

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 11 月 26 日 (26.11.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/233160 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01B 13/00 (2006.01) **H01B 5/14** (2006.01) 青 岛 市 黄 岛 区 双 珠 路 266 号, Shandong 266000 (CN)。
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/072854 (72) 发明人: 兰红波(LAN, Hongbo); 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
朱晓阳(ZHU, Xiaoyang); 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
许权(XU, Quan); 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
赵佳伟(ZHAO, Jiawei); 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
刘明杨(LIU, Mingyang); 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
- (22) 国际申请日: 2020 年 1 月 17 日 (17.01.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910412960.1 2019年5月17日 (17.05.2019) CN
- (71) 申请人: 青岛理工大学(QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青
岛市市北区抚顺路11号, Shandong 266033 (CN)。
青岛五维智造科技有限公司(QINGDAO 5D INTELLIGENT ADDITIVE MANUFACTURING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国山东省
- (74) 代理人: 济南圣达知识产权代理有限公司(JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY

(54) Title: MANUFACTURING METHOD FOR EMBEDDED METAL GRID-BASED FLEXIBLE TRANSPARENT ELECTRODE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法及其应用

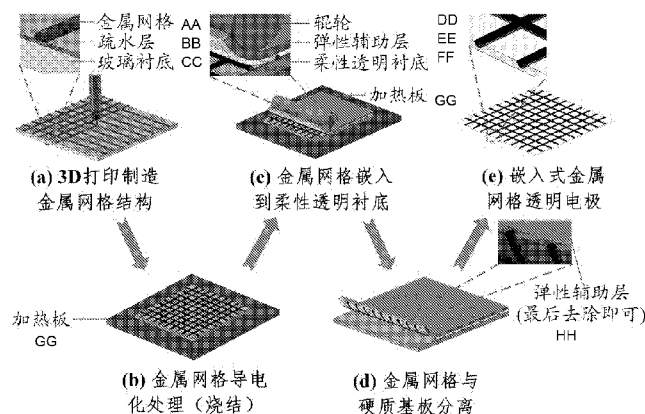


图3

- (A) MANUFACTURE A METAL GRID STRUCTURE BY MEANS OF 3D PRINTING
(B) PERFORM CONDUCTIVE TREATMENT (SINTERING) ON THE METAL GRID
(C) EMBED THE METAL GRID INTO A FLEXIBLE TRANSPARENT SUBSTRATE
(D) SEPARATE THE METAL GRID FROM A HARD SUBSTRATE
(E) EMBEDDED METAL GRID-BASED TRANSPARENT ELECTRODE
AA METAL GRID
BB HYDROPHOBIC LAYER
CC GLASS SUBSTRATE
DD ROLLER
EE ELASTIC AUXILIARY LAYER
FF FLEXIBLE TRANSPARENT SUBSTRATE
GG HEATING PLATE
HH ELASTIC AUXILIARY LAYER (WHICH CAN BE REMOVED FINALLY)

(57) Abstract: The present invention relates to the field of flexible transparent electrodes, and in particular, to a manufacturing method for an embedded metal grid-based flexible transparent electrode and an application thereof. The method comprises: 1) directly printing a metal grid-based transparent electrode on a hard substrate by using an electric field driven spray deposition micro-nano 3D printing technology; 2) performing conductive treatment on the printed metal grid structure by using a sintering process to implement conductive treatment of a metal grid; 3) separately heating a flexible transparent substrate and the hard substrate to a set temperature, and

CO., LTD.); 中国山东省济南市经十路17703号华特广场B308室, Shandong 250061 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

embedding the metal grid structure on the hard substrate completely into the flexible transparent substrate by using a hot stamping process; and 4) separating the metal grid completely embedded into the flexible transparent substrate from the hard substrate to obtain an embedded metal grid-based flexible transparent electrode. According to the present invention, the electric field driven spray deposition micro-nano 3D printing technology is combined with the roller-to-plane hot stamping technology to implement efficient and low-cost batch manufacturing of large-sized embedded metal grid-based flexible transparent electrodes, and the prepared flexible transparent electrodes further have excellent sheet resistance and light transmittance.

(57) 摘要: 本发明属于柔性透明电极领域, 尤其涉及一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法及其应用。所述方法包括: 1) 使用电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术, 在硬质衬底上直接打印出金属网格透明电极; 2) 采用烧结工艺对打印的金属网格结构进行导电化处理, 实现金属网格导电化; 3) 将柔性透明衬底和硬质衬底分别加热到设定的温度, 采用热压印工艺, 将硬质基板上的金属网格结构完全嵌入到柔性透明衬底中; 4) 将完全嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质衬底分离, 即得。本发明通过电场驱动喷射沉积微纳3D打印技术结合辊对平面热压印技术, 实现大尺寸嵌入式金属网格柔性透明电极高效低成本批量化制造, 而且制备的性透明电极还具有优异的方阻和透光率。

一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法及其应用

技术领域

本发明属于柔性透明电极和透明导电膜领域，尤其涉及一种结合电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印和热压印实现嵌入式金属网格柔性透明电极高效率低成本制造方法。

背景技术

本发明背景技术公开的信息仅仅旨在增加对本发明总体背景的理解，而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

柔性透明电极/柔性透明导电膜在触控屏、OLED、透明显示、可穿戴设备、透明电加热、透明天线、EMI 屏蔽窗、柔性薄膜太阳能电池、智能窗等诸多领域具有非常广泛的应用，传统的柔性透明电极材料主要有：金属纳米线（如纳米银线、纳米铜线）、碳纳米管、石墨烯、导电聚合物、金属网格等。

与现有的柔性透明电极相比，基于金属网格的柔性透明电极具有良好柔韧性；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、形状和排列就可解决透明电极所面临的低方阻和高透光率间的矛盾，并根据实际性能要求对电学性能和光学性能进行裁剪，同时确保得到低方阻和高透光率。基于金属网格的柔性透明电极已经被用于许多领域，并展示出了广阔的工业化应用前景。通常金属网格柔性透明电极是在柔性透明衬底（基材）上形成（制造）微尺度金属网格（使用的材料包括纳米银、铜、镍、金等），参考图 1。但是，这种金属网格附着在透明衬底表面的柔性透明电极存在诸多缺陷和不足：（1）表面平整性差，容易引起短路等缺

