



(12)实用新型专利

(10)授权公告号 CN 206711623 U

(45)授权公告日 2017.12.05

(21)申请号 201720087128.5

(22)申请日 2017.01.23

(73)专利权人 陕西煤业化工技术研究院有限责
任公司

地址 710077 陕西省西安市高新区锦业一
路2号陕西煤业化工集团公司

(72)发明人 杨钊 张晓东 常远程 雷国伟
田占元 邓增社

(74)专利代理机构 西安通大专利代理有限责任
公司 61200

代理人 王萌

(51)Int.Cl.

H01B 5/14(2006.01)

H01B 1/02(2006.01)

(ESM)同样的发明创造已同日申请发明专利

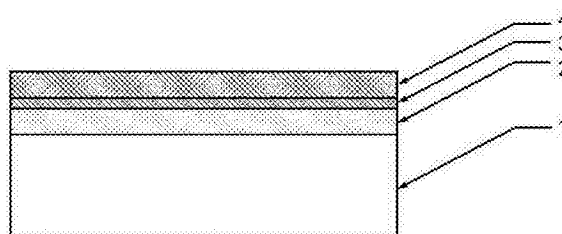
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)实用新型名称

一种柔性复合透明导电薄膜

(57)摘要

本实用新型提供了一种柔性复合透明导电薄膜及其制备方法,包括衬底及依次置于衬底上的金属氧化物膜、中间层膜,以及金属纳米线膜,其中,中间层膜为耐弯性和导电性均大于ITO的膜。本实用新型增加了对导电性具有突出贡献的金属层,有效降低了透明导电薄膜的方块电阻值,金属层也具有比ITO层更好的耐弯折性。同时,顶层的银纳米线薄膜起到弯折保护层的作用,相比于目前光电综合性能较为优越的金属氧化物/金属/金属氧化物复合结构透明导电薄膜,本实用新型具有更好的耐弯折性能。



1. 一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:包括柔性衬底(1),在柔性衬底(1)上自下而上依次溅射有金属氧化物薄膜,金属薄膜,在金属薄膜上有金属纳米线薄膜。
2. 根据权利要求1所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述金属薄膜的材料为银、金,或者金银合金。
3. 根据权利要求1或2所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:金属薄膜的厚度为5nm~25nm。
4. 根据权利要求1所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述金属氧化物膜为ITO薄膜、AZO薄膜、IZO薄膜或IGZO薄膜,膜厚介于20nm~100nm之间。
5. 根据权利要求1所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述金属纳米线薄膜为银纳米线膜,膜厚为金属纳米线长度的2~5倍。
6. 根据权利要求1或5所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述的金属纳米线的直径为30nm~180nm,长度为30 μ m~200 μ m。
7. 根据权利要求1或5所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述的金属氧化物薄膜、金属薄膜,以及金属纳米线薄膜的厚度保证柔性复合透明导电薄膜在可见光范围400nm~700nm内的平均透光率可达82%以上,平均方块电阻小于7.5 Ω / \square 。
8. 根据权利要求1所述的一种柔性复合透明导电薄膜,其特征在于:所述柔性衬底为PET、PEN、PI中的一种。

一种柔性复合透明导电薄膜

【技术领域】

[0001] 本实用新型涉及一种透明导电薄膜,尤其涉及一种金属氧化物/金属/金属纳米线结构的多层复合柔性透明导电薄膜。

【背景技术】

[0002] 以氧化铟锡(ITO)为首的透明导电氧化物薄膜被广泛应用于电子、信息、能源、建筑等领域,ITO透明导电薄膜以其优异的综合光电性能在相当长时期内几乎垄断了平板显示、触摸屏等电子产品透明电极市场。铟是一种稀有资源,随着全球平板显示行业的产能增长,加之各类光电器件的不断革新,对透明电极性能要求更加严苛,也更加多元化,寻找ITO透明导电薄膜替代品势在必行。近几年,柔性显示技术从概念走到实物,部分显示行业龙头企业已步入量产准备阶段,柔性透明导电薄膜产业将迎来行业春天。

