基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜

刘明杨^{1†}, 齐习猛^{1†}, 朱晓阳¹, 许权¹, 张勇霞¹, 周贺飞¹, 李涤尘², 兰红波^{1*}

1. 青岛理工大学山东省增材制造工程技术研究中心, 青岛 266520;

2. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室, 西安 710049

† 同等贡献

* 联系人, E-mail: hblan99@126.com

2019-11-15 收稿, 2019-12-30 修回, 2019-12-30 接受, 2019-12-31 网络版发表

国家自然科学基金(51775288, 51705271)和山东省重点研发计划(2018GGX103022)资助

摘要 针对现有技术难以实现高性能嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜低成本、快速制造的难题, 提出了一种基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜新方法, 阐述了结合电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印工艺制备透明导电薄膜的基本原理和工艺流程; 通过实验揭示了主要工艺参数(打印电压、打印速度、打印气压、压印温度和压印力)对制备嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜精度和质量的影响及规律; 利用课题组自主研发的电场驱动喷射沉积微纳3D打印机和复合纳米压印光刻机, 并结合优化的工艺参数, 实现了图案面积70 mm×70 mm、线宽20 μm、周期1000 μm的嵌入式正方形金属网格柔性透明导电薄膜制造, 其方阻为3.62 Ω/sq, 可见光波段550 nm处的透过率为92.3%, 表面粗糙度值为18.81 nm, 金属网格与基材的接触等级可达5B, 1000次弯折实验后方阻变化率小于8%。

关键词 柔性透明导电薄膜, 嵌入式金属网格, 微3D打印, 热压印, 增材制造

柔性透明导电薄膜是一种既能导电又能在可见光范围内具有高透光率的薄膜, 是一种将光学透明性能与电学导电性能结合在一起的新型光电功能薄膜材料。作为一种性能优良的透明导电材料, 它在触摸屏、显示(尤其是新一代柔性和可折叠显示)、有机发光二极管(organic light-emitting diodes, OLEDs)、液晶显示器、薄膜太阳能电池、电子纸等光电子领域具有非常广泛的应用。此外, 它还被应用在透明电加热、电磁屏蔽光学窗、低辐射玻璃、宽频谱隐身、飞机和汽车窗导热玻璃(除雾除霜)等诸多领域^[1~10]。目前已经开发的柔性透明导电薄膜主要有透明导电氧化物薄膜(氧化铟基、氧化锡基和氧化锌基等)、透明导电金属薄

膜、先进高分子透明导电薄膜、金属纳米线(银纳米线、铜纳米线等)透明导电薄膜、石墨烯透明导电薄膜、碳纳米管透明导电薄膜、复合型透明导电薄膜、金属网格透明导电薄膜等。与现有的其他透明导电膜相比, 金属网格柔性透明导电薄膜尤其是纳米银网格柔性透明导电薄膜具有良好的柔韧性、优良的电学特性(低方阻)和光学特性(高透光率), 尤其是仅仅通过改变网格的线宽、周期、高宽比、形状和排列就能解决透明电极所面临的低方阻和高透光率的矛盾, 并根据实际性能要求对电学性能和光学性能进行裁剪和调控, 同时确保得到低方阻和高透光率^[11,12]。基于金属网格的柔性透明导电薄膜已经被用于许多领域, 并展示出

引用格式: 刘明杨, 齐习猛, 朱晓阳, 等. 基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜. 科学通报, 2020, 65: 1151–1162
Liu M Y, Qi X M, Zhu X Y, et al. Fabrication of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film via electric-field-driven jet microscale 3D printing and roller-assisted thermal imprinting (in Chinese). Chin Sci Bull, 2020, 65: 1151–1162, doi: 10.1360/TB-2019-0746

了广阔的工业化应用前景.

传统金属网格柔性透明导电薄膜是在柔性透明衬底(基材、基底)上形成(制造)微纳尺度金属网格(使用的材料包括纳米银、铜、镍、金等).但是,这种浮雕式金属网格柔性透明导电薄膜存在诸多不足和固有缺陷:(1)表面平整性差、表面粗糙度大、易引起短路等缺陷,以及后续结构制造困难和应用受限等问题.(2)金属网格与基材的黏附性差、结合力小、易于脱落,尤其是在需要经常弯折(如柔性电子和可穿戴设备等)的应用领域,极易造成金属网格与基材的局部或整体分离(脱落或者剥离),导致产品失效.(3)金属网格方阻较大(大高宽比金属网格结构制造困难),严重影响和制约其电学性能.(4)现阶段高性能金属网格的制造成本普遍较高,生产效率低,大多采用比较贵重的气相沉积设备等^[13,14].为了解决和克服以上缺陷和不足,将金属网格嵌入到基材中,形成嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜,为高性能柔性透明导电薄膜提供一种全新的、工业级的解决方案.

