

丝网印刷法制备纳米银线透明导电薄膜

朱 清 张哲娟* 孙 卓 才 滨 蔡雯君

(华东师范大学物理与材料科学学院, 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 上海 200062)

摘要: 以高纯纳米银线作为导电介质, 采用低成本丝网印刷法在普通透明玻璃基底上制备纳米银线薄膜层。经低温退火处理后, 采用冷场发射扫描电子显微镜对薄膜的形貌进行表征; 分别采用紫外可见分光光度计和四探针测试仪对薄膜的光学透过率和导电性能进行测试。实验系统研究了印刷浆料中纳米银线的含量、印刷层数和退火温度对薄膜的光学透过率和导电性能的影响。当印刷浆料中纳米银线的含量为 3%(w/w), 印刷层数达到 3 层, 经低温 275 °C 退火后, 可制备出光电性能良好的纳米银线薄膜, 该薄膜最大可见光透过率为 39.4%, 表面方块电阻仅为 $25.6 \Omega \cdot \square^{-1}$ 。

关键词: 纳米银线; 丝网印刷; 透明导电薄膜

中图分类号: O614.122

文献标识码: A

文章编号: 4861(2016)05-0782-07

DOI: 10.11862/CJIC.2016.111

Preparation of Transparent and Conductive Silver Nanowires Films by Screen Printing Method

ZHU Qing ZHANG Zhe-Juan* SUN Zhuo CAI Bin CAI Wen-Jun

(School of Physics and Material Science, Engineering Research Center for Nanophotonics and Advanced Instrument, Ministry of Education, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: Silver nanowires with high purity are focused as conductive media to prepare silver nanowires films (AgNWs-Films) on the glass substrate by using low-cost screen printing. After annealed at low temperature, the morphologies of AgNWs-Films films are characterized by field emission scanning electron microscopy. The optic transmittance and conductivity properties of the films are measured by ultraviolet-visible spectrophotometer and four-point probe, respectively. The influences of mass percentages of silver nanowires, the layers of AgNWs-Films and the annealing temperature on the optical and electrical properties are serially studied. It is concluded that within the mass percentages of AgNWs at 3%(w/w) and layers up to 3, the surface square resistance of AgNWs-Films can be as low as $25.6 \Omega \cdot \square^{-1}$, and the transmittance of films can be 39.4% after annealed at 275 °C.

Keywords: silver nanowires; screen printing method; transparent conductive films

0 前 言

透明导电薄膜是一种将光学透明性能和导电性能结合在一起的复合光电材料^[1]。无机物类透明导电薄膜大体可以分为金属膜、氧化物膜和其他化合

物薄膜, 其中以氧化物薄膜占主导地位^[2]。目前, 氧化物透明导电材料体系包括 ITO、AZO 和 FTO 等^[3], 其中 ITO 是目前综合光电性能优异且应用最为广泛的一种透明导电氧化物薄膜^[4]。但是, 属于氧化物系列的 ITO 薄膜一方面其热稳定性能较差, 另一方

收稿日期: 2015-11-26。收修改稿日期: 2016-03-23。

国家自然科学基金青年基金(No.11204082)、上海市科技攻关项目(No.13111102401, 12DZ296000)和上海闵行区企校合作项目(No.2015MH218)资助

*通信联系人。E-mail: zjzhang@phy.ecnu.edu.cn, Tel: 021-62232054

面在近紫外波段的光学透过性能较差,限制了其作为减反射薄膜的应用与发展。纳米银线薄膜由于其导电性能好、透过率高、容易制备、成本低廉等优点成为可以超越ITO的首选材料。

目前,已有关于纳米银线透明导电薄膜的研究报道^[5-6],在制备纳米银线薄膜研究中应用较多的方法是棒滚涂法^[7-8]、抽虑法^[9]、转印法^[10]、滴涂法^[11]和喷涂法^[12]等。虽然,以上方法制备所得的纳米银线薄膜性能较好,但是存在制备工艺复杂,成本高,大面积均匀性差等一系列应用问题,无法进行较大面积的制备与应用。因此,研究一种操作简单、低成本制备高质量的纳米银线透明导电薄膜是纳米银线薄膜实现应用化的重要方向。