陷。由于金属网格透明电极在透明衬底的表面，造成柔性透明电极表面不平整和不平滑（金属网格具有一定的厚度），容易导致光电子器件（OLED、有机光伏等）短路等缺陷，以及引起后续结构制造困难的问题（沉积、溅射等）。（2）金属网格与衬底的黏附性差，结合力小，易于脱落，尤其是在需要经常弯折的应用领域，极易造成金属网格与衬底的局部和整体分离（脱落或者剥离），导致产品或者器件失效。（3）金属网格方阻大，电学性能差。难以实现大高宽比金属网格结构的制造，尤其是随着线宽尺寸减小到亚微尺度以下，导致难以进一步降低方阻，严重影响和制约电学性能。（4）存在莫瑞干涉，严重影响光学性能。金属网格在衬底表面，易产生莫瑞干涉，导致光学性能差。为了解决和克服以上缺陷和不足，将金属网格嵌入到透明衬底中，形成嵌入式金属网格柔性透明电极，为高性能金属网格柔性透明电极提供了一种理想的解决方案。

然而，现有的工艺和技术对于制造嵌入式金属网格柔性透明电极面临很大的挑战，难以实现大面积嵌入式金属网格柔性透明电极高效低成本规模化制造。例如通过光刻、刻蚀、沉积（电铸、化学镀等）等多个工序可以实现嵌入式金属网格柔性透明电极制造，但是制造成本极高、生产周期长、生产产生的废物废液多、尤其难以实现大面积嵌入式金属网格柔性透明电极制造。通过结合热压印和刮涂工艺制造嵌入式金属网格柔性透明电极存在的问题：制造成本高、工序多，而且难以实现大深宽比金属网格结构制造（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）。此外，这两种方法还都存在以下不足和局限性：（1）嵌入金属网格材料受到极大的限制，由于它们都是金属网格嵌入后才进行导电化后处理（低温烧结），因而烧结的温度不能高于透明衬底的温度。现有的大多数透明衬底材料的耐高温都非常差，例如

PET 片材一般不能高于 100°C，PC 不能高于 150°C，因此，现有的工艺只能采用低温烧结导电材料。（2）导电化后处理时间长，生产效率低（导电墨水嵌入在压印沟槽中）。（3）尤其是嵌入的透明衬底微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。

因此，本发明人认为：迫切需要开发新的制造技术和方法以实现大面积嵌入式金属网格柔性透明电极高效率低成本制造，拓展可供使用的金属网格材料，简化制造工艺，提高效率、降低成本，进一步提高光学和电学性能。

发明内容

针对上述的现有技术中存在的一些问题，本发明旨在提供一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法及其应用。本发明通过电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术结合辊对平面热压印技术，实现大尺寸嵌入式金属网格柔性透明电极高效低成本批量化制造，该方法具有工艺简单、生产成本低、适合的材料种类广（尤其是可以采用高温金属网格导电材料以及高固含量高粘度导电材料）、适合多种类型柔性衬底，而且本发明制备的柔性透明电极还具有非常低的方阻和非常高的透光率等突出优势。

本发明第一目的：提供一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法。

本发明第二目的：提供该嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法的应用。

为实现上述发明目的，本发明公开了下述技术方案：

首先，本发明公开一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法，包括如下步骤：

（1）制备金属网格透明电极：使用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术，以高固含量的纳米金属导电材料为打印浆料，在硬质衬底上直接打印出金属网

格透明电极；

(2) 金属网格导电化处理：采用烧结工艺对打印的金属网格结构进行导电化处理，实现金属网格导电化；

(3) 将金属网格嵌入到目标柔性透明衬底中：将柔性透明衬底和硬质衬底分别加热到设定的温度，采用热压印工艺，将硬质基板上的金属网格结构完全嵌入到柔性透明衬底中；

(4) 金属网格与硬质基板分离：采用揭开式脱模工艺，将完全嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质衬底分离，即得嵌入式金属网格柔性透明电极。

作为进一步的技术方案，步骤(1)中，所述硬质衬底包括玻璃、硅片等中的任意一种；所述要求具有非常高的平整度。

作为进一步的技术方案，步骤(1)中，所述硬质衬底的表面需要进行表面疏水预处理，以降低其表面能；也可以涂覆疏水薄膜，可选地，所述疏水薄膜包括聚二甲基硅氧烷(PDMS)薄膜、硅烷类自组装膜、特氟龙涂层等，厚度范围 200nm-50 μ m。

作为进一步的技术方案，步骤(1)中，所述打印浆料包括但不限于：微纳米银导电浆料、微纳米铜导电浆料、纳米银线导电浆料等，其粘度范围 1000-80000cps。

作为进一步的技术方案，步骤(1)中，所述打印的金属网格图案包括但不限于：线栅、正方形、菱形、金字塔、六边形、圆形等各种微纳图案和微纳结构。

作为进一步的技术方案，步骤(1)中，所述 3D 打印的主要工艺参数为：电压 500-3000V，喷头与基板的距离 50-500 μ m；打印速度 20-500mm/s。

作为进一步的技术方案，步骤(2)中，所述烧结工艺包括：低温烧结、

高温烧结、光子烧结、激光烧结、红外烧结等,所述烧结的温度范围为 80-500°C,根据实际使用金属网格材料的不同,选择相匹配的烧结温度和烧结时间。

作为进一步的技术方案,步骤(3)中,所述柔性透明衬底包括但不限于:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚碳酸酯(PC)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰亚胺(PI)、聚醚砜(PES)、聚醚酰亚胺(PEI)等中的任意一种。

作为进一步的技术方案,所述步骤(3)的具体工艺步骤包括:取目标柔性透明衬底,并以弹性材料薄膜(如 PDMS 薄膜)作为辅助层(弹性辅助层可以有效减少压印过程中产生的气泡,并避免网格线两边的空隙,保证完全嵌入),在真空环境下将弹性辅助层与柔性透明衬底相贴合,并避免产生气泡;将硬质基板和柔性透明衬底加热到一定温度(确保柔性透明衬底可以产生热变形),利用辊轮将贴合有弹性辅助层的柔性透明衬底辊压在烧结后的金属网格结构上,同时施加一定的压力,柔性透明衬底受热变形,金属网格结构完全嵌入其中。

作为进一步的技术方案,所述辊轮压印速度为 2-8mm/s,所述硬质基板的加热温度为 80°C-300°C,所述柔性透明衬底的加热温度为 100°C-350°C。

作为进一步的技术方案,所述步骤(4)的具体步骤为:采用“揭开式”脱模工艺,使柔性透明衬底与硬质基板分离,并将弹性辅助层去除,可选地,所述脱模速度为 4-8mm/s。

