(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
2022 年 6 月 2 日 (02.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/110423 A1

(51) 国际专利分类号:
H01B 13/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/138898

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 24 日 (24.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011354856.0 2020年11月26日 (26.11.2020) CN

(71) 申请人: 青岛理工大学 (QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777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]; 中国山东省青岛市黄岛区双珠路266号, Shandong 266000 (CN)。

(72) 发明人: 朱晓阳 (ZHU, Xiaoyang); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 齐习猛(QI, Ximeng); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 兰红波 (LAN, Hongbo); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 李红珂(LI, Hongke); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 李政豪 (LI, Zhenghao); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 许权(XU, Quan); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。 赵佳伟 (ZHAO, Jiawei); 中国山东省青岛市经济技术开发区嘉陵江路777号, Shandong 266033 (CN)。

(54) **Title:** METHOD AND SYSTEM FOR MANUFACTURING FLEXIBLE TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM HAVING EMBEDDED METALLIC MATERIAL

(54) 发明名称: 具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法及系统

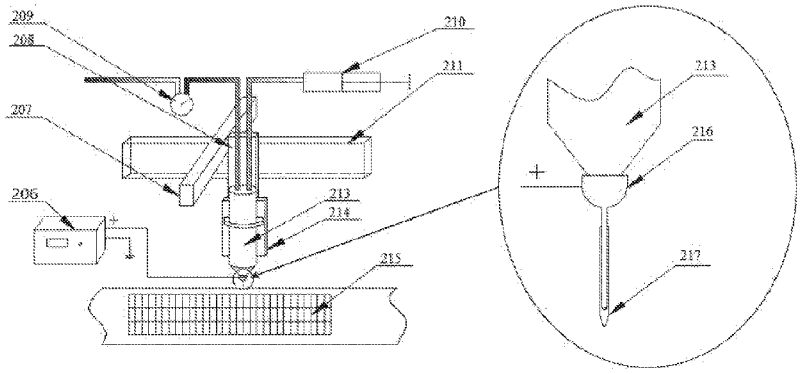

图 3

(57) **Abstract:** Disclosed are a method and system for manufacturing a flexible transparent conductive film having an embedded metallic material; by means of an electric-field-driven jet deposition micro/nano 3D printing method, printing a metal nanowire mesh and a metal mesh having a large aspect ratio in sequence on a print substrate, and forming a composite conductive electrode having a metal mesh and metal nanowires; performing conduction treatment on the composite conductive electrode to obtain a conductive electrode material; embedding the electrode material into a photoresist, and separating the photoresist embedded in the electrode material from the print substrate and removing the print substrate so as to obtain a conductive thin film; the metal nanowire mesh is formed by the printing of metal nanowires, and a large aspect-ratio metal mesh is formed by printing with a nanometal slurry; the printing needle of the electric-field-driven jet deposition micro/nano 3D printing method comprises a metal needle and an insulating tube; the insulating tube is sleeved on the outside of the metal needle, the center axis of the metal needle is in the same line as the center axis of the insulating tube, the outlet of the insulating tube is a necked structure, and the inner diameter of the outlet of the necked structure is smaller than the inner diameter of the metal needle.

WO 2022/110423 A1

[见续页]

(74) 代理人：济南圣达知识产权代理有限公司(JINAN SHENGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY 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, IT, 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))。

(57) 摘要：本发明公开了具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法及系统，通过电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法在打印衬底依次打印金属纳米线网格和大高宽比的金属网格，形成金属网格与金属纳米线的复合导电电极，将复合导电电极导电化处理获得电极材料，将电极材料嵌入到光刻胶中，将嵌入电极材料的光刻胶与打印衬底分离并去除打印衬底获得导电薄膜；金属纳米线网格由纳米金属线打印形成，大高宽比的金属网格由纳米金属浆料打印形成；电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法的打印针头包括金属针头和绝缘管，绝缘管套在金属针头外部，金属针头的中轴线与绝缘管的中轴线在同一直线上，绝缘管出口处为缩颈结构，缩颈结构出口的内径小于金属针头的内径。

具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法及系统

技术领域

本发明属于柔性透明导电薄膜技术领域，涉及一种具有嵌入式金属材料柔性透明导电薄膜制造方法及系统。

背景技术

公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解，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。

透明导电薄膜是一种在可见光范围内具有高透明率和导电特性的薄膜，在柔性显示器、柔性照明、柔性太阳能电池、柔性传感器、柔性透明电加热及电磁屏蔽，柔性透明机器人及透明可穿戴设备等领域具有非常广阔的应用前景。目前，应用最广泛的透明导电薄膜材料是金属氧化物（代表性的为氧化铟锡（ITO）），但由于 ITO 的固有脆性、铟储量较少及真空制造条件等因素限制了其在柔性电子器件上的进一步广泛应用，因此学术界和工业界迫切需要开发可替代 ITO 的柔性透明导电薄膜。

良好的光电性能及优越的柔韧性是柔性透明导电薄膜的两大基本要素。目前柔性透明薄膜材料主要有薄膜金属、石墨烯、碳纳米管、导电聚合物、随机金属纳米线网络、有序金属网格及混合材料等。但是，薄膜金属柔性透明导电薄膜制造工艺复杂，多数需要真空蒸镀等工艺，基于石墨烯、碳纳米管、导电聚合物等材料的柔性透明导电薄膜具有优越的柔韧性，但是其导电性相比 ITO 仍有明显不足，目前仍难以达到替代 ITO 的水平。随机金属纳米线网络和有序金属网格被认为是具有广阔工程应用前景的柔性透明导电薄膜材料。金属纳米线薄膜具有较高导电性和透明性（方阻可达到 10Ω/sq，透光率可达到 90%），并且具有优越的柔韧性（良好的弯曲疲劳特性，10 万次弯折方阻变化率小于 5%），被认为是极具潜力的下一代柔性透明导电薄膜。但是，目前金属纳米线柔性透明导电膜存在的问题也极为突出，随机的金属纳米线网络存在方块电阻不均匀，雾度大，表面粗糙度大，纳米线结点电阻大，纳米线与附着基底附着力差、耐高温能力差等问题。有序金属网格柔性透明导电薄膜相对于金属纳米线，具有优越的光电性能（方阻可达 1Ω/sq，透光率可达 90%），以及雾度小等优势，但是有序金属网格多数为浮于柔性基底表面，具有较高的表面粗糙度，弯折疲劳性能相对金属纳米线较差，金属网格与基底的附着力仍然不够理想。虽然，近年来，学术界和产业界提出了将金属网格嵌入到柔性基底中形成嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜，以解决金属网格与基底附着力差，表面粗糙度大以及弯折疲劳差等问题，由于金属网格的嵌入固有属性，嵌入式金属网格柔性透明导电薄膜的表面粗糙度以及金属网格与

基材附着力得到了大幅提升，但是，发明人发现，目前主流嵌入式金属网格制造工艺是基于光刻、电镀、激光直写、纳米压印、凹版印刷等工艺的复合制造工艺，难以摆脱黄光制程及电镀等工艺，工艺过程繁琐，成本较高且对环境不友好。并且，嵌入式金属网格仍然难以获得与金属纳米线相当的弯折疲劳寿命。

发明内容

为了解决现有技术的不足，本发明的目的是提供一种具有嵌入式金属材料的大面积高性能柔性透明导电薄膜制造方法及系统，此方法具有生产成本低、工艺简单、高效率、环境友好等优势，且适合多种刚性和柔性衬底，尤其本发明制备的柔性透明导电薄膜具有优异的光电性能、优异的表面粗糙度、优异的弯折疲劳特性、优异的耐化学侵蚀性。

本发明利用电场驱动喷射沉积微3D打印技术实现大面积大高宽比微结构高效低成本制造，该技术利用静电感应与电流体动力学的原理实现微喷射沉积成型。其原理是将高压电源正极与导电喷嘴相连，通过形成自激发静电场，利用电流体动力喷射作用，打印材料在喷嘴处形成Taylor锥，提高打印精度；并结合电荷诱导自对正效应实现精确对正、逐层垒高，易于实现大高宽比结构的精确打印，从而提高所制造的柔性透明导电薄膜的机械性能和光电性能。本发明经过进一步研究发现，现有电场驱动喷射沉积微纳3D打印制备金属纳米线网格与金属网格的分辨率较低，难以同时提高嵌入式金属材料导电薄膜的机械性能和光电性能。