丝网印刷法由于具有制备方式简单、成本低廉、重现性好、原料节省和制备周期短等优点近年来成为了一种非真空法制备薄膜的研究热点^[13]。目前,使用丝网印刷法制备纳米银线透明导电薄膜还未见报道,本研究采用丝网印刷法在普通玻璃衬底上制备不同纳米银线含量和层数的薄膜,经不超过300℃的低温退火处理后,研究了纳米银线薄膜的光电特性。

1 实验部分

实验材料主要包括松节油透醇、乙基纤维素(M70)和纳米银线,其中松节油透醇和乙基纤维素(M70)均为购自国药集团化学试剂有限公司的化学纯试剂;纳米银线是采用实验组前期制备工艺所合成的,使用了无机盐 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $700 \mu\text{L}$)作为生长控制剂,引入多元醇热法还原硝酸银制备高纯高长径比的纳米银线,反应中 $n_{\text{AgNO}_3}:n_{\text{PVP}}=6:1$,反应温度为160℃。

松节油透醇和乙基纤维素按质量比1:19混合,80℃水浴环境下搅拌加热6h获得丝网印刷浆;室温

下将纳米银线粉体和丝网印刷浆按照一定比例混合,研磨均匀,分别制备出纳米银线含量为1%(w/w,下同)、2%、3%、5%、10%、20%和30%的复合浆料。采用丝网印刷工艺,在玻璃衬底上制备1~20层纳米银线胶体膜。丝网印刷印版上的多网孔结构使得纳米银线浆料在刮板的作用下透过网版多孔结构,从而在玻璃衬底上获得一层或多层均匀的纳米银线薄膜层^[13]。将薄膜在常温常压下水平放置24h,使具有较大粘度的浆料自然流平,形成无孔状结构的均匀连续的纳米银线薄膜层。纳米银线薄膜分别在225、250、275和300℃低温环境下退火,保温30min后使薄膜自然冷却到室温。

选用冷场发射扫描电子显微镜FESEM(Hatachi S-4800)对纳米银线和纳米银线薄膜的微观形貌进行表征。分别采用紫外可见分光光度计UV-Vis spectrophotometer(Hatachi U-3900)和四探针测试仪Four-Point Probe(RTS-8)对纳米银线薄膜的光学性能和电学性能进行测试。

2 结果与讨论

纳米银线经纯化后的FESEM形貌如图1所示。样品中主要为纳米银线,存在极少量的纳米银颗粒,纳米银线的长度约15 μm ,直径为40~80nm,最高长径比可达375。

2.1 纳米银线含量对薄膜光学和电学性能的影响

对不同层数纳米银线薄膜导电性能测试中发现,印刷1至2层的样品大部分不导电。鉴于印刷层数越低,薄膜透过率越高,因此在本研究中选用了印刷3层的样品进行比较。图2为选用不同含量制备的3层纳米银线薄膜经300℃退火后的紫外可见光谱图。当纳米银线含量为1%~10%时,在光波波长350~500nm之间均会出现1个吸收峰,这是纳米银的表面共振吸收峰^[14]。吸收峰位随着纳米银线含量

