

银纳米线导电薄膜的制备与应用

杨子诣

成都七中 四川成都 610041

摘要: 纳米材料, 自上世纪八十年代发现起至今已有数十年历史, 目前, 正影响着人们的生活习惯。它们有着1-100nm大小的尺寸, 由大量晶体组成。由于尺寸与电子的相干长度近似, 故具有导热, 导电, 附有磁性等性质。^[1-2]银纳米线(AgNWs)是一种纳米限度的一维结构材料, 其具有纳米材料所具有的所有性质, 如表面效应, 宏观量子隧道效应, 小尺寸效应和量子尺寸效应等。其中由于它具有优良的导电性, 加上纳米级别的尺寸效应, 具有优异的透光性和耐屈挠性。正是由于它的电学传导加上光学透明的特殊性质, 便有了可以替换氧化铟锡电极(ITO)的潜力。而ITO又是当今应用最广(手机, 电脑等屏幕)的透明电极, 替换后不仅耐屈挠性增强, 还可变成柔性电子元件折叠, 让折叠屏大面积问世。因此, 只要合理制备和运用银纳米线, 降低成本, 制作出具有高导电率和高透光性的银纳米线导电薄膜(TCF), 那么在未来将会具备非常大的潜力。

关键词: 银纳米线导电薄膜; 氧化铟锡电极; 纳米焊接; 柔性电子折叠屏

1 引言

从纳米材料问世到现在, 已经有了几十年的历史。纳米材料作为新时代的高端材料, 在各种科研领域都起着重要的作用。纳米材料在许多前沿领域都起着非常重要的作用, 比如, 利用磁场具有超强远程控制力的磁性纳米材料可以在外科医学中起到巨大的作用, 其磁学特性在生物医学里都有着巨大的潜力。^[3]再比如, 超高分子量聚乙烯, 是一种聚乙烯纳米材料, 纳米尺寸量级非常小, 具有良好的热塑性, 广泛应用于工业领域。^[2]纳米材料有三个分类, 为零维纳米材料, 一维纳米材料和二维纳米材料。其中, 零维纳米材料的富勒烯具有强抗氧化性, 多用于尖端化妆品的制作。二维纳米材料的石墨烯为最薄, 最硬, 电阻率最小的纳米材料, 可用于超级电容, 防弹背心, 扬声器, 柔性电子线路等物品的制作。一维纳米材料的代表是银纳米线。作为同时具有银的优良导电性和纳米尺寸的优良透光性的纳米材料, 在未来应用市场上能起到非常大的作用。利用银纳米线的导电性和透光性, 可以制作出以银纳米线为基底的纳米银线导电薄膜(TCF)来替换目前运用最广的触摸屏氧化铟锡(ITO)电极。从性能和应用范围来看, 银纳米线导电薄膜(TCF)具有优异的耐曲磨性, 能更好的接替氧化铟锡电极(ITO), 实现触摸屏市场的变革, 让柔性触摸屏广泛应用于世界。目前, 对银纳米线导电薄膜的研究已经走到了科学家们的面前, 关于各种相关技术的论文也被发表过许多。

银纳米线, 被定义为具有在横向上被限制在100纳

米一下却没有纵向限制的一维结构, 属于纳米线的一种。银纳米线(AgNWs)是一维银纳米结构, 其直径通常为10~200nm, 长度为5~100 μ m。要判定AgNWs, 就需要参考其长径比。大于10则为银纳米线。对于长银纳米线(AgNWs)具有更低的薄层电阻, 以及柔韧性和高光学透明度等特性。^[7]纳米线最大的优点就是具有优异的电化学储能, 换能等性质, 可以为电子传递提供直接通道, 可以用来制作超小电路。银纳米线除了具备金属银的优良导电性, 还由于纳米级别尺寸效应具有优异的透光性和耐屈挠性, 毫不夸张说, 是现在替换氧化铟锡电极制作柔性电子元件最合适的备选材料。

纳米银线在研发导电薄膜(TCF)制备的市场占有非常重要的地位, 制作之后的银纳米线导电薄膜(TCF)可以直接用于替换氧化铟锡电极(ITO), 成为占据柔性电子屏领域的重要材料。但是目前来看, 银纳米线仍具有非常多的问题需要解决。银纳米线本身是一个导电性, 耐曲磨性, 透光性等非常好的纳米材料, 以它制作的TCF都能具有耐弯曲, 透光性强等特点。但是, 要想同时满足高导电率, 高透光性并且较低雾度, 就不是一件容易的事。因为纳米银线的导电油墨性是一个非常关键的因素, 它导致的咖啡环效应会带来光的散射与吸收等。与此同时, 纳米银线与基板间的吸引力也是个不容小觑的问题。接下来会简单介绍一些利用纳米银线制作导电薄膜TCF的方法, 从多个方面解决银纳米线材料带来的问题, 有效, 快捷, 低成本制备导电薄膜TCF。^[4]本文将主要介绍印刷法, 滴涂法和喷涂法三种方法, 还有旋涂

