

栅格式透明导电膜透光性能表征和测试方法

徐艳芳 李修 刘伟 冉军 李路海

(北京印刷学院印刷与包装工程学院, 北京 102600)

摘要 建立了栅格式透明导电膜透光性能的表征参量和测试方法。利用电荷耦合器件(CCD)光电成像设备的响应特性,将响应信号转换为透光率信息;求解出不同尺度面元上的平均透光率,并建立栅格线的印制宽度、线边缘粗糙度和线上平均透光率等参量;结合三维图示技术,对透光膜进行了像素级微观透光性的三维显示。对三个柔印正方形栅格透明导电膜样品的测试结果表明:由所建立方法得到的透光率与紫外分光光度计测试结果误差小于 1%;由测量的栅格线宽、透光率及像素级微观透光特性,能够分析样品的透光及印刷工艺特征。所建立方法能够起到较详尽分析和表征栅格式透明导电膜光学性能的作用。

关键词 薄膜;透光性能;光电信息转换;栅格式透明导电膜

中图分类号 O484.4+1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0231001

Method of Characterizing and Testing the Optical Performance of Metal Grid Transparent Conductive Films

Xu Yanfang Li Xiu Liu Wei Ran Jun Li Luhai

(School of Printing and Packaging Engineering, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

Abstract Method of characterizing and testing the optical performance of metal grid transparent conductive films (MG-TCF) has been established. Utilizing a charge coupled device (CCD) optical imaging device, light transmittance values of MG-TCF can be obtained by translating the CCD light response information into the light information. The average transmittance on different size scales, printed line width and the line edge roughness have also been established. Further more, combined with 3D graphical technique, the 3D transmittance display on pixel-level scale has been set up. The test results of three MG-TCF samples with square grids in flexographic printing show that the deviations of the light transmittance measured by an ultraviolet spectrophotometer are less than 1%. And thought the light transmittance analysis on pixel-level scale for the samples, characteristic values defined above have been calculated and used for demonstrating the sample features. Overall, the established method can characterize the MG-TCFs' optical properties and give a more detailed analysis.

Key words thin films; transmission property; optoelectronic information conversion; metal grid transparent conductive film

OCIS codes 310.6860; 310.6870; 120.7000; 110.2960

1 引言

透明导电膜是指对可见光透射率高(平均透光率大于 80%)、电阻率低($0.1 \sim 1000 \mu\Omega \cdot \text{cm}$)的薄膜,在电子器件中得到广泛应用,如触摸屏、太阳能电池和薄膜晶体管等^[1-2]。

传统的透明导电膜由在透明衬底材料上均匀地

沉积纳米级厚度的导电膜层构成,包括金属膜系、氧化物膜系、高分子膜系、其他化合物膜系和复合物膜系等。近几年,柔性透明基材的透明导电膜,因具有可弯曲、重量轻、不易碎、便于运输、易于大面积生产等优势,在光电领域中表现出广阔的应用前景^[3-5]。其中,由金属栅格图案构成的栅格式透明导电薄膜

收稿日期: 2013-08-26; **收到修改稿日期**: 2013-09-22

基金项目: 北京市教育委员会市属学校创新能力提升计划项目(TJSHG201310015016)、北京印刷学院印刷电子材料与应用技术创新团队资助项目

作者简介: 徐艳芳(1963—),女,博士,副教授,主要从事光学、视觉与图像、印刷工程及印刷电子技术等方面的研究。

E-mail: xuyanfang63@163.com

也表现出很好的透光导电性及彩色滤光作用^[6-9]。

透明导电膜透光性能的测试和分析是材料、产品开发和生产控制中重要的环节。特别是对于栅格式透明导电膜,除了平均透光率外,金属栅格线膜的透光性及其二维形貌特征,也与产品的光电性能密切相关。因此,在不同尺度面元上对栅格式透明导电膜的透光性及印制特征进行分析,对产品开发和工艺研究均具有应用价值。

目前,在透明导电膜的研发和生产控制中,都用紫外可见分光光度计等透射光测试仪器测量其透光性能^[10-11],但目前商业的紫外可见分光光度计仪器中,样品池的空间有限,对面积大于 $2\text{ cm}\times 4\text{ cm}$ 的样品测量,以及样品不同位置的测量显得不太合适,甚至不可能。