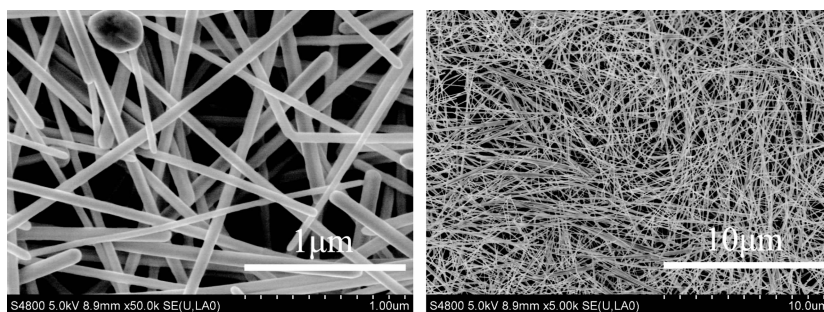


图1 纳米银线的FESEM图像

Fig.1 FESEM images of silver nanowires

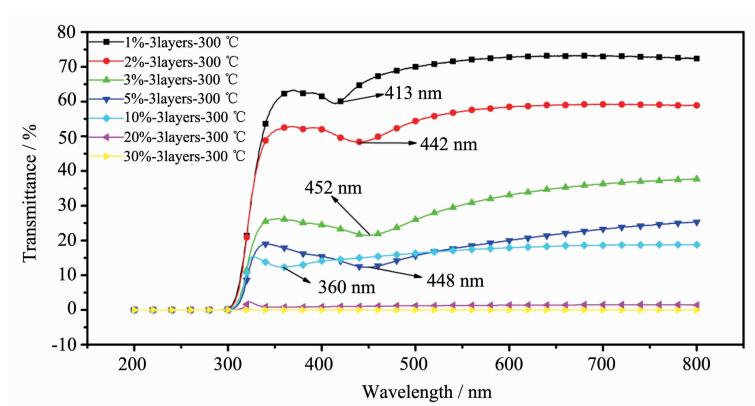


图 2 不同纳米银线含量条件下薄膜的紫外可见光谱图

Fig.2 UV-Vis spectra of AgNWs-Films based on different mass percentages of AgNWs

表 1 不同纳米银线质量百分含量条件下薄膜的表面方块电阻值

Table 1 Surface square resistance of AgNWs-Films based on different mass percentages of AgNWs

Mass percentage of AgNWs / %	1	2	3	5	10	20	30
Surface square resistance of AgNWs-Films / ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	∞	∞	162.3	8.1	1.7	0.2	0.08

的增加会红移,且吸收峰强度逐渐降低。这主要是由于在 300 °C 退火条件下,纳米银线会出现熔断和熔融现象,最后薄膜中的线变成颗粒。当纳米银线的含量较低时,退火后薄膜中颗粒少且小,因此纳米银的吸收峰位波长小;当纳米银线含量增大时,吸收峰位波长红移,说明薄膜中纳米银颗粒的尺寸变大且数量增多;当含量达到 5% 时,薄膜中的纳米银线残留量较多,薄膜吸收峰位稍有蓝移;当含量继续增加到 10% 时,波长 360 nm 以上的可见光透过率较低,被纳米银反射或吸收,因此吸收峰强度较低^[18]。薄膜的可见光透过率随着纳米银线含量的增加逐渐降低。当纳米银线的含量为 1% 时,薄膜的可见光透过率可以达到 70% 以上;当纳米银线的含量为 2% 时,薄膜的可见光透过率达到 50% 以上;当纳米银线的含量为 3% 时,薄膜的可见光透过率降低到了 40%;当纳米银线的含量超过 5%,薄膜的可见光透过率降至 25% 以下,由此可见,过大的纳米银线含量不利于薄膜光学透过率的提升。

表 1 为不同纳米银线含量条件下,3 层薄膜经 300 °C 退火后的表面方块电阻值。当纳米银线含量为 1%~2% 时,薄膜不导电;纳米银线含量增加到 3% 时,薄膜开始导电,表面方块电阻值为 $162.3 \Omega \cdot \square^{-1}$ 。随着纳米银线含量提高薄膜的表面方块电阻值降低,当纳米银线含量达到 30% 时方块电阻值小至 $0.08 \Omega \cdot \square^{-1}$ 。但是,如图 2 所示,该薄膜光学透过

率太低,基本不透光。综合考虑薄膜的光电性能,要获得高透过率的导电纳米银线薄膜,选择纳米银线含量为 3% 较为理想。

2.2 丝网印刷层数对薄膜光学和电学性能的影响

丝网印刷层数直接决定了薄膜中纳米银线的含量和薄膜的厚度,这些因素都会对薄膜光学透过率、吸收峰强度以及峰位和薄膜导电性能产生影响。图 3 为纳米银线含量为 3%,不同丝网印刷层数下纳米银线薄膜经 300 °C 退火后的紫外可见光谱图。随着印刷层数增加,薄膜的光学透过率会稍有降低。但是,当印刷层数达到 3 层以上后,薄膜的光学透过率降低不再明显。这说明由于印刷层数不同而引起的薄膜厚度改变并不是直接决定薄膜光学透过率的主要因素。

