

# 柔性纳米金属网格透明电极及其应用

刘海燕<sup>1</sup> 张为国<sup>2</sup> 周秀丽<sup>1</sup> 史浩飞<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 电子科技大学物理电子学院, 四川 成都 610054; <sup>2</sup> 重庆绿色智能技术研究院, 重庆 401122)

**摘要** 柔性透明电极因其轻便、柔性、低成本等特点备受广大研究者的关注,在平板显示器、太阳能电池、触控面板等光电器件中具有很好的应用前景。采用光刻方法制备的银网格透明电极在可见光范围内(400~800 nm)的透射率大于 90.48%、方块电阻可低至 4.1  $\Omega/\text{sq}$ ,且该透明电极具有很高的光导比  $\sigma_{\text{DC}}/\sigma_{\text{OP}}$  和良好的柔性,经过 1000 次弯曲,其方块电阻仅增加 11.8%。进一步采用丝网印刷技术将金属网格应用于 4 inch(1 inch=2.54 cm)柔性电阻触摸屏,验证了该透明电极在大面积的均匀性与可靠性。

**关键词** 材料;透明电极;柔性电阻触摸屏;金属网格;光刻;丝网印刷

中图分类号 TB34 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.s106001

## Flexible Nano Metal-grid Transparent Electrode and Its Application

Liu Haiyan<sup>1</sup> Zhang Weiguo<sup>2</sup> Zhou Xiuli<sup>1</sup> Shi Haofei<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Physical Electronics, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu, Sichuan 610000, China

<sup>2</sup> Chongqing Institutes of Green and Intelligent Technology, Chinese Academy of Sciences, Chongqing 401122, China

**Abstract** Flexible transparent electrode has attracted wide attentions from researchers due to its lightweight, flexibility, low-costing, and can be widely used in optoelectronic devices in the future such as flat panel displays, solar cells and touch panels. The Ag-grid transparent electrode is prepared by photolithography, the transmittance within the visible range(400~800 nm) is greater than 90.48% regardless of substrate, the sheet resistance can be low to 4.1  $\Omega/\text{sq}$ , and the transparent electrode has a high  $\sigma_{\text{DC}}/\sigma_{\text{OP}}$  and good flexibility, when bending 1000 times the sheet resistance only change 11.8%, and it is applied to 4 inches (1 inch=2.54 cm) flexible resistive touch screen by screen printing, demonstrating the uniformity and reliability of the transparent electrode.

**Key words** materials; transparent electrode; flexible resistive touch screen; metal-grid; photolithography; screen printing

**OCIS codes** 160.2100; 160.3900; 160.4236

## 1 引言

20 世纪 90 年代以来,显示技术和光通讯技术的迅猛突破极大地促进了透明导电材料的发展。据不完全统计,透明导电膜的全球市场规模在 2013 年将达 8 亿 9000 万美元,并且将按每年 23% 以上的速度高速增长<sup>[1]</sup>。

透明导电材料的透光性和导电性是一对矛盾体,氧化锡铟(ITO)是目前能同时满足透明性和导

电性的材料,优越的光电性能<sup>[2]</sup>使其被作为透明电极材料广泛应用于电子工业、交通建筑、太阳能电池等领域。但是 ITO 由于化学性质和热学性质不稳定、铟(In)资源稀缺且有毒等缺点使其不能满足现代光电子器件轻便化、小型化、柔性化、绿色化的发展趋势,迫切需要寻找一种高透光率、低电阻、可以在室温下制备的柔性透明导电材料。

为解决传统 ITO 透明导电电极存在的上述问

收稿日期: 2013-08-14; 收到修改稿日期: 2013-11-06

基金项目: 重庆市杰出青年基金(cstc2012jjq90001)、重庆市科技攻关项目(cstc2012ggC5003/cstc2012ggC50002)

作者简介: 刘海燕(1989—),女,硕士研究生,主要从事柔性透明电极的性能及制备方面的研究。

E-mail: s201121040117@163.com

导师简介: 周秀丽(1971—),女,博士,副教授,主要从事光通信、微纳光学技术、表面等离子体光学、纳光子器件等方面的研究。E-mail: zxli@uestc.edu.cn