[0003] 制备柔性透明导电薄膜需要在柔性衬底(如PET,PEN,PI等)上制备,由于这些柔性衬底耐高温有限,透明导电薄膜的制备需在常温或较低的加热温度下进行。因中低温下结晶状态不完全,在柔性衬底上沉积的ITO薄膜方阻较高,透过率亦较差,为解决这个问题出现了金属氧化物/金属/金属氧化物等复合结构的透明导电薄膜,金属层的加入大大改善了柔性透明导电薄膜的导电性能。但无论是柔性衬底的单层金属氧化物透明导电薄膜或是金属氧化物组成的复合结构透明导电薄膜在反复弯折后电阻率都会明显升高,不适用于可以灵活变形的柔性显示设备,解决柔性衬底透明导电薄膜的耐弯折性能具有十分重要的实用意义。

【实用新型内容】

[0004] 本实用新型旨在解决单层金属氧化物及多层复合柔性透明导电薄膜多次弯折后电阻率明显升高的问题,提供一种柔性复合透明导电薄膜,使透明导电薄膜具有更低的方阻,并且在多次弯折后电阻率变化较小。

[0005] 一种柔性复合透明导电薄膜,该薄膜的结构为:柔性衬底/金属氧化物薄膜/金属薄膜/金属纳米线薄膜。

[0006] 所述金属薄膜的材料为银、金,或者金银合金。

[0007] 金属薄膜的厚度为5nm~25nm。

[0008] 所述金属氧化物薄膜为ITO薄膜、AZO薄膜、IZO薄膜或IGZO薄膜,膜厚介于20nm~100nm之间。

[0009] 所述金属纳米线薄膜为银纳米线膜,膜厚为金属纳米线长度的2~5倍。

[0010] 所述的金属纳米线的直径为30nm~180nm,长度为30nm~200 μ m。

[0011] 所述的金属氧化物薄膜、金属薄膜膜,以及金属纳米线薄膜的厚度保证柔性复合透明导电薄膜在可见光范围400nm~700nm内的平均透光率可达82%以上,平均方块电阻小于7.5 Ω /□。

[0012] 所述柔性衬底为PET、PEN、PI中的一种。

[0013] 与现有柔性衬底上单层ITO透明导电薄膜、单层银纳米线透明导电薄膜相比,本实用新型增加了对导电性具有突出贡献的金属层,有效降低了透明导电薄膜的方块电阻值,金属层也具有比ITO层更好的耐弯折性。同时,顶层的银纳米线薄膜起到弯折保护层的作用,相比于目前光电综合性能较为优越的金属氧化物/金属/金属氧化物复合结构透明导电薄膜,本实用新型具有更好的耐弯折性能。

【附图说明】

[0014] 图1为本实用新型的膜层结构示意图;

[0015] 附图标记:1-柔性透明衬底,2-金属氧化物层,3-金属层,4-金属纳米线层;

[0016] 图2为ITO/Ag/AgNW多层复合透明导电薄膜在380nm~780nm波长区间透过率曲线图;

[0017] 图3为ITO/Ag/AgNW多层复合透明导电薄膜在不同弯折次数下薄膜方块电阻变化情况。

【具体实施方式】

[0018] 下面结合附图1及具体实施例对本方案进一步说明:

[0019] 请参阅图1所示,本实用新型提供了一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,包括柔性衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物ITO薄膜2,金属Ag薄膜3,在金属Ag薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0020] 所述柔性衬底1的材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)或聚酰亚胺(PI)。

[0021] 所述底层ITO薄膜2厚度介于20nm~100nm之间,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa~ 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.2Pa~0.8Pa,溅射功率:30W~200W,衬底温度:25℃~220℃,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.005m/min~0.040m/min。当然,在本实用新型中,底层ITO薄膜2还可以为AZO薄膜、IZO薄膜、IGZO薄膜等金属氧化物薄膜

