



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109802013 B

(45) 授权公告日 2021.02.23

(21) 申请号 201910072960.1

H01L 51/00 (2006.01)

(22) 申请日 2019.01.25

H01L 51/44 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109802013 A

(56) 对比文件

CN 105405752 A, 2016.03.16

(43) 申请公布日 2019.05.24

审查员 陈学妍

(73) 专利权人 香港理工大学

地址 中国香港九龙红磡香港理工大学

(72) 发明人 郑子剑 陆喜

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 赵青朵

(51) Int. Cl.

H01L 31/18 (2006.01)

H01L 33/00 (2010.01)

H01L 33/42 (2010.01)

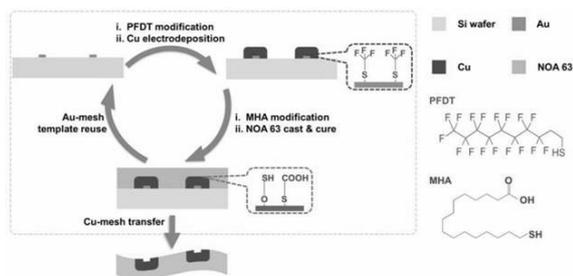
权利要求书1页 说明书11页 附图8页

(54) 发明名称

嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法,制备方法包括:A)在硅衬底上制备金网格模板;B)将所述金网格模板浸泡于1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板;C)在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网;D)在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,金属网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。通过电化学复制与转移,得到的柔性透明电极光电性能优越,机械柔韧性和环境稳定性较优,减少了成本和时间。



1. 一种嵌入式金属网柔性透明电极的制备方法,包括以下步骤:

A) 采用光刻在硅衬底上制备金网格模板;

所述光刻的步骤具体为:

a) 在硅衬底上依次沉积铬层和金层;所述铬层的厚度为1~10nm,所述金层的厚度为5~100nm;

b) 在所述金层上涂布光刻胶,进行预焙烧;

c) 在所述预焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板,进行曝光;

d) 所述曝光后,进行焙烧,在显影剂中显影;

e) 用刻蚀剂选择性刻蚀未被光刻胶覆盖的金层,除去光刻胶,得到金网格模板;

B) 将所述金网格模板浸泡于1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板;

C) 在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网;

D) 在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤B)中,所述浸泡的时间为1~60min,浸泡的温度为室温;

所述1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液的浓度为0.1~100mmol/L,所述1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液的溶剂为乙醇。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中,所述金属镀层的金属包括铜、镍、银、锌或金。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中,所述电沉积具体为:

在电镀液中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以待镀金属为对电极,在电流密度为0.1~5.0mA cm⁻²的条件下进行电镀,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成所述金属镀层。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中,所述16-巯基十六烷基酸溶液的浓度为0.1~100mmol/L,所述16-巯基十六烷基酸溶液的溶剂为乙醇。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤C)中,所述表面修饰的时间为2~60min,表面修饰的温度为室温。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤D)中,所述紫外光固化胶为NOA系列的紫外光固化胶;

所述固化为紫外光固化,所述紫外光固化的紫外光强度为0.1~50mW cm⁻²;

所述固化的时间为0.5~10min,固化的温度为室温。

8. 权利要求1~7任意一项制备方法制备的嵌入式金属网柔性透明电极。

嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及柔性透明电极技术领域,尤其涉及一种嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法。

背景技术

[0002] 柔性透明电极(FTEs)是新兴的柔性和可穿戴光电子器件的必备组件,新兴的柔性和可穿戴光电子器件有发光二极管(LEDs)、太阳能电池(SCs)、触摸屏面板(TSPs)、透明加热器、光电探测器、人机交互装置等。除了具备刚性透明电极良好的导电性和光学透明性之外,具备较优的机械灵活性是新一代FTEs的基本要求。铟锡氧化物(ITO)作为透明电极的主流材料,同时兼具较低的电阻和较优的透明度。然而,由于铟锡氧化物形成的氧化膜具有固有脆性、铟源成本递增,以及柔性聚合物衬底上不可行的高温退火,严重制约了氧化铟锡进一步应用于柔性光电器件中。

[0003] 在过去的十年中,人们一直致力于开发ITO的替代材料。有应用前景的替代材料包括导电聚合物(比如聚(3,4-乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)(PEDOT:PSS)、碳基材料(碳纳米管和石墨烯)和金属基材料(超薄金属薄膜、金属纳米线和金属网)。这些材料的机械柔韧性远优于ITO。然而,这些材料由于自身无法克服的缺陷而无法在光电子工业中得到实际应用。

[0004] 金属网格因其具有较优的光电性能,而成为替代ITO材料中最有前途的材料。目前,已有大量的技术用于制造金属网,从传统的工艺(如光刻、电子束光刻、纳米压印、喷墨印刷、激光直写等)到新兴的工艺(如自形成裂纹光刻、纳米微球光刻、晶界光刻、咖啡-环形光刻、电纺纤维模板、生物模板等)。所有这些光刻/印刷技术都能够有效地获得排列整齐的金属网,然而,操作步骤复杂,耗时较长,光电性能也有待于提高。此外,真空沉积、剥离或蚀刻冗余金属材料等也经常用于金属网的制造,但耗材较多,成本较高。因此,开发低成本、省时的金属网制备工艺,对于制备FTEs是非常有必要的。同时,现有的柔性透明电极的光电性能也有待于进一步提高。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法,本发明提供的制备方法耗时较短,成本较低,制备的嵌入式金属网柔性透明电极机械柔韧性和环境稳定性较优。

[0006] 本发明提供了一种嵌入式金属网柔性透明电极的制备方法,包括以下步骤:

[0007] A) 在硅衬底上制备金网格模板;

[0008] B) 将所述金网格模板浸泡于1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0009] C) 在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网;

[0010] D) 在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。

[0011] 优选的,在硅衬底上制备金网格模板的方法包括光刻、电子束光刻、纳米压印、软光刻、喷墨打印、丝网印刷、激光直写或浸蘸笔纳米印刷术。

[0012] 优选的,所述光刻的步骤具体为:

[0013] a) 在硅衬底上依次沉积铬层和金层;所述铬层的厚度为1~10nm,所述金层的厚度为5~100nm;

[0014] b) 在所述金层上涂布光刻胶,进行预焙烧;

[0015] c) 在所述预焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板,进行曝光;

[0016] d) 所述曝光后,进行焙烧,在显影剂中显影;

[0017] e) 用刻蚀剂选择性刻蚀未被光刻胶覆盖的金层,除去光刻胶,得到金网格模板。

[0018] 优选的,步骤B)中,所述浸泡的时间为1~60min,浸泡的温度为室温;

[0019] 所述1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液的浓度为0.1~100mmol/L,所述1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液的溶剂为乙醇。

[0020] 优选的,步骤C)中,所述金属镀层的金属包括铜、镍、银、锌或金。

[0021] 优选的,步骤C)中,所述电沉积具体为:

[0022] 在电镀液中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以待镀金属为对电极,在电流密度为0.1~5.0mA cm⁻²的条件下进行电镀,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成所述金属镀层。

[0023] 优选的,步骤C)中,所述16-巯基十六烷基酸溶液的浓度为0.1~100mmol/L,所述16-巯基十六烷基酸溶液的溶剂为乙醇。

[0024] 优选的,步骤C)中,所述表面修饰的时间为2~60min,表面修饰的温度为室温。

[0025] 优选的,步骤D)中,所述紫外光固化胶为NOA系列的紫外光固化胶;

[0026] 所述固化为紫外光固化,所述紫外光固化的紫外光强度为0.1~50mW cm⁻²;