为了实现上述目的，本发明的技术方案为：

一方面，本发明提出了一种用于电场驱动喷射沉积微纳3D打印的打印针头，包括金属针头和绝缘管，绝缘管套在金属针头外部，金属针头的中轴线与绝缘管的中轴线在同一直线上，绝缘管出口处为缩颈结构，缩颈结构出口的内径小于金属针头的内径。该打印针头在进行电场驱动喷射沉积微纳3D打印时，能够保证打印针头出口处电场强度稳定且向中轴线处集中，同时，打印针头的电场强度出口处至基板变化更迅速，即静电场更为集中，从而使得打印时具有静电聚焦的效果，能够提高打印金属纳米线网格与金属网格时的分辨率，通过逐层打印实现大高宽比金属网格的制造，从而提高嵌入式金属材料导电薄膜的机械性能和光电性能。

另一方面，本发明提出了一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，通过电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法在打印衬底上依次打印金属纳米线网格和大高宽比的金属网格，形成金属网格与金属纳米线网格相结合的复合导电电极；将复合导电电极进行导电化处理，获得电极材料；将电极材料嵌入到光敏树脂中，经固化后将嵌入了电极材料的光敏树脂与打印衬底分离并去除打印衬底获得导电薄膜；其中，金属纳米线网格由纳米

金属线打印形成，大高宽比的金属网格由纳米金属浆料打印形成，大高宽比为金属网格网格线的线高与线宽的比值是0.3~30；电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法的打印针头为上述打印针头。该方案摆脱黄光制程及电镀等工艺的限制，工艺简单，绿色环保，易于实现，能够低成本高效连续制造具有优异的光电性能与机械性能的柔性透明导电薄膜。

第三方面，本发明提出了一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造系统，包括打印基底循环模块、打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电处理模块、光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块、打印基底张紧模块；其中打印基底模块依次贯穿于打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块、嵌入固化和分离脱模模块、打印基底张紧模块，组成一个闭环系统；打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块依次水平设置，且其下方为嵌入固化和分离脱模模块；光敏树脂铺设模块位于嵌入固化和分离脱模模块一侧，且两个模块在同一水平方向上；覆保护膜模块位于嵌入固化和分离脱模模块的下游；打印金属纳米线网格和金属网格模块采用电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置的打印针头均为上述打印针头。

通过上述各个模块可实现简易高效制造上述具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜。

具体的，打印基底循环模块包括打印基底和动力支撑组件，打印基底为无极的环形带状结构，打印基底与动力支撑组件配合，使打印基底进行环状循环运行；

按照打印基底的运行方向依次设置打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电处理模块、嵌入固化和分离脱膜模块、打印基底张紧模块；按照转印基底运行方向依次设置光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块；

所述打印金属纳米线网格和金属网格模块按照打印基底的运行方向依次由打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置组成，打印金属纳米线网格装置的打印针头和金属网格打印装置的打印针头均与打印基底配合，打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置均为电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置；

所述导电处理模块为加热固化装置，打印基底在加热固化装置的加热腔内运行；

所述嵌入固化和分离脱膜模块设置升降辊子装置、支撑辊组件、紫外固化装置，升降辊子装置与支撑辊组件配合使打印基底与转印基底配合，在转印基底表面形成具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜；

所述打印基底张紧模块包括张力调节辊，张力调节辊调节打印基底的张力；

所述光敏树脂铺设模块包括转印基底放卷辊、点胶装置，转印基底放卷辊用于转印基底的输送，点胶装置用于向转印基底添加光敏树脂；

所述覆保护膜模块包括保护膜放卷辊、背辊组件、收卷辊，保护膜放卷辊用于保护膜的输送，背辊组件用于使保护膜覆在具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜表面，收卷辊用于收集覆盖保护膜的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜。

本发明的有益效果为：

（1）本发明利用了电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术，该技术能够实现大面积微结构高效、低成本制造，并且可以打印高粘度材料，其对材料粘度适应性强；该技术还克服了传统电喷印技术由于残余电荷的存在，打印过程中易出现放电和短路的现象，难以实现稳定打印的难题；此外，该技术不仅可实现单步直接图形化打印金属网格，它还具有材料利用率高、生产成本低、大面积高分辨图形化的突出优势，以及不产生废液废物、绿色制造的特点，为嵌入式金属材料柔性透明导电薄膜的高效、低成本绿色制造提供了一种全新的解决方法。

（2）本发明创新性的提出一种组合式打印针头，包括金属针头和绝缘管，绝缘管套在金属针头外部，金属针头的中轴线与绝缘管的中轴线在同一直线上，绝缘管出口处为缩颈结构，缩颈结构出口的内径小于金属针头的内径。该打印针头在进行电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印时，能够保证打印针头出口处电场强度稳定且向中轴线处集中，同时，打印针头的电场强度出口处至基板变化更迅速，即静电场更为集中，从而使得打印时具有静电聚焦的效果，实现了具有高分辨率大高宽比金属网格（最小线宽可小于 5 微米，高宽比范围为 0.3~30）与金属纳米线复合导电结构的制造，通过逐层打印实现大高宽比金属网格的制造，从而提高嵌入式金属材料的导电薄膜的机械性能和光电性能。

（3）本发明通过卷对卷工艺高效快捷地实现了柔性透明导电薄膜的浮雕电极打印、嵌入和包装的一体化制造，提高了生产效率，最大化集成各个工序，实现了大面积高性能柔性透明导电薄膜的低成本、批量化绿色制造。

（4）本发明充分结合了金属网格与金属纳米线柔性透明导电薄膜的优势，并将其嵌入到了柔性透明材料中，使得制造的大面积柔性透明导电薄膜不仅具有较高的光电性能（透光率大于 90%，方阻小于 0.1Ω/sq，雾度小于 1%），同时具有优越的弯折疲劳特性（10 万次弯折方阻变化率小于 5%），优异的表面粗糙度（Ra 小于 10nm），优越的耐化学腐蚀及耐温湿度特性。

（5）本发明无需光刻、纳米压印、真空溅射、电镀以及化学镀等复杂加工工艺和苛刻加工环境，生产过程中无废液和废气的产生，避免污染环境，提高资源的有效利用，降低生产成本。

（6）本发明打印衬底为闭环，可循环使用，降低了生产成本，提高生产效率。

附图说明

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

图1为本发明实施例提供的柔性透明导电薄膜的制造工艺流程图。

图2为本发明实施例提供的具有嵌入式金属材料的导电薄膜制造系统结构示意图。

图3为本发明实施例提供的电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置的结构示意图。

图4为本发明实施例提供的金属网格与金属纳米线复合导电结构嵌入光敏树脂形成柔性透明导电薄膜的工艺流程示意图。

图5为本发明实施例金属-绝缘同轴喷头与金属喷头自激发静电场对比图，（a）金属-绝缘同轴喷头静电场分布；（b）金属喷头静电场分布；（c）a、b喷嘴下方80μm处水平方向电场强度；（d）金属喷头静电场分布（喷头出口壁厚大）；（e）金属喷头静电场分布（喷头出口壁厚小，其他参数与图d一致）；（f）d、e喷嘴下方35μm处水平方向电场强度；（g）金属-绝缘同轴喷头打印时，泰勒锥顶端和喷嘴电场分布；（h）金属喷头打印时，泰勒锥顶端和喷嘴电场分布；（i）金属-绝缘同轴喷头和金属喷头打印时，泰勒锥顶端与喷嘴一侧相连线的电场大小分布。

图6为正方形金属网格与正方形金属纳米线网格复合导电结构的示意图。

图7为三角形金属网格与圆形金属纳米线网格复合导电结构的示意图。

具体实施方式

应该指出，以下详细说明都是示例性的，旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明，本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明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发明的示例性实施方式。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。

鉴于现有制备嵌入式金属网格制造工艺过程复杂、成本高，且嵌入式金属网格的导电薄膜存在弯折疲劳寿命短等缺陷，本发明提出了一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法及系统。

本发明的一种典型实施方式，提供了一种用于电场驱动喷射沉积微纳3D打印的打印针头，包括金属针头和绝缘管，绝缘管套在金属针头外部，金属针头的中轴线与绝缘管的中轴线在同一直线上，绝缘管出口处为缩颈结构，缩颈结构出口的内径小于金属针头的内径。