题,人们相继发展了多种新型透明导电材料如透明导电氧化物(TCO)<sup>[3]</sup>、导电高分子<sup>[4]</sup>、碳纳米管(CNTs)<sup>[5]</sup>、石墨烯(graphene)<sup>[6]</sup>、金属图案<sup>[7]</sup>以及复合材料<sup>[8-11]</sup>等。其中金属图案是最有潜力替代ITO的材料之一,目前研究的金属图案化结构主要有金属网格、金属纳米线、金属纳米纤维等。Coleman等<sup>[12]</sup>制备的Ag纳米线薄膜透射率为85%时方块电阻为13Ω/sq,且柔性好,弯曲可超过1000次。为了进一步降低材料成本,Zenget等<sup>[13]</sup>采用同样的方法在室温下制备了Cu纳米线,但是制备的Cu纳米线的规模很小(小于10mg)。随后,Wiley等<sup>[14]</sup>将其产量扩大200倍从而实现将其应用于透明电极,使Cu纳米线在玻璃基底上的透射率为60%,方块电阻为20Ω/sq。Cui等<sup>[14]</sup>采用静电纺丝法制备的Cu纳米纤维(NF)直径约为80nm、长度大于100μm,有效提高了其长径比,制备的CuNF透明电极透射率为96%时方块电阻为200Ω/sq,透射率为80%时方块电阻为12Ω/sq。然而,为

了降低纳米纤维之间的连接电阻,溶液法通常需要2h的高温煅烧和1h的退火处理,这样既增加了制备的耗时且不利于在柔性衬底上应用。

本文采用光刻方法制备Ag网格(Ag-grid),有效地避免了溶液法的缺点,不需要高温退火处理,且其透光率和方块电阻均优于商用ITO。更重要的是,Ag-grid透明电极还具有良好的柔性,采用低成本、可大面积制备的丝网印刷技术将其应用在柔性电阻触摸屏上,验证了其在未来光电器件中的应用潜力。

## 2 实验结果及讨论

实验先在柔性衬底聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)上蒸镀100nm厚的Ag薄膜,然后使用紫外光刻方法制备金属网格(如图1)。该方法制备的Ag-grid与设计的结构相符,具有很好的保真性,能有效减少表面粗糙度,不需要高温退火过程且能与柔性衬底兼容。

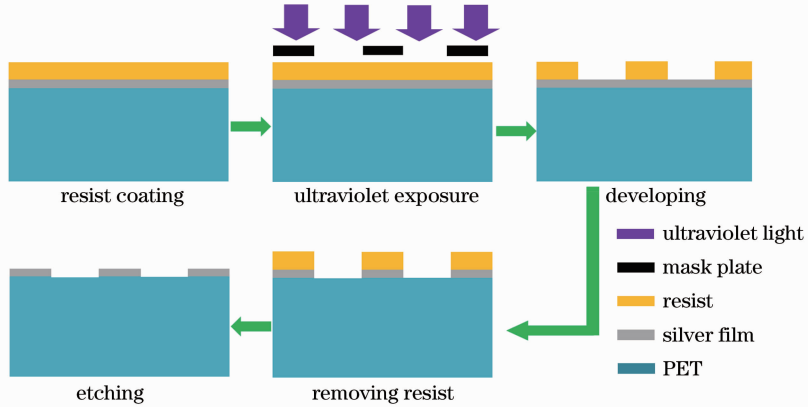


图1 光刻流程

Fig. 1 Processes of lithography

实验中采用光刻方法分别在石英和PET衬底上制备了一系列Ag-grid,图2(a)中的插图是石英基底上Ag-grid的显微镜照片,其方形孔径G为100μm、金属线宽W为5μm。图2(a)显示的是紫外-可见分光光度计(英国Perkinelmer, Lambda35)测得石英基底上的金属线宽W为5μm,方形孔径G分别为100、200、300、500μm的透射光谱,可计算获得其在可见光范围内(400~800nm)的平均透射率分别为86.37%、89.03%、89.64%、89.92%。可知在W不变时金属网格的透射率T随着金属孔径G的增加而增加,且增加的幅度越来越小,其定量关系可表示为 $T = [G / (G + W)]^2$ 。