[0022] 所述中间层金属薄膜3厚度介于5nm~25nm之间,该薄膜具有优良的导电性能,其可见光透过率与Ag层厚度关系密切。为了实现本实用新型目的,该中间的金属层还可以为Au膜,或者Ag-Au合金膜。中间层金属薄膜采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa~ 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.2Pa~0.8Pa,溅射功率:100W~200W,在室温下制备。

[0023] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚为银纳米线长度的2-5倍,Ag纳米线直径介于30nm~180nm之间,长度介于30μm~200μm之间。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:50mm/s~200mm/s。

[0024] 通过调节各层厚度,使三层复合结构透明导电薄膜均对可见光区具有较高的透过率,同时具有比PET衬底上单层ITO、单层银纳米线等结构透明导电薄膜更优的导电性能和可见光透过率。

[0025] 实施例1

[0026] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上

自下而上依次溅射有金属氧化物ITO薄膜2,银薄膜3,在银薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0027] 所述柔性PET衬底1厚度200 μm 。

[0028] 所述底层ITO薄膜2厚度80nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.6Pa,溅射功率:200W,衬底温度:220 $^{\circ}\text{C}$,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.040m/min。

[0029] 所述中间层银薄膜3厚度25nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: $3.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar,溅射压强:0.5Pa,溅射功率:200W,在室温下制备。

[0030] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚100nm,Ag纳米线直径50nm,长度50 μm 。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:200mm/s。

[0031] 实施例2

[0032] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物AZO薄膜2,银薄膜3,在银薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0033] 所述柔性PET衬底1厚度200 μm 。

[0034] 所述底层AZO薄膜2厚度85nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.2Pa,溅射功率:30W,衬底温度:25 $^{\circ}\text{C}$,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.005m/min。

[0035] 所述中间层银薄膜3厚度5nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: $1.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar,溅射压强:0.3Pa,溅射功率:100W,在室温下制备。

[0036] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚120nm,Ag纳米线直径30nm,长度30 μm 。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:50mm/s。

[0037] 实施例3

[0038] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物ITO薄膜2,银薄膜3,在银薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0039] 所述柔性PET衬底1厚度200 μm 。

[0040] 所述底层ITO薄膜2厚度100nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.5Pa,溅射功率:110W,衬底温度:60 $^{\circ}\text{C}$,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.005m/min。

[0041] 所述中间层银薄膜3厚度12nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: $2.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$,工作气体:Ar,溅射压强:0.5Pa,溅射功率:150W,在室温下制备。

[0042] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚240nm,Ag纳米线直径60nm,长度75 μm 。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:60mm/s。

[0043] 实施例4

[0044] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PEN衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物AZO薄膜2,金薄膜3,在金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0045] 所述柔性PEN衬底1厚度150 μm 。

[0046] 所述底层AZO薄膜2厚度80nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.8Pa,溅射功率:60W,衬底温度:220℃,以连续卷绕方式镀膜,PEN衬底1卷绕线速度0.01m/min。

[0047] 所述中间层金薄膜3厚度10nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.6Pa,溅射功率:100W,在室温下制备。

[0048] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚360nm,Ag纳米线直径120nm,长度100μm。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:100mm/s。

[0049] 实施例5

[0050] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物AZO薄膜2,金薄膜3,在金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0051] 所述柔性PET衬底1厚度200μm。

[0052] 所述底层AZO薄膜2厚度100nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.3Pa,溅射功率:80W,衬底温度:150℃,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.03m/min。

[0053] 所述金薄膜3厚度15nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.6Pa,溅射功率:130W,在室温下制备。

[0054] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚150nm,Ag纳米线直径50nm,长度30μm。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:150mm/s。

[0055] 实施例6

[0056] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物IZO薄膜2,金薄膜3,在金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0057] 所述柔性PET衬底1厚度200μm。

[0058] 所述底层IZO薄膜2厚度100nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 2.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.4Pa,溅射功率:110W,衬底温度:100℃,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.02m/min。