法等多种方法不做赘述。

2 银纳米线导电薄膜制备

2.1 方法介绍

2.1.1 印刷法

印刷法,一种需要进行干燥处理的制备方法。在干燥之前,需要将银纳米线纸料印刷在衬底上,使其均匀分布。其中,最为受欢迎且成本最低的方法就是凹版印刷。PDMS表面天性疏水,与Ag的结合力差,直接使用会使银纳米线团聚。将PDMS印刷在PET上,有效控制银纳米线分散液在PET上的排列。利用凹版印刷,可以得到一种具有超微电阻的TCF器件,成为良导体,具有超强的导电性,透光率能高至百分之八十甚至以上,可以实现完美替代银纳米线导电薄膜TCF的材料。其他的印刷法,如凸版印刷等,也能得到相同效果的导电薄膜TCF,只是应用范围远不及凹版印刷^[5]。

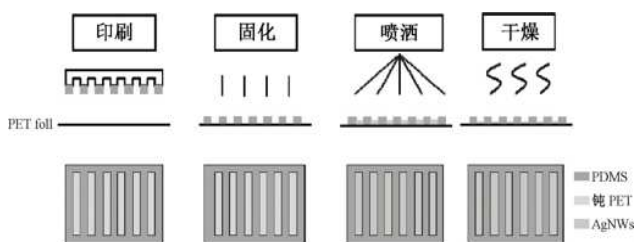


图1 凹版印刷法制备TCF的流程示意图^[5]

2.1.2 滴涂法

滴涂法,又称浸渍涂布法。如图所示,将银纳米线分散于离子水中并把柔性基底放入其中,紧接着柔性基底表面就会出现一层附着的银纳米线,进行多次操作,反复将柔性基底放入分散液中,可以大大提升银纳米线的含量。但是,沉积问题是这种方法带来的巨大弊端。由于重力不同的因素,分布的沉积附着将会不均匀,加上银纳米线与柔性基底间的互相吸引力小,会最终导致生成的银纳米线导电薄膜的质量有所下降。如果让分散液在基底上自然流动,会产生咖啡环效应(液渍颗粒外形的影响以及流动方向的问题造成的),所以也不可取。^[4]

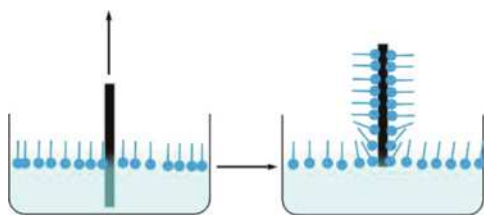


图2 浸渍涂布法^[4]

2.1.3 喷涂法

喷涂法,是一种高效率的灵活制取方法,可以应用于不同种类的衬底材料,目前也已经广泛应用于工业领

域。喷涂法就是利用喷涂机或者喷枪将分散液(含有纳米银线)喷撒然后自动涂到衬底上从而制取TCF。^[5]以PDMS为例。前面说过PDMS具有超强疏水性,这里需要应用等离子氧处理,使其亲水,再喷洒正乙烷增加湿润性。拉长PDMS喷上银纳米线到表面,然后再收缩,使它们结合。为了保护导电层,可在Ag表面覆盖一层PDMS。利用喷涂法能很好的控制导电层厚度,得到透明性好的导电薄膜。

3 银纳米线导电薄膜特性分析

3.1 透光度

银纳米线在衬底上的分布会影响透光度,随着银纳米线质量的增大,透光性能就会越差。由此可见,透光性与银纳米线的分布密度成反比。还有一个因素会影响透光度,一般来说,直径越小的纳米线具有更大的透光度。例如纳米银线,尺寸越小,光子碰撞的概率就小,光子就不会被轻易的吸收。而TCF的透光度主要是可见光的透光度,大约在500nm左右。

银纳米线导电薄膜有一个重大的缺陷一直被科学家们注意着,那就是TCF的雾度大。而科学家们普遍看来,雾化的雾度因子是反应透光度的一个重要因素。随着雾度因子的变大,TCF的光的透射效果也就会越差。所以,控制雾度因子,解决银纳米线导电薄膜雾化大的问题是在将TCF替换ITO路上的一个巨大难点^[4]。

3.2 导电性

银纳米线导电薄膜除了雾化大之外,第二个问题就是方块电阻的均匀性差。通过实验得知,方阻只与两个因素有关。第一个是电阻率。研究数据表明,电阻率越低,方块电阻的阻值就会越低。这样导致的结果就是导电性越好。比如,大多的银纳米线电极的方阻都特别低,因此银纳米线导电薄膜的导电性才会优异。第二个因素就是与厚度有关。对于单个纳米线的线与线接触点,越长纳米线所需的AgNWs越少,通过传导减少接触点数量,最终拥有更低的电阻^[5]。