表 2 为不同印刷层数条件下纳米银线薄膜的表面方块电阻值。随着印刷层数增加,薄膜表面方块电阻值会逐渐降低,印刷到 6 层时达到较低值 $32.7 \Omega \cdot \square^{-1}$ 。但是当印刷层数为 7~9 层时,薄膜表面方块电阻值又有所增大。这主要是因为印刷层数较多时薄膜中的纳米银线容易出现分布不均匀的现象,且薄膜中引入较多的有机浆料,使得在印刷过程中浆料容易溢出而导致薄膜中的纳米银线流失,所以印刷层数过多时薄膜的表面方块电阻值容易出现反常现象。

为了更进一步综合分析纳米银线含量和印刷层

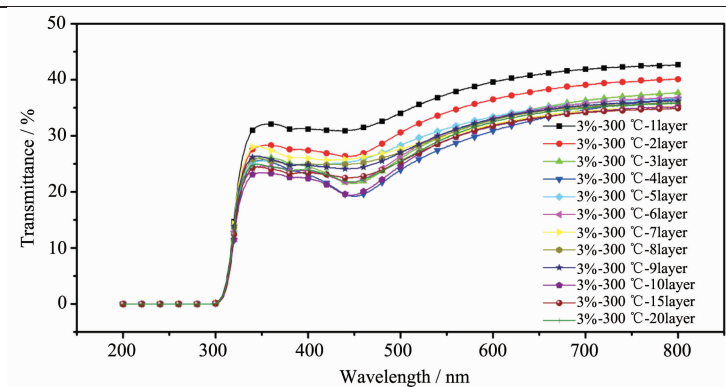


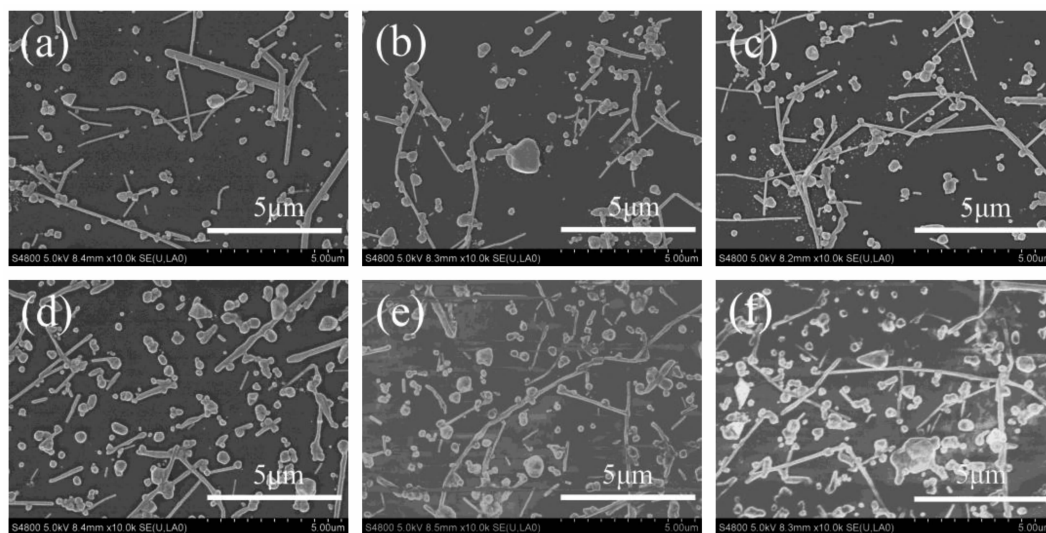
图 3 不同丝网印刷层数条件下纳米银线薄膜的紫外可见光谱图

Fig.3 UV-Vis spectra of AgNWs-Films with different screen printing layers

表 2 不同丝网印刷层数条件下纳米银线薄膜的表面方块电阻值

Table 2 Surface square resistance of AgNWs-Films with different screen printing layers

Printing layer	1	2	3	4	5	6
Surface square resistance of AgNWs-Films / ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	∞	460	162.3	54.1	80.8	32.7
Printing layers	7	8	9	10	15	20
Surface square resistance of AgNWs-Films / ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	112.1	121.1	62.1	32.0	35.8	32.4