其次,本发明公开上述方法制备的嵌入式金属网格柔性透明电极。

最后,本发明公开所述嵌入式金属网格柔性透明电极及其制备方法在触控屏、OLED、透明显示、可穿戴设备、透明电加热、透明天线、EMI 屏蔽窗、柔性薄膜太阳能电池、智能窗等领域中的应用。

与现有技术相比，本发明取得了以下有益效果：

(1) 生产工艺成本低：本发明通过结合电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印和热压印技术，就能实现大尺寸嵌入式金属网格柔性透明电极高效低成本批量化制造，而不需要光刻、纳米压印等昂贵设备的辅助，而且本发明的方法对于昂贵的金属网格材料利用率非常高，几乎接近 100%，没有材料浪费（刮涂等工艺材料浪费严重，仅仅是极少量材料得到利用）。

(2) 生产效率高：本发明工艺步骤少，而且每个工艺步骤加工时间短，整个制造过程生产效率高；同时，本发明结合辊对平面压印工艺，实现了电极的高效连续化生产。

(3) 适合的金属网格材料种类多，而且粘度几乎没有限制：本发明的工艺对包括低温烧结金属导电油墨、高温烧结金属导电油墨等在内的材料几乎没有限制，突破了现有工艺只能使用低温烧结金属导电油墨的缺陷。此外，现有技术对于高固含量高粘度金属导电油墨难以实现微纳沟槽的填充，只适合较低粘度的材料，本发明适合超高粘度金属导电油墨。因此，本发明提出的工艺显著拓宽了可应用材料的种类和类型。

(4) 制造的金属网格方阻低，电学性能优良：本发明能同时实现高透光率（超过 95%）、低方阻（ $0.5\Omega/\text{sq}$ ）、大面积嵌入式金属网格柔性透明电极的制造，现有的技术基本无法实现和达到上述的技术指标。这是因为本发明采用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印能够实现亚微尺度和纳尺度金属网格的制造，极大提高了金属网格制造精度，显著增加了透明电极透光率，所制造的透明电极具有非常优良的光学性能。

(5) 能够实现大面积（大尺寸）嵌入式金属网格柔性透明电极制造：由于采用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印，解决了现有技术由于无法实现大尺寸

微纳掩模（光刻）或者大尺寸微纳模具（纳米压印）制造，导致无法实现大面积（大尺寸）嵌入式金属网格柔性透明电极制造的难题。

（6）本发明提供了一种大面积（大尺寸）嵌入式金属网格柔性透明电极高效、低成本批量化制造的工业级解决方法，而且所制造的透明电极同时具有优良的光学性能和电学性能，而且表面平整光滑。

附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图1为本发明背景技术中所述传统金属网格透明电极的结构示意图。

图2为本发明实施例1-4中制备的嵌入式金属网格透明电极的结构示意图。

图3为本发明实施例1-4中制备嵌入式金属网格柔性透明电极的原理示意图。

图4为本发明实施例1-4中制备嵌入式金属网格柔性透明电极的工艺流程图。

图5为本发明实施例1-4中采用的几种金属网格结构的几何形状，其中，图a为实施例1，图b为实施例2，图c为实施例3，图d为实施例4。

图6为本发明实施例1中制备的嵌入式金属网格柔性透明电极的实物图。

图7为本发明实施例2中制备的嵌入式金属网格柔性透明电极的实物图。

图8为本发明实施例3中制备的嵌入式金属网格柔性透明电极的实物图。

图9为本发明实施例4中制备的嵌入式金属网格柔性透明电极的实物图。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是例示性的，旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的

普通技术人员通常理解的相同含义。

需要注意的是，这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式，而非意图限制根据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的，除非上下文另外明确指出，否则单数形式也意图包括复数形式，此外，还应当理解的是，当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时，其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

正如背景技术所述，本发明人认为：迫切需要开发新的制造技术和方法以实现大面积嵌入式金属网格柔性透明电极高效率低成本制造，拓展可供使用的金属网格材料，简化制造工艺，提高效率、降低成本，进一步提高光学和电学性能。因此，本发明提出一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法；现结合附图和具体实施方式对本发明进一步进行说明。

实施例 1

参考图 2-4，一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法，包括如下步骤：

步骤 1：利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印制造大面积金属网格结构：

(1) 取普通玻璃片作为基板/衬底，对其进行清洗和烘干后，采用旋涂的方法在其表面涂覆 PDMS 薄膜，厚度 $10\ \mu\text{m}$ ，并在 80°C 的加热环境下将 PDMS 液体固化 20min，使 PDMS 成膜，形成疏水层，得到打印基板。其中，疏水层可以减小打印的金属网格与基板的附着力，便于后续将嵌入到柔性透明衬底的金属网格与基板分离，同时，疏水层可以提高打印金属网格的高宽比，便于提高后续嵌入式金属网格的透光率；所使用的 PDMS 液体为 Dow Corning 公司的 Sylgard 184；

(2) 选取纳米银导电浆料（粘度 50000cps；银含量 70%）作为打印材料，

根据设计确定的透明电极结构,采用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印在基板上打印出正方形的纳米银金属网格结构(参见图 5a),得到大面积导电金属网格;其中,打印参数为:电压 1000V,喷头与基板的距离 150 μm ,打印速度 20mm/s;金属网格的参数为:有效图形区域面积为 200mm $\times$ 200mm,线宽 2 μm ,周期 10 μm ,高宽比 0.8。

步骤 2:金属网格导电化处理:将打印好的金属网格置于加热炉中,使纳米银导电浆料烧结固化,烧结温度为 135 $^{\circ}\text{C}$,烧结时间为 40min。

步骤 3:利用辊对平面热压印将金属网格嵌入到柔性透明衬底:

(1)取尺寸为 250mm $\times$ 250mm,厚度为 200 μm 的 PET 薄膜片材,并制作相同尺寸,厚度约 2mm 的 PDMS 薄膜作为辅助层,在真空环境下将 PDMS 薄膜与 PET 薄膜相贴合得到 PDMS-PET 复合结构,避免产生气泡;

(2)将打印有金属网格的硬质基板置于 100 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,并利用加热辊(温度 110 $^{\circ}\text{C}$)将 PDMS-PET 复合结构以线接触的方式辊压到烧结后的金属网格结构上(压印速度 4mm/s),同时施加一定的压力(压印力 30kgf),PET 薄膜受热变形,金属网格结构嵌入到 PET 薄膜中。

步骤 4:嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质基板分离:采用“揭开式”脱模工艺,使柔性透明衬底与硬质基板分离,其中,脱模速度为 6mm/s,而后去除 PDMS 弹性辅助层,得到嵌入式柔性透明电极(参见图 6),完成大面积高性能嵌入式柔性透明电极的制造。