[0059] 所述金薄膜3厚度20nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 2.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.4Pa,溅射功率:150W,在室温下制备。

[0060] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚260nm,Ag纳米线直径130nm,长度135μm。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:175mm/s。

[0061] 实施例7

[0062] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PI衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物ITO薄膜2,金银合金薄膜3,在金银合金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0063] 所述柔性PI衬底1厚度100μm。

[0064] 所述底层ITO薄膜2厚度100nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.7Pa,溅射功率:180W,衬底温度:200℃,以连续卷绕方式镀膜,PI衬底1卷绕线速度0.04m/min。

[0065] 所述金银合金薄膜3厚度25nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 3.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.8Pa,溅射功率:180W,在室温下制备。

[0066] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚180nm,Ag纳米线直径90nm,长度100 μ m。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:200mm/s。

[0067] 实施例8

[0068] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物ITO薄膜2,金银合金薄膜3,在金银合金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0069] 所述柔性PET衬底1厚度200 μ m。

[0070] 所述底层ITO薄膜2厚度20nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.6Pa,溅射功率:90W,衬底温度:150 $^{\circ}$ C,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.005m/min。

[0071] 所述中间层金银合金薄膜3厚度为5nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 1.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.3Pa,溅射功率:200W,在室温下制备。

[0072] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚220nm,Ag纳米线直径110nm,长度120 μ m。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:180mm/s。

[0073] 实施例9

[0074] 一种多层复合结构的透明导电氧化物薄膜,其包括柔性PET衬底1,在柔性衬底1上自下而上依次溅射有金属氧化物IGZO薄膜2,金银合金薄膜3,在金银合金薄膜3上面采用涂布方式制备有银纳米线薄膜4。

[0075] 所述柔性PET衬底1厚度200 μ m。

[0076] 所述底层IGZO薄膜2厚度20nm,采用磁控溅射方法制备,本底真空: 2.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar+O₂,溅射压强:0.5Pa,溅射功率:200W,衬底温度:100 $^{\circ}$ C,以连续卷绕方式镀膜,PET衬底1卷绕线速度0.020m/min。

[0077] 所述中间层金银合金薄膜3厚度18nm,采用射频磁控溅射方法制备,本底真空: 2.0×10^{-3} Pa,工作气体:Ar,溅射压强:0.5Pa,溅射功率:150W,在室温下制备。

[0078] 所述顶层银纳米线薄膜4膜厚60nm,Ag纳米线直径30nm,长度115 μ m。在室温、常压下涂布制备,涂布速度:200mm/s。

[0079] 因采用柔性PET衬底1,所述ITO薄膜2、Ag薄膜3、银纳米线薄膜4均可实现卷绕式连续式生产,且PET衬底1幅宽可调,可大大提该种多层复合结构透明导电薄膜的生产效率,在柔性显示领域的实际应用中,潜力显著。采用本实用新型中所述其他几种柔性衬底材料和底层金属氧化物薄膜具有同样的效果。

[0080] 请参阅图3所示,为ITO/Ag/AgNW复合透明导电薄膜在多次反复弯折后薄膜的方块电阻值的变化情况。采用正反120 $^{\circ}$ 弯折测试,方块电阻测试点处弯折半径5mm。其中,0~2000次弯折阶段薄膜方阻有所升高,2000~10000次弯折过程中薄膜方块电阻基本保持不变,ITO/Ag/AgNW复合透明导电薄膜展现了更稳定的电学性能。由于采用了柔性衬底,本实用新型中多层复合结构透明导电薄膜可实现卷对卷连续化生产,柔性衬底的幅宽灵活可调,具有大尺寸、高效、连续化生产潜力,在柔性显示领域具有较高的应用潜质。