采用两端法进行方块电阻的测量<sup>[15]</sup>,图2(b)是实验中所用的测试方案。由于万用表测得的示数

$R = (\rho L) / (W_1 t)$ ,而 $R_s = \rho / t$ ,因此 $R_s = R \cdot (W_1 / L)$ 。其中 $\rho$ 为Ag电阻率, $L$ 为测试样品的长度, $W_1$ 为测试样品的宽度, $t$ 为薄膜的厚度, $R_s$ 为方块电阻。

表1是采用上述表征方法在PET衬底上测得的实验结果。制备出的Ag-grid在不考虑基底PET(89.23%)时透射率可高达95.2%,方块电阻可低至4.1Ω/sq,优于商用ITO薄膜的性质。当W不变,G在100~500μm范围内变化时,对透射率T的影响不到4%,而方块电阻却近似的与G成正比变化。进一步采用Haacke<sup>[16]</sup>提出的 $\Phi_{TE}$ 和Gruner等<sup>[17]</sup>提出的 $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$ 来衡量透明电极的综合性能:

$$\Phi_{TE} = T^{10} / R_s, \quad (1)$$

$$T(\lambda) = \left( 1 + \frac{188}{R_s} \frac{\sigma_{OP}}{\sigma_{DC}} \right), \quad (2)$$

表 1 PET 上 Ag-grid 性能实验测试结果

Table 1 Performance test results of Ag-grid on the PET

$G \times G \times W / \mu\text{m}^3$	$T / \%$	$R_s / (\Omega / \text{sq})$	$\Phi_{TE} / \Omega^{-1}$	$\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$
100×100×4	81.14	5.2	23.8×10 <sup>-3</sup>	329.1
100×100×5	80.74	4.1	28.7×10 <sup>-3</sup>	407.2
200×200×4	84.74	12.2	15.7×10 <sup>-3</sup>	179.0
200×200×5	83.40	9.4	17.3×10 <sup>-3</sup>	211.1
300×300×5	84.20	10.1	17.7×10 <sup>-3</sup>	207.9
500×500×5	84.95	18.6	10.5×10 <sup>-3</sup>	119.3

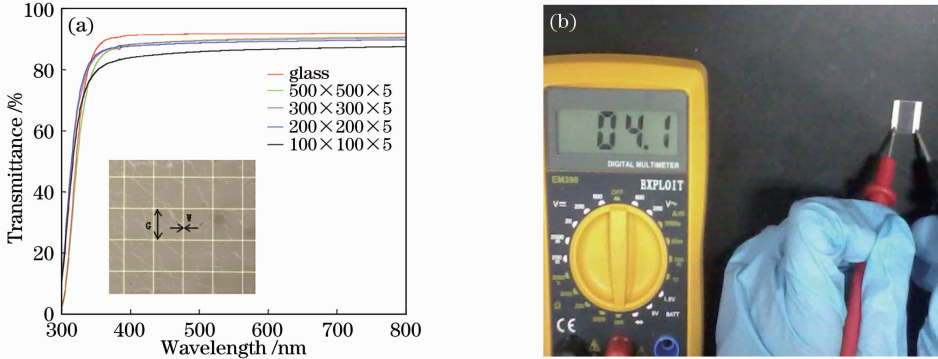


图 2 Ag-grid 性能表征。(a) Ag 线宽  $W$  为 5  $\mu\text{m}$ , 孔径  $G$  分别为 100、200、300、500  $\mu\text{m}$  的金属网格的透射谱图；  
(b) PET 上 Ag-grid 方块电阻测量

Fig. 2 Characterization of Ag-grid performance. (a) Transmission spectra of Ag-grid in the range from 300 to 800 nm; (b) measurement of sheet resistance of Ag-grid on the PET

式中  $\sigma_{DC}$  是薄膜的直流电导率,  $\sigma_{OP}$  是薄膜的光导率。由表 1 可知实验中得到的最小  $\Phi_{TE}$  值  $18.6 \times 10^{-3}$  远大于 ITO ( $1.5 \times 10^{-3}$ )、CNTs ( $0.36 \times 10^{-3}$ )、graphene ( $0.4 \times 10^{-3}$ )<sup>[18]</sup>。SWCNTs、graphene 的光导比  $\sigma_{DC} / \sigma_{OP}$  最大值分别为 25<sup>[19]</sup>、11<sup>[20]</sup>, 商用 ITO 则要求  $\sigma_{DC} / \sigma_{OP} > 35$ <sup>[21]</sup>。从以上两个衡量标准可以看出, 实验制备的 Ag-grid 透明电极的性能已经优于商用 ITO 的要求。