实施例 2

参考图 2-4,一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法,包括如下步骤:

步骤 1:利用微纳 3D 打印制造大面积金属网格结构:

(1) 取 8 英寸硅片作为基板/衬底, 对其进行清洗, 而后使用十七氟癸基三氯硅烷+异辛烷溶液浸泡 10min, 形成自组装膜(疏水层), 厚度约 200nm, 得到打印基板, 其中, 疏水层可以减小打印的金属网格与基板的附着力, 便于后续将嵌入到柔性透明衬底的金属网格与基板分离, 同时, 疏水层可以提高打印金属网格的高宽比, 便于提高后续嵌入式金属网格的透光率。所使用的 PDMS 液体为 DowCorning 公司的 Sylgard 184;

(2) 选取纳米银导电浆料(粘度 60000cps; 银含量 80%)作为打印材料, 根据设计的微纳图形网格结构, 运用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术在基板上打印出六边形纳米银金属网格结构(参见图 5b), 得到大面积导电金属网格, 其中, 打印参数为: 电压 800V, 喷头与基板的距离 150 μm , 打印速度 40mm/s; 金属网格的参数为: 有效图形区域面积为 120mm $\times$ 120mm, 六边形边长 5 μm , 线宽 500nm, 高宽比 0.5。

步骤 2: 金属网格导电化处理: 将打印好的金属网格置于加热环境中, 使纳米银导电浆料烧结固化, 对于本次使用的纳米银导电浆料, 烧结温度为 135 $^{\circ}\text{C}$, 烧结时间为 40min。

步骤 3: 利用辊对平面热压印将金属网格嵌入到柔性透明衬底

(1) 取尺寸为 150mm $\times$ 150mm, 厚度为 100 μm 的 PEN 薄膜, 并制作相同尺寸, 厚度约 2mm 的 PDMS 薄膜作为缓冲层, 在真空环境下将 PDMS 薄膜与 PEN 薄膜相贴合得到 PDMS-PEN 复合结构, 避免产生气泡;

(2) 将打印有金属网格的硬质基板置于 150 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下, 并利用加热辊(温度 170 $^{\circ}\text{C}$)将 PDMS-PEN 复合结构以线接触的方式辊压到烧结后的金属网格结构上(压印速度 6mm/s), 同时施加一定的压力(压印力 30kgf), PEN 薄膜受热变形, 金属网格结构嵌入到 PEN 薄膜中。

步骤4：嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质基板分离：采用“揭开式”脱模工艺，使柔性透明衬底与硬质基板分离，其中，脱模速度为6mm/s，而后去除PDMS弹性辅助层，得到嵌入式透明电极（参见图7），完成大面积高性能嵌入式柔性透明电极的制造。

实施例3

参考图2-4，一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法，包括如下步骤：

步骤1：利用电场驱动喷射沉积微纳3D打印制造大面积金属网格结构：

(1) 取普通玻璃片作为基板/衬底，对其进行清洗和烘干后，采用旋涂的方法在其表面涂覆PDMS薄膜，厚度50 μ m，并在80 $^{\circ}$ C的加热环境下将PDMS液体固化20min，使PDMS成膜，形成疏水层，得到打印基板。其中，疏水层可以减小打印的金属网格与基板的附着力，便于后续将嵌入到柔性透明衬底的金属网格与基板分离，同时，疏水层可以提高打印金属网格的高宽比，便于提高后续嵌入式金属网格的透光率；所使用的PDMS液体为Dow Corning公司的Sylgard 184；

(2) 选取纳米银导电浆料（粘度80000cps；银含量80%）作为打印材料，根据设计确定的透明电极结构，采用电场驱动喷射沉积微纳3D打印在基板上打印出菱形的纳米银金属网格结构（参见图5c），得到大面积导电金属网格；其中，打印参数为：电压3000V，喷头与基板的距离500 μ m，打印速度200mm/s；金属网格的参数为：有效图形区域面积为150mm $\times$ 150mm，线宽1 μ m，周期10 μ m，高宽比0.6。

步骤2：金属网格导电化处理：将打印好的金属网格置于加热炉中，使纳米银导电浆料烧结固化，烧结温度为500 $^{\circ}$ C，烧结时间为5min。

步骤 3：利用辊对平面热压印将金属网格嵌入到柔性透明衬底：

(1) 取尺寸为 $200\text{mm} \times 200\text{mm}$ ，厚度为 $200\ \mu\text{m}$ 的 PC 薄膜，并制作相同尺寸，厚度约 2mm 的 PDMS 薄膜作为辅助层，在真空环境下将 PDMS 薄膜与 PC 薄膜相贴合得到 PDMS-PC 复合结构，避免产生气泡；

(2) 将打印有金属网格的硬质基板置于 160°C 的环境下，并利用加热辊（温度 180°C ）将 PDMS-PC 复合结构以线接触的方式辊压到烧结后的金属网格结构上（压印速度 2mm/s ），同时施加一定的压力（压印力 35kgf ），PC 薄膜受热变形，金属网格结构嵌入到 PC 薄膜中。

步骤 4：嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质基板分离：采用“揭开式”脱模工艺，使柔性透明衬底与硬质基板分离，其中，脱模速度为 4mm/s ，而后去除 PDMS 弹性辅助层，得到嵌入式柔性透明电极（参见图 8），完成大面积高性能嵌入式柔性透明电极的制造。

实施例 4

参考图 2-4，一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法，包括如下步骤：

步骤 1：利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印制造大面积金属网格结构：

(1) 取 6 英寸硅片作为基板/衬底，对其进行清洗，而后使用十七氟癸基三氯硅烷+异辛烷溶液浸泡 10min ，形成自组装膜（疏水层），厚度约 200nm ，得到打印基板。其中，疏水层可以减小打印的金属网格与基板的附着力，便于后续将嵌入到柔性透明衬底的金属网格与基板分离，同时，疏水层可以提高打印金属网格的高宽比，便于提高后续嵌入式金属网格的透光率；

(2) 选取纳米银导电浆料（粘度 1000cps ；银含量 70%）作为打印材料，根据设计确定的透明电极结构，采用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印在基板上

打印出三角形的纳米银金属网格结构(参见图 5d),得到大面积导电金属网格;其中,打印参数为:电压 500V,喷头与基板的距离 $50\text{ }\mu\text{m}$,打印速度 500mm/s ;金属网格的参数为:有效图形区域面积为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}$,三角形边长 $10\text{ }\mu\text{m}$,线宽 $1\text{ }\mu\text{m}$,周期 $20\text{ }\mu\text{m}$,高宽比 0.5。