鉴于此,本文建立了一种适于较大面积栅格式透明导电膜透光特性的表征和测试方法。与一般的测光仪器表征的是较大面元的平均透光性能不同,该方法从微观透光性能的量化出发,既能通过微观透光性的平均量反映不同尺度面元上透光膜的光学性能,也能通过微观透光量反映精细栅格线本身的透光性能及印制形貌,并借助三维图示,能够全面、方便地表征栅格式透明导电膜的透光性能。

2 方法及测试内容

2.1 仪器设备

在微小面元光学性能的表征中,常用到专业级的电荷耦合器件(CCD)光电成像设备^[12],本方法亦利用专业级高分辨率 CCD 获得样品微小面元的光量信息。实验使用了专业级的透射扫描仪,产品型号为 Microtek ArtixScan M1。该扫描仪具有灰度和彩色响应模式;最高扫描插值分辨率为 4800dpi;动态响应范围为 $0\sim 4.0$,对应的光透射率为 $1\sim 10^{-4}$,即具有最小 0.01% 透光率的响应能力。该方法中,还需使用紫外可见分光光度计,产品型号为 UV-2501 PC,用来标定透明导电膜标样的光谱透射率。

2.2 方法及流程

方法及流程如图 1 所示,其具体步骤为:

1) 针对采用的栅格透明导电膜制备技术,设计并制备出数个平均透光率不同的栅格透明导电膜,如栅格间距相同、栅格线宽由小到大逐渐变化所形成的不同透光样片,称为标定样片。

2) 由紫外可见分光光度计测量各个标定样片的光谱透射率,并求取各标定样片所关心波长或波

长范围内平均的透光率,记为 $T(\%)$; T 值应该涵盖较大的范围,比如,最小 T 值在 0.1% 左右,最大 T 值可为所用透明基材的透光率;若不满足,则重新制备标定样片。

3) 由透射影像 CCD 成像设备拍摄各标定样片上需测量光谱透射率区域(面积约 10 mm^2)的透射灰度数字影像,其平均响应灰度值作为 CCD 设备对该标定样片透射光的响应值,记为 V 。若最大 V 值接近 255、最小 V 值接近 0,则调整 CCD 成像系统的光圈、曝光时间及响应曲线等参数,使最大、最小 V 值在 240 和 20 左右。

4) 分析所有标定样片的响应 V 值及与其 T 值间的相关性。并建立两者间的数学关系,称为该成像设备对所研究类型透明导电膜透光率响应的标定关系。

5) 由 CCD 成像设备在调整好的参数状态下拍摄被测实验样品的高分辨率(大于 4000dpi)灰度数字影像。

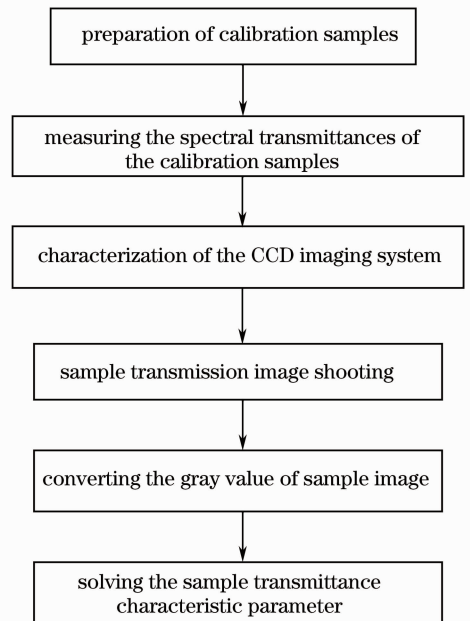


图 1 工作流程

Fig. 1 Workflow

需说明的是,所用 CCD 成像设备的分辨率决定了其可分析的尺寸精度。该方法应用中,栅格线设计宽度在 $20\sim 40\ \mu\text{m}$ 间。若要求 $20\ \mu\text{m}$ 的线宽由 4 个像素表征,则要求分辨率为 5080 dpi; 3 个像素对应 3810 dpi; 2 个像素则为 2540 dpi。通常的透射专业扫描仪,即便是 2540 dpi 的分辨率也已不是光学分辨率,而是插值结果,最高的插值分辨率也有一个合理的限度。该应用中,要求 4000 dpi 以上的分辨

率,可保证 $20\ \mu\text{m}$ 的线度内有 3 个像素信息,也是通常专业级 CCD 设备可有的分辨率。对于更高 CCD 分辨率的要求,可选择显微 CCD 成像系统。

