

旋涂法制备银纳米线透明导电薄膜

白盛池, 汪海风, 陈天锐, 杨 辉, 郭兴忠

(浙江大学, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 以商用银纳米线分散液为原料, 利用旋涂法在载玻片上制备透明导电薄膜, 并测试其可见光波段透过率, 分析银纳米线分散液浓度、旋涂转速和热处理对银纳米线透明导电薄膜性能的影响。结果表明, 银纳米线分散液浓度为 2 mg/mL, 旋涂转速为 7500 r/min 时, 制得的银纳米线透明导电薄膜透过率可达 98%, 电阻为 120 Ω ; 120 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 10 min 后银纳米线透明导电薄膜的透过率降低至 91%, 电阻降低至 70 Ω 。通过旋涂法制备了具有较好光电性能的透明导电薄膜, 有望应用于触控设备和有机发光二极管(OLED)等领域。

关键词: 银纳米线; 透明导电薄膜; 旋涂法

中图分类号: O484.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-238-04

透明导电薄膜在 OLED 技术, 薄膜太阳能电池和可穿戴设备等领域有着巨大的应用前景^[1,2]。目前, 透明导电薄膜主要采用掺锡氧化铟(indium tin oxide, ITO), 具有很好的导电性和透明性。但是, ITO 薄膜呈脆性, 容易开裂; 铟元素储量有限, 综合成本高; 采用磁控溅射制备 ITO 薄膜, 衬底必须耐高温^[3,4]。为替代 ITO, 人们采用了金属栅格^[5]、石墨烯^[6-8]、碳纳米管^[9,10]、导电高分子材料^[11]和纳米金属线^[12-14]等材料制备新一代透明导电薄膜。

然而, 金属栅格制备困难, 成本较高; 石墨烯透明导电薄膜必须采用机械剥离法制备, 不利于工业化生产, 同时和碳纳米管类似, 由于晶界的作用, 制备的透明导电薄膜方块电阻较大。导电高分子材料多选用聚(3,4-乙炔二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)材料, 但其自身有颜色, 同时在紫外光的作用下稳定性差。纳米金属线制备简单, 适于工业化生产, 潜力巨大。目前采用的包括金纳米线、银纳米线和铜纳米线。但金纳米线^[15]成本较高, 铜纳米线^[16,17]易被氧化, 稳定性差。银纳米线透明导电薄膜具有透过率高, 导电性能好, 机械和化学稳定性高等优势, 是替代 ITO 的薄膜理想选择, 引起了广泛的关注^[13,18]。本研究采用商用银纳米线分散液, 利用旋涂法制备了银纳米线透明导电薄膜, 探究了银纳米线分散液浓度对透明导电薄膜性能的影响, 并观察了热处理后银纳米线透明导电薄膜的微观形貌。

1 实 验

使用商用银纳米线分散液(苏州冷石纳米材料科技有限公司, 10 mg/mL)为原料, 用无水乙醇稀释至不同浓度后作为原料。选用 6 cm \times 6 cm 玻璃板为衬底, 使用离子水、无水乙醇和丙酮分别超声清洗 15 min 后吹干。将 0.2 mL 不同浓度的银纳米线分散液滴在玻璃板中心后在不同转速下进行旋涂, 旋涂时间为 30 s。选择性能较好的银纳米线透明导电薄膜在 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中处理 10 min。

利用万用表测量薄膜的电阻, 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(以玻璃衬底为背底), 日本日立公司的 S-3700N 扫描电子显微镜观察银纳米线透明导电薄膜微观形貌。

2 结果与讨论

商用银纳米线的微观形貌如图 1 所示, 银纳米线分散在无水乙醇中, 浓度为 10 mg/mL。银纳米线的平均直径为 70 nm, 长度为 30 μm 。

将商用银纳米线分散液用乙醇稀释到 4、3、2.5 和 2 mg/mL, 与未稀释的银纳米线分散液分别进行旋涂, 旋涂转速为 3000 r/min。图 2a 为不同浓度的银纳米线导电薄膜的透过率光谱, 图 2b 为不同浓度的银纳米线导电薄膜的电阻值。