3.3 力学性能

在实际应用中,通过改变不同类别的衬底从而实现不同的用途,本质上是因为改变了附着力。柔性的透明电极,如银纳米线导电薄膜(TCF)需要具有优良的附着性和柔韧性。因此生产,调整使用所需的器件,都必须往这两个性质靠近。制备完成后需要对设备进行力学性能测试。在实验室中,一般应用多次的弯曲试验来检测透光度与方阻的相对变化值来判断其柔韧性是否合格可供应用^[5]。

4 银纳米线的实际应用

4.1 改进导电薄膜

柔性元器件的飞速发展正在给人类带来前所未有的发展前景。例如,在智能包装领域,柔性电子就起着非常重要的作用。利用较好柔韧性和降解性的纸基作为柔性电子集成的基底材料,将柔性电子器件通过蛇形互联结构集成并封装在柔性基底上,从而制备集成可拉伸的微系统。^[7]另外,也可以用于触摸屏上。氧化铟锡(ITO)电极具有导电性高、透光性好和优异的化学性能,对其表面进行修饰也成了一种流行的技术产业链。用不同的修饰方法,应用较多的化学吸附、硅烷化、电化学接枝3类方法,可将其在表面修饰行业做到极致。^[8]但是要从触摸屏的实用性和智能性来讲,就远远不足于银纳米线导电薄膜(TCF)了,银纳米线导电薄膜可以将传统触摸屏制作成柔性电子屏。要想真正研发出柔性折叠屏,实现触屏技术的新突破,完美的替代氧化铟锡电极(ITO),需要满足几个条件。一个是要有透光性,透光可见,还有就是导电性优良。在众多材料中挑选,这里的主角,银纳米线导电薄膜(TCF)是目前发现能替换氧化铟锡电极(ITO)主宰未来触摸屏市场的最合适的材料。只要用适当的方法,利用纳米银线制作导电薄膜(TCF),那么在未来一定能突破一个柔性电子新境界。

4.2 结构,特点,优劣势与改进

银纳米线,一维纳米材料材料,是一种极其细长且尺寸极小的纳米材料。其是银的优良导电性,纳米尺寸良好的透光性的结合体。从性能特点上来看,银纳米线具有表面等离子体效应(指在金属表面存在的自由振动的电子与光子相互作用产生的沿着金属表面传播的电子疏密波)。而银是电的良导体,其电阻率低,导电率高,将纳米银线应用于导电层将收集的电流导出,与TCO半导体相比可以降低能损。如果用粒径小于可见光的入射波长的纳米银线,可以使银线排列的非常密集,该技术能增加太阳能电池的银电极的集流面积。且不阻挡光的透过,同时还能利用光的衍射等特性,充分吸收光能。用银纳米线制作成优良的银纳米线导电薄膜,需要让银纳米线的透明电极的光电性质加强。为了处理这个问题,我们需要改变一下制备银纳米线的多元醇法的过程。

提高银纳米线的透明电极的光电性质,可以先从制备实验开始改动。在多元醇法中,用不锈钢控制银纳米线合成纯度,加入溴化钠调剂银纳米线的直径,通过改变实验过程中加速器的转速,从而得到长度不同,直径

不同的银纳米线,这样将会有光电性质强弱不同的结果。这样就能够实现通过改变多元醇法来控制制得的银纳米线的纯度和尺寸不同。可以用纳米焊接的方法。利用氯化氢蒸汽诱导银纳米线发生光化学纳米焊接,驱动Ag原子从银纳米线节点处底部纳米线转移到顶部纳米线,并以顶部纳米线的晶格为模板外延重结晶融合节点,有效提高了电极光电性质。同样利用联氨蒸汽诱导银纳米线发生原位化学纳米焊接。最后,采用UV诱导银纳米线发生光热纳米焊接。^[9]通过以上方法,可以提高银纳米线的透明电极的光电性质。

