

水基银纳米线导电墨水和大尺寸 柔性透明导电薄膜的制备

白盛池¹, 杨辉^{1,2}, 汪海风², 郭兴忠¹

(1. 浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

(2. 浙江大学 浙江加州国际纳米技术研究院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 以银纳米线 (AgNW) 为导电材料, 添加羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 和氟碳表面活性剂 FSO-100 制备了水基导电墨水, 使用迈耶棒在聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 膜表面刮涂制备了柔性透明导电薄膜, 研究了 AgNW、HPMC 和 FSO-100 等组分的添加量对透明导电薄膜光电性能的影响。结果表明, 表面活性剂 FSO-100 可以明显提高导电墨水对 PET 衬底的润湿性, 但过量后会使得方块电阻上升; HPMC 的加入可以消除 AgNW 的团聚, 但过多的 HPMC 会提高薄膜的方块电阻; AgNW 含量增加后, 薄膜的方块电阻和透过率均随之下降, 在 AgNW 浓度 2.6 mg/mL 时, 透明导电薄膜的方块电阻为 12 Ω/sq 和 550 nm 的透明导电薄膜透过率为 94.02%, 品质因子可达 448.63, 薄膜的粗糙度均方根为 7.28 nm, 并可在 1000 次弯折后保持光电性能不变, 在可穿戴器件、柔性有机发光二极管等领域有很大的应用前景。

关键词: 银纳米线; 导电墨水; 透明导电薄膜

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)04-1282-06

在未来, 以可穿戴器件和柔性显示为代表的柔性电子产业展现出巨大的商业前景, 柔性透明导电薄膜也日益受到关注^[1]。透明导电薄膜主要由衬底材料和导电材料两部分组成。目前, 氧化铟锡 (indium tin oxide, ITO) 玻璃是应用最为广泛的透明导电薄膜材料, 其具有良好的光电性能和化学稳定性。但是, ITO 作为导电金属氧化物, 本身呈脆性, 易发生开裂; 同时铟元素储量有限; 而 ITP 一般采用磁控溅射法或者化学气相沉积法制备, 衬底必须耐高温^[2,3], 综合成本较高。为替代 ITO, 人们采用了金属栅格^[4]、石墨烯^[5-7]、碳纳米管^[8,9]、导电高分子材料^[10]和纳米金属线^[11-13]等材料制备新一代透明导电薄膜。

然而, 金属栅格制备成本较高, 工艺复杂; 石墨烯透明导电薄膜多采用化学气相沉积制备的单层石墨烯, 生产成本较高, 同时和碳纳米管类似, 由于晶界处较高的电阻, 制备的透明导电薄膜导电性较差。聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙炔磺酸 (PEDOT:PSS) 代表的导电聚合物材料成膜平整, 使用范围广泛, 但其稳定性差, 导电性能相比其他材料也有较大差距。金属纳米线随机网络可以通过溶液法制备, 工艺简单, 适于大规模生产。目前采用的包括金纳米线、银纳米线和铜

纳米线等。但金纳米线^[14]成本较高, 铜纳米线^[15,16]的化学稳定性较差。而银纳米线透明导电薄膜具有优良的光电性能和良好的机械和化学稳定性, 是替代 ITO 的新一代柔性透明导电薄膜的理想选择^[12,17]。目前, 制备的银纳米线透明导电薄膜多采用银纳米线分散液通过旋涂、喷涂或抽滤等方式制备, 不适于大规模生产^[17-19]。而采用银纳米线分散液通过迈耶棒涂布或卷对卷印刷等方式时, 银纳米线在干燥过程中, 在毛细管力的作用下, 容易发生团聚等, 影响透明导电薄膜的均匀性^[20]。同时, 直接以银纳米线分散液制备的透明导电薄膜中, 银纳米线和衬底之间仅依靠重力连接, 附着力差, 同时导电薄膜的表面粗糙度很高, 不利于后续的应用^[21,22]。此外, 分散银纳米线多采用有机溶剂, 不仅成本高昂, 还存在较高的安全风险。为制备大尺寸的均一柔性透明导电薄膜, 必须制备银纳米线基导电墨水。采用水作为溶剂, 廉价易得, 也更符合环保要求。通过调节表面张力和成膜性能, 实现银纳米线的均匀分布, 获得更好的光电性能, 通过添加粘结剂提高银纳米线的附着力并降低表面粗糙度, 更适于工业化应用。因此, 水性银纳米线导电墨水具有较大的研究价值。