[0027] 所述固化的时间为0.5~10min,固化的温度为室温。

[0028] 本发明还提供了一种上文所述制备方法制备的嵌入式金属网柔性透明电极。

[0029] 本发明提供了一种嵌入式金属网柔性透明电极的制备方法,包括以下步骤:A)在硅衬底上制备金网格模板;B)将所述金网格模板浸泡于1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板;C)在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网;D)在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。与现有的工艺相比,本发明先制备金网格模板,通过电化学复制与转移,制备得到具有优良综合性能的嵌入式金属网柔性透明电极,金网格模板在转移的过程中不会受到损坏,可以重复使用,因而,显著降低了制造成本,减少了时间,操作简便,普适性较强。同时,采用上述工艺制备得到的嵌入式金属网柔性透明电极机械柔韧性和环境稳定性较优,由其制得的光电器件的光电性能优越。

附图说明

- [0030] 图1为实施例1在硅晶片上制备的金网格模板的图像；
- [0031] 图2为实施例2嵌入式铜网柔性透明电极的制备工艺流程；
- [0032] 图3为浸泡的时间对得到表面具有修饰层的金网格模板的接触角的影响曲线图；
- [0033] 图4为实施例2制备的铜镀层的图像；
- [0034] 图5为实施例2制备的表面修饰的铜网的XPS图；
- [0035] 图6为实施例2中的金网格表面的修饰层以及铜网的表面修饰对嵌入NOA 63中的铜网表面形貌的影响图；
- [0036] 图7为实施例2制备的嵌入式铜网柔性透明电极的图像；
- [0037] 图8为实施例2中剥离后的金网格模板在使用了100次后的表面形貌图；
- [0038] 图9为实施例2的金网格模板在使用前后的表面形貌轮廓图；
- [0039] 图10为基于实施例2的金网格模板得到的100个嵌入式铜网柔性透明电极图；
- [0040] 图11为实施例2的铜镀层的铜网线的厚度、宽度、电镀时间与电阻、透光率、品质因数的关系图；
- [0041] 图12为嵌入式金属网柔性透明电极与其它类型的透明电极的光电性能对比图；
- [0042] 图13为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的机械柔韧性分析图；
- [0043] 图14为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的环境稳定性分析图；
- [0044] 图15为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极运用于FTH中,不同功率密度下的最高温度变化曲线；
- [0045] 图16为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极运用于FTH中,不同的电压下,温度随时间的变化曲线；
- [0046] 图17为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极在TSP中的应用效果图。

具体实施方式

[0047] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0048] 本发明提供了一种嵌入式金属网柔性透明电极的制备方法,包括以下步骤:

[0049] A) 在硅衬底上制备金网格模板;

[0050] B) 将所述金网格模板浸泡于1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0051] C) 在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网;

[0052] D) 在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。

[0053] 本发明先在硅衬底上制备金网格模板。本发明对在硅衬底上制备金网格模板的方法并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的制备金网格模板的方法即可,比如:光刻、电子束光刻、纳米压印、软光刻、喷墨打印、丝网印刷、激光直写或浸蘸笔纳米印刷术。本发

明对所述金网格模板的网格图案并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的网格图案即可,比如:正方形或六边形。在本发明的某些实施例中,所述金网格模板的网格为正方形网格,所述网格的间距为100 μm ,所述网格的线宽为800nm,所述网格的厚度为25nm。

[0054] 在本发明的某些实施例中,所述在硅衬底上制备金网格模板采用光刻工艺,所述光刻的步骤具体为:

[0055] a) 在硅衬底上依次沉积铬层和金层;所述铬层的厚度为1~10nm,所述金层的厚度为5~100nm;

[0056] b) 在所述金层上涂布光刻胶,进行预焙烧;

[0057] c) 在所述预焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板,进行曝光;

[0058] d) 所述曝光后,进行焙烧,在显影剂中显影;

[0059] e) 用刻蚀剂选择性刻蚀未被光刻胶覆盖的金层,除去光刻胶,得到金网格模板。

[0060] 在本发明的实施例中,在硅衬底上依次沉积铬层和金层的沉积方法可以是热蒸发法、电子束沉积法或磁控溅射法,本发明对此并无特殊的限制。沉积后,得到的铬层的厚度为1~10nm,金层的厚度为5~100nm。在本发明的某些实施例中,所述铬层的厚度为5nm,所述金层的厚度为25nm。本发明对所述硅衬底的选择并无特殊的限制,本发明的实施例中,所述硅衬底为硅晶片。

[0061] 然后,在所述金层上涂布光刻胶,进行预焙烧。在本发明的实施例中,所述涂布的方法为旋涂。所述旋涂的转速为2000~5000rpm,所述旋涂的时间为30~60s。在某些实施例中,所述旋涂的转速为4000rpm,所述旋涂的时间为30s。在本发明的某些实施例中,所述光刻胶涂布的厚度为0.8~1.2 μm 。在某些实施例中,所述光刻胶涂布的厚度为1 μm 。

[0062] 涂布完成后,进行预焙烧。所述预焙烧的温度为100~110 $^{\circ}\text{C}$ 。在本发明的某些实施例中,所述预焙烧的温度为110 $^{\circ}\text{C}$ 。所述预焙烧的时间为3~5min。在本发明的某些实施例中,所述预焙烧的时间为3min。

[0063] 预焙烧完成后,在所述预焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板,进行曝光,使得光刻胶选择性发生光化学反应。在本发明的实施例中,在所述焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板后,置于掩膜对准器上,在紫外光的照射下进行曝光。在某些实施例中,所述掩膜对准器的型号为Suss MA6。在某些实施例中,所述曝光在波长为365nm、强度为40mJ cm^{-2} 的紫外光下进行。

[0064] 所述曝光完成后,进行焙烧,在显影剂中显影,使得光刻胶选择性溶解。曝光完成后的焙烧温度为80~100 $^{\circ}\text{C}$ 。在本发明的某些实施例中,所述焙烧温度为90 $^{\circ}\text{C}$ 。曝光完成后的焙烧时间为0.5~3min。在本发明的某些实施例中,所述焙烧时间为1min。在本发明的某些实施例中,所述显影剂为显影剂AZ300。在本发明的某些实施例中,所述显影的时间为70s。

[0065] 显影后,再用刻蚀剂选择性刻蚀未被光刻胶覆盖的金层,除去光刻胶,得到金网格模板。本发明对所述刻蚀剂的选择并无特殊的限制,可以为一般的可以刻蚀金层的刻蚀剂。在本发明的某些实施例中,所述刻蚀剂来源于美国Transene Company, Inc.的刻蚀剂(Au etchant)。在本发明的某些实施例中,所述刻蚀的时间为1~300s。在某些实施例中,所述刻蚀的时间为90s。在本发明的某些实施例中,所述刻蚀后,还包括用蒸馏水冲洗。在本发明的实施例中,所述除去光刻胶具体为:将所述光刻胶溶解于丙酮中,然后用乙醇清洗,即可除

去光刻胶。

[0066] 得到金网格模板后,将所述金网格模板浸泡于1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇(PFDT)溶液中,得到表面具有修饰层的金网格模板。在本发明的实施例中,所述浸泡的时间为1~60min。在某些实施例中,所述浸泡的时间为10~30min。在某些实施例中,所述浸泡的时间为20min。在本发明的实施例中,所述浸泡的温度为室温。在本发明的实施例中,所述1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇溶液的浓度为0.1~100mmol/L。在某些实施例中,所述1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇溶液的浓度为5mmol/L。在本发明的某些实施例中,所述1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇溶液的溶剂为乙醇。1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇通过巯基在金表面形成自组装单分子膜(SAM),可以减弱金网与金属镀层网之间的粘附性,有利于金属镀层网的转移,并保护金网格模板在整个电化学复制与转移过程中免受损伤,进而可以重复使用,有效降低了制造成本和时间,操作简便,同时,制备得到的电极的光电性能不会受到影响。