目前,国内外学者已经提出一些方法,探索嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造,例如丝网印刷工艺、自组装法等以及光刻结合电铸工艺、凹版印刷结合旋涂工艺、纳米压印结合刮涂工艺、喷墨打印结合纳米压印工艺等复合制造工艺.丝网印刷工艺能够实现高黏度材料的图形化印刷,但其分辨率较低,一般在50 μm 以上,而且表面形貌较差,严重影响电学性能;此外,其还存在材料利用率低的不足(90%的材料被浪费)^[15].自组装法具有工艺简单、成本低的特点,但是成型结构的可控性和一致性较差,难以制造复杂图案和大高宽比微纳结构^[16,17].结合光刻、刻蚀、电铸等多个工序可以实现嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的制造,但是制造工艺复杂、周期长、生产中易产生废物废液,尤其还存在生产成本低和难以实现大面积嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造问题^[14,18].通过凹版印刷并结合旋涂工艺制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的方法,虽然具有效率高、可批量化生产的优势,但存在制造的网格分辨率较低、高宽比小、材料浪费严重以及不适合高黏度材料等不足^[19~21].通过结合纳米压印和刮涂工艺制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜,尽管具有效率高、一致性好的优势,但设备昂贵,尤其对于所使用的纳米导电墨水的要求(金属含量、表面张力、烧结温度等)较为苛刻,而且难以实现大高宽比金属网格结构的制造(导电

墨水填充困难,对于大面积大高宽比结构压印时脱模困难,极易导致模具和压印特征损坏)^[22~26].利用喷墨打印结合纳米压印的方式可实现嵌入式透明电极的制造,具有成本低、材料利用率高等优势,但喷墨打印工艺的分辨率较低,目前很难实现20 μm 以下结构的制造;而且适合打印材料的黏度范围非常窄,目前最高黏度被限定在30~40 mPa s以下,无法实现高固含量高黏度导电材料高分辨率打印^[27].因此,现有的制造方法均存在一些不足和局限性:(1)制造成本高.需要使用昂贵的光刻机、纳米压印等设备.(2)使用材料(导电墨水)受限.由于金属网格是嵌入柔性透明衬底后才进行导电化处理,因而用作嵌入式金属网格的材料受到极大限制,烧结的温度不能高于柔性透明衬底能承受的最高温度,但大部分柔性透明衬底的耐高温性能都较差,通常适合低温烧结导电材料.(3)导电化后处理时间长,生产效率低(导电材料嵌入在凹槽中,烧结时间较长).(4)嵌入到柔性透明衬底凹槽中的导电材料的溶剂难以完全去除(导电性能差、方阻大),严重影响其电学性能.(5)导电材料的黏度有较大的限制,高固含量和高黏度材料不适合,导致电学性能和机械性能的提高受限.因此,亟需开发新的制造技术,实现大面积高性能嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜高效低成本规模化制造.

本研究结合电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印工艺^[28~30],提出一种大面积嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜低成本制造新方法,开展了成形原理、工艺优化、典型样件制造、结构和性能表征等系统的研究.

1 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造的基本原理和工艺流程

基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印技术,提出一种低成本制造高性能嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的新方法.该方法的主要工艺步骤:(1)硬质衬底表面疏水处理;(2)电场驱动喷射微3D打印在硬质衬底上打印出金属网格;(3)金属网格导电化处理;(4)通过辊轮辅助热压印工艺将硬质衬底上的金属网格转印并嵌入到柔性透明衬底中;(5)采用“揭开式脱模”将嵌入在柔性透明衬底中的金属网格与硬质衬底分离,完成嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的制造.图1展示了整个制造过程的基本原理和工艺流程,具体工艺步骤如下.

图1 (网络版彩色)嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造的基本原理和工艺流程示意图。(a) 硬质衬底预处理; (b) 3D打印制造金属网格; (c) 金属网格导电化处理; (d) 金属网格嵌入柔性透明衬底; (e) 金属网格与硬质衬底分离; (f) 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜

Figure 1 (Color online) Basic principle and process flow diagram of fabricating embedded metal-mesh flexible transparent conductive film. (a) Pretreatment of rigid substrate; (b) fabrication of metal-mesh via 3D printing; (c) conductive treatment of metal-mesh; (d) metal-mesh embedded in flexible transparent substrate; (e) separation of metal-mesh and rigid substrate; (f) embedded metal-mesh flexible transparent conductive film

步骤1. 硬质衬底表面疏水处理。在清洗干净的硬质衬底上旋涂一层疏水材料。在硬质衬底上涂覆的疏水层的作用：一是有利于打印超微细大高宽比金属网格结构；二是能够减小打印的金属网格与衬底之间界面的黏附力，在嵌入到柔性透明衬底中金属网格与硬质衬底剥离时，易于从硬质衬底分离，减少分离过程中的缺陷。

步骤2. 电场驱动喷射微3D打印在硬质衬底上打印出金属网格。采用电场驱动喷射微3D打印工艺，使用高固含量和高黏度纳米银浆（纳米银颗粒尺寸：50~600 nm），根据设计和优化出的金属网格类型（线栅、网格、菱形、三角形、六边形等）、尺寸（线宽、周期、高宽比等）和几何排布等参数，结合优化的3D打印工艺参数，在涂覆有疏水层的硬质衬底上直接打印出大面积金属网格。

步骤3. 金属网格导电化处理。将打印的金属网格和衬底置于真空干燥箱（热板、烘箱等）中，根据所使用的纳米银浆的烧结温度和烧结时间等工艺参数，采用高温或者低温烧结工艺，对金属网格进行烧结，实现其导电化。也可以选用光子烧结、激光烧结、红外烧结等其他烧结工艺。