收稿日期: 2019-04-30

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0401305)

作者简介: 白盛池, 男, 1994 年生, 博士生, 浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027, E-mail: baishengchi@163.com

本研究采用自制银纳米线分散液, 通过添加成膜剂和表面活性剂等制备了银纳米线导电墨水, 并利用迈耶棒涂布法制备了银纳米线透明导电薄膜, 探究了不同成膜剂以及导电墨水各组分含量以及涂布厚度对透明导电薄膜光电性能的影响。

1 实验

以自制银纳米线分散液 (10 mg/mL) 为原料, 加入不同量的成膜剂 (羟丙基甲基纤维素, HPMC)、表面活性剂 FSO-100 和去离子水并搅拌 15 min 后获得银纳米线导电墨水。选用 30 cm×45 cm 透明聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为衬底, 使用离子水、无水乙醇和丙酮分别超声清洗 15 min 后吹干。将 4 mL 银纳米线导电墨水沿迈耶棒均匀滴在 PET 衬底上, 随后进行涂布, 涂布速度为 5 mm/s。

利用四探针测试系统 (RTS-9) 测量薄膜的方块电阻, 日本岛津公司的 UV-2600 型紫外-可见分光光度计测量薄膜的透过率 (以 PET 衬底为背底), SU-8010 型扫描电子显微镜观察银纳米线透明导电薄膜微观形貌, 原子力显微镜采用轻敲模式测量表面形貌。

2 结果与讨论

采用多元醇法制备了银纳米线^[23,24], 其银纳米线的微观形貌如图 1 所示, 银纳米线分散在去离子水中, 浓度为 10 mg/mL。银纳米线直径为 30 nm, 长度为 26 μm。

由于水的表面张力 (72 mN/m) 过高, 依据杨氏方程, 在表面能较低的 PET 衬底上会形成球状水珠, 润湿性较差^[20,25]。水基银纳米线分散液在 PET 上无法均匀分散成膜, 会发生明显的团聚现象, 添加少量表面活性剂 FSO-100 后, 银纳米线导电墨水的表面张力明显降低, 如图 2 所示。纯水与 PET 的接触角高达 70°, 而加入表面活性剂 FSO-100 后, 表面张力明显降低,

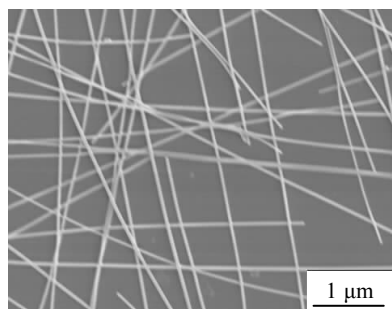


图 1 自制银纳米线的 SEM 像

Fig.1 SEM image of silver nanowires

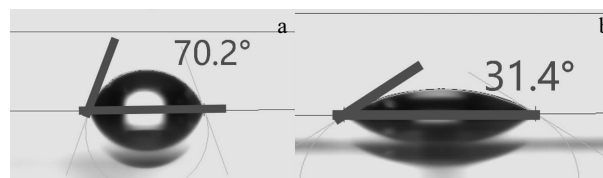


图 2 PET 表面添加 FSO-100 前后的接触角

Fig.2 Contact angles of water (a) and ink with FSO-100 (b) on PET film

最终接触角达到 30°, 导电墨水对 PET 衬底的润湿性明显提高, 有利于均匀液膜的形成。而随着 FSO-100 的添加量提高, 导电墨水的接触角继续降低, 但 FSO-100 本身不导电, 过多的 FSO-100 会阻碍电子在 AgNW 导电网络中的传输, 导致薄膜方块电阻上升。