(a)~(c): 2%, 1~3 layers; (d)~(f): 3%, 1~3 layers

图 4 经 300℃退火处理后纳米银线薄膜的 FESEM 图像

Fig.4 FESEM images of AgNWs-Films after annealed at 300℃

数对薄膜光电性能的影响, 分别对纳米银线含量为 2% 和 3%, 印刷层数为 1~3 层的纳米银线薄膜经 300 °C 退火后的样品进行 FESEM 表征, 结果如图 4 所示。由图 4(a)~(c) 可知, 薄膜中纳米银线与颗粒是共存的, 随着印刷层数增加, 线和颗粒的含量都会增加。纳米银线含量为 2% 时, 纳米银线含量过低使得薄膜中无法形成良好的导电通路, 因此 1~3 层的薄膜均不导电。当纳米银线含量增加到 3% 时, 薄膜中

纳米银线含量提高。但是, 印刷层数为 1 层的薄膜由于纳米银线含量过低依然不导电; 当薄膜印刷层数达到 2 层以上时, 纳米银线含量增多形成了导电通路。如图 4(e)~(f) 所示, 纳米银线起到了导电桥梁的作用。印刷层数越多, 线与颗粒之间构成导电回路越多, 薄膜导电性能越好。然而, 薄膜中纳米银线含量的增加会减少薄膜中的透光空隙, 同时致密的金属层会导致光波衰减进而使透过率降低, 该结果与图

2 中的紫外可见光谱分析结果一致。增加印刷层数和印刷浆料中纳米银线含量都会使薄膜中纳米银含量提高;但是,过大的纳米银含量将会形成大量的不透光阻挡层,从而降低薄膜的总体光学透过率。表 2 中纳米银线含量为 3%、印刷层数为 3 层时的薄膜可以导电,但是表面方块电阻仍高达 $162.3 \Omega \cdot \square^{-1}$,这主要是因为退火后薄膜中固体纳米银的形貌以颗粒为主。在 300°C 退火温度作用下,较细的和缺陷较多的纳米银线易熔断,甚至熔融形成较小的纳米银颗粒。

如图 4(f)所示,纳米银颗粒的接触面积太小,薄膜的导电性只是依靠残余的纳米银线所形成的导电桥梁网络来维持。因此,在保证有机浆料烧结完全的情况下,尽量降低退火温度,保留尽量多的纳米银线,才能实现综合提高透过率和导电性的目的。由表 2 和图 3 可知,3 层以上的纳米银线薄膜表面方块电阻值均较低,且在导电的条件下,3 层的纳米银线薄膜光学透过率最高,因此后续实验针对该系列样品

研究了退火温度对薄膜光电性能的影响。

2.3 热处理温度对薄膜光学和电学性能的影响

图 5 为相同含量和层数(纳米银线含量为 3%、印刷层数为 3 层)条件下,纳米银线薄膜经不同温度退火处理后的照片和紫外可见光谱图。当退火温度从 225°C 上升增加到 250°C 时,可见光透过率变化不大,最高为 30.3%,且在 420 nm 处有一个明显的吸收峰,这是纳米银的表面共振吸收峰^[15]。如图 6(a)所示,在低于 250°C 的退火温度条件下,薄膜中会有有机浆料残留,薄膜颜色显黄棕色,这导致可见光透过率较低。当退火温度上升至 275°C 时,印刷浆料挥发程度增大,残留量降低,薄膜颜色由黄棕色向淡白色转变,逐渐呈现为透明色,如图 6(b)所示。薄膜的最高可见光透过率提高至 39.4%,且吸收峰出现红移,峰位出现在 440 nm 处。当退火温度继续升高至 300°C 时,薄膜的最高可见光透过率稍有降低,减小至 37.5%,吸收峰位置右移到 450 nm 处。随着退火温度升高吸收峰红移,这说明了薄膜中纳米银线含