6) 利用步骤 4) 的标定关系,将透明导电膜影像的响应 V 值转换为透光率数值 T ,由 T 值进一步分析和表征该类型透明导电膜的透光特征。

2.3 测试内容

优异的实用性能要求透明导电膜宏观透光率高而均匀,栅格导线的导电性好。围绕该两方面要求,建立测试内容如下:

1) 导电膜不同尺度面元上的宏观透光率

宏观透光率即包含较多栅格的较大面元内所有像素透光率的平均值。所需面元的尺度需根据实际需求而定。

2) 栅格导线的印制特征及透光率

栅格导电图案由相互连接的导线线段构成。若线段印制的厚度不匀、边缘粗糙,则不利于电流的传导。这种印制质量上的不同会对相同的导电材料和图案产生不同的电性能。因此,设定由导线线段的宽度和线边缘粗糙度表征栅格导线的印制质量特征。其中,导线宽度的边界点由导线垂直方向上(1-归一化透光率 τ)值($\tau = T/100$)变化的中值点决定,如图 2 中 A、B 点所示;两线段边缘上各自所有边界点拟合直线间的距离即为线段的印制宽度,记为 W ;而各边界点与其边缘拟合直线间距离的标准方差为边缘粗糙度,并将两侧线边缘粗糙度的平均值作为线段的边缘粗糙度,记为 R 。 W 和 R 的求解,以及对线段的方位校正等预处理方法等见相关专利^[13]。

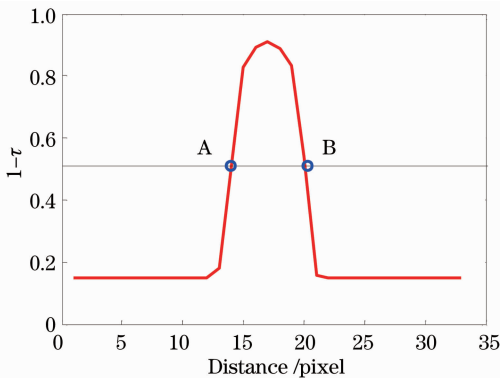


图 2 线边界点示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the line boundary points

另外,因线段本身的金属膜层较薄,往往也有一定的透光性,在保证一定导电性的条件下,栅格线膜层越薄,将越有利于整体透光率和微观透光均匀性

的提高。用线段内部的平均透光率表征其本身的透光性能,称为线透光率,记为 $T_L(\%)$ 。

此外,还可借助三维图示技术,对影像中任意裁剪的区域,以 $(1-\tau)$ 为纵坐标值,对其透光特性进行像素级三维显示,以对栅格线本身的透光性进行直观的观测。

3 应用与分析

实验针对柔印技术制备的栅格式透明导电膜进行了测试和分析。所用柔印打样机为 IGT F1;导电油墨为自己开发;基材为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)透明薄膜。

3.1 扫描仪的标定

透射光谱反应了透光薄膜的光学特征^[14],这里将由扫描仪的响应灰度值反应透光膜的透射光性能,需建立这一响应的量化关系。首先制作了透明导电膜标定样片。方法是制作网点面积率分别为 2%、5%、15%、35%、50%、70%、90%、100%,面积均为 $10\ \text{mm} \times 25\ \text{mm}$ 的柔印印版;其后,用导电油墨在 PET 基材上柔印打样出不同的样片,加上 PET 基材,共形成 9 个标定样片。在各标定样片上选定一个面积约为 $10\ \text{mm}^2$ 、透光均匀的区域作为被测区域,由紫外分光光度计测量各光谱透光率,结果如图 3 所示。

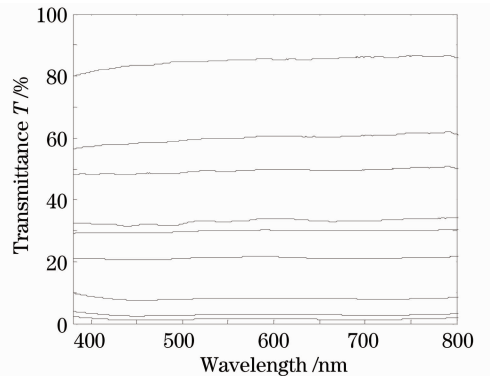


图 3 标样的光谱透射率

Fig. 3 Spectral transmission of the standard samples

对于透明导电膜的透光率,有用可见光范围内的平均透光率表征的^[15],也有用 550 nm 波长对应的透光率表征的^[16-17],特别是对于透光率几乎不随波长变化的情况,使用后者更加方便^[17]。鉴于图 3 所示的光谱透射率在可见光范围内几乎相同,本实验选择 550 nm 波长对应的透光率作为标样及被测样品的透光率 T 。但是,该方法并不限于此,对于选择可见光内的平均透光率,以及可见光内任意波长