[0067] 得到表面具有修饰层的金网格模板后,在所述表面具有修饰层的金网格模板表面电沉积金属镀层,再浸入16-巯基十六烷基酸(MHA)溶液中进行表面修饰,得到表面修饰的金属网。

[0068] 在本发明的实施例中,所述电沉积具体为:

[0069] 在电镀液中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以待镀金属为对电极,在电流密度为0.1~5.0mA cm⁻²的条件下进行电镀,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成所述金属镀层。在本发明的某些实施例中,所述电流密度为2.0mA cm⁻²。在本发明的某些实施例中,所述电流密度通过Keithley 2400数字源表控制。本发明通过控制电流密度可以进一步平衡沉积效率和区域选择性沉积。本发明的实施例中,所述电镀液为美国Caswell公司生产的电镀液。所述电镀液可以是以CuSO₄为主要成分的水溶液,或以NiSO₄为主要成分的水溶液,或AgNO₃为主要成分的水溶液,或ZnCl₂为主要成分的水溶液,或以HAuCl₄为主要成分的水溶液,其他组分及含量并无特殊的限制。

[0070] 本发明对待镀金属并无特殊的限制,可以采用本领域技术人员熟知的可以用于电沉积的金属即可。在本发明的某些实施例中,所述金属包括铜、镍、银、锌或金。在本发明的某些实施例中,所述金属镀层的金属包括铜、镍、银、锌或金。在本发明的某些实施例中,所述金属镀层的厚度为0.01~10μm。在某些实施例中,所述金属镀层的厚度为1μm。本发明制备得到的金属镀层为金属网。

[0071] 在本发明的某些实施例中,所述电沉积完成后,还包括对所述金属镀层进行冲洗。在某些实施例中,所述冲洗为:依次采用去离子水和乙醇进行冲洗。用于除去所述金属镀层表面残留的电镀液。

[0072] 在本发明的实施例中,所述16-巯基十六烷基酸溶液的浓度为0.1~100mmol/L。在某些实施例中,所述16-巯基十六烷基酸溶液的浓度为5mmol/L。在本发明的某些实施例中,所述16-巯基十六烷基酸溶液的溶剂为乙醇。

[0073] 在本发明的实施例中,浸入16-巯基十六烷基酸溶液中进行表面修饰的时间为2~60min。在某些实施例中,所述表面修饰的时间为10~60min。在某些实施例中,所述表面修饰的时间为20min。在本发明的实施例中,所述表面修饰的温度为室温。

[0074] 得到表面修饰的金属网后,在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜,固化后,金属网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的金属网从金网格

模板上剥离,得到嵌入式金属网柔性透明电极。

[0075] 在本发明的实施例中,所述浇铸紫外光固化胶之前,还包括对所述改性的金属网进行漂洗和干燥。在某些实施例中,所述漂洗采用的试剂为乙醇。在某些实施例中,所述干燥为压缩空气吹干。本发明对所述压缩空气干燥并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的干燥途径即可。

[0076] 在本发明的实施例中,在所述表面修饰的金属网上浇铸紫外光固化胶,并覆上PET膜具体为:用紫外光固化胶浇铸含有表面修饰的金属网的硅衬底,然后再覆上PET膜。

[0077] 在本发明的某些实施例中,所述紫外光固化胶为NOA系列的紫外光固化胶。在某些实施例中,所述紫外光固化胶为NOA 63。本发明对所述PET膜的厚度并无特殊的限制,采用本领域技术人员熟知的PET膜的厚度即可。在本发明的实施例中,所述固化为紫外光固化,所述紫外光固化的紫外光强度为 $0.1\sim 50\text{mW cm}^{-2}$ 。在某些实施例中,所述紫外光固化的紫外光强度为 20mW cm^{-2} 。在本发明的实施例中,所述固化的时间为 $0.5\sim 10\text{min}$ 。在某些实施例中,所述固化的时间为 2min 。在本发明的实施例中,所述固化的温度为室温。

[0078] 本发明中,经过16-巯基十六烷基酸表面修饰的金属网可以与紫外光固化胶更好地作用,表面修饰的金属网中的硫醇基团可以与紫外光固化胶(比如NOA 63)中的双键进行硫醇-双键点击反应,进一步提高金属网的转移质量,使得嵌入紫外光固化胶中的金属网可以从金网格模板上有效剥离,得到的嵌入紫外光固化胶中的金属网即为嵌入式金属网柔性透明电极。剥离后的金网格模板可以在下一次制造中重复使用,因此,本发明中的一个金网格模板可以用于生产多个嵌入式金属网柔性透明电极。

[0079] 本发明在金网格模板上通过电化学复制与转移,制备得到具有优良综合性能的嵌入式金属网柔性透明电极,这个过程中,无需用到刻蚀胶(比如光刻胶),不涉及刻蚀,不涉及真空过程,不需要价格昂贵的真空设备,就可以获得高品质的嵌入式金属网柔性透明电极。相比来说,本发明的溶液制备过程更简单,且价格低廉。

[0080] 本发明对上述所采用的原料的来源并无特殊的限制,可以为一般市售。

[0081] 本发明还提供了一种上文所述制备方法制备得到的嵌入式金属网柔性透明电极。本发明的嵌入式金属网柔性透明电极机械柔韧性和环境稳定性较优,由其制得的光电器件的光电性能较优。

[0082] 实验结果表明,将嵌入式金属网柔性透明电极进行弯曲,在弯曲半径为 $1\sim 15\text{mm}$ 之间,弯曲前后的电阻没有发生变化。反复弯曲1000次后,弯曲前后的电阻变化较小($R/R_0 < 3$,弯曲前的电阻为 R_0 ,弯曲后的电阻为 R),当弯曲半径为3时,反复弯曲1000次后, $R/R_0 < 3$;当弯曲半径为2时,反复弯曲1000次后, $R/R_0 < 2$ 。金属网与紫外光固化胶(NOA 63)经历100次粘附和分离后,嵌入式金属网柔性透明电极的电阻没有发生变化。

[0083] 将嵌入式金属网柔性透明电极在四种典型的环境中持续放置7天,观察电阻的变化。四种典型的环境分别为空气的环境下(Air)、水中(Water)、乙醇中(Ethanol)、高温高湿($85^\circ\text{C}/85\%$)的环境中。结果表明,嵌入式金属网柔性透明电极在四种典型的环境中持续放置7天后的电阻几乎没有变化。

[0084] 另外,对得到的嵌入式金属网柔性透明电极的光电性能进行分析,可知,本发明的嵌入式金属网柔性透明电极的方阻最小可达 $0.07\ \Omega/\text{sq}$,品质因数可以超过25000,实现了新的突破。另外,嵌入式金属网柔性透明电极的透光率为 $76.5\%\sim 97.1\%$ 。

[0085] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的一种嵌入式金属网柔性透明电极及其制备方法进行详细描述,但不能将其理解为对本发明保护范围的限定。

[0086] 实施例1

[0087] 在硅晶片上制备金网格模板:

[0088] a) 采用热蒸发法在硅衬底上依次沉积铬层和金层;所述铬层的厚度为1~10nm,所述金层的厚度为5~100nm;

[0089] b) 在所述金层上涂布光刻胶,涂布的厚度为1 μm ,在110 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧3min;

[0090] c) 在所述焙烧后的光刻胶上覆盖方格栅图案掩模板后,置于掩膜对准器(Suss MA6)上,在波长为365nm、强度为40mJ cm^{-2} 的紫外光下进行曝光;

[0091] d) 所述曝光后,在90 $^{\circ}\text{C}$ 下焙烧1min,在显影剂AZ 300中显影70s;