随着溶剂挥发, 由于在毛细管力的作用下, 银纳米线会发生明显的团聚, 无法形成均匀的导电网络, 最终整个薄膜基本不导电, 同时银纳米线和 PET 衬底之间只依靠重力连接, 相互作用力弱, 导致银纳米线非常容易被从衬底上抹去, 不适于应用。为提高银纳米线与衬底间的附着力, 在导电墨水加入水溶性的羟丙基甲基纤维素 (HPMC) 作为粘结剂, 提高银纳米线和 PET 衬底间的附着力。

添加不同浓度 HPMC 制备的透明导电薄膜的 SEM 照片如图 3 所示。当使用 AgNW 悬浮液涂膜时, 在干燥过程中, 溶剂蒸发产生的毛细管力使 AgNW 发生明显团聚, 无法形成导电网络, 薄膜基本不导电; 随着 HPMC 的浓度逐渐增加, AgNW 的团聚被逐渐抑制, 团聚现象也明显减少, 最终在浓度为 3 mg/mL 时透明导电薄膜的方块电阻为 34 Ω/sq, 透过率 (550 nm) 为 96%, 具有较好光电性能和均匀性; 而 HPMC 浓度进一步增加后, 导电墨水的粘度也逐渐增加, AgNW 转动时受到的阻力也随之增大, 最终 AgNW 大多沿刮涂方向分布, 不利于均匀导电网络的形成, 过多的 HPMC 也阻碍了电子在 AgNW 间的传输, 最终透明导电薄膜的方块电阻上升至 113 Ω/sq。由于在导电墨水中, HPMC 的添加量较少, 对透明导电薄膜的厚度影响也较弱, 最终不同 HPMC 浓度导电墨水制备的透明导电薄膜可见光透过率基本不变, 均为 96% (550 nm)。加入 HPMC 后, 导电墨水的粘度也明显提高, 可以在 20 d 内保持稳定。通过迈耶棒刮涂, 在柔性 PET 衬底上制备了 30 cm×45 cm 的大尺寸柔性透明导电薄膜, 如图 4 所示。

随后, 我们制备了不同 AgNW 含量的透明导电墨水并制备了相应的透明导电薄膜, 其微观形貌如图 5

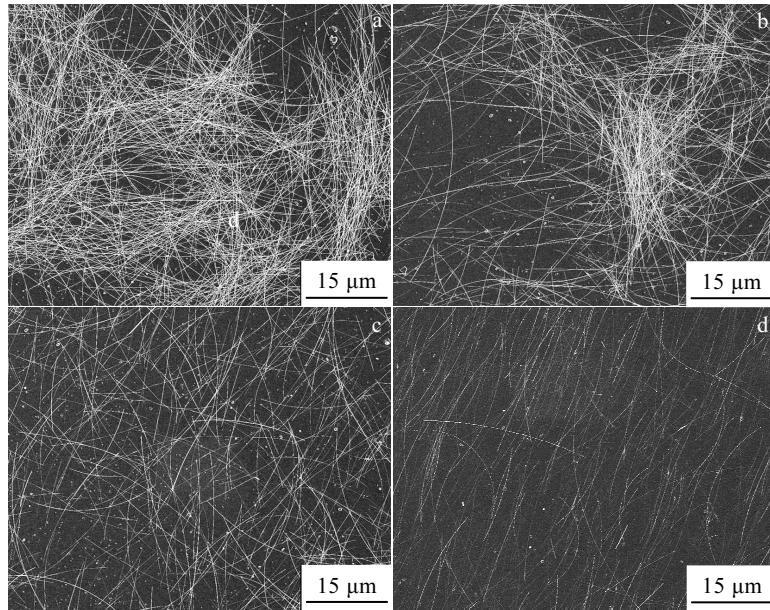


图 3 不同浓度 HPMC 制备的透明导电薄膜 SEM 像

Fig.3 SEM images of AgNW transparent conductive film with different concentrations of HPMC: (a) without HPMC, (b) 1 mg/mL, (c) 3 mg/mL, and (d) 5 mg/mL

