



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103545021 B

(45) 授权公告日 2016.06.29

(21) 申请号 201310544926.2

CN 203179571 U, 2013.09.04,

(22) 申请日 2013.11.06

CN 202677865 U, 2013.01.16,

US 6115171 A, 2000.09.05,

(73) 专利权人 北京印刷学院

地址 102600 北京市大兴区兴华大街二段1号

审查员 崔艳

(72) 发明人 王瑜 莫黎昕 冉军 李路海
高荟蓉

(74) 专利代理机构 北京市广友专利事务所有限
责任公司 11237

代理人 耿小强

(51) Int. Cl.

H01B 5/14(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 103325442 A, 2013.09.25,

CN 103325442 A, 2013.09.25,

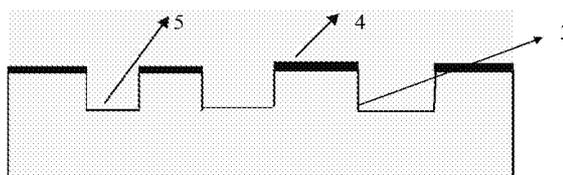
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种金属栅格型透明导电薄膜及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种金属栅格型透明导电薄膜及其制备方法,该金属栅格型透明导电薄膜包括基底和金属层;其中所述的金属层为图形化的金属导电栅格。其中,金属导电栅格以外的面积之和占薄膜全部面积的80%以上。本发明提供的金属栅格型透明导电薄膜,将导电油墨用柔性版印刷的方式将栅格图案印刷在柔性透明基材上,以卷对卷的高效率生产方式实现批量生产;同时,柔性版印刷的方式在保证透明导电薄膜具有优良的光电性能的前提下,又保证栅格的墨层厚度在 $1\mu\text{m}$ 以下,并具有优良导电性能,线条平直又提高了透明导电膜的表面平整度。



1. 一种金属栅格型透明导电薄膜的制备方法,其步骤如下:

(I)、根据需求设计并确定薄膜的金属导电栅格的图形;

(II)、使用CDI直接制版工艺制作金属栅格型柔性版;

(III)、将导电油墨用柔性版印刷的方式印刷在柔性透明基材上,得到印刷完成的金属栅格型透明导电薄膜;

(IV)、将印刷完成的金属栅格型透明导电薄膜在高温下烧结,使导电油墨干燥并导电,得到金属栅格型透明导电薄膜;

所述步骤(I)中所述金属导电栅格的图形的具体设计步骤如下:

(1)选定透光率为90%以上的市售柔性透明基材PET,可见光透光率 $a=91\%$,厚度为 $88\mu\text{m}$;导电油墨为粒径在 $50\text{--}100\text{nm}$ 之间的纳米银导电油墨,固含量为50%,粘度为 $114\text{mpa}\cdot\text{s}$;

(2)柔性印刷金属栅格型透明导电薄膜的透光率的设计指标 $t>80\%$ 并且 $a\times b>t$,得到 $b>87.9\%$, b 为金属导电栅格以外的透光面积占薄膜全部面积的比例;选择电阻各向同性良好的正方形柔性印刷金属导电栅格,在满足 b 的前提下,结合柔性版的制版特征,确定采用 1.7mm 厚的柔性版,缩版率定为 99.981% ,确定柔性印刷版金属栅格的突起线宽 $d=17.8\mu\text{m}$;

(3)纳米银导电油墨的烧结温度为 120°C ,时间为 5min ,所测电阻率为 $2.5\times 10^{-5}\Omega\cdot\text{cm}$,透明导电薄膜的导电要求小于 $10\Omega/\square$;在上述条件下,经试验测定柔性印版的厚度为 $1.14\mu\text{m}$ 时,所得印刷栅格膜厚为 226.6nm ,表面电阻为 $8.90\Omega/\square$ 。

2. 根据权利要求1所述的金属栅格型透明导电薄膜的制备方法,其特征在于:所述步骤(IV)中所述高温是 120°C 。

一种金属栅格型透明导电薄膜及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及透明导电薄膜及其制备方法,特别涉及一种金属栅格型透明导电薄膜及其制备方法。

背景技术

[0002] 透明导电薄膜是一种具有良好导电性和在可见光波长段具有高透光率的薄膜。它是触摸屏、OLED显示、OLED照明、薄膜太阳能电池、电子书、透明电磁波屏蔽等不可缺少的重要功能性材料,具有极其广阔的市场空间。