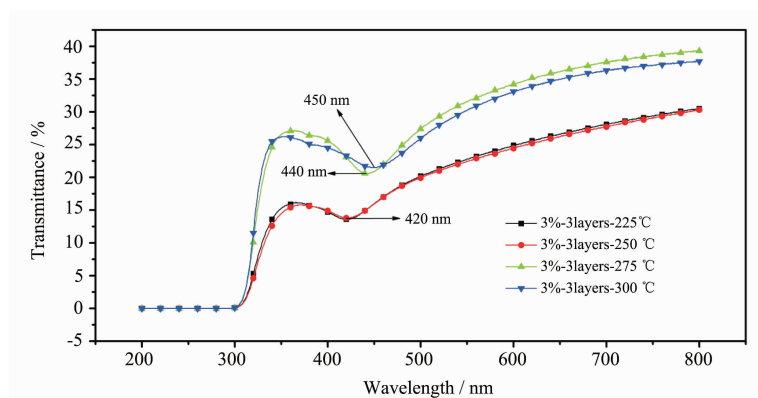
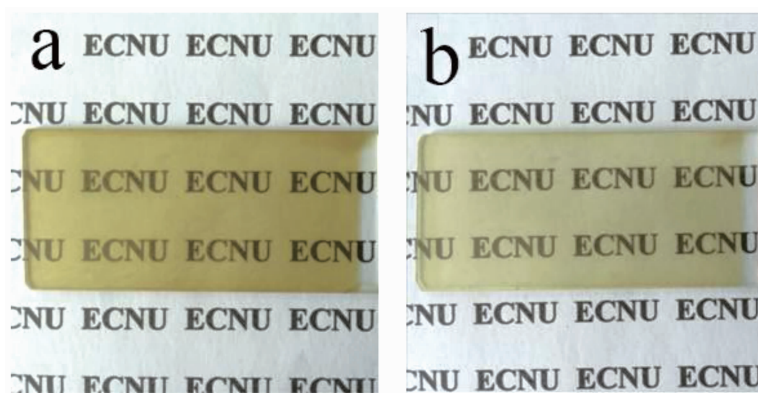


图 5 不同退火温度条件下纳米银线薄膜的紫外可见光谱图

Fig.5 UV-Vis spectra of AgNWs-Films after annealed at different temperature



(a) $<250^\circ\text{C}$; (b) $>275^\circ\text{C}$

图 6 不同退火温度条件下纳米银线薄膜的照片

Fig.6 photographs of AgNWs-Films annealed at different temperature

表3 不同退火温度条件下纳米银线薄膜的表面方块电阻值

Table 3 Surface square resistance of AgNWs-Films annealed at different temperature

Annealling temperature / °C	225	250	275	300
Surface square resistance / ($\Omega \cdot \square^{-1}$)	∞	∞	25.6	162.3

量减少而颗粒含量增多且颗粒尺寸增加。随着退火温度升高,薄膜光学透光率提高。这一方面是由于薄膜中的有机材料经高温可挥发、分解,从而提高薄膜的透明度;另一方面是由于高温可以导致纳米银线融化为颗粒,薄膜中有效阻挡光学透过的面积减小。退火温度过高,纳米银线会出现熔融状态,特别是线端和缺陷处会优先变形,从而导致纳米银线由线性逐渐变化为非规则的颗粒,因此纳米银的表面共振吸收峰出现红移^[15-18]。

由此可见,较高的退火温度有利于薄膜光学透过率的提高;但是过高的退火温度会使纳米银线变形从而提高薄膜表面方块电阻值,因此退火温度不宜高于 275 °C。

实验对不同退火温度条件下薄膜表面方块电阻进行测试,其结果如表3所示。当退火温度为 225 和 250 °C 时薄膜不导电;温度升高为 275 °C 时,薄膜表面方块电阻值为 $25.6 \Omega \cdot \square^{-1}$;但是当温度继续上升为 300 °C 时,方块电阻却提高为 $162.3 \Omega \cdot \square^{-1}$,有了较大幅度的上升。退火温度过高,纳米银线融化严重,可能存在纳米银线断裂的现象,在表面张力的作用下融化为颗粒,导电回路被切断;温度过低,大量粘度较高的印刷有机浆料残留在薄膜中,对纳米银线的导电回路有阻碍作用,影响薄膜的导电性能。