本发明提供的打印针头在进行电场驱动喷射沉积微纳3D打印时，能够保证打印针头出口处电场强度稳定且向中轴线处集中，同时，打印针头的电场强度出口处至基板变化更迅速，即静电场更为集中，从而使得打印时具有静电聚焦的效果，能够提高打印金属纳米线网格和大高宽比的金属网格时的分辨率，从而提高嵌入式金属材料的导电薄膜的光电性能。当绝缘喷头出口壁厚缩小，其他参数均保持不变时（小壁厚玻璃等绝缘喷头更易于制造），聚焦效果更为显著。

该实施方式的一些实施例中，所述绝缘管套为毛细玻璃针头。

在一种或多种实施例中，毛细玻璃针头的内径为20~100μm。

本发明的另一种实施方式，提供了一种具有嵌入式金属材料的导电薄膜制造方法，通过电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法在打印衬底依次打印金属纳米线网格和大高宽比的金属网格，形成金属网格与金属纳米线的复合导电电极，将复合导电电极导电化处理获得电极材料，将电极材料嵌入到光敏树脂中，将嵌入电极材料的光敏树脂与打印衬底分离并去除打印衬底获得导电薄膜；

其中，金属纳米线网格由纳米金属线打印形成，大高宽比的金属网格由纳米金属浆料打印形成，大高宽比为金属网格网格线的线高与线宽的比值范围是0.3~30；

电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法的打印针头为上述打印针头。

该实施方式的一些实施例中，所述打印衬底为表面涂覆具有疏水性能材料的柔性卷材。疏水层使得打印衬底的电极材料易脱离，且易形成大高宽比金属网格。

该实施方式的一些实施例中，对打印衬底进行去离子水清洗后用氮气吹干。保证表面的清洁。

该实施方式的一些实施例中，打印金属纳米线网格时，进行至少2次逐层累加打印。

该实施方式的一些实施例中，打印大高宽比的金属网格时，进行至少2次逐层累加打印。

该实施方式的一些实施例中，打印时，打印针头与打印衬底之间的距离为40~200μm、电源电压800~1700V。

该实施方式的一些实施例中，打印时，采用负压方式固定打印衬底。

该实施方式的一些实施例中，作为打印衬底的疏水层包括但不限于PDMS、纳米镀膜液等中的任意一种。

该实施方式的一些实施例中，纳米金属线包括但不限于纳米银线、纳米铜线等。

该实施方式的一些实施例中，纳米金属浆料微纳米银导电浆料、微纳米铜导电浆料等，粘度为600~80000cps。

该实施方式的一些实施例中，所述导电化处理为加热固化。

该实施方式的一些实施例中，将光敏树脂铺设在转印基底表面，将打印衬底表面的电极材料浸入转印基底表面铺设的光敏树脂中，然后固化光敏树脂，将固化后的光敏树脂与打印衬底分离。

在一种或多种实施例中，固化光敏树脂的方式为紫外照射固化。

该实施方式的一些实施例中，电极材料与打印衬底的粘附力小于光刻胶与电极材料间的粘附力，光敏树脂与打印衬底的粘附力小于光敏树脂与转印基底的粘附力。

该实施方式的一些实施例中，光敏树脂包括但不限于光刻胶、Vero、Tango等中的任意一种。

该实施方式的一些实施例中，打印基底包括但不限于聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚氨酯、环氧树脂等中的任意一种。

该实施方式的一些实施例中，转印基底包括但不限于聚酰亚胺、聚苯乙烯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚氯乙烯、聚氨酯、环氧树脂等中的任意一种。

该实施方式的一些实施例中，去除打印衬底后在光敏树脂表面进行覆膜保护。

在一种或多种实施例中，覆膜保护的保护膜为聚丙烯膜或聚氯乙烯薄膜等。

本发明的第三种实施方式，提供了一种具有金属材料嵌入式柔性透明导电薄膜制造系统，包括打印基底循环模块、打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电处理模块、光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块、打印基底张紧模块；其中打印基底模块依次贯穿于打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块、嵌入固化和分离脱模模块、打印基底张紧模块，组成一个闭环系统；打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块依次水平设置，且其下方为嵌入固化和分离脱模模块；光敏树脂铺设模块位于嵌入固化和分离脱模模块一侧，且两个模块在同一水平方向上；覆保护膜模块位于嵌入固化和分离脱模模块的下游；打印金属纳米线网格和金属网格模块采用电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置的打印针头均为上述打印针头。

通过上述各个模块可实现简易高效制造上述具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜。

所述打印基底循环模块用于承载一层具有疏水性的打印衬底。

所述打印金属纳米线网格和金属网格模块用于在疏水层衬底表面打印金属纳米线网格和打印金属网格；

所述导电化处理模块用于将复合导电电极导电化处理；

所述光敏树脂铺设模块用于向转印基底铺设光敏树脂；

所述嵌入固化和分离脱膜模块用于将电极材料嵌入至铺设在转印基底的光敏树脂内，并将嵌入电极材料的光敏树脂固化，并将固化光敏树脂的从衬底表面脱离；

所述覆保护膜模块用于将嵌入有电极材料的光敏树脂的一面覆一层保护膜；

所述打印基底张紧模块用于将打印基底始终保持张紧状态，保证打印精度。

该实施方式的一些实施例中，打印基底循环模块包括打印基底和动力支撑组件，打印基底为无极的环形带状结构，打印基底与动力支撑组件配合，使打印基底进行环状循环运行；

按照打印基底的运行方向依次设置打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电处理模块、嵌入固化和分离脱膜模块、打印基底张紧模块；按照转印基底运行方向依次设置光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块；

所述打印金属纳米线网格和金属网格模块按照打印基底的运行方向依次由打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置组成，打印金属纳米线网格装置的打印针头和金属网格打印装置的打印针头均与打印基底配合，打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置均为电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置；

所述导电处理模块为加热固化装置，打印基底在加热固化装置的加热腔内运行；

所述嵌入固化和分离脱膜模块设置升降辊子装置、支撑辊组件、紫外固化装置，升降辊子装置与支撑辊组件配合使打印基底与转印基底配合，在转印基底表面形成具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜；

所述打印基底张紧模块包括张力调节辊，张力调节辊调节打印基底的张力；

所述光敏树脂铺设模块包括转印基底放卷辊、点胶装置，转印基底放卷辊用于转印基底的输送，点胶装置用于向转印基底添加光敏树脂；

所述覆保护膜模块包括保护膜放卷辊、背辊组件、收卷辊，保护膜放卷辊用于保护膜的输送，背辊组件用于使保护膜覆在具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜表面，收卷辊用于收集覆盖有保护膜的嵌入式金属材料柔性透明导电薄膜。

该实施方式的一些实施例中，导电化处理模块为加热固化装置。

该实施方式的一些实施例中，光敏树脂铺设模块包括点胶机、衬辊和网纹辊，点胶机用于向网纹辊输送液态光敏树脂，衬辊与网纹辊配合。通过衬辊与网纹辊的配合控制转印基底表面液态光敏树脂的厚度。

采用光敏树脂铺设模块、嵌入和光固化模块进行将电极材料嵌入光敏树脂的过程为：取透明柔性转印基底，在其上面铺设一层光敏树脂。点胶机存储有光敏树脂，向位于网纹

辊的透明柔性转印基底输出液态的光敏树脂。透明柔性转印基底位于衬辊和网纹辊之间，并且衬辊的位置保持不变，利用网纹辊和衬辊上下的相互挤压，根据需要改变点胶机的出料速度和网纹辊与衬辊的相对高度，可以使一定厚度的液态光敏树脂均匀的涂覆在透明柔性转印衬底上。金属网格与金属纳米线复合结构的打印衬底与表面涂覆有光敏树脂的柔性透明转印衬底以相同的速度进入转印工位。打印有金属网格与金属纳米线复合结构的打印衬底位于有光敏树脂转印衬底的上面，并且保持金属网格与金属纳米线复合结构与光敏树脂相对。两基底均由前后两个平行且相同高度的支撑棍支撑，其中支撑涂覆有光敏树脂转印衬底的两支撑辊是固定的，支撑金属网格与金属纳米线复合结构的打印衬底的两支撑辊是可以同时上下移动的。通过调节上两支撑辊可以进一步调节光刻胶的厚度。当电极材料浸入光敏树脂中以后，由位于其下方的紫外灯固化光敏树脂。最后使得打印在疏水层表面的金属纳米线和金属网格复合导电电极材料嵌入到固化的光敏树脂中。