除了与 ITO 一样具有优越的光电性能以外, Ag-grid 还具有良好的柔性, 分别弯曲 PET 上的 Ag-grid 和 ITO 使其弯曲圆心角为 150°, 柔性测试

实验结果如图 3 所示。其中  $R_0$  表示未弯曲时的方块电阻值,  $R$  表示弯曲后的方块电阻值, 可知在前 500 次弯曲时 Ag-grid 方块电阻值变化很小, 弯曲 500 次以后方块电阻值稍有增大, 至弯曲 1000 次时方块电阻仅增加了 11.8%。而 ITO 柔性却很差, 当弯曲仅 50 次时方块电阻已经变为未弯曲时的 5 倍, 当弯曲次数大于 400 次时方块电阻急剧增大变为未弯曲时的 20 倍。

进一步以实验制备的孔径为 500  $\mu\text{m}$ 、线宽为

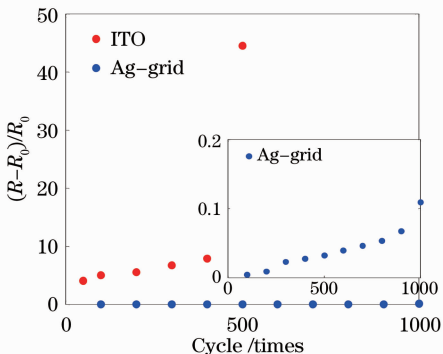


图 3 ITO 和 Ag-grid 柔性

Fig. 3 Flexibility of ITO and Ag-grid

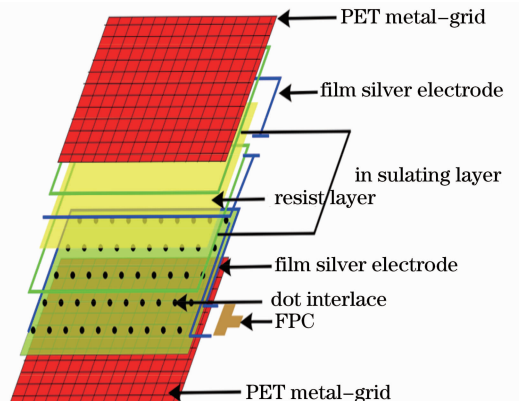


图 4 柔性触摸屏结构图

Fig. 4 Structure of flexible touch scerrn

5  $\mu\text{m}$ 的 Ag-grid 做透明电极,采用低成本、可大面积制备的丝网印刷技术制备了柔性、轻便的四线电阻触摸屏。触摸屏基本结构如图 4 所示,当手指触摸屏幕时两层导电层在触摸点位置接触,电阻发生变化,在 X 和 Y 两个方向上产生信号,然后传送到触摸屏控制器。通过控制器可以与电脑连接,控制器侦测到这一接触并计算出(X,Y)的位置,再根据侦测结果模拟鼠标的方式进行控制。

根据图 4 采用丝网印刷技术制备的 4 inch (1 inch=2.54 cm)柔性四线电阻触摸屏如图 5 所示,其通过控制器与电脑连接可实现对电脑显示面板的校准、线性测试以及画图操作。