步骤 2:金属网格导电化处理:将打印好的金属网格置于加热炉中,使纳米银导电浆料烧结固化,烧结温度为 80°C ,烧结时间为 30min。

步骤 3:利用辊对平面热压印将金属网格嵌入到柔性透明衬底:

(1)取尺寸为 $150\text{mm}\times 150\text{mm}$,厚度为 $300\text{ }\mu\text{m}$ 的透明 PI 薄膜,并制作相同尺寸,厚度约 2mm 的 PDMS 薄膜作为辅助层,在真空环境下将 PDMS 薄膜与 PI 薄膜相贴合得到 PDMS-PI 复合结构,避免产生气泡;

(2)将打印有金属网格的硬质基板置于 300°C 的环境下,并利用加热辊(温度 350°C)将 PDMS-PI 复合结构以线接触的方式辊压到烧结后的金属网格结构上(压印速度 8mm/s),同时施加一定的压力(压印力 35kgf),PI 薄膜受热变形,金属网格结构嵌入到 PI 薄膜中。

步骤 4:嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质基板分离:采用“揭开式”脱模工艺,使柔性透明衬底与硬质基板分离,其中,脱模速度为 8mm/s ,而后去除 PDMS 弹性辅助层,得到嵌入式柔性透明电极(参见图 9),完成大面积高性能嵌入式柔性透明电极的制造。

性能测试:对本发明实施例 1-4 制备的嵌入式柔性透明电极的方阻和透光率进行测试,结果如表 1 所示。

表 1

	方阻 (Ω/sq)	透光率 (%)
实施例 1	0.5	96.4

实施例 2	0.3	95.7
实施例 3	0.3	95.9
实施例 4	0.4	96.2

从表 1 中可以看出：本发明能同时实现高透光率（超过 95%）、低方阻（ $0.5\Omega/\text{sq}$ ）、大面积（ $400\text{mm}\times 400\text{mm}$ ）嵌入式金属网格柔性透明电极的制造，这是因为本发明采用的电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印可以使导电浆料在电场力、表面张力、粘滞力和气压的综合作用下形成泰勒锥形状，喷射时形成极细的锥射流，从而实现亚微尺度和纳尺度金属网格的制造，极大提高了金属网格制造精度，显著增加了透明电极透光率，所制造的透明电极具有非常优良的光学性能。

以上所述仅为本申请的优选实施例，并不用于限制本申请，对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1、一种嵌入式金属网格柔性透明电极的制造方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 制备金属网格透明电极；使用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术，以高固含量的纳米金属导电材料为打印浆料，在硬质衬底上直接打印出金属网格透明电极；

(2) 金属网格导电化处理：采用烧结工艺对打印的金属网格结构进行导电化处理，实现金属网格导电化；

(3) 将金属网格嵌入到目标柔性透明衬底中：将柔性透明衬底和硬质衬底分别加热到设定的温度，采用热压印工艺，将硬质基板上的金属网格结构完全嵌入到柔性透明衬底中；

(4) 金属网格与硬质基板分离：采用揭开式脱模工艺，将完全嵌入到柔性透明衬底的金属网格与硬质衬底分离，即得嵌入式金属网格柔性透明电极；

所述热压印工艺优先采用辊对平面微纳米压印工艺。

2、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，步骤 (1) 中，所述硬质衬底的表面需要进行表面疏水预处理；或者，在硬质衬底的表面涂覆疏水薄膜，

优选地，所述疏水薄膜包括聚二甲基硅氧烷薄膜、硅烷类自组装膜、特氟龙涂层；

优选地，所述疏水薄膜的厚度范围 200nm-50 μm。

3、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，步骤 (2) 中，所述烧结工艺包括：低温烧结、高温烧结、光子烧结、激光烧结、红外烧结，优选地，所述烧结的温度范围为 80-500°C。

4、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述步骤 (3) 的具体工艺步骤包括：取目标柔性透明衬底，并以弹性材料薄膜作为辅助层，在真空环

境下将弹性辅助层与柔性透明衬底相贴合，并避免产生气泡；将硬质基板和柔性透明衬底加热到一定温度，利用辊轮将贴合有弹性辅助层的柔性透明衬底辊压在烧结后的金属网格结构上，同时施加压力，柔性透明衬底受热变形，金属网格结构完全嵌入其中；

优选地，所述辊轮压印速度为 2-8mm/s，所述硬质基板的加热温度为 80℃-300℃，所述柔性透明衬底的加热温度为 100℃-350℃。

5、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，步骤（1）中，所述打印浆料包括：微纳米银导电浆料、微纳米铜导电浆料、纳米银线导电浆料，优选地，所述打印浆料的粘度范围为 1000-80000cps；

优选地，步骤（1）中，所述 3D 打印的主要工艺参数为：电压 500-3000V，喷头与基板的距离 50-500 μm，打印速度 20-500mm/s。

6、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，步骤（3）中，所述柔性透明衬底包括但不限于：聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚碳酸酯、聚氯乙烯、聚酰亚胺、聚醚砜、聚醚酰亚胺中的任意一种。

7、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，所述步骤（4）的具体步骤为：采用揭开式脱模工艺，使柔性透明衬底与硬质基板分离，并将弹性辅助层去除，优选地，所述脱模速度为 4-8mm/s。

8、如权利要求 1 所述的制造方法，其特征在于，步骤（1）中，所述打印的金属网格图案包括：线栅、正方形、菱形、金字塔、六边形、圆形中的任意一种或几种；

优选地，步骤（1）中，所述硬质衬底包括玻璃、硅片中的任意一种。

9、如权利要求 1-8 任一项所述的方法制备的嵌入式金属网格柔性透明电极。

10、如权利要求 1-8 任一项所述的方法和/或如权利要求 9 所述的嵌入式金属网格柔性透明电极在触控屏、OLED、透明显示、可穿戴设备、透明电加热、透明天线、EMI 屏蔽窗、柔性薄膜太阳能电池、智能窗领域中的应用。

