减少, 面积减小, 从而达到降低导电薄膜表面粗糙度的效果。

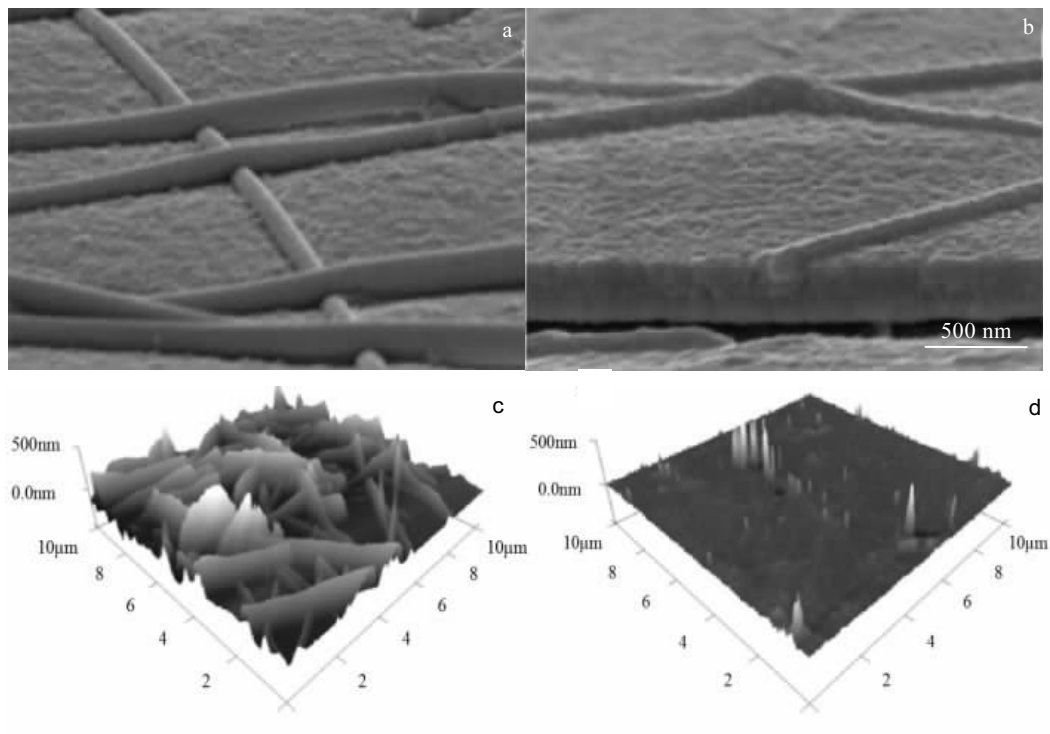


图 8 AZO/AgNW 和 AZO/AgNW/AZO 结构的 SEM 照片及表面粗糙度

Fig.8 SEM images (a, b) and surface roughness (c, d): (a, c) AZO/AgNW structure and (b, d) AZO/AgNW/AZO structure<sup>[48]</sup>

Liu 等<sup>[49]</sup>合成了平均直径 30 nm 的超细银纳米线，产量高达 90%，并以此为原料制备了透明导电薄膜，薄膜方阻低至 12.2 Ω/sq，透光率为 83.3%。观察发现，银线连接点面积小，薄膜表面光滑。

Lee 等<sup>[50]</sup>采用连续多步生长法 (successive multistep growth, SMG) 合成了最大长度 400~500 μm，平均长度 120 μm 的银线，其中长度较长的银线透明度高达 85%~90%，方块电阻为 18~19 Ω/sq。观察薄膜表面发现，导电网络接触点少，薄膜表面粗糙度降低。图 9 给出了表面网络 SEM 照片。

#### 4 未来发展趋势

AgNWs-FTCF 因其优异的光电性能，现已被应用于 RFID、太阳能电池、PCB 集成电路板、OLED、薄膜晶体管等领域。随着技术的发展，还有可能应用于更多的科技领域。尽管 AgNWs-FTCF 各方面性能不断被完善，但一些关键问题仍未解决，如：表面粗糙、薄膜均匀性差、与器件兼容性不好问题。为了进一步开发银纳米线柔性透明导电薄膜的应用潜力，可以从以下 2 个方向开展更深入的研究：(1) 理论计算得出，AgNW 直径小于 20 nm 时可表现出超高的透光性，纳