更为具体的：采用上述系统进行嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造工艺具体步骤如下：

步骤1：打印衬底预处理；

将柔性卷材薄膜作为打印基底薄膜，表面涂有一层均匀的疏水层作为打印衬底。对衬底进行去离子水清洗，后用氮气吹干，保证表面的清洁。

步骤 2：打印金属纳米线网格；

将经过处理后的疏水层打印衬底移动到金属纳米线网格的打印工位。利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印在疏水层衬底上制造大面积金属纳米线网格结构。

步骤 3：制备金属网格；

将打印的金属纳米线网格移动到金属网格的打印工位。利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术在有金属纳米线图案上制造大面积金属网格结构。打印针头为上述金属针头和绝缘管形成的组合针头。

步骤 4：金属网格与金属纳米线网络复合导电结构导电化处理；

将打印完成的电极材料移动到加热固化装置的工位，进行金属网格与银纳米线网络复合导电结构导电化处理。

步骤 5：涂覆光敏树脂

点胶机向网纹辊输出液态的光敏树脂，均匀的涂覆到转印基底上。

步骤 6：转印复合导电结构

通过辊对辊装置将打印衬底与转印基底贴合，并经过固化区域将光敏树脂固化，实现金属网格与金属纳米线网络复合导电结构嵌入到转印基底薄膜上的光敏树脂内，并将嵌入

在光敏树脂的电极材料与打印衬底分离。

步骤 7：覆膜保护；

此柔性透明导电薄膜移动到覆保护膜工位。在光敏树脂侧贴附一层高透明保护膜。两薄膜在两个辊子的挤压下进行贴合。

步骤 8：收卷；

覆膜结束后，覆有保护膜的透明导电薄膜在收卷滚的作用下进行收卷。

所述步骤 1 打印基底通过支撑辊子、动力辊和张力调节辊支撑在整个工艺流程中始终保持张紧状态，并且可以重复打印。

所述步骤 2 打印针头为上述金属针头和绝缘管形成的组合针头。根据设定的程序和参数执行多次逐层累加打印。选取金属纳米线作为打印材料，借助电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术打印出各种形状（正方形、菱形、六边形、圆形以及随机形网络）的高分辨率的银纳米线网格结构。与打印平台凹槽相通的负压泵启动，使得打印平台与打印基底薄膜紧紧吸附，保证打印衬底的稳定性，提高打印精度。

所述步骤 3 根据设定的程序和参数执行多次逐层累加打印。选取纳米金属导电浆料作为打印材料，借助电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术打印出各种形状（例如正方形、菱形，六边形，三角形以及各种随机网络结构等）的纳米金属网格结构，进而制造大面积金属网格。与打印平台凹槽相通的负压泵启动，使得打印平台与打印基底薄膜紧紧吸附，保证打印衬底的稳定性，提高打印精度。

所述步骤 5 利用网纹辊和衬辊上下的相互挤压和改变点胶机的出料速度，可以使液态光敏树脂均匀并以一定厚度涂覆在柔性转印基底薄膜衬底上。

所述步骤 6 表面含有电极材料的衬底与表面涂覆有光敏树脂的柔性透明基底以相同的速度一同进入嵌入转印工位。支撑转印基底薄膜的两支撑辊为固定在机架上，支撑打印基底薄膜的两支撑辊是可同时上下移动。通过调节上两对撑辊相对高度可以进一步调节光敏树脂的厚度。

所述步骤 6 当两衬底贴合以后，位于其下方的紫外灯进行光敏树脂固化。从而使得打印在疏水层表面的电极材料嵌入到固化的光敏树脂中。两柔性基底在紫外固化工位后进行揭开式分离。电极材料嵌入到光敏树脂中，光敏树脂贴附在转印基底薄膜上，两柔性基底分离，从而获得具有嵌入式电极材料的柔性透明导电薄膜。

所述步骤 7 两个辊子表面附有一层橡胶，有助于两者贴合紧密和一定挤压力。

其中打印基底循环模块包括打印基底、打印衬底（疏水层）、动力辊一、支撑辊一、动力辊二、动力辊三组成闭环打印衬底；打印金属纳米线和金属网格模块包括打印金属纳

米线网格装置、打印平台一、支撑辊二、金属网格打印装置、打印平台二；导电处理模块包括加热固化装置；光敏树脂铺设模块包括网纹辊、点胶机、放卷辊二、衬辊、转印基底；嵌入固化和分离脱膜模块包括支撑辊子三、支撑辊子四、支撑辊五、支撑辊六、紫外灯和可升降辊子装置；覆保护膜模块，其中包括放卷辊一、背辊一、背辊二、收卷辊和保护膜；打印基底张紧模块包括张力调节辊，支撑辊七。其中动力辊一、支撑辊二、支撑辊一在同一水平内，支撑辊七、动力辊三在同一水平上。且所有辊轮轴芯保持相互平行。

所述打印基底循环模块中的打印衬底由动力辊一、动力辊二、动力辊三提供动力。通过辊子与打印基底之间的摩擦力带动打印基底的移动。

所述打印基底循环模块中的打印基底上刮涂一层疏水层作为打印衬底，其中疏水层膜作用为使得打印其表面的电极材料易脱离，且易形成大高宽比金属网格。

所述打印金属纳米线网格和金属网格模块中的打印金属纳米线网格装置、金属网格打印装置均为电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置，包括高压电源、背压调节模块、供料模块、储料筒、喷头支架、Y轴运动模组、Z轴运动模组、X轴运动模组、金属打印针头和毛细玻璃管打印针头；其中毛细玻璃打印针头套在金属打印针头的外面，形成金属-绝缘同轴喷头。金属打印针头与高压电源的正极相连。打印图案打印在涂覆有固化后的打印衬底疏水层的表面。打印平台位于打印装置和打印基底的下方，并且平台上表面与打印基底薄膜下表面相贴合。且其平台表面有凹槽，平台的中心有通孔与负压泵相连。当打印时气压泵启动吸附打印基底，使其保持静止平稳状态，保证打印精度。当打印结束后，气压泵停止工作并释放平台凹槽中的负压，打印图案随打印衬底移动到下一工位。

所述导电化处理模块用于将复合导电电极导电化处理，可以是加热固化、激光原位烧结或光子烧结等装置中的任意一种。

所述光敏树脂铺设模块中的点胶机内存有光敏树脂，通过控制点胶机的点胶速度，以及网纹辊和衬辊之间的压力，使点胶机中液态光敏树脂以一定厚度均匀涂覆在由放卷辊二释放出的转印基底薄膜上。

所述嵌入固化和分离脱膜模块用于将电极材料嵌入至铺设在转印基底的光敏树脂内，并将嵌入电极材料的光敏树脂固化，并将固化光敏树脂的从打印衬底表面脱离。其中可升降辊子装置，包括支撑弹簧、高度调节螺旋钮、机架。其中可以通过旋转高度调节螺旋钮进而改变支撑辊子三与支撑辊子五之间的距离与支撑辊子四和支撑辊六之间的距离，实现打印衬底与转印基底薄膜的相对距离，进而实现的得到具有一定厚度和均匀性的光敏树脂。光敏树脂由紫外灯进行固化。

所述打印基底张紧模块中张力调节辊子表面具有受力传感器，设置某一受力参数自动

调节辊子的上下移动。同时其辊子表面附有一层软体保护层以保护打印衬底表面不受损伤。

所述覆保护膜模块中的保护薄膜将嵌入有电极材料的光敏树脂的一面覆一层保护膜。在放卷辊一、背辊一和收卷滚的支撑下并利用放卷辊一和收卷辊的两个驱动辊的转度差来控制保护薄膜的张力。其中背辊一和背辊二表面包覆有一层软体保护层以实现保护薄膜与转印基底薄膜紧密贴合，防止出现气泡。

所述上述系统中的转印基底由放卷辊二、衬辊、支撑辊五和支撑辊六、背辊二和收卷滚支撑并利用放卷辊二和收卷辊的两个驱动辊的转度差来控制该薄膜的张力。

为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案，以下将结合具体的实施例详细说明本发明的技术方案。

实施例

一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造系统，如图2所示，包括以下模块：打印基底循环模块1、打印金属纳米线和金属网格模块2、导电处理模块3、光敏树脂铺设模块4、嵌入固化和分离脱膜模块5、覆保护膜模块6、打印基底张紧模块7。