[0003] ITO(Indium tin oxide氧化铟锡)透明导电薄膜优良的透光性和导电性,使ITO透明导电薄膜一直主导着透明导电薄膜的市场。

[0004] 目前制备透明导电膜的技术有传统的蒸镀技术,但是采用这种方法制备的透明导电膜,只能沉积在ITO表面,基材为硬质基材,并且对环境有很大污染。蒸镀技术制作这种透明导电薄膜,无法实现大面积制备,生产效率低,设备成本高。

[0005] ITO透明导电薄膜暴露出几个缺点。首先,ITO透明导电薄膜的费用昂贵,这主要是因为ITO透明导电薄膜所需的气相沉积设备成本相对较高,且生产工艺复杂;再者,铟为稀有元素,铟矿资源是有限的;第三,ITO透明导电薄膜的抗挠折性能相对较差,导致ITO透明导电薄膜难以实现卷对卷的大面积生产。

[0006] 近年来已开发出多种新的透明导电薄膜材料以取代ITO,如导电高分子PEDOT:PSS、银纳米透明导电薄膜、碳纳米管透明导电薄膜、石墨烯透明导电薄膜等。然而,相对于ITO透明导电薄膜,此类透明导电薄膜的透光率相对较低、表面电阻相对较高,这限制了此类透明导电薄膜的部分应用,如作为薄膜太阳能电池和薄膜晶体管的透明电极。

[0007] 以纳米金属材料为基础的图形化透明导电薄膜成为上述背景下的最佳解决方案。由于采用了金属材料作为导电介质,并可以通过图案的设计灵活的调整薄膜的光电性能,且可实现大规模的工业化生产,因此被认为是最有发展前途的一类透明导电薄膜。

[0008] 日本富士胶片在2009年4月举行的“第19届FPD研发及制造技术展览会暨研讨会(FINETECH JAPAN)”上,首次展出了该公司采用银盐曝光法制备的网格型透明导电薄膜,其表面电阻可在 $0.2\sim 3000\ \Omega/\square$ 范围内改变,可见光透光率可达到80%以上。中国乐凯胶片集团公司邹竞院士(现天津大学)带领的研究团队,也通过银盐法制备了透明导电薄膜,主要用于电磁屏蔽。中国科学院苏州纳米研究所崔铮教授的研究团队则采用了纳米压印的方式制备了栅格型透明导电薄膜,得到的透明导电薄膜表面电阻为 $10\ \Omega/\square$,透光率超过85%。

[0009] 采用印刷方式直接制备金属栅格的方法也在最近出现了报道。大日本印刷(DIC)采用印刷法开发出以替代ITO膜为目标的透明导电薄膜,其特点是通过导电性银粒子形成微细网状图案,并以卷到卷方式进行连续生产。日本郡是(GUNZE)开发出了采用印刷纳米银丝制造的透明导电薄膜,并在“Nano Tech2010国际纳米科技综合展及技术会议”上展出,这种薄膜的特点是采用改进了的丝网印刷技术形成图案。

[0010] 总而言之,金属栅格型透明导电膜可以通过图案的设计灵活的调整薄膜的光电性

能,使其成为ITO的最佳替代品。然而,金属栅格型透明导电薄膜主要通过蚀刻法、银盐法或者是纳米压印的方法制备,用传统的印刷方式制备的方法已有少量报道。但是,这些传统印刷方式都有这样或那样的缺点,如,凹版印刷得到的印刷最大精度目前为 $50\mu\text{m}$ 左右,膜层厚度为 $5\mu\text{m}$;丝网印刷最大精度为 $100\mu\text{m}$ 左右,膜层厚度为几十个 μm 。在同等导电效果下,墨层越薄、线条精度越高,越节省墨量,成本越低。

[0011] 因此,提供一种墨层薄、线条精度高以及表面平整度好的金属栅格型透明导电薄膜及其制备方法就成为该技术领域急需解决的技术难题。

发明内容

[0012] 本发明的目的之一是提供一种墨层薄、线条精度高以及表面平整度好的金属栅格型透明导电薄膜。

[0013] 本发明的上述目的是通过以下技术方案达到的:

[0014] 一种金属栅格型透明导电薄膜,包括基底和金属层;其中所述的金属层为图形化的金属导电栅格。

[0015] 一种优选技术方案,其特征在于:所述基底为柔性透明的PET薄膜。

[0016] 一种优选技术方案,其特征在于:所述金属层中,金属导电栅格以外的面积之和占薄膜全部面积的80%以上。

[0017] 一种优选技术方案,其特征在于:所述金属导电栅格为纳米银或纳米铜。

[0018] 一种优选技术方案,其特征在于:所述的金属导电栅格的图形为正方形、长方形、菱形、圆形、等边六边形或等边三角形中的一种或几种的组合。

[0019] 一种优选技术方案,其特征在于:所述金属导电栅格的线条精度为 $10\text{--}15\mu\text{m}$,金属层的厚度为 $100\text{nm}\text{--}1\mu\text{m}$ 。

[0020] 本发明的另一目的是提供一种上述金属栅格型透明导电薄膜的制备方法。

[0021] 本发明的上述目的是通过以下技术方案达到的:

[0022] 一种金属栅格型透明导电薄膜的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (I)、根据需求设计并确定薄膜的金属导电栅格的图形;

[0024] (II)、使用CDI直接制版工艺制作金属栅格型柔性版;

[0025] (III)、将导电油墨用柔性版印刷的方式印刷在柔性透明基材上,得到印刷完成的金属导电栅格型透明导电薄膜;

[0026] (IV)、将印刷完成的金属栅格型透明导电薄膜在高温下烧结,使导电油墨干燥并导电,得到金属栅格型透明导电薄膜。

[0027] 一种优选技术方案,其特征在于:所述步骤(I)中所述金属导电栅格的图形的设计步骤包括:

[0028] (1)选定制作透明导电薄膜的原料,包括柔性透明的基底和导电油墨;

[0029] (2)测定固定膜厚的柔性透明的基底的透光率 a ;

[0030] (3)在满足 $a \times b > t$ 的前提下,确定金属导电栅格的几何形状和线宽,其中 t 为所需金属栅格型透明导电薄膜的透光率, b 为金属导电栅格以外的透光面积占薄膜全部面积的比例;

[0031] (4)根据导电油墨的电导率、固含量以及印刷的转移率与所要求的金属导电栅格

底上,并相互连通。印刷得到的金属导电栅格以外区域面积占薄膜总面积比 $b=90.99\%$ 。所得柔印金属栅格型透明导电薄膜的可见光透光率为 82.80% ,表面电阻为 $8.90\ \Omega/\square$ (均为常规方法检测得到)。

[0053] I、根据需求设计透明导电薄膜的图形,从而确定印刷金属导电栅格所需的柔版制版参数。设计步骤具体包括:(1)选定透光率为 90% 以上的市售柔性透明基底PET,可见光透光率 $a=91\%$,厚度 $88\ \mu\text{m}$;导电墨水为粒径在 $50\text{--}100\text{nm}$ 之间的纳米银导电油墨,固含量为 50% 银导电油墨,粘度 $114\text{mpa}\cdot\text{s}$;(2)柔性印刷金属栅格型透明导电薄膜的透光率的设计指标 $t>80\%$ (可见光透光率)并且 $a\times b>t$,得到 $b>87.9\%$;选择电阻各向同性良好的正方形柔性印刷金属导电栅格,在满足 b 的前提下,结合柔性版的制版特征,确定采用 1.7mm 厚的柔性版,缩版率定为 99.981% ,确定柔性印刷版金属栅格的突起线宽 $d=17.8\ \mu\text{m}$;(3)银油墨的固含量为 50% ,烧结温度 $120\ ^\circ\text{C}$,时间 5min ,所测电阻率 $2.5\times 10^{-5}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。透明导电薄膜的导电要求小于 $10\ \Omega/\square$ 。在上述条件下,经试验测定柔性印版的厚度为 $1.14\ \mu\text{m}$ 时,所得印刷栅格膜厚为 226.6nm ,表面电阻为 $8.90\ \Omega/\square$,满足设计要求。

[0054] II、用Esko CDI Spark2120激光直接制版机,根据线条的精细度、线间距以及承印材料,制备金属栅格型透明导电薄膜的柔性版。

[0055] 采用CDI制版并显影的步骤为:

[0056] 1.CDI激光制版:

[0057] 在CDI激光制版过程中,需要对所制印版的激光能量、印版的输出分辨率进行设定。首先,在实施例制备之前,进行能量测试。分别选取激光能量分别为 $0.8\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $1.6\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $2.4\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $3.2\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $4\text{J}/\text{cm}^2$ 、 $4.8\text{J}/\text{cm}^2$ 。激光能量改变后,激光头的速度会相应跟着改变,激光能量越小,激光头速度就越快。当激光能量值为 3.2 时, 5% 的网点可以再现,其他网点的再现最接近真实网点大小。激光能量过大或过小,都会使网点的再现偏离实际网点的大小。即激光能量值 $3.2\text{J}/\text{cm}^2$ 时最佳。