范围内的平均透光率都是可以的。再后,由透射扫描仪对所有标定样片成像。在 150 dpi 分辨率、灰度模式和其他默认参数下,扫描各标定样片中测试透射光谱的区域,得到对应的灰度影像。求取影像中的平均响应灰度值,记为 V 。最后,建立标定样片的透光率 T 与响应灰度值 V 间的关联关系。

实验中,调整了扫描仪响应阶调曲线的最小输出 V_{\min} 约为 20,最大输出 V_{\max} 约为 240,得到了扫描归一化透光率 τ 与归一化灰度值 ($V/255$) 间的关系,如图 4 所示。

采用二阶多项式拟合两者间的关系,图 4 中的曲线表述为

$$\tau = T/100 = 0.6265(V/255)^2 + 0.3728(V/255) - 0.0331, \quad (1)$$

此时的拟合方差为 0.0025。

实用中,设置一个拟合精度限制,可据此自动选择二阶或三阶多项式。另外,因扫描仪性能的非稳定性,需根据经验在一定时间内更新该标定关系。

3.2 样品测试及分析

在柔印打样机上制备了三个不同工艺参数的透

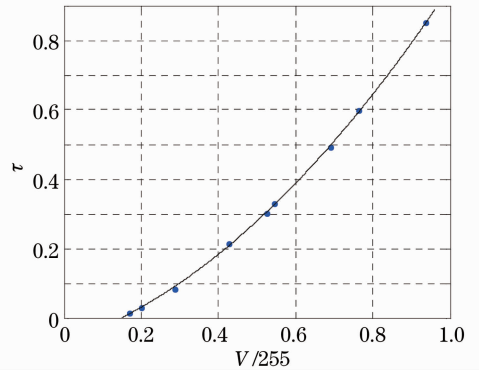


图 4 扫描仪的标定关系
Fig. 4 Calibration relation of the scanner

明导电薄膜样品,均为正方形栅格。栅格和格线的线度分别为 $400 \mu\text{m}/30 \mu\text{m}$ 、 $300 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$ 和 $300 \mu\text{m}/20 \mu\text{m}$ 。

拍摄实验样品的透射影像。该步骤中,除了扫描分辨率选择为所用专业扫描仪的最大分辨率 4800 dpi 外,其他扫描条件如步骤 3)、4) 扫描条件。该三个样品的数字灰度影像中部分区域如图 5(a)~(c) 所示。

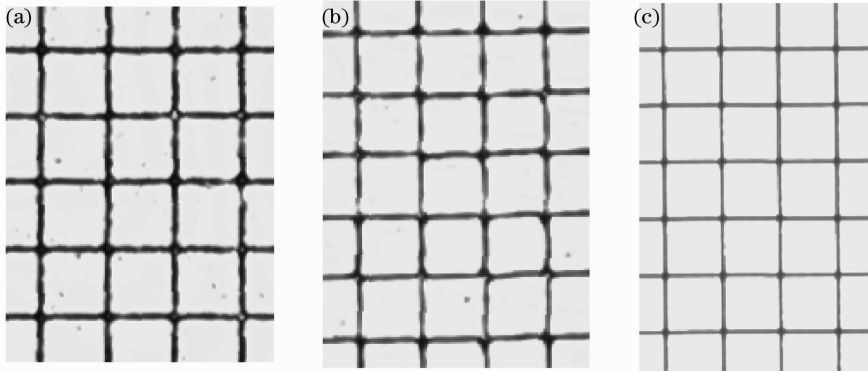


图 5 实验样品。(a) 样品 1; (b) 样品 2; (c) 样品 3

Fig. 5 Experimental samples. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3

开发了测试工具软件,测试内容包括:由(1)式标定关系,将实验样品的影像灰度值转换为透光率影像;对选择的影像区域,求解平均透光率;对选定的栅格线线段,求解栅格线宽、粗糙度,以及线段上的平均透光率等。以样品 1 为例,求解栅格线段参数的测试界面如图 6 所示,其中, W 、 R 和 T_L 分别为线宽、平均粗糙度和线透光率, R_1 、 R_2 分别为线段的左、右或上、下边缘粗糙度。多个测试数据存储下来可求取平均值。所示整个区域透光率的求解,只在测试界面中选择“透射率”测量项目即可。