综合以上分析可知,通过低成本的丝网印刷工艺可实现低退火温度、大面积制备透明导电纳米银线薄膜。目前,在太阳能电池的制作过程中银浆都是不透光的,会损失 3%~5% 的光吸收。用本工艺制备的纳米银线薄膜替代,可以将光损失降低为 1.8%~3%,因此,采用丝网印刷法制备的纳米银线透明导电薄膜对制备大面积太阳能电池电极有非常重要的应用意义。同时,也可以采用丝网印刷法在柔性衬底上制备纳米银线透明导电薄膜,从而进一步制备 LED 柔性透明显示器件和柔性太阳能电池电极材料。另外,采用更高长径比的纳米银线可以进一步提升薄膜的光学透过率和导电性能,可以采用更低的退火温度,制备光电性能更好的柔性纳米银线透明导电薄膜,这也是未来柔性电子器件的重点研究和应用方向。

3 结 论

本文采用丝网印刷法结合退火处理在普通透明玻璃载体上制备了纳米银线薄膜层,结合扫描电子显微镜、紫外可见光谱分光光度计以及四探针测试仪从微观形貌表征和光电检测方面综合研究了纳米银线含量、印刷层数以及退火温度对薄膜光电性能的影响。研究表明,当纳米银线含量为 3%、退火温度为 275 °C、印刷层数为 3 层时薄膜的综合光电性能最佳,该纳米银线薄膜具有 39.4% 的最大可见光透过率和 $25.6 \Omega \cdot \square^{-1}$ 的表面方块电阻值。较低的纳米银线含量、退火温度以及较少的印刷层数有利于薄膜光电性能的综合提升。本研究工作采用的纳米银线长径比为 375,通过进一步提高银线长度或降低银线直径的方式,采用更高长径比的纳米银线,有望将纳米银线薄膜在增加电阻的情况下,使其透过率提高到 50% 以上,一方面有利于柔性薄膜的制备,另一方面纳米银线薄膜较强的光吸收峰也有利于太阳能电池光电转换性能的提高。丝网印刷法制备出的纳米银线透明导电薄膜不仅可以成为一种潜在的制备 LED 透明导电显示器件的理想材料,更可用于太阳能电池电极材料的制备之中以提高光学透过率,从而提升光能源的利用率。

参考文献:

- [1] JIANG Xin(姜辛), ZHANG Chao(张超), HONG Rui-Jiang(洪瑞江), et al. *Transparent Conductive Oxide Films* (透明导电氧化物薄膜). Beijing: High Education Press, 2008.
- [2] WANG Shu-Lin(王树林). *Thesis for the Masters Degree of Wuhan University of Technology*(武汉理工大学硕士论文). 2004.
- [3] LI Shi-Tao(李世涛). *Thesis for the Doctorate of Huazhong University of Science and Technology*(华中科技大学博士论文). 2006.
- [4] Hamberg I, Granqvist G. *J. Appl. Phys.*, 1986,60:123 -159
- [5] He W W, Ye C H. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2015,31:581-588
- [6] Cheong H G, Song D W, Park J W. *Microelectron. Eng.*, 2015,146:11-18

- [7] Li Y, Cui P, Wang L Y, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2013**,**5**:9155-9160
- [8] Liu C H, Yu X. *Nanoscale Res. Lett.*, **2011**,**6**:75-82
- [9] Madaria A R, Kumar A, Zhou C W. *Nanotechnology*, **2011**, **22**:245201
- [10] Kim H G, Jin J H, Ko J H, et al. *Nanoscale*, **2014**,**6**:711-715
- [11] Khalid M, Mujahid M, Khan A N, et al. *J. Mater. Sci. Technol.*, **2013**,**29**:557-564
- [12] Scardaci V, Coull R, Lyons P E, et al. *Small*, **2011**,**7**:2621-2628
- [13] Kim K S, Bang J O, Jung S B. *Curr. Appl Phys.*, **2013**,**13**: 190-194
- [14] ZHANG Shi-Qiang (张世强), LI Wang-He (李万河), XU Ping-Lie (徐品烈). *Equipment for Electronic Products Manufacturing*(电子工业专用设备), **2007**,**5**:55-60
- [15] Sun X X, Chen X H, Zhang Z J, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**:3785-3788
- [16] Mao Y Y, Wang C, Yang H W. *Mater. Lett.*, **2015**,**142**:102-105
- [17] Alagan J, Dhesingh R S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2015**,**458**: 155-159
- [18] Chen D P, Qiao X L, Qiu X L. *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**,**344**:286-291