打印基底循环模块1，其中包括打印基底（PC薄膜）101、打印衬底106（疏水层）、动力辊一102、支撑辊一103、动力辊二104、动力辊三105。打印金属纳米线网格和金属网格模块2，其中包括打印金属纳米线网格装置201、打印平台一202、支撑辊二203、金属（纳米导电银浆）网格打印装置204、打印平台二205。导电处理模块3，其中包括加热固化装置3。光敏树脂铺设模块4，其中包括网纹辊401、点胶机402、放卷辊二403、衬辊404、转印基底（PET薄膜）405；嵌入固化和分离脱膜模块5，其中包括支撑辊子三501、支撑辊子四502、支撑辊五503、支撑辊六504、紫外灯505和可升降辊子装置510；覆保护膜模块6，其中包括放卷辊一601、背辊一602、背辊二603、收卷辊604和保护膜PET605；打印基底张紧模块7，其中包括张力调节辊701，支撑辊七702。其中，打印衬底PC薄膜101由动力辊一102、支撑辊二203、支撑辊一103、动力辊二104、支撑辊四502、支撑辊三501、支撑辊702、张力调节辊701和动力辊三105支撑在整个工艺流程中始终保持张紧状态，同时动力辊一102、支撑辊二203、支撑辊一103在同一水平内，支撑辊七702、动力辊三105在同一水平上。张力调节辊子701表面具有受力传感器，设置某一受力参数自动调节辊子的上下移动。同时其辊子表面附有一层软体保护层以保护打印衬底表面不受损伤。其中动力辊一101、动力辊二103、动力辊三105工作同步，依靠辊子与打印衬底之间的摩擦力带动打印衬底的移动。

打印金属纳米线网格装置201、金属网格打印装置204均为电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置，如图3所示，包括高压电源206、背压调节模块209、供料模块210、储料筒213、喷头支架214、Y轴运动模组207、Z轴运动模组208、X轴运动模组211、金属打印针头216 和毛

细玻璃管打印针头217；其中毛细玻璃打印针头217套在金属打印针头216的外面，形成金属-绝缘同轴喷头。金属打印针头216与高压电源206的正极相连。打印图案215打印在涂覆有固化后的打印衬底疏水层PDMS106的表面。打印平台202/205位于打印装置和打印基底101的下方，并且平台上表面与打印基底薄膜下表面相贴合。且其平台表面有凹槽，平台的中心有通孔与负压泵相连。当打印时气压泵启动吸附打印基底101，使其保持静止平稳状态，保证打印精度。当打印结束后，气压泵停止工作并释放平台凹槽中的负压，打印图案215随打印衬底106移动到下一工位。

可升降辊子装置510，如图4所示，包括支撑弹簧507、高度调节螺旋钮508、机架509。并与支撑辊三501、支撑辊四502、支撑辊五503、支撑辊六504、紫外灯505共同作用实现光刻胶的涂覆和固化。其中可以通过旋转高度调节螺旋钮508进而改变支撑辊子三501与支撑辊子五503之间的距离与支撑辊子四502和支撑辊六504之间的距离，进而实现打印衬底（PDMS疏水层）106与转印基底PET薄膜405的相对距离；转印基底405由放卷辊二403、衬辊403、支撑辊五503和支撑辊六504、背辊二603和收卷滚604支撑并利用放卷辊二403和收卷辊604的两个驱动辊的转度差来控制该薄膜的张力；保护薄膜PET605在放卷辊一601、背辊一602和收卷滚604的支撑下并利用放卷辊一601和收卷辊604的两个驱动辊的转度差来控制保护薄膜PET605的张力。其中背辊一602和背辊二603表面包覆有一层软体保护层以实现保护薄膜605与转印基底薄膜405紧密贴合，防止出现气泡。光刻胶涂覆机构包括网纹辊401、点胶机402和衬辊404，通过控制点胶机402的点胶速度，以及网纹辊401和衬辊404之间的压力，使点胶机402中液态光刻胶以一定厚度均匀涂覆在薄膜上；并通过后边工位的可升降辊子装置510再最终确定光刻胶固化的厚度。特别地各个辊轮的轴芯保持相互平行。

采用金属-绝缘同轴喷头和金属打印针头自激发静电场对比如图5所示，图5表明，金属-绝缘同轴喷头具有静电聚焦效果，同等驱动电压、喷嘴至基板距离及喷头出口尺寸的情况下，金属打印针头最大场强集中在喷头两侧壁附近，中轴线处场强较低，而金属-绝缘同轴喷头喷嘴处的电场强度稳定且向中轴线处集中。同时，金属-绝缘同轴喷头的电场强度从喷嘴处至玻璃基板变化更为迅速，说明其静电场更为集中。另外，当金属喷头出口壁厚缩小，其他参数均保持不变时，聚焦效果更为显著。以现有技术和成本，绝缘喷头更易于制造小口径薄壁。金属-绝缘同轴喷头和金属喷头打印时，泰勒锥顶端与喷嘴一侧相连线的电场大小分布图可以得出，金属喷嘴一侧相比打印泰勒锥出的电场大很多，会使得泰勒锥打印过程中出现摆动，相反玻璃针头泰勒锥处的电场比其喷嘴出的电场更大，这使得打印过程更稳定。

采用图 1 所示系统制造嵌入式金属材料的导电薄膜的具体工艺，如图 1 所示，过程如

下：

步骤 1：打印衬底预处理；

将厚度为 0.2mm 柔性卷材 PC 薄膜作为打印基底薄膜，表面涂有均匀疏水层 PDMS。对衬底进行去离子水清洗，后用氮气吹干，保证表面的清洁。PDMS 形成疏水层膜，使得打印其表面的电极材料易脱离，且易形成大高宽比金属网格。其中使用的 PDMS 液体为 Dow Corning 公司生产的 Sylgard184。

步骤 2：打印银纳米线网格；

将预处理的 PDMS 打印衬底移动到银纳米线的打印工位。利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印在 PDMS 衬底上制造大面积银纳米线网格结构。打印针头为金属针头嵌入在喷口为锥形的毛细玻璃针管内形成的组合针头，由于玻璃针头的内径比金属内径小，进而提高了打印的金属网格的分辨率。根据设定的程序和参数执行多次逐层累加打印。选取银纳米线（平均线径：30~50nm，长径比 1000，浓度 5mg/ml-30mg/ml）作为打印材料，借助电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术打印出各种形状（正方形、菱形、六边形、圆形以及随机形网络）的高分辨率的银纳米线网格结构。与打印平台 202 凹槽相通的负压泵启动，使得打印平台与打印基底 PC 薄膜紧紧吸附，保证打印衬底的稳定性，提高打印精度。其中，打印参数为：毛细玻璃针头内径 30~100 μm，喷头与基底的距离为 80~150 μm，打印速度为 10~20mm/s，直流电压为 800~1000V，打印压强为 20~60kpa。银纳米线网格有效图形面积 150mm×150mm，线宽 10~25 μm，周期 50~1000 μm 。

步骤 3：制备银网格；

将打印的银纳米线网格移动到银网格的打印工位。利用电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术在有银纳米线图案上制造大面积银网格结构。打印针头为金属针头嵌入在喷口为锥形的毛细玻璃针管内形成的组合针头，由于玻璃针头的内径比金属内径小，进而提高了打印的银网格的分辨率。根据设定的程序和参数执行多次逐层累加打印。选取纳米导电银浆（粘度在 40000-60000cps；含银量 60%~75%）作为打印材料，借助电场驱动喷射沉积微纳 3D 打印技术打印出各种形状（如图 6、7 所示，例如正方形、菱形，六边形，三角形以及各种随机网络结构等）的纳米银网格结构，进而制造大面积银网格。与打印平台 502 凹槽相通的负压泵启动，使得打印平台与打印基底 PC 薄膜紧紧吸附，保证打印衬底的稳定性，提高打印精度。其中，打印参数为：毛细玻璃针头内径 20~60 μm，喷头与基底的距离为 60~150 μm，打印速度为 10~20mm/s，直流电压 800~1500V，打印压强为 150~200kpa。金属网格有效图形面积 150mm×150mm，线宽 5~10 μm，周期 100 μm，高宽比范围 0.3~30，背压 150~200kpa。