由图可见, 随着旋涂时银纳米线分散液的浓度下降, 衬底上的银纳米线的覆盖率也在不断降低。银纳

收稿日期: 2017-08-12

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, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87953313, E-mail: baishengchi@163.com

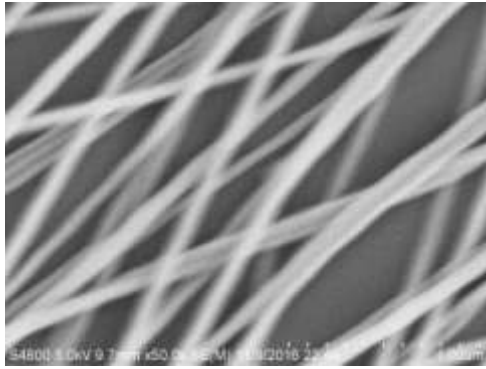


图 1 商用银纳米线的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of commercial silver nanowires

米线透明导电薄膜中，银纳米线本身不透明，光线从银纳米线之间的空格处穿过。随着覆盖率的降低，银纳米线透明导电薄膜的透过率也随之增加。当分散液的浓度为 2.5 和 2 mg/mL 时，旋涂后留在衬底上的银纳米线数量接近，最终透过率接近。

当银纳米线悬浮液的浓度较高时，银纳米线的覆盖率较高，银纳米线间的连接点较多，有利于电子在银纳米线之间的传递，最终透明导电薄膜的电阻较低。随着银纳米线的覆盖率不断降低，银纳米线之间的连接点数量逐渐降低。同时，银纳米线间主要为简单搭接，接触点电阻较大，最终透明导电薄膜的电阻较高。因此，银纳米线透明导电薄膜的透过率和导电性相互矛盾，难以同时提升。当银纳米线悬浮液浓度为 2.5 mg/mL 时，电阻为 70 Ω，550 nm 透过率为 94%，银纳米线透明导电薄膜的透过率和导电性得到较好的平衡，但此时银纳米线消耗量较大，成本较高，最终选择 2 mg/mL 银纳米线悬浮液进行进一步实验，此时透明导电薄膜电阻为 150 Ω，550 nm 透过率为 94%。

图 3 为使用 0.2 mL 的商用 2 mg/mL 银纳米线悬浮液在不同转速下旋涂制备的银纳米线导电薄膜的透过率光谱。当旋涂转速由 1500 r/min 增加到 6000 r/min 时，银纳米线透明导电薄膜的可见光透过光谱基本重合，透过率基本没有变化，当转速为 7500 r/min 时，透过率出现明显的提高，达到 98%。

旋涂法利用衬底高速旋转产生的离心力，将胶液均匀涂覆在基片上。当转速较低时，产生的离心力较小，最终保留在衬底上的银纳米线数量接近，银纳米线网络中的空格数量接近，最终透过率接近。

当旋涂转速增加至 7500 r/min 时，由于玻璃衬底和银纳米线悬浮液之间的结合力较弱，大量的银纳米线悬浮液被甩出，留在衬底上的银纳米线数量明显减

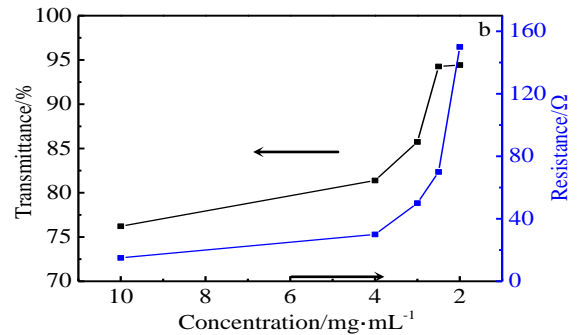
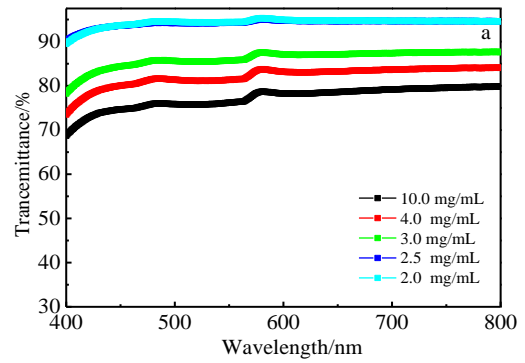