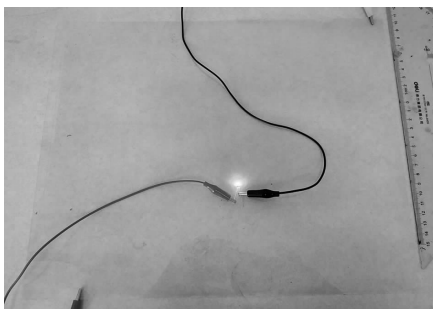


图 4 透明导电薄膜实物照片

Fig.4 Digital photograph of AgNW transparent conductive film

所示。对于 AgNW 透明导电薄膜，影响其光电性能的最重要因素就是 AgNW 的含量。在透明导电薄膜中，电子在银纳米线相互搭接形成的导电网络中传输，可见光通过银纳米线间形成的空隙透过。当 AgNW 的含量过少时，参与导电网络形成的 AgNW 数量较少，不利于导电网络的形成^[26]，造成导电薄膜的方块电阻较高，达到 105 Ω/sq。随着 AgNW 数量增加，形成的导电网络更加紧密，薄膜的方块电阻也随之下降，当浓度为 2.6 mg/mL 时，薄膜的方块电阻最低，为 12 Ω/sq（如图 6a 所示）。在银纳米线透明导电薄膜中，可见光从 AgNW 导电网络的空隙中穿过，随着 AgNW 的

含量不断增加，形成的导电网络的空隙面积也逐渐减小，透过率也逐渐降低。图 6b 所示表明，当浓度为 1.0 mg/mL 时，透明导电薄膜的透过率高达 98.74%，显示出极高的透过率。在浓度为 2.6 mg/mL 时，透过率明显下降，但仍可保持为 94.02%，显现出了良好的光电性能。当 AgNW 浓度较低时，由于 AgNW 直径远小于可见光波长，少量 AgNW 对透过率影响较小。当浓度继续上升，尤其是达到 2.6 mg/mL 后，大量的 AgNW 相互堆叠，减小了导电网络中空隙的面积，对光的吸收也更为明显，使透过率明显下降。

为进一步评估制备的银纳米线透明导电薄膜的光电性能，我们采用了基于透过率和方块电阻的品质因子（FOM），其计算公式为^[3,27]：

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

其中，λ 为波长，T 为对应的透过率，Z₀ 为自由空间阻抗（377 Ω），σ_{op}(λ) 为光导率，σ_{dc} 为电导率。品质因子（FOM）定义为电导率和光导率的比值，即 σ_{dc}/σ_{op}。品质因子越高，说明导电薄膜的光电性能越好。依据公式(1)，透明导电薄膜的品质因子（FOM）定义为：

$$\frac{1}{R_s} = \text{FOM} \cdot \frac{(T(\lambda)^{-0.5} - 1)}{188.5 \Omega} \quad (2)$$