[0058] 2.背曝光:

[0059] 背曝光用来建立版的浮雕和加强聚酯支撑膜和感光树脂层的粘着力,从聚酯层方向曝光。分别选取 10s 、 12s 、 14s 、 16s 、 18s 、 20s 、 22s 、 24s 、 26s 、 28s 、 30s 、 32s 、 34s 、 36s 、 38s 、 40s 进行测试。最终曝光时间为 22s 时,浮雕高度为 0.72mm ,适合本实施例使用。

[0060] 3.主曝光:

[0061] 主曝光可以建立印刷的图案,感光树脂通过聚合反应变成不溶性,因为图案是由曝光形成的,印版可以再现所需印刷的细微图案。分别选取 8min 、 9min 、 10min 、 11min 、 12min 、 13min 、 14min 、 15min 作为主曝光时间。放大观察可知,当主曝光时间为 11min 时,曝光效果最好。

[0062] 4.冲洗:

[0063] 没有曝光的部分在冲洗过程中会洗去,进而形成印版的浮雕。

[0064] 5.干燥。

[0065] 6.去粘。

[0066] 7.后曝光:

[0067] 后曝光使印版发生彻底的聚合反应,使版达到最大的强度并且加强对溶剂和压力的抵抗力。

[0068] 由于本发明产品采用的为极精细线条,因此在使用过程中,极易产生扩大的现象,因此在制版时,需要进行缩版使用。与一般柔性版制版缩版不同,因为线条极细,因此在计算缩版率时,应有适当的缩小,克服在生产中因为线条过细产生的扩大现象。

[0069] III、使用柔性版印刷机,卷对卷在PET的表面印刷设计好的市场上可以采购的粘度为80-150厘泊(CP)的纳米银油墨,得到印刷完成的金属导电栅格型透明导电薄膜。

[0070] IV、将印刷完成的金属栅格型透明导电薄膜在120℃的干燥箱上加热5min,将纳米银油墨烧结,形成导电银栅格型透明导电薄膜。

[0071] 实施例2

[0072] 其它与实施例1相同,区别在于:所述纳米银改为纳米铜。

[0073] 以上实施例的详细描述,旨在便于理解本发明技术方案的实质性特点,并非以此限制本发明实施范围大小。以上实施例中,可以通过改变印版上占空比(栅格面积与栅格以外空白部分面积比),自由控制透明导电膜的透光率;也可通过改变印版厚度和网纹辊加网线数、金属(纳米银油墨)的固含量、印刷过程中的速度、压力自由控制透明导电薄膜的表面电阻;所述的导电油墨还包括市场上可采购的纳米铜油墨等;所述金属导电栅格的基本单元形状还包括矩形、菱形、圆形、等边六边形、等边三角形中的一种或几种复合。

[0074] 本发明的柔性版印刷方式制备的金属栅格透明导电薄膜在保证透明导电薄膜具有优良的光电性能的前提下,可以保证金属栅格突起的墨层厚度相对于凹版印刷、丝网印刷墨层薄,速度相对于丝网印刷速度快,从而提高了透明导电膜的表面平整度。

[0075] 本发明采用柔性版印刷方式制备的透明导电薄膜的线条精度为15 μm ,金属层厚度不超过1 μm ,基材为柔软的PET薄膜,可以实现卷到卷的印刷,速度能够达到50m/小时。

[0076] 本发明的柔性版印刷工艺技术与凹版印刷、丝网印刷工艺技术相比,具有独特的优势,特别是在柔性基材表面印刷,柔性版印刷最大精度可达10-15 μm ,金属层厚度为1 μm 左右,表面电阻最低为9.93 Ω/\square 。而凹版印刷得到的印刷最大精度目前为50 μm 左右,金属层厚度为5 μm ,表面电阻接近。丝网印刷最大精度为100 μm 左右,膜层厚度为几十个 μm 。在同等导电效果下,墨层(金属层)越薄、线条精度越高,越节省墨量,成本越低。