图 2 不同浓度旋涂制备的银纳米线透明导电薄膜的可见光透过光谱和电阻值与 550 nm 处透过率

Fig.2 Transmittance spectra (a) and resistance and transmittance at 550 nm (b) of silver nanowire transparent conductive film prepared via spin coating with different concentrations

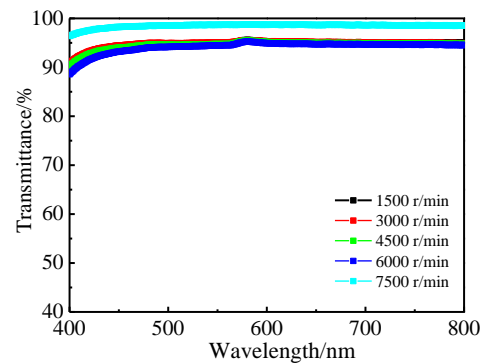


图 3 不同转速旋涂制备的银纳米线透明导电薄膜的可见光透过光谱

Fig.3 Transmittance spectra of silver nanowire transparent conductive film prepared via spin coating with different speeds

少，空格数量增加，使透过率明显提升。同时，由于衬底上保留的银纳米线数量过少，银纳米线间连接更少，最终透明导电薄膜的电阻明显增加。为获得透过率较高的透明导电薄膜，最终采用旋涂转速为 7500 r/min。

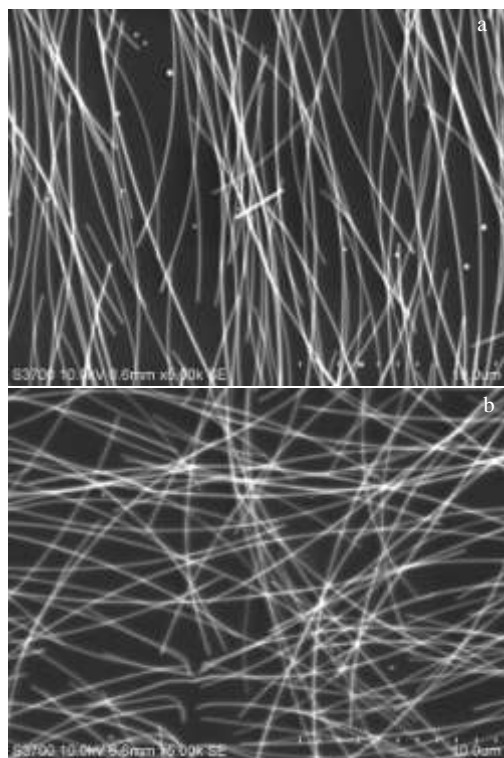


图 4 120 °C 热处理前后银纳米线透明导电薄膜的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of transparent conductive film before and after heat treatment at 120 °C

为降低银纳米线透明导电薄膜的电阻,将使用 0.2 mL 的 2 mg/mL 商用银纳米线悬浮液在 7500 r/min 制备的银纳米线透明导电薄膜置于 120 °C 烘箱中热处理 10 min。热处理前后的微观形貌如图 4 所示。经过 120 °C 热处理 10 min 后,银纳米线透明导电薄膜的微观形貌出现了明显变化,少量银纳米颗粒消失,同时,银纳米线的连接处发生了明显的焊接。银纳米线透明导电薄膜的电阻由 120 Ω 降低至 70 Ω ; 同时, 550 nm 处透过率降低至 91%。