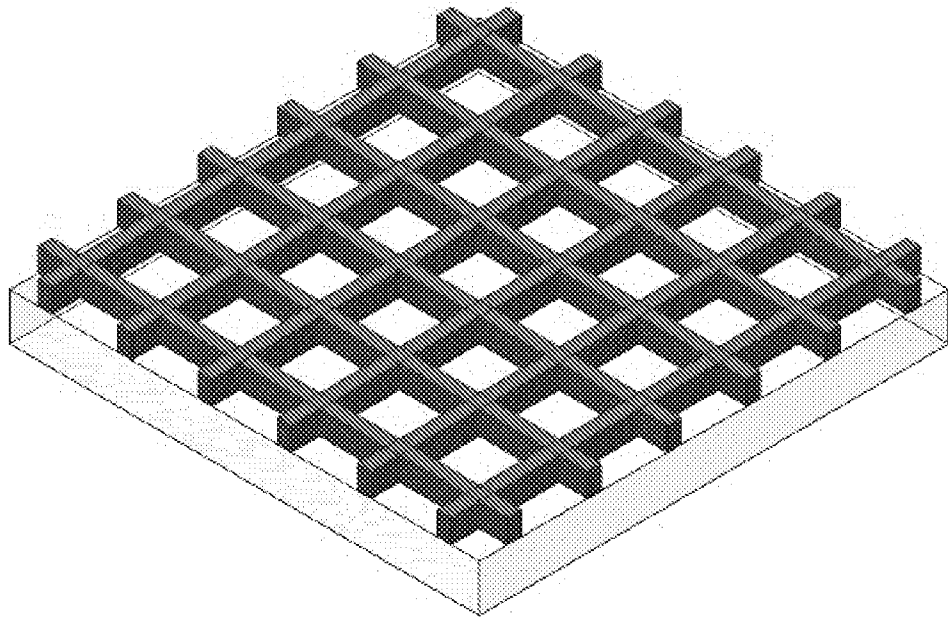


图1

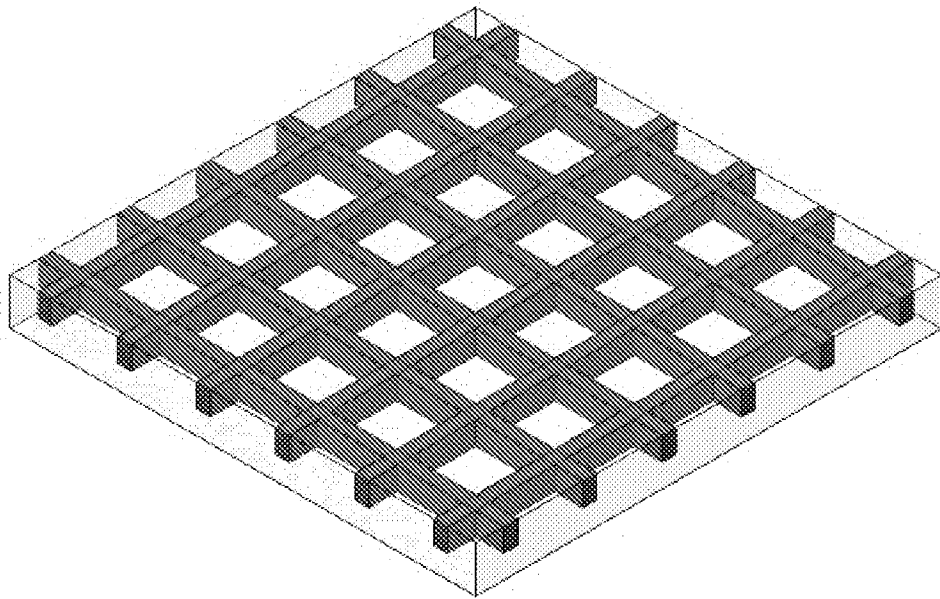


图2

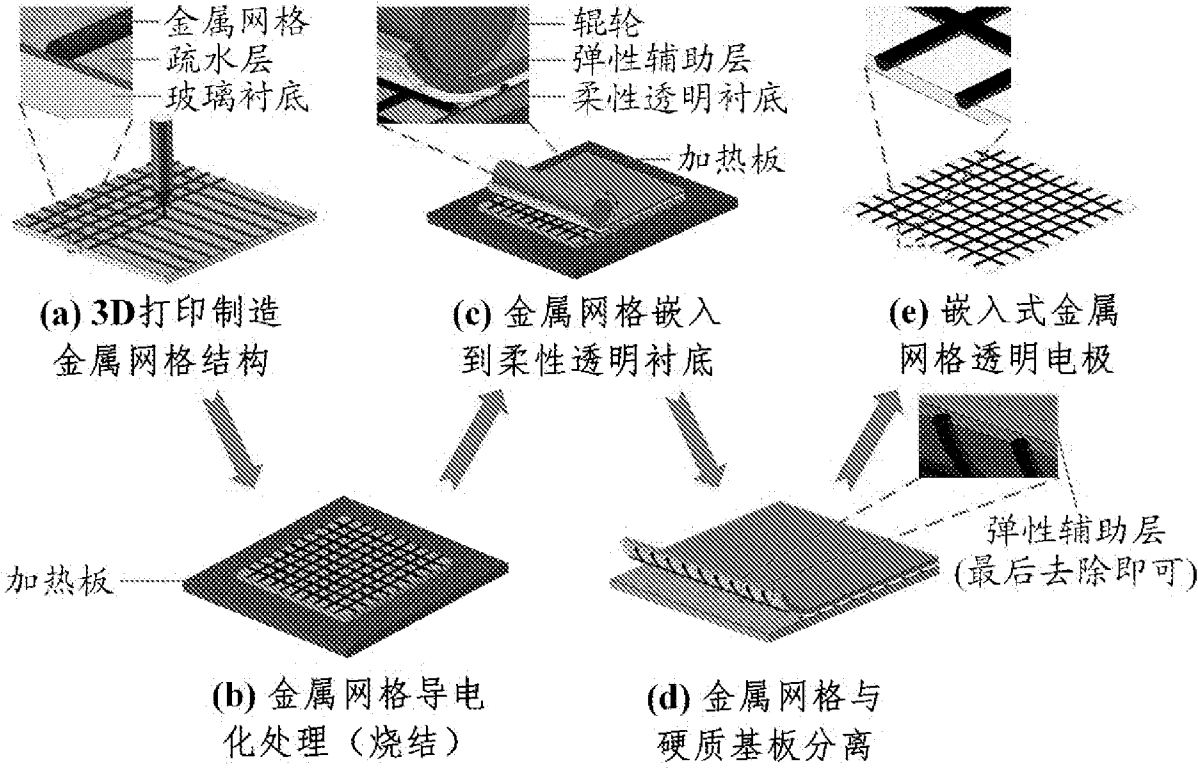


图3

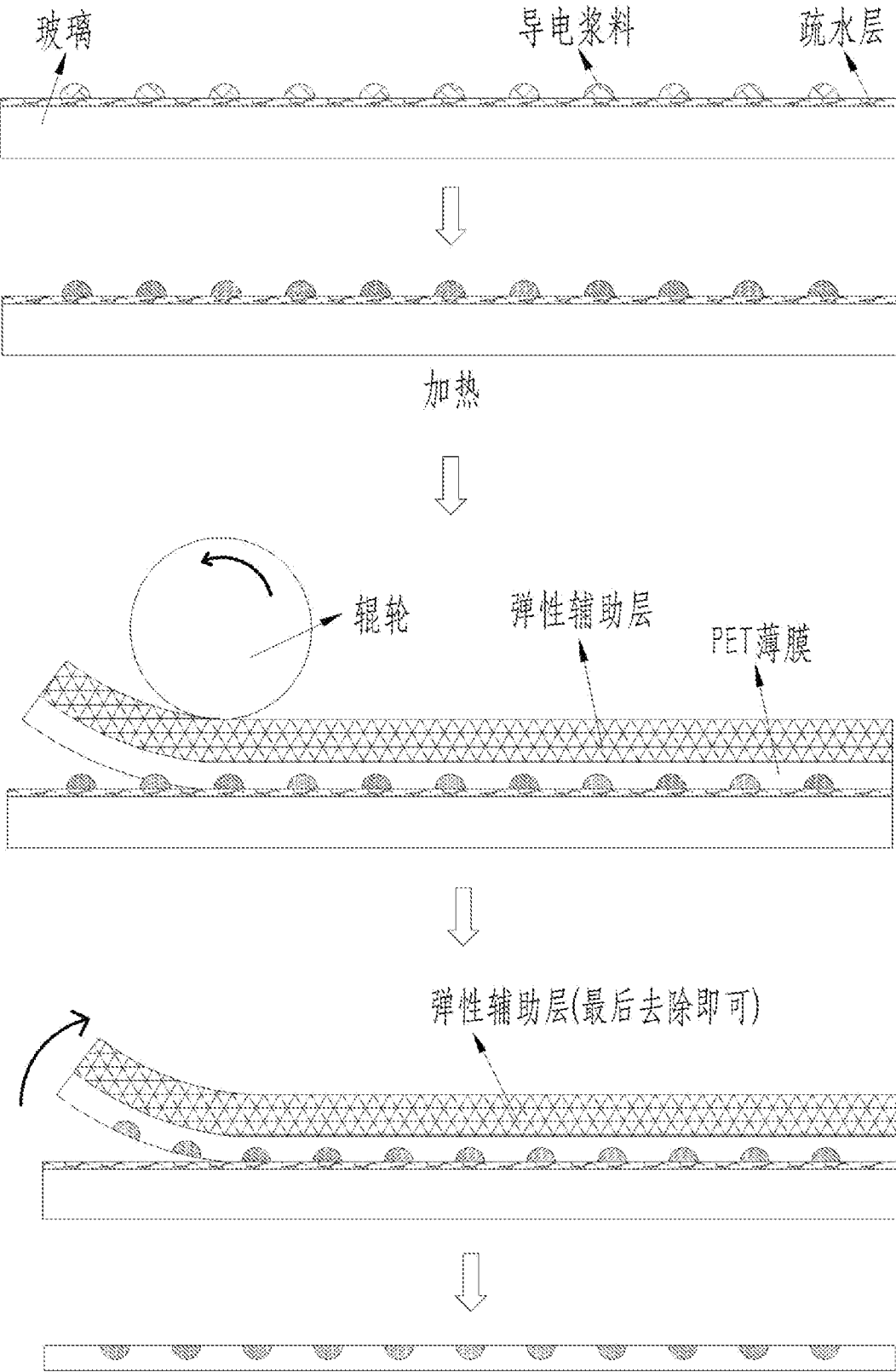


图4

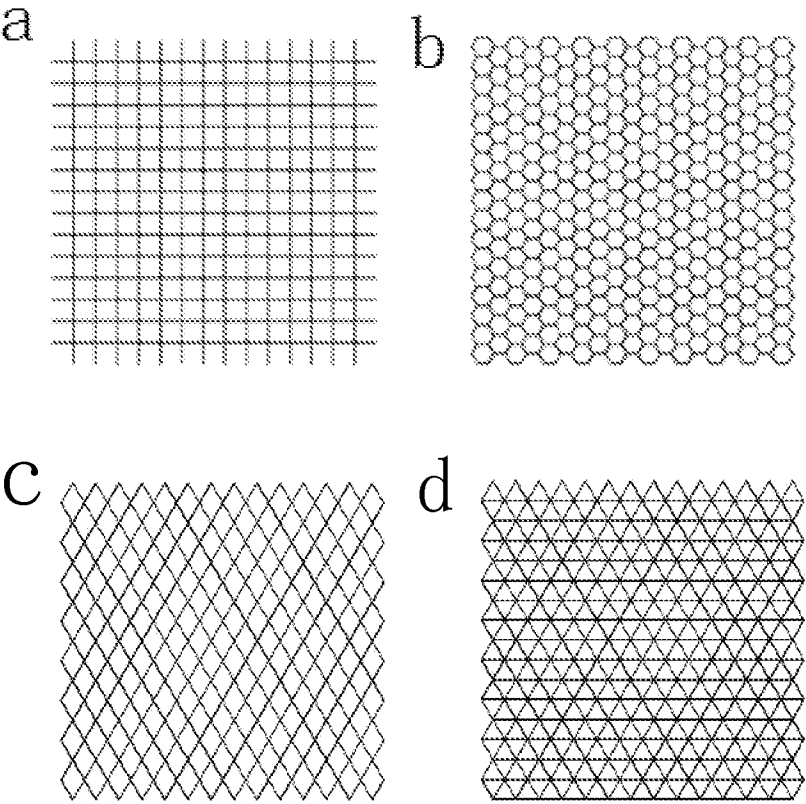


图5

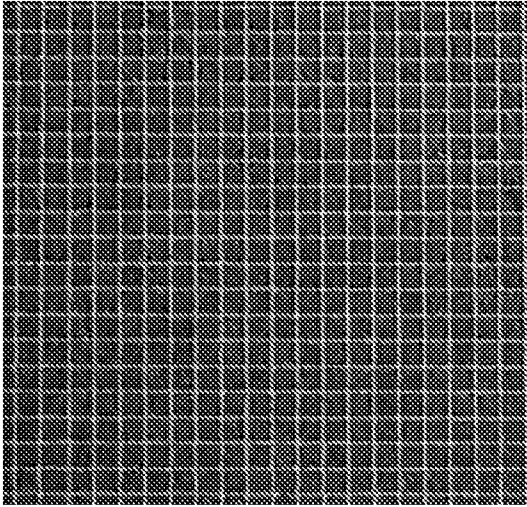


图6

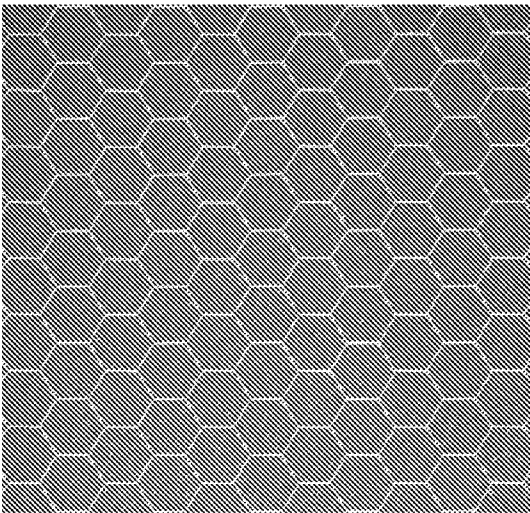


图7

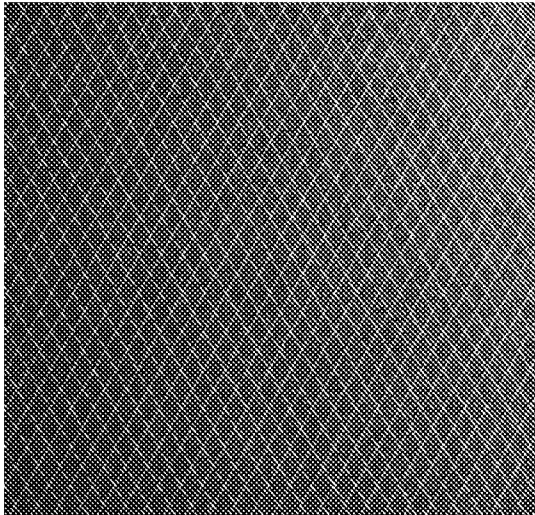


图8

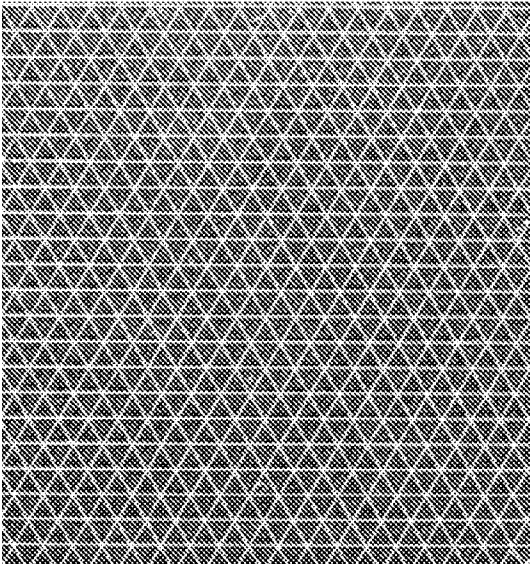


图9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/072854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI; DWPI; SIPOABS: 透明, 柔性, 嵌入, 埋入, 导电, 电极, 膜, 打印, transparent, flexible, embedded, buried, conductive, electrode, film, membrane, 3D, print

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110021462 A (QINGDAO WUWEI ZHIZAO TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2019 (2019-07-16) description, paragraphs 0007-0092, and figures 2-9	1-10
Y	CN 104662619 A (LG CHEM, LTD.) 27 May 2015 (2015-05-27) description, paragraphs 0014-0108, and figures 1-6	1-10
Y	CN 108859098 A (QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 23 November 2018 (2018-11-23) description, paragraphs 0002-0040, and figures 1-11	1-10