步骤4. 通过辊轮辅助热压印工艺将打印在硬质衬底上的金属网格转印并嵌入到柔性透明衬底中。分别将硬质衬底（金属网格）、柔性透明衬底加热到设定的温度下，利用辊轮辅助热压印工艺，以弹性材料薄膜作

为辅助层（弹性辅助层能够有效减少压印过程中产生的气泡，保证获得最优的透光率），在压印力的作用下将硬质衬底上的金属网格结构完全嵌入（柔性透明衬底加热加压形成的凹槽与金属网格线之间不产生缝隙）到柔性透明衬底中。

步骤5. 金属网格与硬质衬底分离。采用“揭开式脱模”将嵌入在柔性透明衬底中的金属网格与硬质衬底分离，制造出嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜。

本研究提出的基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的新方法具有以下突出的优势：（1）无需使用光刻、纳米压印等贵重设备，生产成本低，材料利用率高；（2）整个过程只需3D打印及热压印两步主要工艺，工艺简单，生产效率高；（3）适合的金属网格材料种类多，而且黏度几乎没有限制，极大拓宽了可应用金属网格材料的种类；（4）由于采用电场驱动喷射微3D打印技术，克服了现有技术由于难以实现大尺寸无拼接微纳掩模（光刻）或者大尺寸微纳模具（纳米压印）制造，无法实现超大尺寸柔性透明导电薄膜制造的难题。

2 实验研究和工艺优化

基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入金属网格柔性透明导电薄膜的影响因素和工艺参数较多，而且这些因素和工艺参数相互影响和相互制约。例如，影响金属网格精度和质量的工艺参数主要

有打印电压、速度、气压等,影响金属网格嵌入到柔性透明衬底的热压印工艺参数主要有压印温度、压印力等. 以下通过对嵌入式线栅结构柔性透明导电薄膜的制造进行系统的实验研究,揭示主要工艺参数对嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造的影响及其规律,并优化出最适合的工艺窗口.

2.1 实验材料和装置

本实验所使用的材料主要有: (1) 3D打印制造金属网格的硬质衬底采用浮法玻璃片,其尺寸为100 mm×100 mm,厚度为1 mm. (2) 金属网格材料为纳米银导电浆料,其主要性能参数:黏度为50000 cP s,银含量为70%,固化温度为135°C,浆料方阻为30 mΩ/sq. (3) 在硬质衬底表面涂覆的疏水层采用聚二甲基硅氧烷(polydimethylsiloxane, PDMS)薄膜,其厚度为20 μm. (4) 柔性

透明衬底选用聚对苯二甲酸乙二醇酯(polyethylene terephthalate, PET)片材,其尺寸为100 mm×100 mm,厚度为200 μm. (5) 辊轮为硬质硅胶辊轮,其长度为100 mm,直径为30 mm. (6) 弹性辅助层采用PDMS薄膜,其尺寸为100 mm×100 mm,厚度为2 mm.

采用课题组自主研发的电场驱动喷射沉积微纳3D打印机(图S1)制造金属网格,实现金属网格嵌入到柔性透明衬底中的辊轮辅助热压印装置采用课题组自主研发的辊对平面复合纳米压印光刻机(图S2).

2.2 打印电压对金属网格结构的影响及其规律

电压是影响金属网格精度和质量最重要的工艺因素之一,对于电场驱动喷射微3D打印工艺来说,电压对金属网格有着重要影响,尤其对金属网格的形貌影响最大. 图2(a)给出了本实验得到的打印电压与金属网格

图2 (网络版彩色)打印工艺参数对金属网格的影响. (a) 电压与金属网格形貌的关系; (b) 速度与金属网格线宽的关系; (c) 气压与金属网格线宽的关系

Figure 2 (Color online) Influence of printing process parameters on metal-mesh. (a) Relationship between voltage and the shape of metal-mesh; (b) relationship between speed and the line width of metal-mesh; (c) relationship between pressure and the line width of metal-mesh

银线形貌的关系。实验过程中的其他工艺参数为速度30 mm/s、气压130 kPa、喷头与硬质衬底间的高度为250 μm 。

实验结果表明,当电压过低时,银线表现为断断续续不成线的形貌,这是由于较低的电压所产生的电场力不足以使导电银浆形成泰勒锥,造成银线不连续;升高电压,泰勒锥逐渐稳定,银线形貌开始变好;但电压过高会导致泰勒锥出现晃动,银线形貌发生弯曲^[31]。因此,对于本研究所的打印系统,适合的电压为500~900 V。

2.3 打印速度对金属网格结构的影响及其规律

打印速度一方面影响金属网格的生产效率,另一方面对于金属网格的线宽、形貌(线边缘粗糙度)、高宽比等也有着非常重要的影响。图2(b)给出了本实验得到的打印速度与金属网格线宽的关系。实验过程中的其他工艺参数为:电压700 V、气压130 kPa、喷头与硬质衬底间的高度250 μm 。

实验结果表明,随着打印速度的增大,金属网格的线宽逐渐减小。但当打印速度高于40 mm/s时,其形貌开始变差(线边缘粗糙度变差,将导致导电性能变差)。因此,综合考虑金属网格线宽的精度和线边缘粗糙度,较为适合的打印速度选择20~40 mm/s。