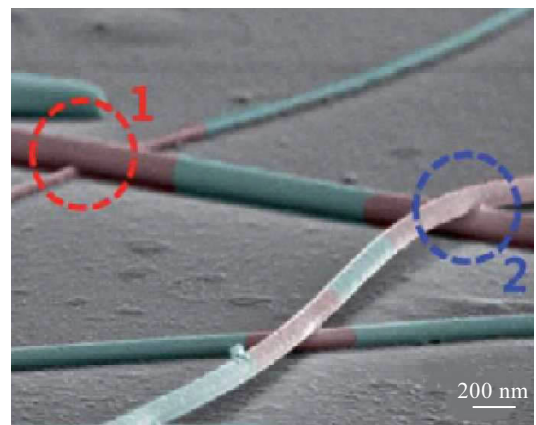


图 9 银纳米线导电薄膜 SEM 照片

Fig.9 SEM image of silver nanowire conductive film<sup>[50]</sup>

米银线越长，薄膜电导率越高，研究制备直径小于 20 nm 长度尽可能长的纳米银线；(2) 利用掺杂、包覆等技术将纳米银线与其他材料复合。

#### 参考文献 References

[1] Langley Daniel, Giusti Gaël, Mayousse Céline *et al.*



- Nanotechnology*[J], 2013, 24(45): 452 001
- [2] Kang Saewon, Kim Taehyo, Cho Seungse *et al. Nano Lett*[J], 2015, 15(12): 7933
- [3] Lee Phillip, Ham Jooyeon, Lee Jinhwan *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2014, 24(36): 5671
- [4] Lagrange Mélanie, Langley Daniel P, Giusti Gaël *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(41): 17 410
- [5] Sorel Sophie, Lyons Philip E, De Sukanta *et al. Nanotechnology*[J], 2012, 23(18): 185 201
- [6] Chang Junghao, Chiang Kaiming, Kang Haowei *et al. Nanoscale*[J], 2015, 7(10): 4572
- [7] Jia Yonggao, Chen Chao, Jia Dan *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2016, 8: 9865
- [8] Liang Jiajie, Li Lu, Tong Kwing *et al. ACS Nano*[J], 2014, 8(2): 1590
- [9] Leem Dong Seok, Edwards Angharad, Faist Mark *et al. Adv Mater*[J], 2011, 23(38): 4371
- [10] Lee Jung Yong, Connor Stephen T, Cui Yi *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(2): 689
- [11] Madaria Anuj R, Kumar Akshay, Zhou Chongwu. *Nanotechnology*[J], 2011, 22(24): 245 201
- [12] Sachse Christoph, Meskamp Lars Müller, Bormann Ludwig *et al. Organic Electronics*[J], 2013, 14(1): 143
- [13] Heo Soo Won, Lee Jang Yong, Song Ho Jun *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2011, 95(11): 3041
- [14] Chiang Kaiming, Huang Zhengyu, Tsai Weilun *et al. Organic Electronics*[J], 2017, 43: 15
- [15] Jia Yonggao, Chen Chao, Jia Dan *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2016, 8(15): 9865
- [16] Chen Youxin, Lan Wei, Wang Junya *et al. Physica E*[J], 2016, 76: 88
- [17] Chen S, Song L, Tao Z *et al. Organic Electronics*[J], 2014, 15(12): 3654
- [18] Xia Xingda, Yang Bingchu, Zhang Xiang *et al. Mater Res Express*[J], 2015, 2(7): 075 009
- [19] Kang Hong Suk, Choi Jaeho, Cho Wonhee *et al. Mater Chem C*[J], 2016, 4(41): 9834
- [20] Wang Jun, Jiu Jinting, Teppei Araki *et al. Nano-Micro Lett*[J], 2015, 7(1): 51
- [21] Xu Wei, Xu Qingsong, Huang Qijin *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2016, 32(2): 158
- [22] Madaria Anuj R, Kumar Akshay, Ishikawa Fumiaki N *et al. Nano Res*[J], 2010, 3(8): 564
- [23] Miao Jinlei, Liu Haihui, Li Wei *et al. Langmuir*[J], 2016, 32(21): 5365
- [24] Liu Ping(刘 萍), Zeng Baoqing(曾葆青), Wang Yaxiong(王亚雄) *et al. Materials Review A: Review*(材料导报 A: 综述篇)[J], 2017, 31(4): 6
- [25] Pu Danfeng, Zhou Weixin, Chen Jun *et al. RSC Adv*[J], 2015, 5 (122): 100 725
- [26] Lim Jong Wook, Cho Dayoung, Kim Jihoon *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2012, 107(8): 348
- [27] Kang Sin Bi, Noh Yongjin, Na Seokin *et al. Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2014, 122(3): 152
- [28] Finn David J, Lotya Mustafa, Coleman Jonathan N. *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(17): 9254
- [29] Jiang Yaqiu, Xi Jun, Wu Zhaoxin *et al. Langmuir*[J], 2015, 31(17): 4950
- [30] Li Zhiling(李志凌). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology, 2016
- [31] Araki Teppei, Jiu Jinting, Nogi Masaya *et al. Nano Res*[J], 2014, 7(2): 236
- [32] Bergin Stephen M, Chen Yuhui, Rathmell Aaron R *et al. Nanoscale*[J], 2012, 4(6): 1996
- [33] Ahn Kwangguk, Kim Dongjae, Kim Onyu *et al. Coat Technol Res*[J], 2015, 12(5): 855
- [34] Leem Dong Seok, Edwards Angharad, Faist Mark *et al. Adv Mater*[J], 2011, 23(38): 4371
- [35] Zhang Chengpeng, Zhu Yuwen, Yi Peiyun *et al. Micromech Microeng*[J], 2017, 27(7): 075 010
- [36] Bid Aveek, Bora Achyut, Raychaudhuri A K *et al. Physical Review B*[J], 2006, 74(3): 035 426
- [37] Sorel Sophie, Lyons Philip E, De Sukanta *et al. Nanotechnology*[J], 2012, 23 (18): 185 201
- [38] Hecht David, Hu Liangbing, Grüner George *et al. Appl Phys Lett*[J], 2006, 89(13): 425
- [39] Zhang Bo, Liu Danmin, Liang Yuntian *et al. Materials Letters*[J], 2017, 201: 50
- [40] Wang Jun, Jiu Jinting, Araki Teppei *et al. Nano Micro Lett*[J], 2015, 7(1): 51
- [41] Tokuno Takehiro, Nogi Masaya, Karakawa Makoto *et al. Nano Res*[J], 2011, 4(12): 1215
- [42] Jiu Jinting, Sugahara Tooru, Nogi Masaya *et al. Nanoscale*[J], 2013, 5(23): 11 820
- [43] Kim Sunho, Jeon Hak Rim, An Cheehong *et al. Materials Letters*[J], 2017, 193: 63
- [44] Tang Xingming, Xu Hongbo, Liu Ximing *et al. International Conference on Electronic Packaging Technology*[J], 2016, 17: 1293