三个实验样品的测试结果如表 1 所示。同时测

得 PET 基材的透光率为 84.8%。对该三个样品也用紫外可见分光光度测试了光谱透射率曲线,求取了 550 nm 波长对应的透光率,分别为 68.3%、70.8% 和 77.9%。与之比较,表 1 数值的误差均小于 1%,表明该测试方法能够代表紫外分光光度计的测试结果。

若金属导电墨的膜层较厚,则其几乎是不透光的。因此,若以栅格线完全遮光,且印制宽度为设计宽度计算,理论上不难算出,这三个样品的透光率分别为 72.1%、73.5% 和 73.5% (后两个样品的设计尺度相同)。

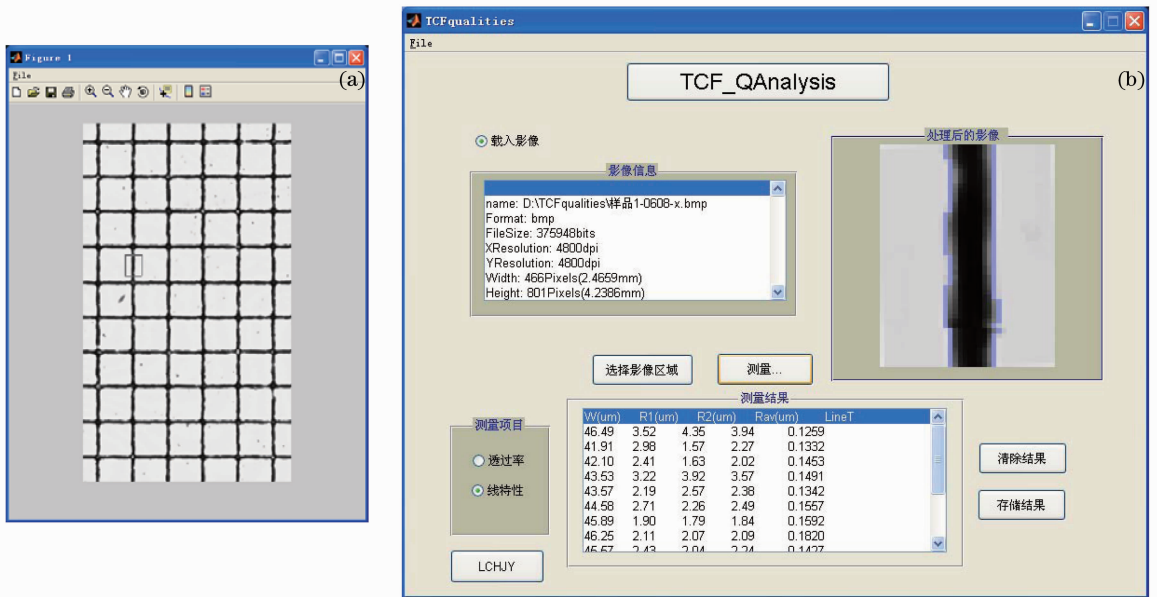


图 6 软件测试界面。(a)线段选择;(b)测试结果

Fig. 6 Test interface of the software. (a) Line segment selection; (b) test results

表 1 三个实验样品的特性参量

Table 1 Characteristic parameters of the three experiment samples

Sample	$T / \%$	$W / \mu\text{m}$	$R / \mu\text{m}$	$T_L / \%$
1	67.9	43.8	2.63	13.5
2	71.0	28.8	1.96	23.7
3	77.1	19.7	0.67	28.9

与表 1 中数据比较看出,样品 1 和样品 2 都没达到其理论值,尽管实际的栅格线本身并没有完全遮光。分析其原因可知,它们的印制线宽较设计值有了较大增加,分别是 $13.8 \mu\text{m}$ 和 $8.8 \mu\text{m}$,高达设计宽度的 46% 和 44%;只是样品 2 的线透光率比样品 1 的高,有利于其整体透光率的提高,从而使其实测透光率较为接近理论值。但从样品 3 的情况看到,它的实际透光率已远大于理论计算值,高了近 4%。从数据不难看出,其印制线宽已非常符合设计值,高于理论值的透光率应是栅格线本身的较高透光率所为。因此可以说,在保证栅格线导电性能的前提下,要尽量减小线宽增量和减薄线膜厚度。