步骤 4：银网格与银纳米线网络复合导电结构导电化处理；

将打印完成的电极材料移动到加热固化装置的工位，进行银网格与银纳米线网络复合导电结构导电化处理。温度设置 120℃，加热时间不少于 50min。

步骤 5：涂覆光敏树脂

点胶机向网纹辊输出液态的光刻胶，利用网纹辊和衬辊上下的相互挤压和改变点胶机的出料速度，可以使液态光刻胶均匀并以一定厚度涂覆在柔性 PET 衬底上。

步骤 6：转印复合导电结构；

表面含有电极材料的衬底与表面涂覆有光刻胶的柔性透明衬底以相同的速度一同进入嵌入转印工位。支撑转印基底 PET 薄膜的两支撑辊是固定的，支撑打印基底 PC 薄膜的两支撑辊是可同时上下移动的。通过调节上两对 501，502 撑辊相对高度可以进一步调节光刻胶的厚度。当两衬底贴合以后，位于其下方的紫外灯进行光刻胶固化，照射时间为 1.5min。从而使得打印在 PDMS 表面的电极材料嵌入到固化的光刻胶中。

步骤 7：嵌入在光刻胶的电极材料与 PDMS 衬底分离和覆膜保护

两柔性基底在紫外固化工位后进行揭开式分离。电极材料嵌入到光刻胶中，光刻胶贴附在转印基底 PET 405 上，两柔性基底分离，从而获得具有嵌入式电极材料的柔性透明导电薄膜。打印基底 101 通过支撑辊子 203、103、501、502、702、动力辊 102、104、105 和张力调节辊 701 支撑在整个工艺流程中始终保持张紧状态，并且可以重复打印。此柔性透明导电薄膜移动到覆保护膜工位。在光刻胶侧贴附一层厚度为 0.02mm 的高透明保护膜 PET605。辊子表面 602 和 603 附有一层橡胶，有助于两者贴合紧密和一定挤压力。

步骤 8 收卷：

覆膜结束后，覆有保护膜的透明导电薄膜在收卷滚 604 的作用下进行收卷。

所述步骤 2-8 需要密切配合，即打印衬底涂覆、打印、转移、收卷保持相同的速度工作。

其中打印银纳米线的打印参数为：毛细玻璃针头内径 30μm，喷头与基底的距离为 120μm，打印速度为 20mm/s，直流电压为 800V，打印压强为 30kpa。银纳米线网格有效图形面积 150mm×150mm，线宽 10μm，周期 1000μm 。打印金属银网格的打印参数为：毛细玻璃针头内径 40μm，喷头与基底的距离为 150μm，打印速度为 20mm/s，直流电压 1000V，打印压强为 170kpa。金属网格有效图形面积 150mm×150mm，线宽 10μm，周期 100μm，高宽比 15，背压 170kpa。本实验所用的材料主要有：（1）纳米银线的主要性能参数：浓度 90mg/ml，直径 40nm，长度 20μm，纯度＞99%。烧结温度 120℃，烧结时间 50min。（2）银网格材料为纳米银导电浆料，其主要性能参数：动力粘度 350dPas（25℃），银含量约为 75%，银颗粒直径 300nm~500nm，电阻率 250mΩ μm，烧结温度 120℃，烧结时间 50min。经

测试，所制造的大面积柔性透明导电薄膜透光率可大于 90%，方阻小于 0.1Ω/sq，雾度小于 1%，10 万次弯折方阻变化率小于 5%，表面粗糙度 Ra 小于 10nm，异丙醇、去离子水，盐酸溶液浸泡 100 小时后方阻变化率小于 5%。

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

权利要求书

1.一种用于电场驱动喷射沉积微纳3D打印的打印针头，其特征是，包括金属针头和绝缘管，绝缘管套在金属针头外部，金属针头的中轴线与绝缘管的中轴线在同一直线上，绝缘管出口处为缩颈结构，缩颈结构出口的内径小于金属针头的内径。

2.如权利要求1所述的用于电场驱动喷射沉积微纳3D打印的打印针头，其特征是，所述绝缘管套为毛细玻璃针头。

3.一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，通过电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法在打印衬底依次打印金属纳米线网格和大高宽比的金属网格，形成金属网格与金属纳米线的复合导电电极，将复合导电电极导电化处理获得电极材料，将电极材料嵌入到光刻胶中，将嵌入电极材料的光刻胶与打印衬底分离并去除打印衬底获得导电薄膜；

其中，金属纳米线网格由纳米金属线打印形成，大高宽比的金属网格由纳米金属浆料打印形成，大高宽比为金属网格网格线的线高与线宽的比值范围是0.3~30；

电场驱动喷射沉积微纳3D打印方法的打印针头为权利要求1或2所述的打印针头。

4.如权利要求3所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，所述打印衬底为表面涂覆有固化PDMS的柔性卷材。

5.如权利要求3所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，打印时，打印针头与打印衬底之间的距离为40~200μm、电源电压800~1700V。

6.如权利要求3所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，打印时，采用负压方式固定打印衬底。

7.如权利要求3所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，将光刻胶铺设在转印基底表面，将打印衬底表面的电极材料浸入转印基底表面铺设的光刻胶中，然后固化光刻胶，将固化后的光刻胶与打印衬底分离；

优选的，固化光刻胶的方式为紫外照射固化。

8.如权利要求3所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造方法，其特征是，去除打印衬底后在光刻胶表面进行覆膜保护。

9. 一种具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造系统，其特征是，包括打印基底循环模块、打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电处理模块、光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块、打印基底张紧模块；其中打印基底模块依次贯穿于打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块、嵌入固化和分离脱模模块、打印基底张紧模块，组成一个闭环系统；打印金属纳米线网格和金属网格模块、导电化处理模块依次水平设置，且其下方为嵌入固化和分离脱模模块；光敏树脂铺设模块位于嵌入固

化和分离脱模模块一侧，且两个模块在同一水平方向上；覆保护膜模块位于嵌入固化和分离脱模模块的下游；打印金属纳米线网格和金属网格模块采用电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置的打印针头均为权利要求1或2所述的打印针头。

10.如权利要求9所述的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜制造系统，其特征是，打印基底循环模块包括打印基底和动力支撑组件，打印基底为无极的环形带状结构，打印基底与动力支撑组件配合，使打印基底进行环状循环运行；

按照打印基底的运行方向依次设置打印金属纳米线和金属网格模块、导电处理模块、嵌入固化和分离脱膜模块、打印基底张紧模块；按照转印基底运行方向依次设置光敏树脂铺设模块、嵌入固化和分离脱膜模块、覆保护膜模块；

所述打印金属纳米线网格和金属网格模块按照打印基底的运行方向依次由打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置组成，打印金属纳米线网格装置的打印针头和金属网格打印装置的打印针头均与打印基底配合，打印金属纳米线网格装置和金属网格打印装置均为电场驱动喷射沉积微纳3D打印装置；

所述导电处理模块为加热固化装置，打印基底在加热固化装置的加热腔内运行；

所述嵌入固化和分离脱膜模块设置升降辊子装置、支撑辊组件、紫外固化装置，升降辊子装置与支撑辊组件配合使打印基底与转印基底配合，在转印基底表面形成具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜；

所述打印基底张紧模块包括张力调节辊，张力调节辊调节打印基底的张力；

所述光敏树脂铺设模块包括转印基底放卷辊、点胶装置，转印基底放卷辊用于转印基底的输送，点胶装置用于向转印基底添加光敏树脂；

所述覆保护膜模块包括保护膜放卷辊、背辊组件、收卷辊，保护膜放卷辊用于保护膜的输送，背辊组件用于使保护膜覆在具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜表面，收卷辊用于收集覆盖有保护膜的具有嵌入式金属材料的柔性透明导电薄膜。

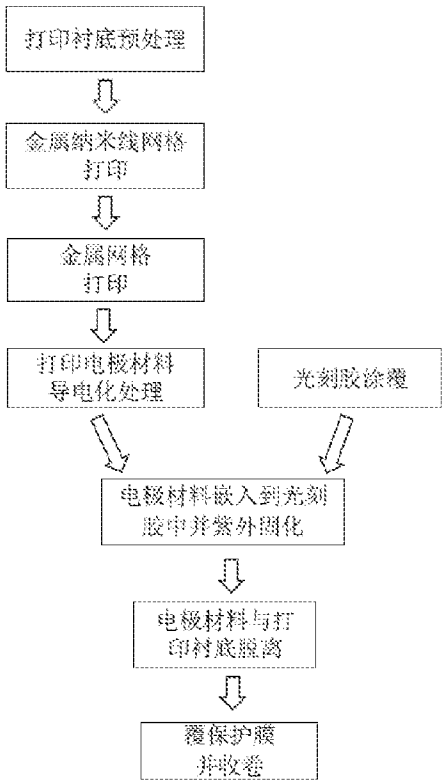
打印衬底预处理
金属纳米线网格打印
金属网格打印
打印电极材料导电化处理
光刻胶涂覆
电极材料嵌入到光刻胶中并紫外固化
电极材料与打印衬底脱离
覆保护膜并收卷