2.4 打印气压对金属网格结构的影响及其规律

与打印速度类似,打印气压对金属网格的线宽、形貌(线边缘粗糙度)和高宽比等同样有着非常重要的影响。打印气压的大小决定了喷头内材料的挤出量,图2(c)给出了本实验得到的打印气压与金属网格线宽的关系。实验过程中的其他工艺参数为:电压700 V、速度30 mm/s、喷头与硬质衬底间的高度250 μm 。

实验结果表明,当气压较小时,喷头内挤出的材料较少,金属网格的线宽较细但形貌较差;随着气压的增大,喷头内挤出的材料变多,金属网格的线宽开始增大,形貌也逐渐变好;气压达到130 kPa及以上时,金属网格的线宽继续增大,形貌也较好,但分辨率降低。因此,综合考虑打印金属网格的分辨率和线边缘粗糙度,较为适合的打印气压选择130~150 kPa。

2.5 压印温度对金属网格转移质量的影响

压印温度是影响金属网格嵌入质量(完全嵌入)和转移效率的最主要影响因素之一。根据已有实验结果,

结合所使用衬底PET的性能,当压印温度分别为90、110、130 $^{\circ}\text{C}$ 时,转移嵌入到PET片材中的金属网格效果如图3(a)所示。实验过程中的其他工艺参数为:压印力35 kgf(1 kgf=9.8 N)、覆模速度6 mm/s、压印速度4 mm/s、脱模速度6 mm/s。

实验结果显示,当压印温度采用110 $^{\circ}\text{C}$ 时,金属网格银线结构能够完全嵌入并转移到PET片材中,而且还具有较高的透光率。但当压印温度低于90 $^{\circ}\text{C}$ 时,由于PET片材软化程度不足,存在金属网格银线结构不能全部嵌入和转印的缺陷。当压印温度高于130 $^{\circ}\text{C}$ 时,虽然金属网格银线结构能够完全嵌入并转移到PET片材中,但由于温度过高,PET片材出现白化,所制造的柔性透明导电薄膜透光率变差。因此,本研究较为适合的压印温度选择100~120 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.6 压印力对金属网格嵌入效果的影响

压印力是影响金属网格嵌入效果最重要的工艺参数之一,即对PET片材加热加压而形成的凹槽与金属网格之间会产生缝隙(凹槽未与金属网格银线的弧面完全贴合,影响金属网格与PET片材的附着力)。本研究对施加不同压印力条件下金属网格的嵌入效果进行了系列实验,采用金属网格线宽占整个凹槽宽度的百分比作为评价嵌入效果的指标。本实验得到的压印力与金属网格嵌入效果的关系如图3(b)所示。实验过程中的其他工艺参数为:压印温度110 $^{\circ}\text{C}$ 、覆模速度6 mm/s、压印速度4 mm/s、脱模速度6 mm/s。

实验结果表明,随着压印力增大,金属网格的嵌入效果逐渐变好。其原因:当压印力较小时,PET片材的变形程度较小,PET片材无法与金属网格完全贴合;随着压印力的增大,PET片材的变形也相应增大,在一定压印力范围内,能够确保金属网格完全嵌入PET片材中。但当压印力过大,超过一定的阈值,辊压过程中产生的横向推力也随之增大,导致金属网格出现错位断裂,图3(c)为压印力为50 kgf时的转移结果(断裂部分用虚线圈出)。因此,为了确保金属网格完全嵌入时不出现断裂缺陷,实验优化出合适的压印力为35~40 kgf。

3 案例研究

根据本研究所提出的基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的方法,并结合优化的工艺参数,以下通过一个典

图3 (网络版彩色)压印工艺参数对金属网格的影响. (a) 压印温度对金属网格转移质量的影响; (b) 压印力与金属网格嵌入效果的关系; (c) 压印力为50 kgf时压印结果宏观形貌

Figure 3 (Color online) Influence of imprinting process parameters on metal-mesh. (a) The effect of imprinting temperature on transferring quality of metal-mesh; (b) the relationship between the imprinting force and the embedding effect of metal-mesh; (c) the macroscopic appearance of the imprinting result when the imprinting force is 50 kgf

型案例展示提出新方法的可行性和有效性.

3.1 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造和结构表征

制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜所使用的相关材料和具体参数如下. 金属网格的形状和尺寸参数: 正方形网格结构, 线宽20 μm 、周期1000 μm 、图形区域面积70 mm $\times$ 70 mm. 金属网格的材料: 纳米银导电浆料.

打印金属网格的硬质衬底和工艺参数: 硬质衬底采用厚度为1 mm、尺寸为100 mm $\times$ 100 mm的浮法玻璃; 主要工艺参数为: 电压700 V、气压130 kPa、打印速度30 mm/s、喷头与硬质衬底间的高度250 μm .

转印金属网格的柔性透明衬底和工艺参数: 柔性透明衬底采用厚度为200 μm 、尺寸为100 mm $\times$ 100 mm的透明PET薄膜片材; 主要工艺参数为: 压印力35 kgf、压印温度110°C、覆模速度6 mm/s、压印速度4 mm/s、脱模速度6 mm/s.

以下为嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的具体

制造过程.