[0092] e) 用刻蚀剂(Au etchant:Transene Company, Inc.)选择性刻蚀覆盖有光刻胶的金层,所述刻蚀的时间为9s,再用蒸馏水冲洗后得到覆盖有光刻胶的金网格模板,置于丙酮中,光刻胶溶解后,用乙醇清洗,得到金网格模板,如图1所示。

[0093] 图1为实施例1在硅晶片上制备的金网格模板的图像。图1中的图a为硅晶片上制备的金网格模板的光学显微镜(OM)图,从图1中的图a可以看出,所述金网格模板的网格为正方形网格,所述网格的间距为100 μm 。图1中的图b为硅晶片上制备的金网格模板的扫描电镜(SEM)图,图1的图b中,金的宽度小于1 μm ,厚度为25nm。

[0094] 实施例2

[0095] 常温下,将实施例1制备的金网格模板浸泡于浓度为5mmol/L的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇(PFDT)的乙醇溶液中20min,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0096] 在电镀液(CuSO_4 为主要成分的水溶液,美国Caswell公司生产)中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以铜为对电极,在电流密度为2.0mA cm^{-2} 的条件下进行电镀,所述电流密度通过Keithley 2400数字源表控制,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成厚度为1 μm 的铜镀层;

[0097] 将得到的铜镀层用去离子水和乙醇清洗后,再浸入浓度为5mmol/L的16-巯基十六烷基酸(MHA)的乙醇溶液中进行表面修饰,表面修饰的温度为室温,表面修饰的时间为20min,得到表面修饰的铜网。

[0098] 表面修饰的铜网经乙醇漂洗,真空干燥后,用紫外光固化胶(NO A 63)浇铸含有表面修饰的铜网的硅衬底,然后再覆上PET膜,室温下,紫外光(紫外光强度为20mW cm^{-2})固化2min后,铜网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的铜网从金网格模板上剥离,得到嵌入式铜网柔性透明电极。

[0099] 上述具体的制备工艺流程如图2所示。图2为实施例2嵌入式铜网柔性透明电极的制备工艺流程。

[0100] 本实施例研究了实施例1制备的金网格模板浸泡于PFDT的乙醇溶液中的时间对得到表面具有修饰层的金网格模板的接触角的影响,结果如图3所示。图3为浸泡的时间对得到表面具有修饰层的金网格模板的接触角的影响曲线图。从图3可以看出,随着浸泡时间的延长,接触角变大,10min后趋于稳定。同时,还可以看出,所述浸泡时间的较优范围为10~30min。

[0101] 本实施例还对得到的铜镀层进行分析,结果图4所示。图4为实施例2制备的铜镀层

的图像。图4中的图a为铜镀层的光学显微镜(OM)图,从图4中的图a可以看出,铜网格的图案类型与金网格一致,是电化学复制的结果。图4中的图b为铜镀层横截面的扫描电镜(SEM)图,从图4中的图b可以看出,由于电沉积的各向同性,铜网的高度和宽度基本同步变大。

[0102] 本实施例还对得到的表面修饰的铜网的表面进行X射线光电子能谱分析,结果如图5所示。图5为实施例2制备的表面修饰的铜网的XPS图。从图5可以看出,S 2p分别在161.9eV和163.3eV均出现峰值,说明MHA分子以两种方式修饰在铜表面,MHA两端的巯基和羧基可分别连接在铜表面。MHA修饰可以一定程度减少铜线凸出基体表面的高度。

[0103] 本实施例还研究了金网格表面的修饰层以及铜网的表面修饰对嵌入NOA 63中的铜网表面形貌的影响,结果如图6所示。图6为实施例2中的金网格表面的修饰层以及铜网的表面修饰对嵌入NOA 63中的铜网表面形貌的影响图。从图6可以看出,得益于PFDT和MHA两步表面修饰,铜网格凸出于NOA 63基体表面的部分显著变小,有利于减小表面粗糙度。

[0104] 本实施例还对得到的嵌入式铜网柔性透明电极进行分析,结果如图7所示。图7为实施例2制备的嵌入式铜网柔性透明电极的图像。图7中的图a为嵌入式铜网柔性透明电极的光学显微镜(OM)图,从图7中的图a可以看出,铜网可以完好无损转移到NOA 63基体中。图7中的图b为嵌入式铜网柔性透明电极的扫描电镜(SEM)图,从图7中的图b可以看出,铜网嵌入在NOA 63基体中,属于嵌入式结构。

[0105] 本实施例还对上述剥离后的金网格模板在使用了100次后的表面情况进行了分析,结果如图8所示。图8为实施例2中剥离后的金网格模板在使用了100次后的表面形貌图。图8中的图c为实施例2中剥离后的金网格模板在使用了100次后的表面分析图。同时,图8中还给出了金网格模板在使用中未经PFDT的修饰,形成的铜镀层的表面分析图,如图8中的a所示,以及在使用了1次后,最终剥离后的金网格模板的表面分析图,如图8中的b所示。从图8中可以看出,表面修饰PFDT可以非常有效的保护金网格,保证金网格模板的多次重复使用。而未经PFDT表面修饰的金网格模板形成的铜镀层不佳,在使用了1次后,最终剥离后的金网格模板严重受损,无法再次使用。

[0106] 同时,本实施例还对本实施例的金网格模板在使用前后的表面形貌进行了分析,结果如图9所示。图9为实施例2的金网格模板在使用前后的表面形貌轮廓图。从图9中可以看出,金网格在多次使用后,线宽和厚度没有明显的损失。

[0107] 将本实施例的金网格模板在使用完成后,重复利用,使用100次后,获得的基于此金网格模板的100个嵌入式铜网柔性透明电极如图10所示。图10为基于实施例2的金网格模板得到的100个嵌入式铜网柔性透明电极图。从图10中可以得出,1个金网格模板可以循环使用,制备多个金属网格样品。

[0108] 本实施例还研究了所述铜镀层的铜网线的厚度和宽度与电镀时间的关系,如图11所示。图11为实施例2的铜镀层的铜网线的厚度、宽度、电镀时间与电阻、透光率、品质因数的关系图。从图11中的a图可以看出,随着电镀时间的增加,铜线宽和厚度随之增加。从图11中的b图可以看出,随着铜线厚度的增加,透明电极的面阻显著下降。从图11中的c图可以看出,随着铜线宽的增加,透明电极的透光率有所下降。从图11中的d图可以看出,随着铜厚度的增加,透明电极的品质因数显著上升,可以超过25000。

[0109] 本实施例对得到的嵌入式铜网柔性透明电极的光电性能进行分析,结果如图12所示。图12给出了实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的光电性能图。同时,图12中还给出了

嵌入式镍网柔性透明电极、嵌入式银网柔性透明电极、嵌入式锌网柔性透明电极的光电性能分析,以及现有技术中的电镀铜网电极、电液印刷银网电极、纳米压印铜网电极、静电纺丝银纳米纤维电极、铜纳米槽电极、银纳米线电极、碳纳米管、石墨烯、PEDOT:PSS(聚3,4-乙烯二氧噻吩/聚苯乙烯磺酸盐)、ITO薄膜电极的光电性能分析。图12为嵌入式金属网柔性透明电极与其它类型的透明电极的光电性能对比图。经过与其它透明电极进行比较,本研究获得的品质因数25000是目前的一个新纪录。而图12中的现有技术的电极的品质因数均不超过15000。从图12可以看出,嵌入式铜网柔性透明电极表现出较好的光电性能,方阻为 $0.07\sim 49.5\ \Omega/\text{sq}$,品质因数可以达到25000。另外,嵌入式铜网柔性透明电极的透光率为 $76.5\sim 97.1\%$ 。