[0077] 本发明的技术方案,分别采用不同占空比(即线条宽度与空白部分宽度的比例),目的是为保证透明导电膜的透光性能。

[0078] 本发明人经实验发现,占空比为20 $\mu\text{m}/400\mu\text{m}$,表面电阻为11.05 Ω/\square ,透光性为80%;占空比为20 $\mu\text{m}/300\mu\text{m}$,表面电阻为10.36 Ω/\square ,透光性为73%;占空比为20 $\mu\text{m}/200\mu\text{m}$,表面电阻为9.93 Ω/\square ,透光性为67%。可根据对透明导电膜的不同需要,选取不同占空比分布的透明导电薄膜。

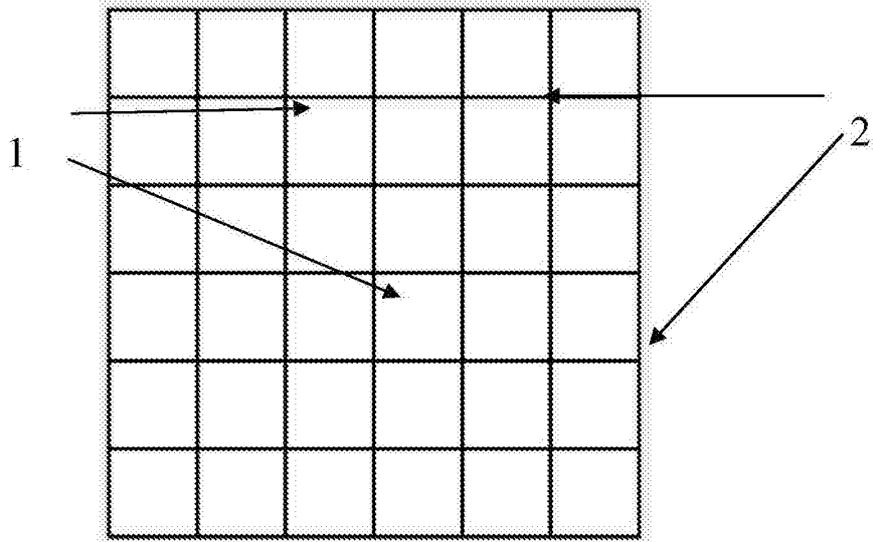


图1

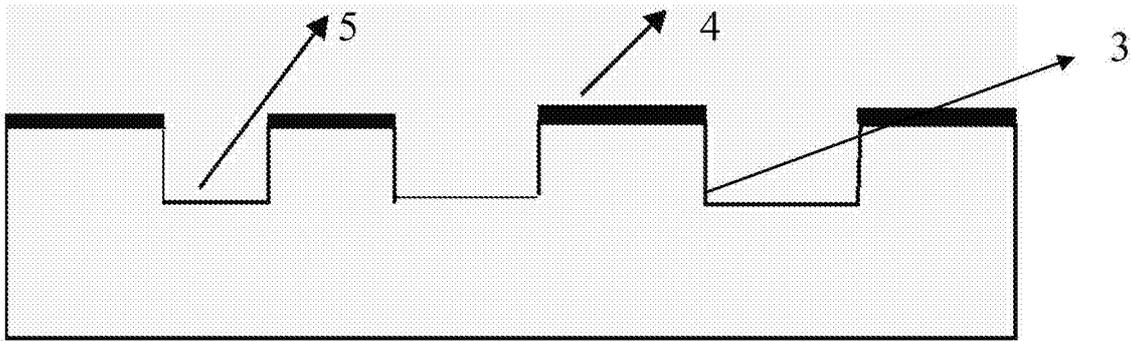


图2

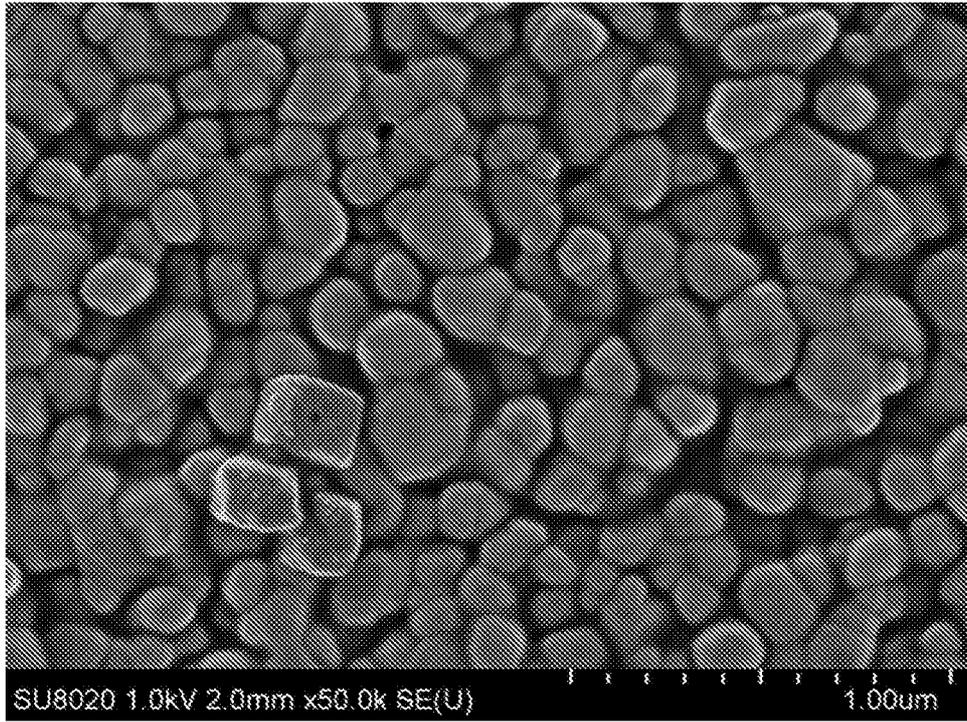


图3

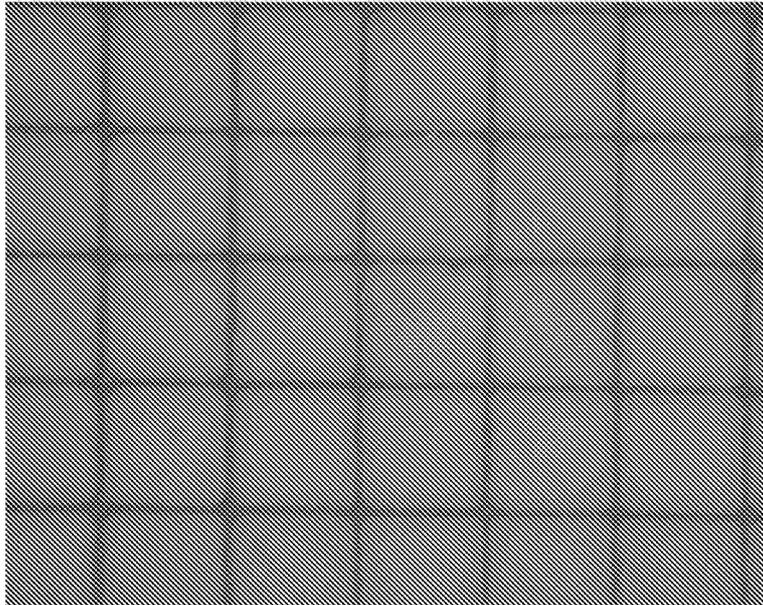


图4

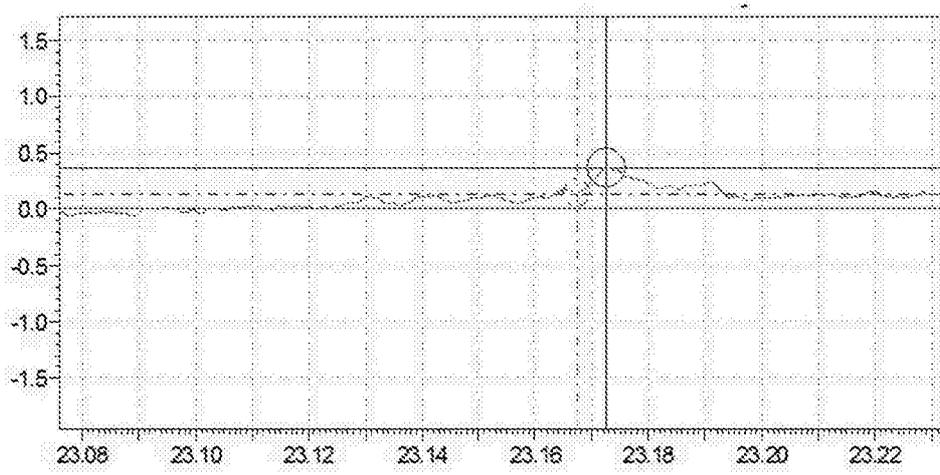


图5