(i) 硬质玻璃衬底预处理. 以浮法玻璃片作为硬质衬底, 对玻璃衬底进行超声清洗, 并在烘箱中烘干. 随后在其表面制备厚度为20 μm 的PDMS疏水层. PDMS疏水层的具体制备方法: (1) 制备PDMS液体材料. 选取道康宁Sylgard 184作为PDMS液体材料, 将预聚物和固化剂按10:1比例混合均匀的PDMS液体置于真空除泡机中, 并调节其压力至 -0.1 MPa, 5 min后, PDMS表面气泡完全消除时取出备用. (2) 旋转涂覆PDMS材料. 将约10 g液态PDMS材料滴在硬质衬底浮法玻璃上, 在匀胶机上旋涂, 转速2000 r/min, 时间60 s, 所制备PDMS的厚度约为20 μm . (3) 固化. 将涂有PDMS液体材料的浮法玻璃衬底置于烘箱内, 90°C加热固化15 min, PDMS完全固化后, 取出备用.

(ii) 微3D打印制造金属网格结构以及烧结导电化处理. 采用本课题组自主研发的电场驱动喷射沉积微纳3D打印机, 进行金属网格的打印. 金属网格打印完成后, 将金属网格和硬质衬底一同置于烘箱中, 135°C固化40 min, 对金属网格进行导电化处理. 图4是打印烧

图4 (网络版彩色)电场驱动喷射微3D打印制造金属网格结构表征。(a)宏观形貌;(b)样件局部照片;(c)微观形貌

Figure 4 (Color online) Structure characterization of metal-mesh fabricated by electric-field-driven jet microscale 3D printing. (a) Macroscopic morphology; (b) partial image of sample; (c) microscopic morphology

结后金属网格的宏观形貌和微观形貌的表征。实验结果显示,打印的金属网格具有比较好的尺寸精度和形貌,尤其是在两条线的交接处。

(iii) 利用辊轮辅助热压印将金属网格嵌入到柔性透明衬底中。以透明PET薄膜片材作为柔性透明衬底。此外,制作相同尺寸,厚度约2 mm的PDMS弹性薄膜作为辅助层。其具体制作方法:(1)与PDMS疏水层制作步骤(i)相同。(2)制备PDMS弹性薄膜。采用真空浇注工艺,将PDMS液体置于尺寸为100 mm×100 mm的硬质衬底浮法玻璃表面,厚度控制在2 mm左右,而后将浮法玻璃置于加热箱内,90°C固化15 min。(3)PDMS薄膜与硬质衬底分离。PDMS完全固化后,采用揭开式脱模的方法,将其从浮法玻璃上剥离,得到PDMS弹性辅助层,备用(PDMS弹性辅助层可重复使用)。在真空环境下将PDMS薄膜与PET薄膜片材相贴合得到PDMS-PET复合结构,并避免产生气泡。

将打印有金属网格的硬质玻璃衬底置于110°C的

环境下,并利用辊轮辅助将PDMS-PET复合结构以线接触的方式顺序辊压贴合到金属网格上,而后施加一定的压力。PET薄膜受热变形,同时在压印力作用下金属网格结构被完全嵌入到PET薄膜中。

采用“揭开式”脱模工艺,使嵌入金属网格的PET基材与硬质玻璃衬底分离。最后去除PDMS弹性辅助层,制造完成的嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜如图5所示。

3.2 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜光学性能和电学性能的表征

透光率和方阻是评价透明导电薄膜性能优劣最重要的技术指标。对于嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜,金属网格的周期对于透光率(光学性能)和方阻(电学性能)有着非常重要的影响。分别对周期是500、1000、1500、2000、2500 μm的实验样件进行测量和表征,使用紫外可见分光光度计对其(不含衬底PET)光

图5 (网络版彩色)嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜结构表征。(a)宏观形貌;(b)微观形貌;(c)微观形貌局部放大

Figure 5 (Color online) Structure characterization of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film. (a) Macroscopic morphology; (b) microscopic morphology; (c) partial enlargement of microscopic morphology

学性能(透光率)进行了测量表征,采用毫欧计对其电学性能(方阻)进行了测量表征,测量和表征的结果分别如图6(a), (b)所示.

实验结果显示,随着金属网格周期的增大,柔性透明导电薄膜的方阻逐渐增大,透光率也逐渐增大.在实际应用时,应根据实际具体应用要求,通过改变周期获得适合的透光率与方阻,确保柔性透明导电薄膜综合性能最优.

3.3 嵌入金属网格柔性透明导电薄膜金属网格与基材附着力测试

金属网格与基材的附着力是柔性透明导电薄膜实际应用中另外一个重要的性能参数.实验选择3M胶带对嵌入式金属网格与PET基材的附着力进行测试(图S3).首先将3M胶带粘在嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜上,并使用辊轮对胶带用力施压,以加大胶带与被测区域的接触区域和力度,保证胶带与透明导电薄膜完全紧密接触.20~30 min后,从胶带的一端以90°方向将胶带与柔性透明导电薄膜剥离.此过程在同一区域实验2次后,观察到金属网格结构无脱落.根据附着力测试标准,金属网格与基材的接触等级达到5B,所制备的嵌入式金属网格具有非常优良的附着力.