- [45] Lee JuHyun, Shin HyunSu, Noh YongJin *et al.* *Solar Energy Materials & Solar Cells*[J], 2013, 114: 15
- [46] Sohn Hiesang, Woo Yun Sung, Shin Weonho *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2017, 419: 63
- [47] Jing Maoxiang, Han Chong, Li Min *et al.* *Nanoscale Research Letters*[J], 2014, 9(1): 588
- [48] Huang Qijin, Shen Wenfeng, Fang Xingzhong *et al.* *ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(7): 4299
- [49] Liu Yang, Chen Yingying, Shi Rui *et al.* *RSC Adv*[J], 2017, 7(9): 4891
- [50] Lee Jinhwan, Lee Phillip, Lee Hyungman *et al.* *Nanoscale*[J], 2012, 4(20): 6408

## Review of Silver Nanowire Based Transparent Conductive Film

Yang Xing<sup>1</sup>, Du Dexi<sup>1</sup>, Xie Hui<sup>2</sup>, Wang Yuehui<sup>2</sup>, Li Jingze<sup>1</sup>

(1. University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

(2. Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, China)

**Abstract:** Along with the miniaturization and portability of the electronic products, preparation of thin film electronic devices on a flexible substrate has attracted more and more attention. The flexible transparent conductive film as a necessary component of electronic device has become an important research direction. The traditional materials of indium tin oxide restrict the applications in flexible devices due to their poor flexibility. Silver nanowire has many characteristics such as excellent thermal conductivity, good mechanical stability, acceptable price and its oxide still has certain conductivity. So it is considered to be the most promising alternative to indium tin oxide for the next generation of flexible transparent conductive materials. This paper introduces the related theory of transparent conductive film and preparation methods, as well as the research progress of silver nanowires based transparent conductive films, and prospects the future development.

**Key words:** silver nanowires; flexible transparent conductive film; fabrication; progress

---

Corresponding author: Wang Yuehui, Ph. D., Professor, Department of Chemistry and Biology, Zhongshan Institute, University of Electronic Science and Technology of China, Zhongshan 528402, P. R. China, Tel: 0086-760-88325742, E-mail: wangzsedu@126.com