[0110] 本实施例还对得到的嵌入式铜网柔性透明电极的机械柔韧性进行了分析,结果如图13所示。图13为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的机械柔韧性分析图。图13中的图a为在不同弯曲半径下,沉积在PET基板上的实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的电阻变化图,同时,图a还给出了沉积在PET基板上的ITO薄膜的电阻变化图。从图13中的图a中可以看出,将嵌入式铜网柔性透明电极进行弯曲,在弯曲半径为 $1\sim 15\text{mm}$ 之间,弯曲前后的电阻没有发生变化($R/R_0=1$,弯曲前的电阻为 R_0 ,弯曲后的电阻为 R)。而沉积在PET基板上的ITO薄膜在弯曲半径为 1mm 时,电阻急剧上升。

[0111] 图13中的图b为在不同弯曲次数下,沉积在PET基板上的实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的电阻变化图,同时,图b还给出了沉积在PET基板上的ITO薄膜的电阻变化图。从图13中的图b中可以看出,将嵌入式铜网柔性透明电极进行弯曲,反复弯曲1000次后,弯曲前后的电阻变化较小($R/R_0<3$,弯曲前的电阻为 R_0 ,弯曲后的电阻为 R)。当弯曲半径为3时,反复弯曲1000次后, $R/R_0<3$;当弯曲半径为2时,反复弯曲1000次后, $R/R_0<2$ 。而沉积在PET基板上的ITO薄膜的电阻在反复弯曲1000次后变化较大(当弯曲半径为5时,反复弯曲1000次后, $R/R_0>10$)。

[0112] 图13中的图c研究了铜网与3M胶带经历100次粘附和分离后,嵌入式铜网柔性透明电极的电阻变化。从图c可以看出,铜网与3M胶带经历100次粘附和分离后,嵌入式铜网柔性透明电极的电阻没有发生变化($R/R_0=1$,100次粘附和分离前的电阻为 R_0 ,100次粘附和分离后的电阻为 R)。

[0113] 本实施例还对得到的嵌入式铜网柔性透明电极的环境稳定性进行了分析,具体的,将上述嵌入式铜网柔性透明电极在四种典型的环境中持续放置7天,观察电阻的变化。四种典型的环境分别为空气的环境下(Air)、水中(Water)、乙醇中(Ethanol)、高温高湿($85\text{ }^\circ\text{C}/85\%$)的环境中,结果如图14所示。图14为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极的环境稳定性分析图。从图14中可以看出,嵌入式铜网柔性透明电极在四种典型的环境中持续放置7天后的电阻几乎没有变化。

[0114] 本实施例还将得到的嵌入式铜网柔性透明电极运用于光电器件上进行分析。具体的,将本实施例的嵌入式铜网柔性透明电极运用于柔性透明加热器(FTH)中,观察不同功率密度下的最高温度,如图15所示。图15为实施例2的嵌入式铜网透明电极运用于FTH中,不同功率密度下的最高温度变化曲线。从图15中可以看出,随着功率的提高,透明加热器温度随之上升。由于电阻较小,只需较低的功率,就可以获得较高的温度。

[0115] 同时,观察施加不同的电压下,温度随时间的变化曲线,如图16所示。图16为实施

例2的嵌入式铜网柔性透明电极运用于FTH中,不同的电压下,温度随时间的变化曲线。从图16中可以看出,在施加电压后,FTH温度快速上升,并维持稳定,去掉电压后,温度快速下降。可以保证FTH器件在实际使用过程中温度对电压的快速响应。

[0116] 本实施例还将得到的嵌入式铜网柔性透明电极运用于触摸屏面板(TSP)中,作为触摸屏面板的上电极,所述TSP还包括带有垫块阵列的ITO下电极,得到的应用图如图17所示。图17为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极在TSP中的应用效果图。图17中的图a为实施例2的嵌入式铜网柔性透明电极运用于TSP中的结构示意图。从图17中的图a中可以看出,TSP由一层铜网透明电极覆盖在有垫块阵列的ITO薄膜上组成。图17中的图b为实施例2的实际组装的实物图。从图17中的图b中可以看出,TSP器件的有效面积为3英寸。图17中的图c为实施例2的TSP的演示图,通过写字母ABC(左)、数字123(右上)和AM 30(右下)进行演示。从图17中的图c中可以看出,所组装的TSP器件可以正常工作。

[0117] 实施例3

[0118] 常温下,将实施例1制备的金网格模板浸泡于浓度为5mmol/L的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇(PFDT)的乙醇溶液中20min,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0119] 在电镀液(NiSO_4 为主要成分的水溶液,美国Caswell公司生产)中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以镍为对电极,在电流密度为 2.0mA cm^{-2} 的条件下进行电镀,所述电流密度通过Keithley 2400数字源表控制,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的镍镀层;

[0120] 将得到的镍镀层用去离子水和乙醇清洗后,再浸入浓度为5mmol/L的16-巯基十六烷基酸(MHA)的乙醇溶液中进行表面修饰,表面修饰的温度为室温,表面修饰的时间为20min,得到表面修饰的镍网。

[0121] 表面修饰的镍网经乙醇漂洗,真空干燥后,用紫外光固化胶(NO A 63)浇铸含有表面修饰的镍网的硅衬底,然后再覆上PET膜,室温下,紫外光(紫外光强度为 20mW cm^{-2})固化2min后,镍网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的镍网从金网格模板上剥离,得到嵌入式镍网柔性透明电极。

[0122] 本实施例对得到的嵌入式镍网柔性透明电极的光电性能进行分析,结果如图12所示。从图12可以看出,镍网透明电极表现出较好的光电性能,方阻为 $1.9\Omega/\text{sq}$,品质因数可以达到1200。另外,嵌入式铜网柔性透明电极的透光率为85.6%。

[0123] 实施例4

[0124] 常温下,将实施例1制备的金网格模板浸泡于浓度为5mmol/L的1H, 1H, 2H, 2H-全氟癸基硫醇(PFDT)的乙醇溶液中20min,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0125] 在电镀液(AgNO_3 为主要成分的水溶液,美国Caswell公司生产)中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以银为对电极,在电流密度为 2.0mA cm^{-2} 的条件下进行电镀,所述电流密度通过Keithley 2400数字源表控制,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成厚度为 $1\mu\text{m}$ 的银镀层;

[0126] 将得到的银镀层用去离子水和乙醇清洗后,再浸入浓度为5mmol/L的16-巯基十六烷基酸(MHA)的乙醇溶液中进行表面修饰,表面修饰的温度为室温,表面修饰的时间为20min,得到表面修饰的银网。

[0127] 表面修饰的银网经乙醇漂洗,真空干燥后,用紫外光固化胶(NO A 63)浇铸含有表

面修饰的银网的硅衬底,然后再覆上PET膜,室温下,紫外光(紫外光强度为 20mW cm^{-2})固化2min后,银网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的银网从金网格模板上剥离,得到嵌入式银网柔性透明电极。

[0128] 本实施例对得到的嵌入式银网柔性透明电极的光电性能进行分析,结果如图12所示。从图12可以看出,银网透明电极表现出较好的光电性能,方阻为 $3.6\ \Omega/\text{sq}$,品质因数可以达到580。另外,嵌入式铜网柔性透明电极的透光率为84.1%。

[0129] 实施例5

[0130] 常温下,将实施例1制备的金网格模板浸泡于浓度为 5mmol/L 的1H,1H,2H,2H-全氟癸基硫醇(PFDT)的乙醇溶液中20min,得到表面具有修饰层的金网格模板;

[0131] 在电镀液(ZnCl_2 为主要成分的水溶液,美国Caswell公司生产)中,以所述表面具有修饰层的金网格模板为工作电极,以锌为对电极,在电流密度为 2.0mA cm^{-2} 的条件下进行电镀,所述电流密度通过Keithley 2400数字源表控制,从而在所述表面具有修饰层的金网格模板表面形成厚度为 $1\ \mu\text{m}$ 的锌镀层;