银纳米线由于表面积较大,表面能较高,熔点明显降低。在 120 °C 下,银纳米线在相互连接处发生焊接,有效降低了银纳米线透明导电薄膜的电阻,热处理后的银纳米线连接处体积增加,不利于光线透过,降低了透过率,但银纳米线透明导电薄膜中的连接处占比较小,对透过率影响较小,最终 550 nm 处透过率只降低至 91%。较小的银纳米颗粒在高温的作用下和临近的银纳米线发生融合,最终热处理后的银纳米线透明导电薄膜上只有少量银纳米颗粒残留。

3 结 论

1) 利用旋涂法制备了银纳米线透明导电薄膜,并比较了不同银纳米线分散液浓度对透明导电薄膜性能的影响,当旋涂转速 3000 r/min,银纳米线分散液浓度为 2 mg/mL 时,透明导电薄膜综合性能较好。

2) 比较了不同旋涂转速对透明导电薄膜性能的影响,当旋涂转速为 7500 r/min 时,透明导电薄膜电阻为 150 Ω , 550 nm 透过率为 98%。

3) 银纳米线透明导电薄膜经过 120 °C 热处理 10 min 后,透明导电薄膜的电阻为 70 Ω ,但透过率降低至 91%。

参考文献 References

- [1] Pasquarelli R M, Ginley D S, O'Hayre R. *Chemical Society Reviews*[J], 2011, 40(11): 5406
- [2] Ellmer K. *Nature Photonics*[J], 2012, 6(12): 809
- [3] Ye S R, Rathmell A R, Chen Z F *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(39): 6670
- [4] He L X, Tjong S C. *Materials Science & Engineering R-Reports*[J], 2016, 109: 1
- [5] Kang M G, Guo L J. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(10): 1391
- [6] Bae S, Kim H, Lee Y *et al. Nature Nanotechnology*[J], 2010, 5(8): 574
- [7] Ryu J, Kim Y, Won D *et al. ACS Nano*[J], 2014, 8(1): 950
- [8] Ning J, Hao L, Jin M H *et al. Advanced Materials*[J], 2017, 29(9): 1 605 028
- [9] Wu Z C, Chen Z H, Du X *et al. Science*[J], 2004, 305(5688): 1273
- [10] Yu L P, Shearer C, Shapter J. *Chemical Reviews*[J], 2016, 116(22): 13 413
- [11] Vosgueritchian M, Lipomi D J, Bao Z. *Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(2): 421
- [12] Choi H O, Kim D W, Kim S J *et al. Advanced Materials*[J], 2014, 26(26): 4575
- [13] Lee H, Han G, Kim M *et al. Advanced Materials*[J], 2015, 27(13): 2252
- [14] Gao J W, Kempa K, Giersig M *et al. Advances in Physics*[J], 2016, 65(6): 553
- [15] Lyons P E, De S, Elias J *et al. Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2011, 2(24): 3058
- [16] Wu H, Hu L B, Rowell M W *et al. Nano Letters*[J], 2010, 10(10): 4242
- [17] Ding S, Jiu J T, Gao Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(9): 6190
- [18] Xiong W W, Liu H L, Chen Y Z *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 28(33): 7167

Silver Nanowire Transparent Conductive Films Fabricated with Spin-coating Method

Bai Shengchi, Wang Haifeng, Chen Tianrui, Yang Hui, Guo Xingzhong
(Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: A transparent conductive film of silver nanowires was fabricated on glass substance via a spin-coating method by commercial silver nanowires, and the transmission spectra and resistance of transparent conductive films were tested by UV-vis spectrophotometer and other techniques. The effects of the concentration of silver nanowires, the speed of spin-coating and the heat treatment on the photoelectrical properties of the transparent conductive films were investigated. The results show that transparent conductive films with the transmittance of 98% are obtained when the concentration is 2 mg/mL and the speed of spin-coating is 7500 r/min; and it drops to 91% after heat treatment at 120 °C. Transparent conductive films with high photoelectrical properties are fabricated via the spin-coating process, which may be used in touch screens and organic light-emitting diode (OLED).

Key words: silver nanowire; transparent conductive film; spin-coating

Corresponding author: Guo Xingzhong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87953313, E-mail: msewj01@zju.edu.cn