图 7 为制备的透明导电薄膜品质因子拟合结果，经过计算，制备的透明导电薄膜的品质因子达到 448.63，

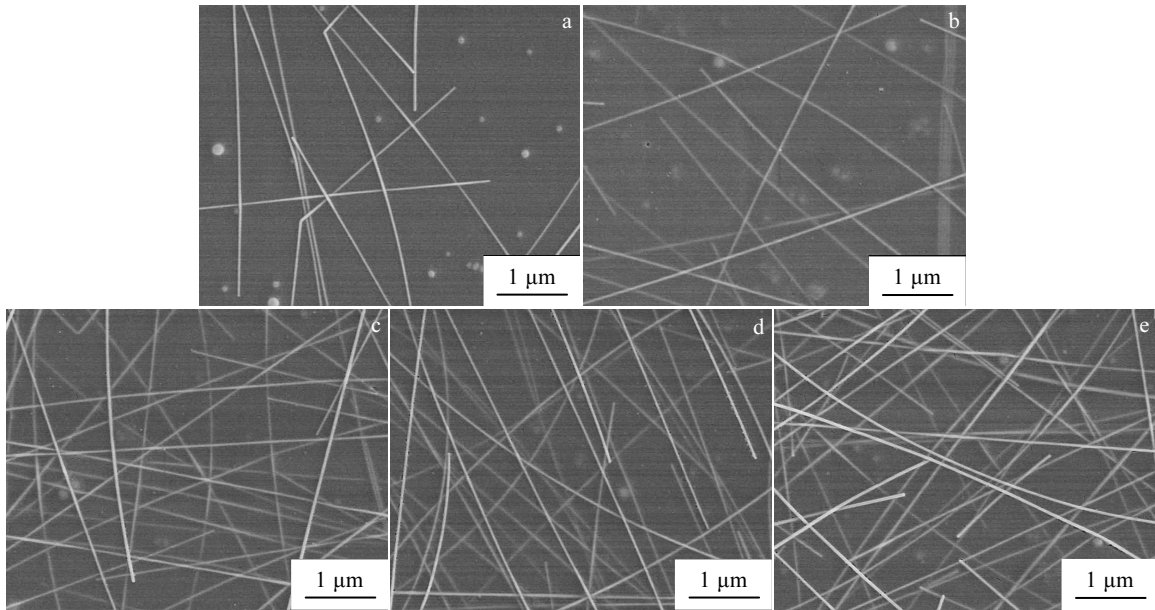


图 5 不同浓度 AgNW 制备的透明导电薄膜 SEM 像

Fig.5 SEM images of transparent conductive film with different concentrations of AgNW: (a) 1.0 mg/mL, (b) 1.4 mg/mL, (c) 1.8 mg/mL, (d) 2.2 mg/mL, and (e) 2.6 mg/mL

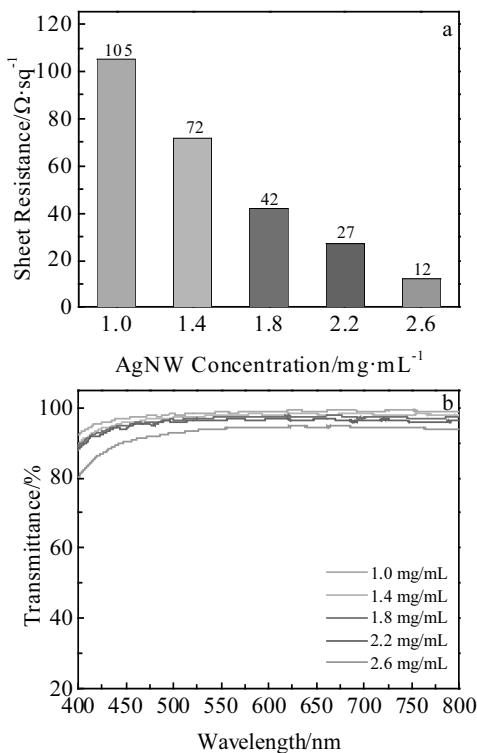


图 6 不同浓度 AgNW 制备的透明导电薄膜方块电阻和 UV-Vis 光谱

Fig.6 Sheet resistance (a) and UV-Vis spectra (b) of transparent conductive film with different concentrations of AgNW