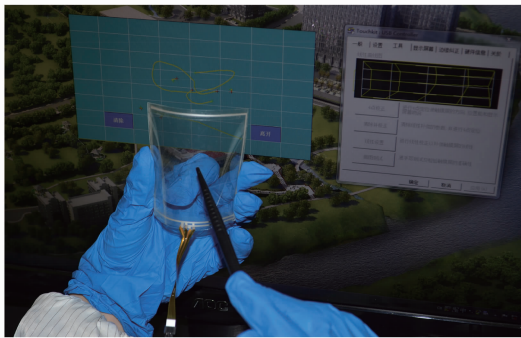


图 5 柔性电阻触摸屏

Fig. 5 Flexible resistive touch screen

### 3 结 论

采用光刻方法制备了透光率高达 95.2%、方块电阻低至 4.1  $\Omega/\text{sq}$  的 Ag-grid 透明电极,且该透明电极具有良好的柔性,当弯曲次数达到 1000 次时方块电阻仅增加了 11.8%。采用低成本、可大面积制备的丝网印刷技术将其应用于电阻触摸屏制成了柔性电阻触摸屏。柔性电阻触摸屏的实现,进一步验证了金属网格透明电极在未来柔性器件中的应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 Han Xue, Xia Hui. Transparent conductive film and target material [J]. *Electronic Components and Materials*, 1998, 17(1): 30-32.  
韩雪,夏慧. 透明导电膜及靶材[J]. *电子元件与材料*, 1998, 17(1): 30-32.
- 2 George J, Menon C S. Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2000, 132(1): 45-48.
- 3 Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2005, 20(4): S35.

- 4 Ouyang J, Chu C W, Chen F C, *et al.*. High-conductivity poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrene sulfonate) film and its application in polymer optoelectronic devices [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(2): 203-208.
- 5 Kyaw A K K, Tantang H, Wu T, *et al.*. Dye-sensitized solar cell with a titanium-oxide-modified carbon nanotube transparent electrode [J]. *Appl Phys Lett*, 2011, 99(2): 021107.
- 6 Bae S, Kim H, Lee Y, *et al.*. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes [J]. *Nature nanotechnology*, 2010, 5(8): 574-578.
- 7 Ghosh D S, Chen T L, Pruneri V. High figure-of-merit ultrathin metal transparent electrodes incorporating a conductive grid [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(4): 041109.
- 8 Zhu Y, Sun Z, Yan Z, *et al.*. Rational design of hybrid graphene films for high-performance transparent electrodes [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(8): 6472-6479.
- 9 Kholmanov I N, Magnuson C W, Aliev A E, *et al.*. Improved electrical conductivity of graphene films integrated with metal nanowires [J]. *Nano Letters*, 2012, 12(11): 5679-5683.
- 10 Tokuno T, Nogi M, Jiu J, *et al.*. Hybrid transparent electrodes of silver nanowires and carbon nanotubes: a low-temperature solution process [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2012, 7(1): 1-7.
- 11 Kim A, Won Y, Woo K, *et al.*. Highly transparent low resistance ZnO/Ag nanowire/ZnO composite electrode for thin film solar cells [J]. *ACS Nano*, 2013, 7(2): 1081-1091.
- 12 De S, Higgins T M, Lyons P E, *et al.*. Silver nanowire networks as flexible, transparent, conducting films: extremely high DC to optical conductivity ratios [J]. *ACS Nano*, 2009, 3(7): 1767-1774.
- 13 Chang Y, Lye M L, Zeng H C. Large-scale synthesis of high-quality ultralong copper nanowires [J]. *Langmuir*, 2005, 21(9): 3746-3748.
- 14 Wu H, Hu L, Rowell M W, *et al.*. Electrospun metal nanofiber webs as high-performance transparent electrode [J]. *Nano Letters*, 2010, 10(10): 4242-4248.
- 15 Khaligh H H. Silver nanowire transparent electrodes: fabrication, characterization, and device integration [J]. University of Waterloo, 2013.
- 16 Haacke G. New figure of merit for transparent conductors [J]. *J Appl Phys*, 1976, 47(9): 4086.
- 17 Tung V C, Chen L M, Allen M J, *et al.*. Low-temperature solution processing of graphene-carbon nanotube hybrid materials for high-performance transparent conductors [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(5): 1949-1955.
- 18 Fuh Y K, Lien L C. Pattern transfer of aligned metal nano/microwires as flexible transparent electrodes using an electrospun nanofiber template [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(5): 055301.
- 19 Geng H Z, Lee D S, Kim K K, *et al.*. Absorption spectroscopy of surfactant-dispersed carbon nanotube film: modulation of electronic structures [J]. *Chem Phys Lett*, 2008, 455(4): 275-278.
- 20 Zhu Y, Murali S, Cai W, *et al.*. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- 21 Nirmalraj P N, Lyons P E, De S, *et al.*. Electrical connectivity in single-walled carbon nanotube networks [J]. *Nano Letters*, 2009, 9(11): 3890-3895.

栏目编辑:李志兰