若以测试的印迹线宽及格线的透光率计算宏观的平均透光率,则结果成为 69.1%、73.0% 和 77.5%。与表 1 数据比较看出,这个结果较测试值分别大了 1.2%、2.0% 和 0.4%。分析其原因,应是计算中使用的栅格线透光率的问题。因为计算中用栅格线段的透光性代表了整个栅格线的透光性。但从后续测试可看到,实际上栅格交叉部位的膜层较厚,透光率较线段上低,这就造成了以线段透光率代

替整体栅格线透光率的偏差,形成了计算值高于实际透光率的结果,但误差没超过 2%。因此,这一计算结果的意义在于,所测栅格线段的印制宽度和透光率基本能反映其宏观透光率的成因,可通过分析这两部分的大小、变化及作用权重,分析样品透光性能提高的有效途径。

此外,从栅格线粗糙度数值看,样品 1 的栅格线边缘的平直性最差,样品 3 最好。这将对其导电性有不同的影响。但对于这个参数而言,所用影像分辨率较低,有意义的研究需使用更高分辨率的成像系统。

除了上述测试外,还可选择一个单独的栅格区域进行三维图示,观看其微观透光特性。图 7 为样品 1 的栅格区域选择示图,对应的像素级微观透光率三维图示如图 8(a)所示,其中水平面坐标为所取区域的像素位置,纵坐标为对应像素位置的 $(1-\tau)$

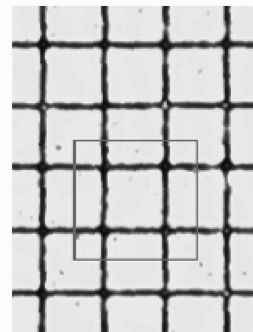


图 7 测试区域选择

Fig. 7 Test area selection

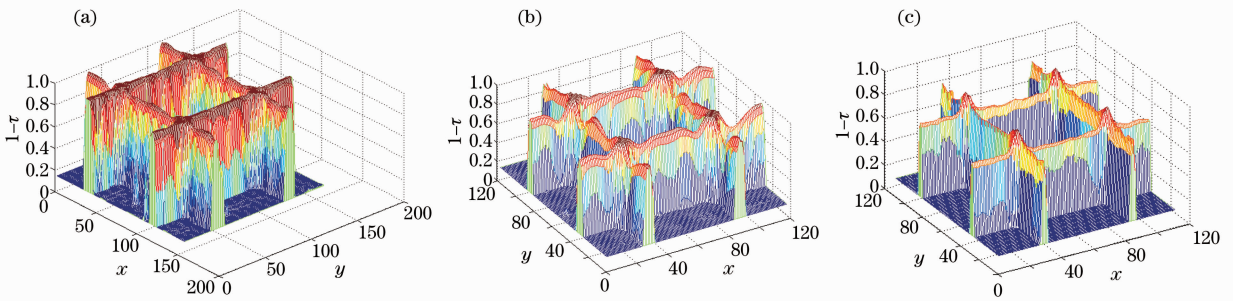


图 8 样品区域的透光性三维显示。(a)样品 1;(b)样品 2;(c)样品 3

Fig. 8 3D display of translucent of the selected sample area. (a) Sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3

数值。同样地,可以得到样品 2、样品 3 的微观透光三维图示如图 8(b)和(c)所示。

比较图 8(a)~(c)不难看出,所测 3 个样品格线上的透光率都不是均匀的,而是呈现出线中心透光率低,向边缘过渡中透光率逐渐增大的现象,反映的是柔印这种印刷方式使格线上中心墨量多而边缘墨量少的不均匀特征。此外还看到,格线交叉的格点处透光最少,似乎呈现出印刷过程中墨量在格点中心处有收缩和聚集的过程,造成该处墨量最多,而周围邻近区域墨量又相对最少的现象。