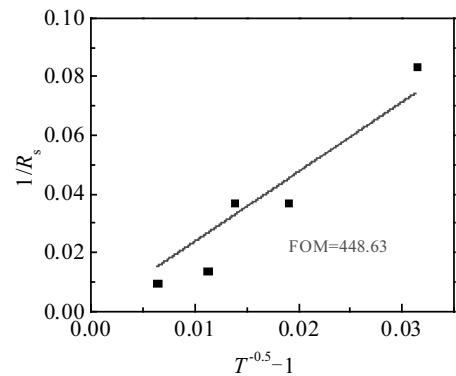


图 7 AgNW 透明导电薄膜品质因子

Fig.7 FOM of AgNW transparent conductive film

高于报道的石墨烯、碳纳米管和 PEDOT: PSS 透明导电薄膜, 显示出 AgNW 透明导电薄膜具有的良好光电性能^[3]。

对于 AgNW 透明导电薄膜, 其较高的表面粗糙度和较差的附着力是影响其应用的主要阻碍。采用旋涂等方式制备的 AgNW 透明导电薄膜中, AgNW 与衬底的附着力差^[28], 而添加的 HPMC 起到了粘结剂的作用, 明显增强了 AgNW 和衬底间的附着力, 制备的导电薄膜经过 1000 次弯折后光电性能基本不变, 如图 8 所示。

采用悬浮液制备的导电薄膜表面粗糙度可能达到

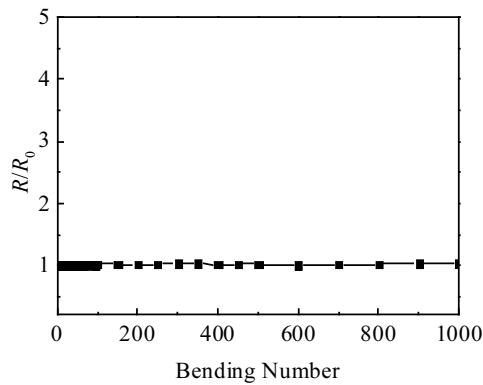


图 8 弯折测试透明导电薄膜电阻变化

Fig.8 Variation in resistance of transparent conductive film after repeated tensile bending test

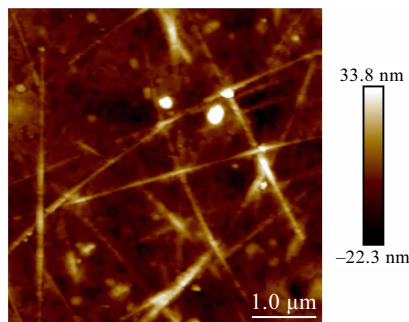


图 9 引入 HPMC 银纳米线透明导电薄膜 SEM 像

Fig.9 SEM image of AgNW transparent conductive film with HPMC

20~30 nm^[29]。2.6 mg/mL 的 AgNW 导电墨水制备的具有良好光电性能的 AgNW 透明导电薄膜的表面相貌如图 9 所示。通过引入 HPMC,可以有效地填充 AgNW 间的空隙,最终制备的透明导电薄膜表面较为光滑,去粗糙度的均方根仅为 7.28 nm,有利于在柔性显示和薄膜太阳能电池等领域应用。

3 结 论

1) 通过添加 FSO-100 作为表面活性剂, HPMC 为成膜剂和粘结剂, AgNW 为导电原料制备了银纳米线导电墨水,可在 20 d 内保持稳定,当 HPMC 浓度为 3 mg/mL 时透明导电薄膜的光电性能最好。

2) 通过添加不同浓度的银纳米线制备了不同光电性能的 30 cm×45 cm 透明导电薄膜,当 AgNW 浓度为 2.6 mg/mL 时,透明导电薄膜的方块电阻为 12 Ω/sq,透过率为 94.02% (550 nm),品质因子可达 448.63。