图 1

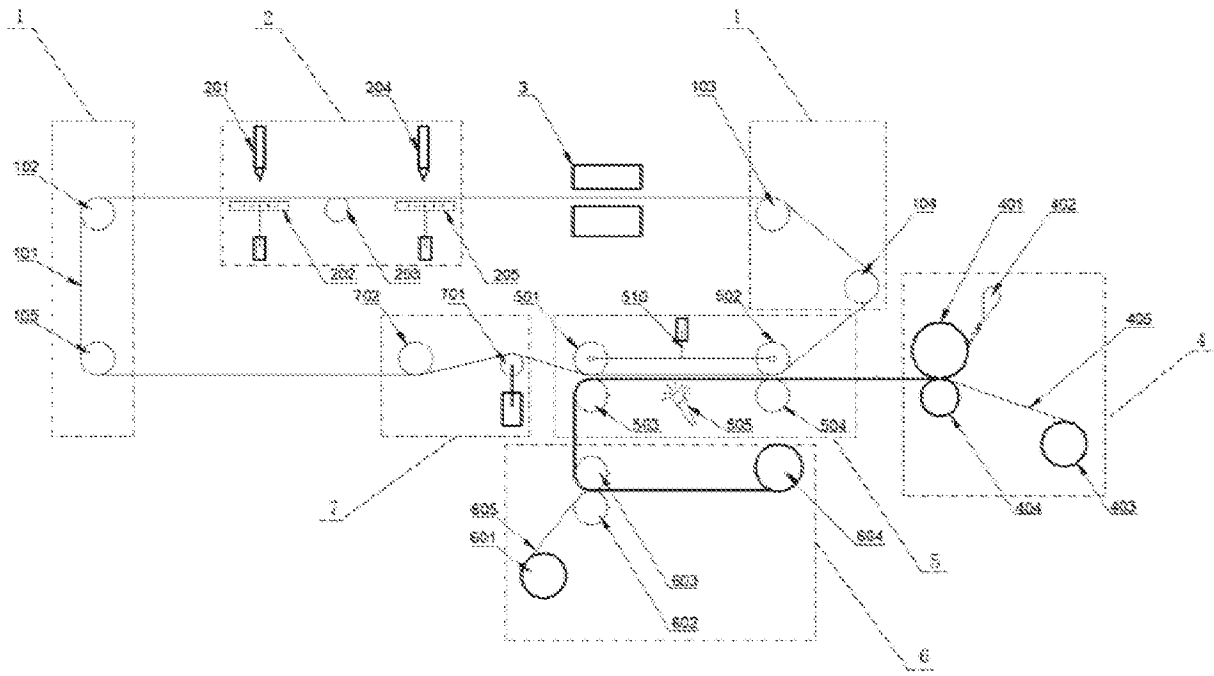

图 2

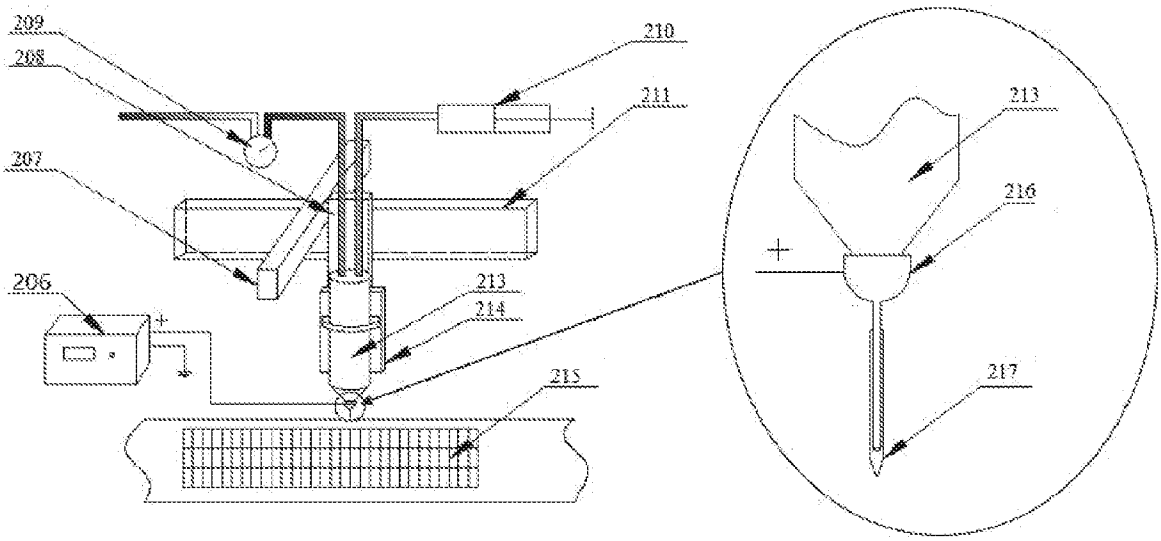
209
208
210
211
207
213
216
206
213
214
215
217

图 3

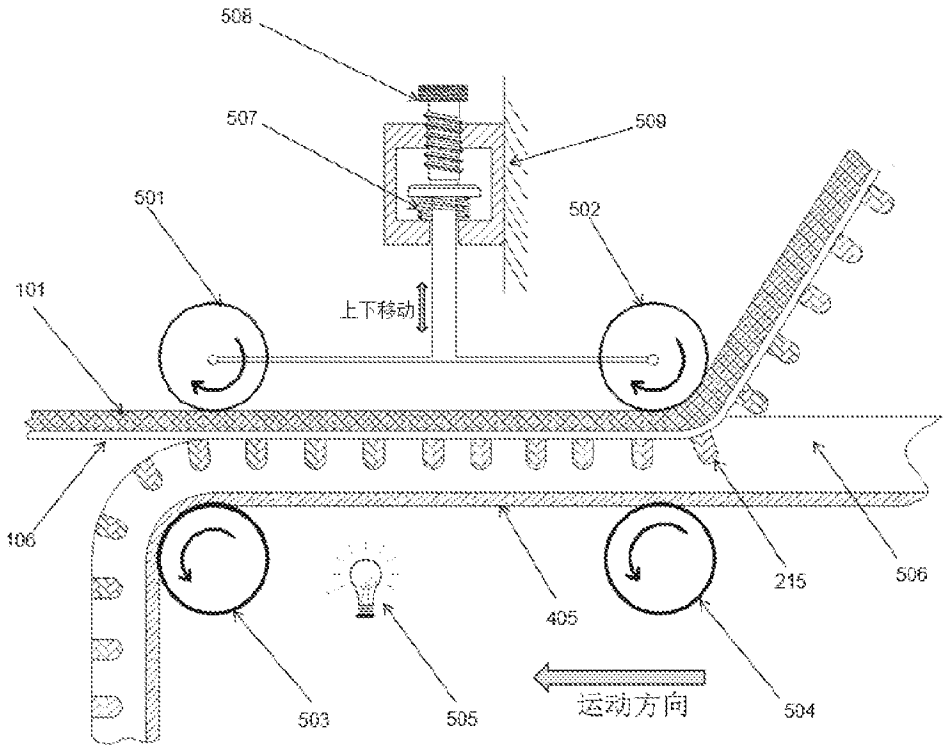
508
507
509
501
502
101
上下移动
106
215
506
405
503
505
运动方向
504