[0132] 将得到的锌镀层用去离子水和乙醇清洗后,再浸入浓度为 5mmol/L 的16-巯基十六烷基酸(MHA)的乙醇溶液中进行表面修饰,表面修饰的温度为室温,表面修饰的时间为20min,得到表面修饰的锌网。

[0133] 表面修饰的锌网经乙醇漂洗,真空干燥后,用紫外光固化胶(NOA 63)浇铸含有表面修饰的锌网的硅衬底,然后再覆上PET膜,室温下,紫外光(紫外光强度为 20mW cm^{-2})固化2min后,锌网嵌入紫外光固化胶中,将嵌入紫外光固化胶中的锌网从金网格模板上剥离,得到嵌入式锌网柔性透明电极。

[0134] 本实施例对得到的嵌入式锌网柔性透明电极的光电性能进行分析,结果如图12所示。从图12可以看出,锌网透明电极表现出较好的光电性能,方阻为 $10.4\ \Omega/\text{sq}$,品质因数可以达到240。另外,嵌入式铜网柔性透明电极的透光率为86.3%。

[0135] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

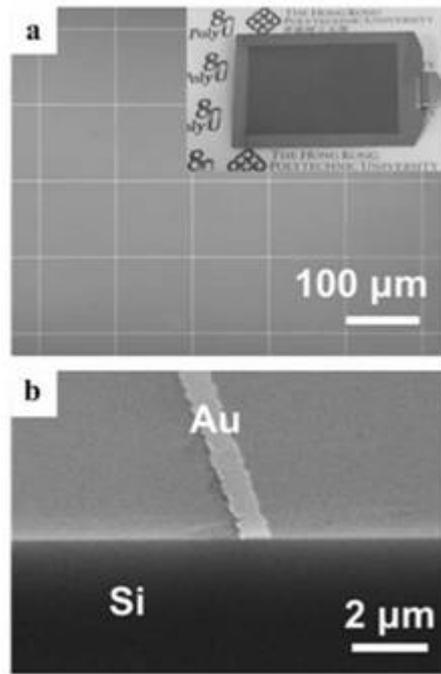


图1

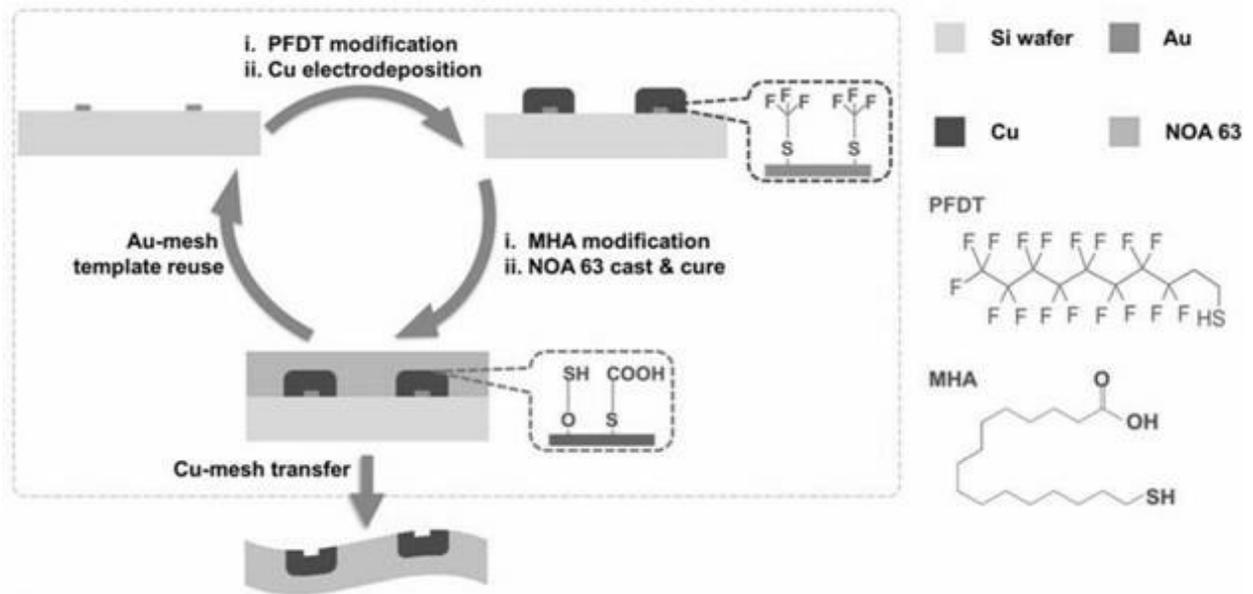


图2

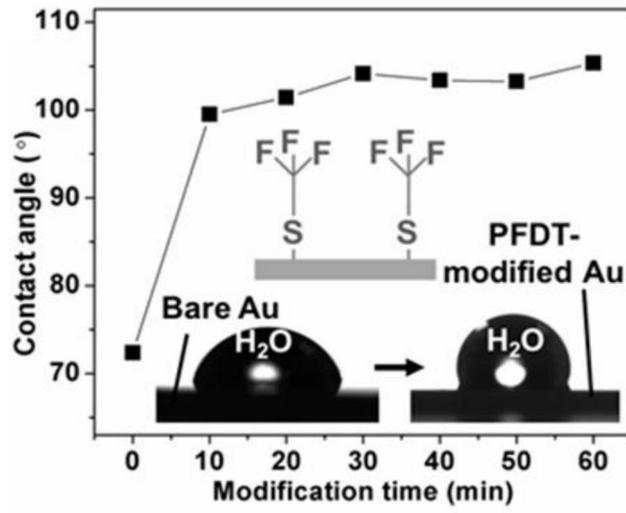


图3

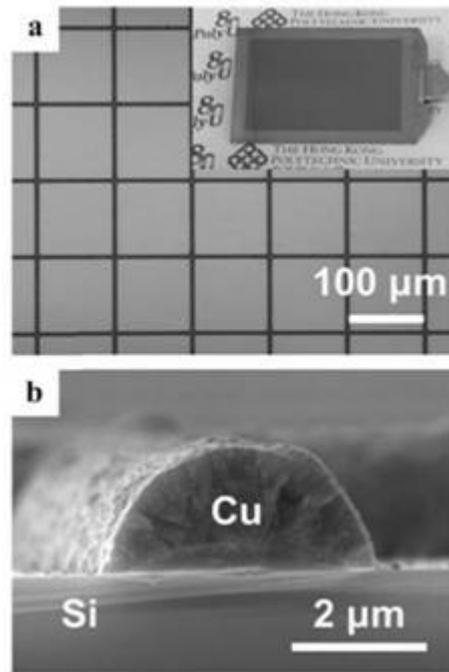


图4

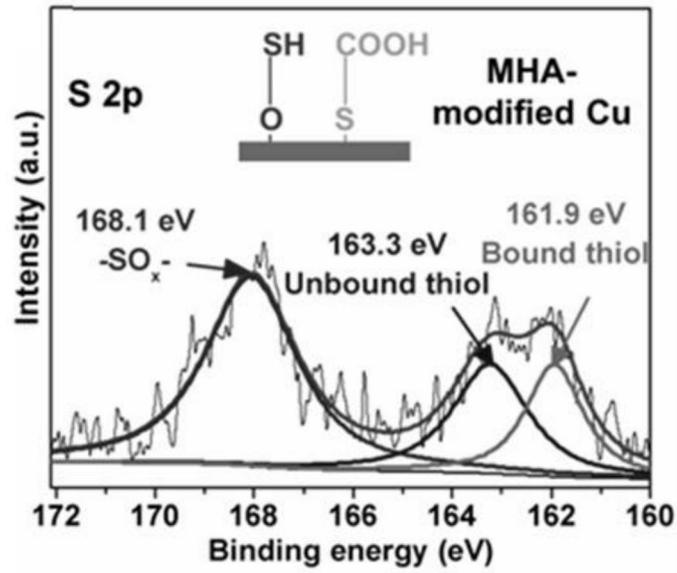


图5

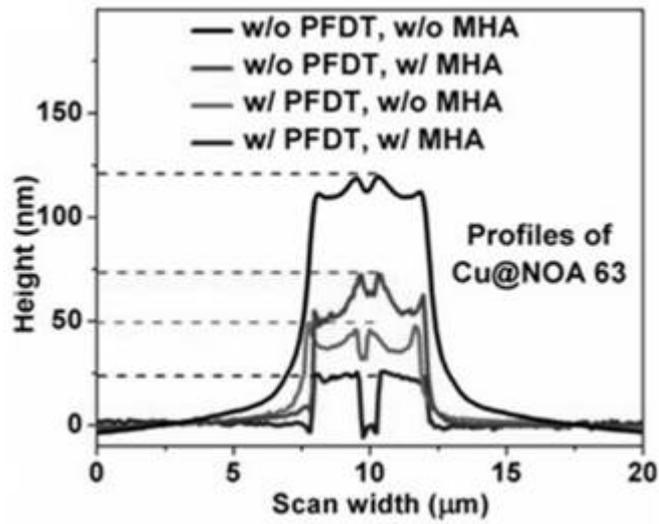


图6

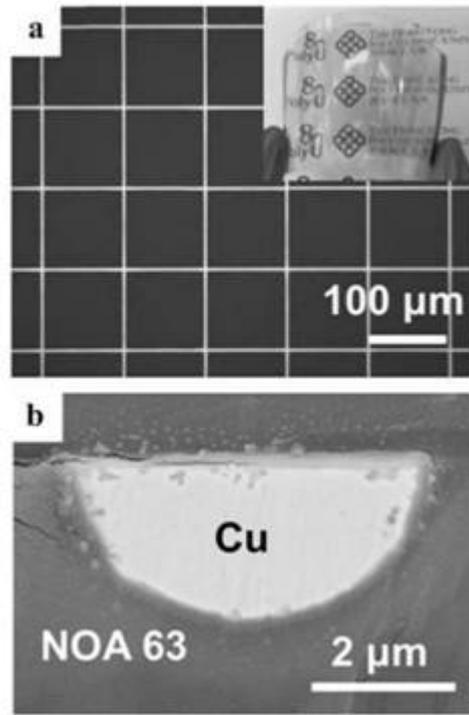


图7

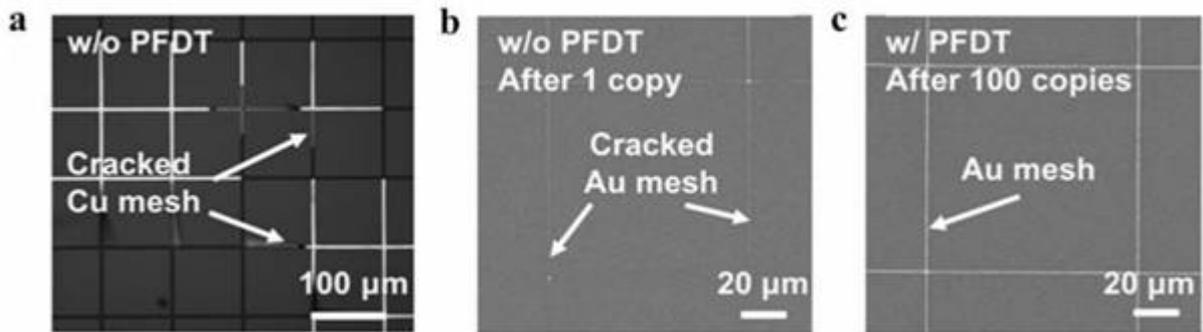