3) 添加的 HPMC 可以有效提高透明导电薄膜的

稳定性和表面平整度,透明导电薄膜的粗糙度均方根为 7.28 nm,并可在 1000 次弯折后保持光电性能不变。

参考文献 References

- [1] Lee H, Kim I, Kim M *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8(4): 1789
- [2] Ye S R, Rathmell A R, Chen Z F *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(39): 6670
- [3] He L X, Tjong S C. *Materials Science & Engineering R-Reports*[J], 2016, 109: 1
- [4] Kang M G, Guo L J. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(10): 1391
- [5] Bae S, Kim H, Lee Y *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2010, 5(8): 574
- [6] Ryu J, Kim Y, Won D *et al. ACS Nano*[J], 2014, 8(1): 950
- [7] Ning J, Hao L, Jin M H *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(9): 1605028
- [8] Wu Z C, Chen Z H, Du X *et al. Science*[J], 2004, 305(5688): 1273
- [9] Yu L P, Shearer C, Shapter J. *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(22): 13413
- [10] Vosgueritchian M, Lipomi D J, Bao Z. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(2): 421
- [11] Choi H O, Kim D W, Kim S J *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(26): 4575
- [12] Lee H, Han G, Kim M *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(13): 2252
- [13] Gao J W, Kempa K, Giersig M *et al. Advances in Physics*[J], 2016, 65(6): 553
- [14] Lyons P E, De S, Elias J *et al. Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2011, 2(24): 3058
- [15] Wu H, Hu L B, Rowell M W *et al. Nano Letters*[J], 2010, 10(10): 4242
- [16] Ding S, Jiu J T, Gao Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(9): 6190
- [17] Xiong W W, Liu H L, Chen Y Z *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(33): 7167
- [18] Wu H S, Menon M, Gates E *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(5): 706
- [19] Margulis G Y, Christoforo M G, Lam D *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3(12): 1657
- [20] Chen S Y, Guan Y W, Li Y *et al. Journal of Materials Chemistry C*[J], 2017, 5(9): 2404
- [21] Sannicolo T, Lagrange M, Cabos A *et al. Small*[J], 2016, 12(44): 6052
- [22] Zilberberg K, Riedl T. *Journal of Materials Chemistry A*[J],

- 2016, 4(38): 14481
- [23] Yang H, Chen T R, Wang H F *et al. Materials Research Bulletin*[J], 2018, 102: 79
- [24] Chen T R, Wang H F, Yang H *et al. Materials Research Express*[J], 2018, 5(6): 066426
- [25] Chen S Y, Li Y, Jin R *et al. Journal of Alloys and Compounds* [J], 2017, 706: 164
- [26] Langley D P, Lagrange M, Ngoc D N *et al. Nanoscale Horizons*[J], 2018, 3(5): 545
- [27] Jia L C, Yan D X, Liu X F *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 10(14): 11941
- [28] Deng B, Hsu P C, Chen G C *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(6): 4206
- [29] Gaynor W, Burkhard G F, McGehee M D *et al. Advanced Materials*[J], 2011, 23(26): 2905
- [26] Langley D P, Lagrange M, Ngoc D N *et al. Nanoscale*

Fabrication of Water Base Silver Nanowire Conductive Ink and Large Scale Flexible Transparent Conductive Film

Bai Shengchi¹, Yang Hui^{1,2}, Wang Haifeng², Guo Xingzhong¹

(1. State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(2. Zhejiang-California International Nanosystems Institute, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract: A water based conductive ink was fabricated with HPMC as binder, FSO-100 as surfactant and silver nanowire (AgNW) as conductor and the transparent conductive film was fabricated on PET substrates by Mayer rod coating process. The effects of the concentration of HPMC, FSO-100 and AgNW on the opto-electrical properties of the transparent conductive film were investigated. The results show that the addition of FSO-100 can significantly enhance the wettability between conductive ink and PET substrate, but excess FSO-100 results in the increase of sheet resistance. The introduction of HPMC reduces the aggregation of AgNWs while high concentration of HPMC decreases the conductivity. The AgNWs of high concentration decreases the sheet resistance and transmittance. With 2.6 mg/mL AgNW, the transparent conductive film shows a sheet resistance of 12 Ω /sq, a transmittance of 94.02% at 550 nm, a figure of merit (FOM) of 448.63, a root-mean-square surface roughness of 7.28 nm, and it retains the original opto-electrical properties after 1000 times of bending, providing great potential for the application in wearable devices and flexible organic light-emitting diodes.

Key words: silver nanowire; conductive ink; transparent conductive film

Corresponding author: Guo Xingzhong, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, E-mail: msewj01@zju.edu.cn