4.3 纳米材料与纳米银线导电薄膜总体概况

纳米材料现在是全球关注的焦点,尤其是纳米金属材料。主要集中在电极、半导体器件、催化剂等方面。其次是纳米晶体和纳米玻璃材料,主要集中在半导体器件、光学器件、电极、催化剂、表面处理、电化学测试分析等。^[10]纳米粒子的表面原子数与总原子数之比随着粒子尺寸的减小而大幅度增加,悬空键增多,离子表面张力随之增加,化学活性增大。当粒子尺寸减小到纳米量级,一定条件下还会导致材料的宏性质发生变化。对于纳米粒子,大块材料中的连续能带分裂成分立能级,能级间距离随着颗粒尺寸减小而增大。当热能电场能或者磁场能比平均的能级间距小时,超微粒子就会呈现一系列与宏观物体截然不同的反常特性。满足上述性质且有微观粒子贯穿势垒的能力的纳米尺度物质才叫做纳米材料。现如今,纳米材料能用于多处领域。在生活中,能用于做智能衣料,可以导电,添加电子元器件。可以做塑料,具有纳米功能的复合塑料,可以增韧增强聚乙烯,聚氯乙烯纳米复合塑料,变轻且增加了强度。还能做还原性比银离子强的纳米抗菌涂料。同时纳米还具有超疏水性,用纳米纤维做防水冲锋衣最合适不过。在医疗上,纳米材料可以做艾滋病检测试剂盒和验孕棒,原理都大相径庭,都是把含纳米金的胶体做探针,当碰到免疫球蛋白和抗体结合,蛋白质体积变大,纳米金胶体就无法透过滤纸。在电子领域,可以做芯片。芯片越小,晶体管越多,性能越强。在科研领域,用碳基,碳纳米管做集成电路(CMOS)。在柔性电子领域,可以用银纳米线导电薄膜(TCF),石墨烯替代氧化铟锡电极(ITO),做到可折叠的触摸屏。在航天领域,可以制作纳米卫星,使得机电一体化等。由此可见,研究纳米材料也已成为现在高端科技发展的必然趋势。

银纳米线导电薄膜(TCF)兼具优异的导电性,透光性,柔韧性,目前成为替换氧化铟锡电极ITO的重要

材料, 面临的最大问题就是雾度很大和方块电阻的均匀性差。叶长辉团队研究采用二次成核的新方法来解决这个问题取得了巨大成效, 为制备优良的银纳米线导电薄膜提供了思路, 铺好了利用TCF替换ITO的路。相信在不久的将来, 银纳米线导电薄膜(TCF)将出现在大众面前。

5 结论

银纳米线和它所属的纳米材料, 在未来发展道路中一定取得巨大的突破。由其实银纳米线制成的银纳米线导电薄膜(TCF)能在未来替换ITO的道路上做出巨大贡献, 实现柔性电子折叠屏。利用上述说的多元醇法制银纳米线, 再采用化学纳米焊接技术改进, 提升银纳米线导电薄膜透明电极的光电性质, 降低成本生产, 利用抑制二次成核的新方法, 解决银纳米线导电薄膜雾化大, 方块电阻不均匀等问题, 这样银TCF将会替换氧化锡电极(ITO), 成为柔性电子元件的代表力量。让柔性折叠屏问世, 给人类社会带来一场巨大的技术变革。

参考文献:

[1]王哲, 王科. 专利视角下“十三五”期间我国纳米材料行业发展情况分析[J]. 新材料产业, 2021(01): 6-10. DOI: 10.19599/j.issn.1008-892x.2021.01.003.

[2]岳晓岚, 孙霞. 聚乙烯纳米材料发展现状及前景[J]. 化工设计通讯, 2016, 42(02): 69+71.

[3]宋承华, 王燕云, 吕毅, 吴荣谦. 纳米材料介导的磁技术在外科疾病诊疗中的应用前景[J]. 科学通报, 2020, 65(13): 1251-1263.

[4]伍晓莉, 王悦辉, 李晶泽. 纳米银线柔性透明导电薄膜研究进展[J]. 电子元件与材料, 2020, 39(05): 10-21. DOI: 10.14106/j.cnki.1001-2028.2020.05.002.

[5]杜逸纯, 刘治华, 孙维凯. 纳米银线透明柔性导电薄膜制备技术研究进展[J]. 合成技术及应用, 2020, 35(01): 28-32.

[6]杨晶晶, 钱建华, 赵永芳, 彭慧敏, 梅敏. 高长径比银纳米线的制备及其应用[J/OL]. 现代纺织技术: 1-8[2022-03-12]. DOI: 10.19398/j.att.20211028.

[7]饶江, 何邦贵, 陈芳锐, 夏家良. 柔性电子器件集成与其在包装上的应用[J]. 包装工程, 2021, 42(19): 232-242. DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.19.030.

[8]孙磊, 晏菲, 周璘, 苏彬. 氧化锡锡薄膜电极的表面修饰[J]. 分析测试学报, 2018, 37(10): 1182-1191.

[9]梁先文. 银纳米线的制备、焊接及其透明电极性能研究[D]. 中国科学院大学(中国科学院深圳先进技术研究院), 2019. DOI: 10.27822/d.cnki.gszxj.2019.000003.

[10]熊书玲, 郑佳, 李志荣, 赵蕴华. 基于专利的全球纳米材料应用研究[J]. 全球科技经济瞭望, 2021, 36(08): 68-76.