Y	CN 106057359 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs 0001-0038, and figures 1-7	1-10
A	WO 2006030981 A1 (NAT INST ADVANCED IND SCI & TECHNOLOGY) 23 March 2006 (2006-03-23) entire document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 March 2020

Date of mailing of the international search report

03 April 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/072854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110021462	A	16 July 2019	None			
CN	104662619	A	27 May 2015	JP	2016502227	A	21 January 2016
				TW	201521984	A	16 June 2015
				US	2015216057	A1	30 July 2015
				KR	20150014857	A	09 February 2015
				WO	2015016532	A1	05 February 2015
CN	108859098	A	23 November 2018	None			
CN	106057359	A	26 October 2016	CN	106057359	B	10 August 2018
WO	2006030981	A1	23 March 2006	JP	4617479	B2	26 January 2011
				US	2007298253	A1	27 December 2007
				JP	WO2006030981	A1	15 May 2008

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/072854

A. 主题的分类

H01B 13/00(2006.01)i; H01B 5/14(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNKI;DWPI;SIPOABS: 透明, 柔性, 嵌入, 埋入, 导电, 电极, 膜, 打印, transparent, flexible, embedded, buried, conductive, electrode, film, membrane, 3D, print

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110021462 A (青岛五维智造科技有限公司) 2019年 7月 16日 (2019 - 07 - 16) 说明书第0007-0092段, 图2-9	1-10
Y	CN 104662619 A (LG化学株式会社) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 说明书第0014-0108段, 图1-6	1-10
Y	CN 108859098 A (青岛理工大学) 2018年 11月 23日 (2018 - 11 - 23) 说明书第0002-0040段, 图1-11	1-10
Y	CN 106057359 A (中山大学) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第0001-0038段, 图1-7	1-10
A	WO 2006030981 A1 (NAT INST ADVANCED IND SCI & TECHNOLOGY) 2006年 3月 23日 (2006 - 03 - 23) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 3月 25日

国际检索报告邮寄日期

2020年 4月 3日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

宋雪梅

电话号码 86-(10)-62411797

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/072854

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	110021462	A	2019年 7月 16日	无			
CN	104662619	A	2015年 5月 27日	JP	2016502227	A	2016年 1月 21日
				TW	201521984	A	2015年 6月 16日
				US	2015216057	A1	2015年 7月 30日
				KR	20150014857	A	2015年 2月 9日
				WO	2015016532	A1	2015年 2月 5日
CN	108859098	A	2018年 11月 23日	无			
CN	106057359	A	2016年 10月 26日	CN	106057359	B	2018年 8月 10日
WO	2006030981	A1	2006年 3月 23日	JP	4617479	B2	2011年 1月 26日
				US	2007298253	A1	2007年 12月 27日
				JP	W02006030981	A1	2008年 5月 15日