3.4 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜表面粗糙度测量表征

为了使透明导电薄膜更好地集成在大规模光电子器件中,往往要求其具有非常低的表面粗糙度(表面粗糙度较高会造成器件短路,并且影响后续在其表面生长其他功能材料层).选择周期1000 μm 、线宽20 μm 的

嵌入式正方形金属网格柔性透明导电薄膜,并采用电场驱动喷射微3D打印工艺在相同的PET柔性衬底上制备了图形结构参数相同的金属网格,即非嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜.从两种透明导电薄膜的横截面曲线图(图S4)可以看出,嵌入式透明导电薄膜的表面较为平坦,而非嵌入式透明导电薄膜表面呈凸起伏.分别测量了两种透明导电薄膜的表面粗糙度,选取柔性透明导电薄膜含有网格交叉点的局部区域进行测量分析,测量与分析结果如图7所示.

测量结果表明,嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜和非嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的表面粗糙度Ra值分别为18.81、256.19 nm.因此,相对于传统的非嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜,嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜具有优异的表面粗糙度,可满足诸多光电子器件的应用要求.

3.5 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜弯折性能测试

优异的机械柔韧性和疲劳强度(耐久性)是实现柔性透明导电薄膜在实际工程中广泛应用的基础和前提,因而,要求所制造的嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜能够在多次弯折、扭曲和折叠等条件下仍能确保其性能,尤其是电学性能.本研究采用弯折实验来评估所制造的嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的柔韧性与疲劳强度.选择弯折一定次数后的方阻变化作为评价透明导电薄膜弯折性能的指标,用变化率 R_C 来表示,即 $R_C=(R_N-R_0)/R_0$,其中, R_0 表示透明导电薄膜的初始方阻, R_N 表示透明导电薄膜弯折N次时的方阻.实验中,反映柔韧性的弯折半径分别取3和5 mm,反映疲劳强度的弯

图6 (网络版彩色)透明导电薄膜光电性能表征. (a) 透光率与周期的关系; (b) 方阻与周期的关系

Figure 6 (Color online) Characterization of photoelectric properties of transparent conductive film. (a) Relationship between transmittance and pitch; (b) relationship between sheet resistance and pitch

图7 (网络版彩色)嵌入式与非嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜表面粗糙度测量对比。(a) 嵌入式; (b) 非嵌入式
Figure 7 (Color online) Comparison of surface roughness measurement between embedded and non-embedded metal-mesh flexible transparent conductive film. (a) Embedded; (b) non-embedded

折次数最大为1000次, 每隔200次采集1次实验数据。实验结果如图8(a)所示。实验结果显示, 在1000次循环弯折实验之后, 嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的方阻变化率小于8%, 表现出了优异的柔韧性与疲劳强度。

另外, 我们通过一个具体应用案例验证了嵌入式

金属网格柔性透明导电薄膜在弯折状态下的电学性能。具体过程如下: 将嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜与LED紫外线灯珠相连接并接通电源, 通电后, LED紫外线灯珠亮起, 然后对透明导电薄膜进行弯折, 同时观察LED紫外线灯珠的亮度变化。实验结果如图8(b)~(e)

图8 (网络版彩色)嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜弯折性能测试。(a) 弯折次数与透明导电薄膜方阻的关系; (b) 电源未通电时的情形; (c) 电源通电时透明导电薄膜未弯折状态下情形; (d), (e) 电源通电时透明导电薄膜弯折状态下情形

Figure 8 (Color online) Bending test of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film. (a) Relationship between bending times and sheet resistance of transparent conductive film; (b) the situation when the power is not turned on; (c) the situation in which the transparent conductive film is not bent when the power is turned on; (d), (e) the situation in which the transparent conductive film is bent when the power is turned on

所示.

实验结果表明,在嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的弯折状态下,LED紫外线灯珠仍保持较亮的状态,与不弯折状态下的亮度基本无差别.因此,可以证明,实验所制造的嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜具有优异的机械柔韧性,可在实际生产应用中发挥其最佳性能.

4 结论

本研究提出一种基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜新方法,通过成形原理、工艺优化、典型样件制造、结构和性能表征等的系统研究,得到以下重要结论:

(1) 针对现有技术难以实现低成本高效制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的难题,提出一种基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜新方法.该方法具有制造

成本低、工艺简单、可用金属网格材料广泛、材料利用率高优势,尤其能制造出大面积、超细大高宽比嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜,实现高透光率、低方阻、附着力大的高性能透明导电薄膜的制造.

(2) 揭示了主要工艺参数(打印电压、打印速度、打印气压、压印温度和压印力)对嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜制造精度和质量的影响及其规律,并优化出最适合工艺窗口.

(3) 利用课题组自主研发的电场驱动喷射沉积微纳3D打印机和复合纳米压印光刻机,并结合优化的工艺参数,实现了图案面积 $70\text{ mm}\times 70\text{ mm}$ 、线宽 $20\text{ }\mu\text{m}$ 、周期 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 的嵌入式正方形金属网格柔性透明导电薄膜制造.其方阻为 $3.62\text{ }\Omega/\text{sq}$,可见光波段 550 nm 处的透过率为 92.3% .对制备的嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜进行了附着力测试与弯折性测试,金属网格与基材的接触等级可达5B,1000次弯折实验后方阻变化率小于 8% .