图 4

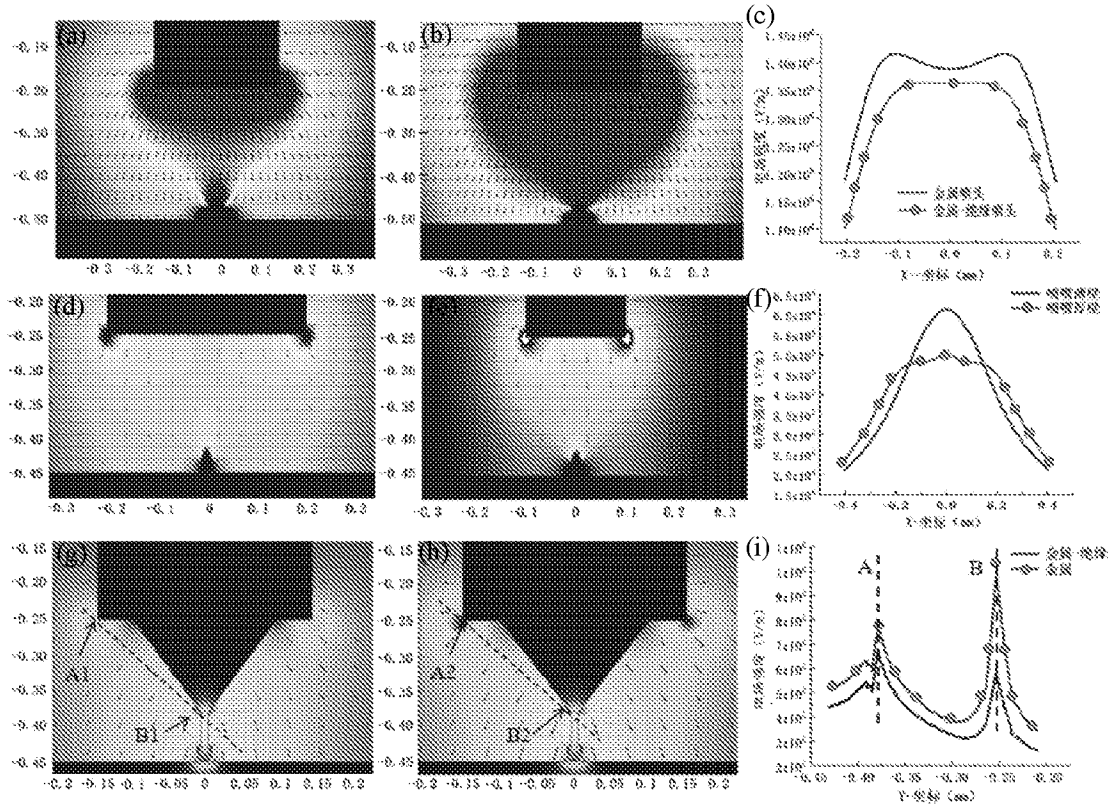

图 5

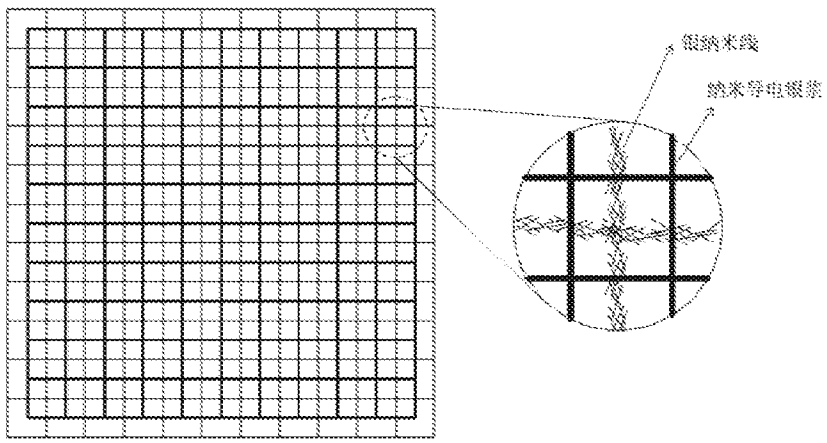

图 6

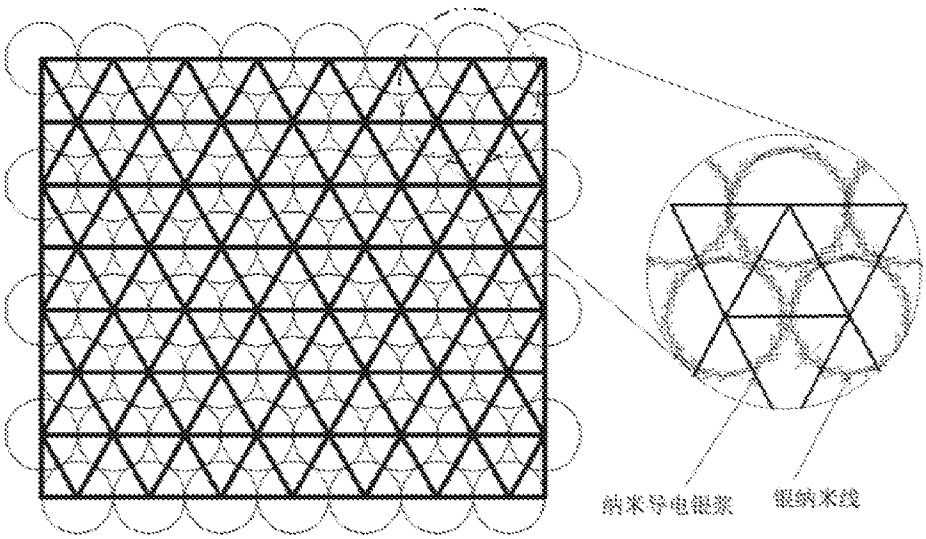

图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/138898

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 13/00(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)

CNTXT, SIPOABS, CNABS, DWPI, CNKI, IEEE: 针头, 喷嘴, 喷头, 套筒, 打印, 喷射, 沉积, 电场, "3d", 绝缘管, needle, injector, sprinkler, deposit+, insulating tube, sleeve, print, electric field

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5223226 A (MILLIPORE CORP.) 29 June 1993 (1993-06-29) description, columns 1-8, figures 1-6	1-2
Y	US 5223226 A (MILLIPORE CORP.) 29 June 1993 (1993-06-29) description, columns 1-8, figures 1-6	3-8
Y	CN 110021462 A (QINGDAO WUWEI ZHIZAO TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 July 2019 (2019-07-16) description, paragraphs 0007-0092, and figures 1-9	3-8
Y	CN 104409172 A (FUZHOU UNIVERSITY) 11 March 2015 (2015-03-11) description, paragraphs 0004-0030, and figures 1-4	3-8
A	CN 110641018 A (QINGDAO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 03 January 2020 (2020-01-03) 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	Date of mailing of the international search report
20 August 2021	**01 September 2021**
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/CN2020/138898

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	5223226	A	29 June 1993	JP	H07288099	A	31 October 1995
				EP	0566022	A1	20 October 1993
				DE	69319016	T2	19 November 1998
				DE	69319016	D1	16 July 1998
				EP	0566022	B1	10 June 1998
CN	110021462	A	16 July 2019	CN	110021462	B	05 May 2020
				WO	2020233160	A1	26 November 2020
CN	104409172	A	11 March 2015	CN	104409172	B	18 January 2017
CN	110641018	A	03 January 2020		None		

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/138898

A. 主题的分类

H01B 13/00(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））

CNTXT, SIPOABS,CNABS,DWPI,CNKI,IEEE:针头，喷嘴，喷头，套筒，打印，喷射，沉积，电场，"3d"，绝缘管，needle, injector, sprinkler,deposit+, insulating tube,sleeve, print, electric field

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
X	US 5223226 A (MILLIPORE CORP) 1993年 6月 29日 (1993 - 06 - 29) 说明书第1-8栏，附图1-6	1-2
Y	US 5223226 A (MILLIPORE CORP) 1993年 6月 29日 (1993 - 06 - 29) 说明书第1-8栏，附图1-6	3-8
Y	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，附图1-9	3-8
Y	CN 104409172 A (福州大学) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第0004-0030段，附图1-4	3-8
A	CN 110641018 A (青岛理工大学) 2020年 1月 3日 (2020 - 01 - 03) 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	国际检索报告邮寄日期
2021年 8月 20日	2021年 9月 1日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	高铭洁 电话号码 62089611

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/138898

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)
US	5223226	A	1993年 6月 29日	JP	H07288099	A	1995年 10月 31日
				EP	0566022	A1	1993年 10月 20日
				DE	69319016	T2	1998年 11月 19日
				DE	69319016	D1	1998年 7月 16日
				EP	0566022	B1	1998年 6月 10日
CN	110021462	A	2019年 7月 16日	CN	110021462	B	2020年 5月 5日
				WO	2020233160	A1	2020年 11月 26日
CN	104409172	A	2015年 3月 11日	CN	104409172	B	2017年 1月 18日
CN	110641018	A	2020年 1月 3日		无		