图8

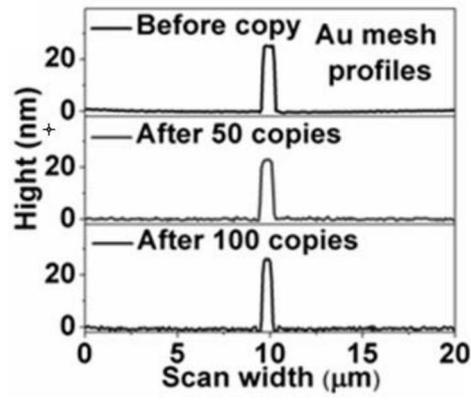


图9



图10

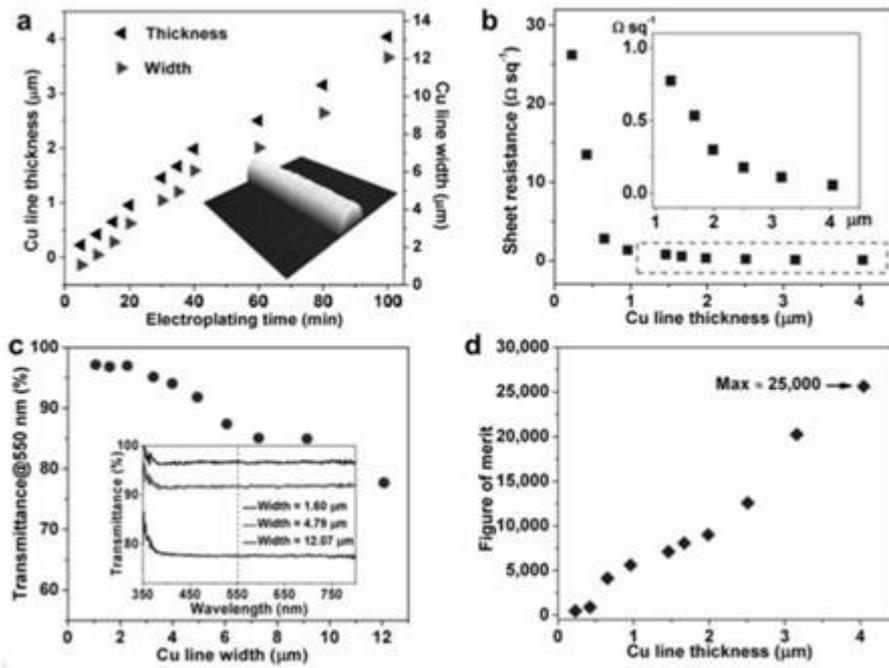


图11

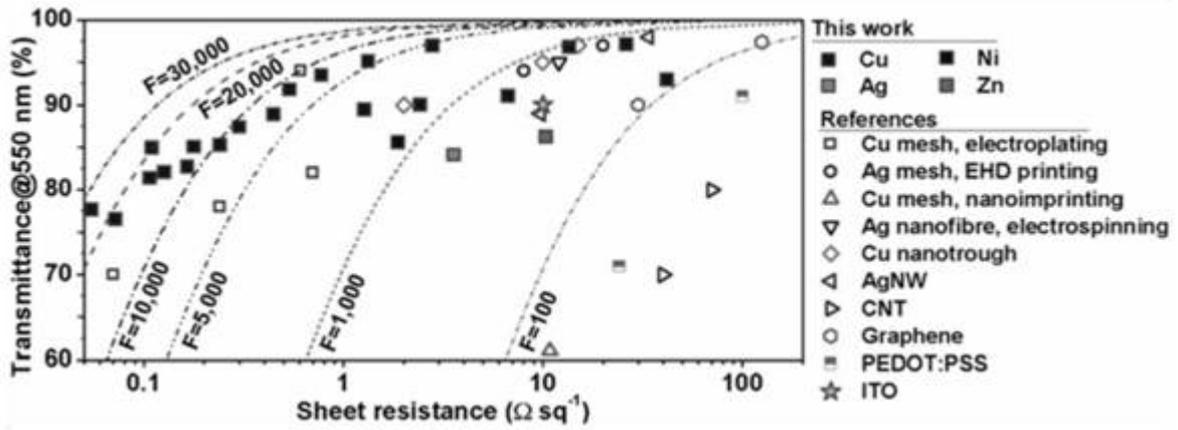


图12

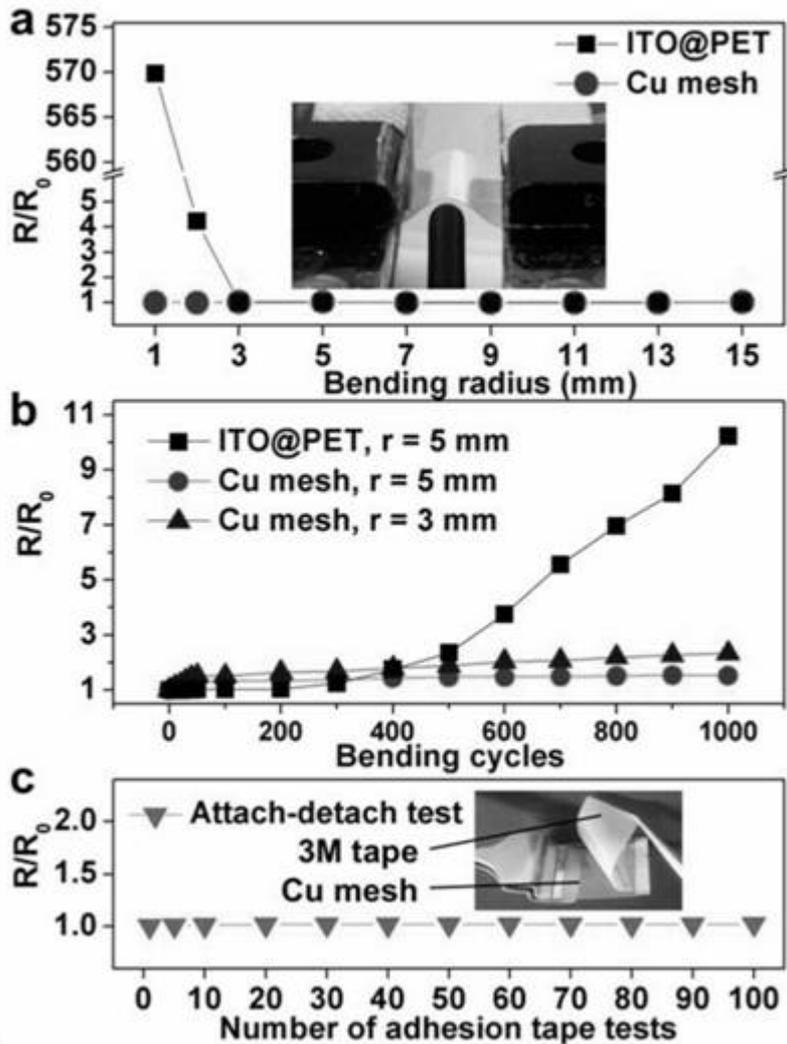


图13

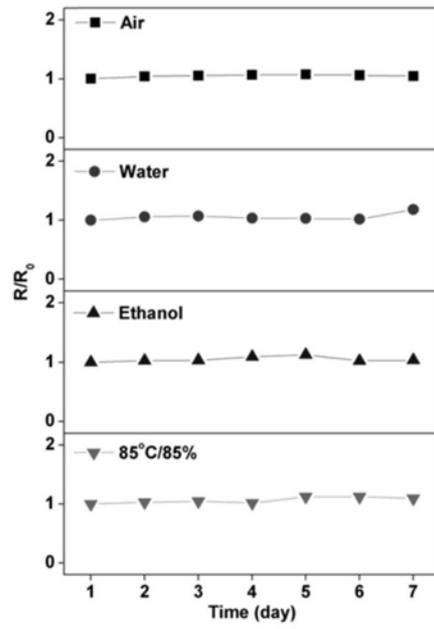


图14

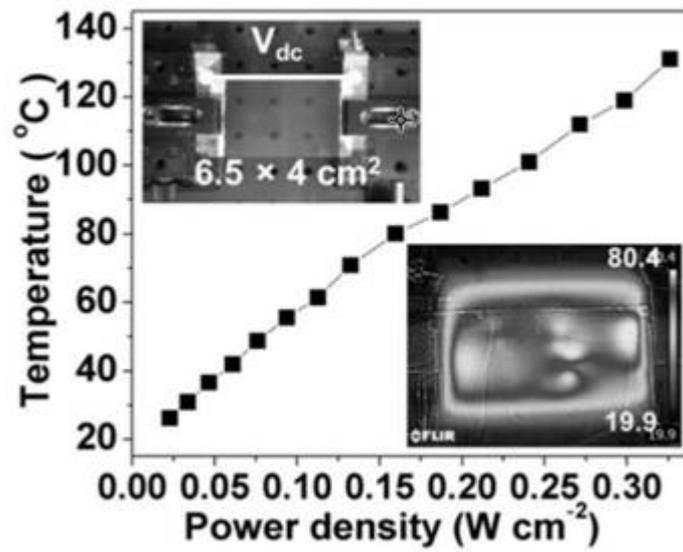


图15

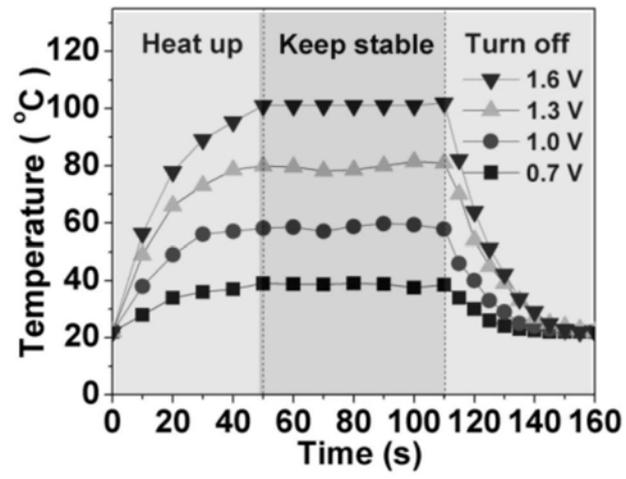


图16

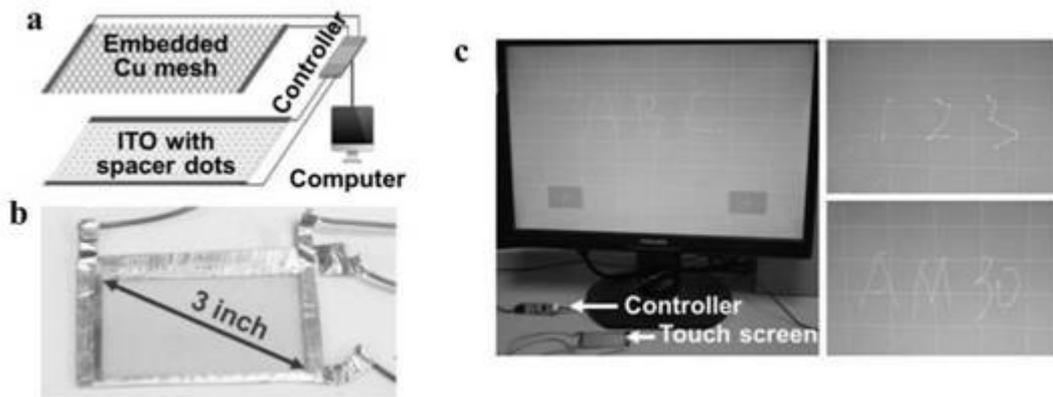


图17