参考文献

- 1 Zhu X, Xu Q, Li H, et al. Fabrication of high-performance silver mesh for transparent glass heaters via electric-field-driven microscale 3D printing and UV-assisted microtransfer. *Adv Mater*, 2019, 31: 1902479
- 2 Lee H B, Jin W Y, Ovhal M M, et al. Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: A review. *J Mater Chem C*, 2019, 7: 1087–1110
- 3 Li D, Lai W Y, Zhang Y Z, et al. Printable transparent conductive films for flexible electronics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1704738
- 4 Carlson A, Bowen A M, Huang Y, et al. Transfer printing techniques for materials assembly and micro/nanodevice fabrication. *Adv Mater*, 2012, 24: 5284–5318
- 5 Hong S, Yeo J, Kim G, et al. Nonvacuum, maskless fabrication of a flexible metal grid transparent conductor by low-temperature selective laser sintering of nanoparticle ink. *ACS Nano*, 2013, 7: 5024–5031
- 6 Guo C F, Ren Z. Flexible transparent conductors based on metal nanowire networks. *Mater Today*, 2015, 18: 143–154
- 7 Cui Z, Gao Y. 27.5L: Late-News Paper: Hybrid printing of high resolution metal mesh as a transparent conductor for touch panels and OLED displays. *SID Symp Digest Techn Pap*, 2015, 46: 398–400
- 8 Wu H, Kong D, Ruan Z, et al. A transparent electrode based on a metal nanotrough network. *Nat Nanotechnol*, 2013, 8: 421–425
- 9 Lu W B, Jiang S G, Wang P, et al. Recent progress of multilayer composite transparent conductive film (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 372–384 [路万兵, 蒋树刚, 王佩, 等. 多层复合透明导电薄膜研究进展. 科学通报, 2017, 62: 372–384]
- 10 Lü F, Gu J N, Bian M Y, et al. Transparent electrode for top emission organic light-emitting diode (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2018, 63: 1111–1122 [吕方, 顾建男, 卞梦颖, 等. 有机发光二极管(OLED)顶发射器件的透明电极. 科学通报, 2018, 63: 1111–1122]
- 11 Schneider J, Rohner P, Thureja D, et al. Electrohydrodynamic nanodrip printing of high aspect ratio metal grid transparent electrodes. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 833–840
- 12 Layani M, Kamysny A, Magdassi S. Transparent conductors composed of nanomaterials. *Nanoscale*, 2014, 6: 5581–5591
- 13 Mahajan A, Hyun W J, Walker S B, et al. High-resolution, high-aspect ratio conductive wires embedded in plastic substrates. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 1841–1847
- 14 Khan A, Lee S, Jang T, et al. High-performance flexible transparent electrode with an embedded metal mesh fabricated by cost-effective solution process. *Small*, 2016, 12: 3021–3030
- 15 Ramasamy E, Lee W J, Lee D Y, et al. Portable, parallel grid dye-sensitized solar cell module prepared by screen printing. *J Power Sources*, 2007, 165: 446–449
- 16 Kang J, Park C G, Lee S H, et al. Fabrication of high aspect ratio nanogrid transparent electrodes via capillary assembly of Ag nanoparticles.

- [Nanoscale](#), 2016, 8: 11217–11223
- 17 Choi D Y, Oh Y S, Han D, et al. Highly conductive, bendable, embedded Ag nanoparticle wire arrays via convective self-assembly: Hybridization into Ag nanowire transparent conductors. [Adv Funct Mater](#), 2015, 25: 3888–3898
 - 18 Um H D, Choi D, Choi A, et al. Embedded metal electrode for organic-inorganic hybrid nanowire solar cells. [ACS Nano](#), 2017, 11: 6218–6224
 - 19 Jung S, Lee S, Song M, et al. Extremely flexible transparent conducting electrodes for organic devices. [Adv Energy Mater](#), 2014, 4: 1300474
 - 20 Jin W Y, Ginting R T, Ko K J, et al. Ultra-smooth, fully solution-processed large-area transparent conducting electrodes for organic devices. [Sci Rep](#), 2016, 6: 36475
 - 21 Shin S R, Lee H B, Jin W Y, et al. Improving light extraction of flexible OLEDs using a mechanically robust Ag mesh/ITO composite electrode and microlens array. [J Mater Chem C](#), 2018, 6: 5444–5452
 - 22 Li Y, Meng L, Yang Y M, et al. High-efficiency robust perovskite solar cells on ultrathin flexible substrates. [Nat Commun](#), 2016, 7: 10214
 - 23 Chen X, Guo W, Xie L, et al. Embedded Ag/Ni metal-mesh with low surface roughness as transparent conductive electrode for optoelectronic applications. [ACS Appl Mater Interfaces](#), 2017, 9: 37048–37054
 - 24 Liu Y, Shen S, Hu J, et al. Embedded Ag mesh electrodes for polymer dispersed liquid crystal devices on flexible substrate. [Opt Express](#), 2016, 24: 25774–25784
 - 25 Chen X, Nie S, Guo W, et al. Printable high-aspect ratio and high-resolution Cu grid flexible transparent conductive film with figure of merit over 80000. [Adv Electron Mater](#), 2019, 5: 1800991
 - 26 Zhou L, Xiang H Y, Shen S, et al. High-performance flexible organic light-emitting diodes using embedded silver network transparent electrodes. [ACS Nano](#), 2014, 8: 12796–12805
 - 27 Burgués-Ceballos I, Kehagias N, Sotomayor-Torres C M, et al. Embedded inkjet printed silver grids for ITO-free organic solar cells with high fill factor. [Sol Energy Mater Sol Cells](#), 2014, 127: 50–57
 - 28 Qian L. Research on electric-field-driven jet deposition 3D printing technology (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2018 [钱垒. 电场驱动喷射沉积3D打印技术研究. 硕士学位论文. 青岛: 青岛理工大学, 2018]
 - 29 Xu Q. Large-area transparent electrodes fabricated by combining the electric-field-driven fused deposition 3D printing and micro-transfer (in Chinese). Master Dissertation. Qingdao: Qingdao University of Technolog, 2018 [许权. 基于电场驱动熔融喷射沉积3D打印和微转印的大面积透明电极制造. 硕士学位论文. 青岛: 青岛理工大学, 2018]
 - 30 Lan H B, Liu M Y, Guo L L, et al. Composite imprint lithography for mass producing large-area microstructures (in Chinese). [Opt Precis Eng](#), 2019, 27: 1516–1527 [兰红波, 刘明杨, 郭良乐, 等. 面向大面积微结构批量化制造的复合压印光刻. 光学 精密工程, 2019, 27: 1516–1527]
 - 31 Li J L. Electric-Field Jet (in Chinese). Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2012. 7–12 [李建林. 电场喷射. 上海: 上海交通大学出版社, 2012. 7–12]