[0081] 经测试,本实用新型所述复合透明导电薄膜在可见光范围400nm~700nm内的平均

透光率可达82%以上,平均方块电阻小于 $7.5\ \Omega/\square$ 。

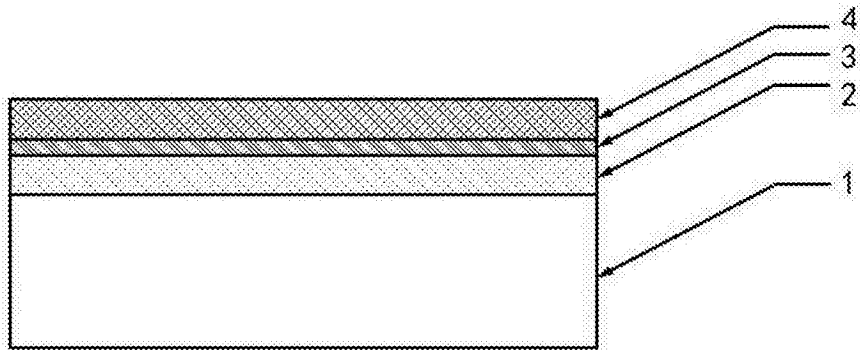


图1

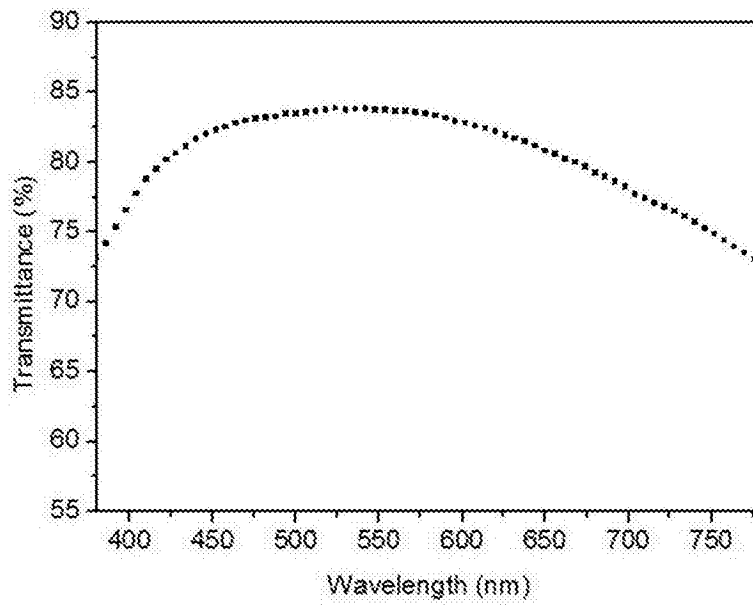


图2

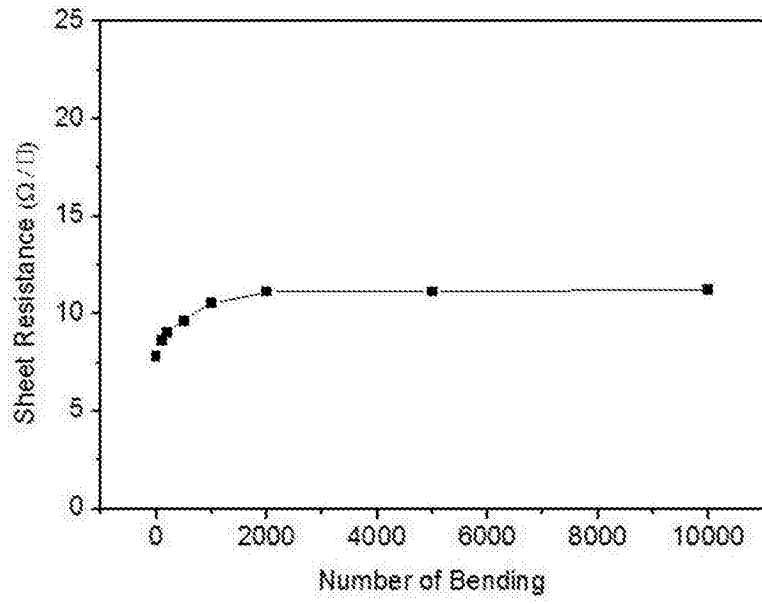


图3