补充材料

图S1 电场驱动喷射沉积微纳3D打印机

图S2 复合纳米压印光刻机

图S3 金属网格与基材附着力测试

图S4 嵌入式与非嵌入式透明导电薄膜横截面曲线

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “基于电场驱动喷射微3D打印和辊轮辅助热压印制造嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜”

Fabrication of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film via electric-field-driven jet microscale 3D printing and roller-assisted thermal imprinting

Mingyang Liu^{1†}, Ximeng Qi^{1†}, Xiaoyang Zhu¹, Quan Xu¹, Yongxia Zhang¹, Hefei Zhou¹, Dichen Li² & Hongbo Lan^{1*}

¹ Shandong Engineering Research Center for Additive Manufacturing, Qingdao University of Technology, Qingdao 266520, China;

² State Key Laboratory for Manufacturing System Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

† These authors contributed equally to this work

* Corresponding author, E-mail: hblan99@126.com

Transparent conductive films play a pivotal role in advanced optoelectronic devices, especially the flexible optoelectronic devices. The next-generation transparent conductive films require not only an optimal trade-off between the sheet resistance and optical transparency, but also an excellent flexibility. Although indium tin oxide (ITO) has been widely used in conventional transparent conductive films, the scarcity of indium, the brittleness and high sheet resistance of ITO hinder the further application in the emerging flexible optoelectronic devices. Among all the ITO substitutes, metal-mesh flexible transparent conductive film could be an ideal candidate due to its good flexibility and excellent photoelectric properties. However, the metal-mesh usually forms on the surface of the film, leading to high surface roughness, poor adhesion of the metal-mesh to the flexible substrate, and potential electrical short-circuits between the metal-mesh and a top electrode, which limits its applications for highly flexible electronic devices and optoelectronic devices. All these defects can be mitigated or optimized with embedded metal-mesh flexible transparent conductive films to achieve higher performance. Additionally, the embedded nature of the metal-mesh can make it have favorable resistance against moisture, oxygen, and chemicals. But the fabrication of embedded metal-mesh flexible transparent conductive film is more challenging. Despite some recent efforts to address these challenges, existing fabrication methods are still complex, with long cycles, high production costs and waste generation, especially they are difficult to realize the fabrication of large-area transparent conductive film. Therefore, new technologies to achieve high-efficiency, low-cost fabrication of large-area, high-performance embedded metal-mesh flexible transparent conductive film are needed.

This paper proposes a new method for fabricating embedded metal-mesh flexible transparent conductive film based on electric-field-driven jet microscale 3D printing and roller-assisted thermal imprinting technology. First, the basic principle and process flow of the fabrication process are explained. Then, the effects and rules of the main process parameters (printing voltage, printing speed, printing pressure, imprinting temperature and imprinting force) on the precision and quality of the embedded metal-mesh flexible transparent conductive film are revealed via experiments for optimization of the process window. Finally, by using the optimized parameters on the electric-field-driven jet deposition micro-nano 3D printer and composite nanoimprint lithography machine independently developed by the research group, an embedded square metal-mesh flexible transparent conductive film with a pattern area of 70 mm×70 mm, a line width of 20 μm and a pitch of 1000 μm is fabricated. It has a sheet resistance of 3.62 Ω/sq and a transmittance of 92.3% at a wavelength of 550 nm. In addition, the contact level of the metal-mesh to the substrate is up to 5B, the surface roughness value is 18.81 nm, and the change rate of the sheet resistance of the fabricated embedded metal-mesh flexible transparent conductive film after 1000 bending tests is less than 8%. The research shows that the proposed new method for fabricating embedded metal-mesh flexible transparent conductive film requires simple process steps and low production cost. The transparent conductive film produced has excellent photoelectric performance, low surface roughness and good mechanical flexibility. It provides a promising solution for high-efficiency mass production of high-performance transparent conductive films.

flexible transparent conductive film, embedded metal-mesh, microscale 3D printing, thermal imprinting, additive manufacturing

doi: [10.1360/TB-2019-0746](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0746)