除了上述测试内容外,该方法还可通过任意大小区域的透光性测量,分析产品透光的均匀性。该技术方法已在本院相关材料研究和产品开发中应用,表现出实用的精度和快捷方便性。

4 结 论

实验建立了由 CCD 成像设备响应透明导电膜的透光量,建立并求解栅格式透明导电膜不同尺度面元上透光率和栅格线印制特征量的方法。测试应用表明:该方法测得的透光率与用紫外分光光度计的测量结果相当,具有可应用的精度;该方法能够针对栅格式透明导电膜的结构特征,对栅格线的印制特性和线段本身的透光性进行量化分析;并可对任意面积上的微观透光性进行三维图示和观测。结合参量和图示,该方法可使栅格式透明导电膜的透光性能测试和分析变得简单、快捷,更加全面和直观。

参 考 文 献

- X L Chen, L N Li, F Wang, *et al.*. Natively textured surface aluminum-doped zinc oxide transparent conductive layers for thin film solar cells via pulsed direct-current reactive magnetron sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2012, 520(16): 5392–5399.
- C Mayousse, C Celle, E Moreau, *et al.*. Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors [J]. *Nanotechnology*, 2013, 24(21): 215501.
- Lu Yunhua, Kang Wenjuan, Hu Zhizhi, *et al.*. Progress of

substrate materials using for flexible transparent conductive films [J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38(9): 27–29.

鲁云华, 康文娟, 胡知之, 等. 柔性透明导电膜衬底材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2010, 38(9): 27–29.

4 F C Krebs. Roll-to-roll fabrication of monolithic large-area polymer solar cells free from indium-tin-oxide [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2009, 93(9): 1636–1641.

5 J A Jeong, J Kim, H K Kim. Ag grid/ITO hybrid transparent electrodes prepared by inkjet printing [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2011, 95(7): 1974–1978.

6 J S Yu, G H Jung, J D Jo, *et al.*. Transparent conductive film with printable embedded patterns for organic solar cells [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2013, 109: 142–147.

7 J Y Zou, H L Yip, S K Hau, *et al.*. Metal grid/conducting polymer hybrid transparent electrode for inverted polymer solar cells [J]. *Appl Phys Lett*, 2010, 96(20): 203301.

8 Shi Yongsheng, Liu Danni, Cao Zhonglin, *et al.*. Preparation of graphene flexible transparent conductive films [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Display*, 2013, 28(2): 166–172.

史永胜, 刘丹妮, 曹中林, 等. 石墨烯柔性透明导电薄膜的制备 [J]. *液晶与显示*, 2013, 28(2): 166–172.

9 Ye Yan, Zhou Yun, Zhang Heng, *et al.*. Polarizing color filter based on a submicron metal grating [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(4): 0405003.

叶燕, 周云, 张恒, 等. 金属光栅型偏振片彩色滤光片 [J]. *光学学报*, 2011, 31(4): 0405003.

10 Zhou Aiping, Liu Hanfa, Zang Yongli. Deposition and photoelectric properties of ZnO:Nb transparent conducting thin films [J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(7): 1012–1014, 1019.

周爱萍, 刘汉法, 臧永丽. ZnO:Nb 透明导电薄膜的制备及光电特性研究 [J]. *功能材料*, 2013, 44(7): 1012–1014, 1019.

11 Y P Wang, J G Lu, X Bie, *et al.*. Transparent conductive and near-infrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature [J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257(14): 5966–5971.

12 Cheng Shubo, Zhang Huige, Wang Zhebin, *et al.*. Nonlinearity property testing of the scientific grade optical CCD [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(4): 0404001.

程书博, 张惠鸽, 王哲斌, 等. 科学级光学 CCD 非线性特性测试 [J]. *光学学报*, 2012, 32(4): 0404001.

13 Xu Yanfang, Li Luhai, Li Xiu, *et al.*. A Method of Measuring and Characterizing Morphologies of Metal Line's Printing Trace on Transparent Substrates [P]. CN: 103234477A. 2013-08-07.

徐艳芳, 李路海, 李修, 等. 一种透明基材上金属导线印迹形貌特征的检测和表征方法中国 [P]. CN: 103234477A. 2013-08-07.

14 Jia Hongbao, Sun Jinghua, Xu Yao, *et al.*. Determination of thickness and optical constants of sol-gel derived TiO₂ films by combined analysis of transmittance and X-ray reflectivity spectra [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0831001.

- 贾红宝, 孙菁华, 徐 耀, 等. 利用透射光谱与 X 射线反射谱精确测量溶胶-凝胶 TiO₂ 薄膜厚度和光学常数[J]. 光学学报, 2012, 32(8): 0831001.
- 15 G Y Long, Y Y Geng. Investigation of ZnS-SiO₂/Ag/ZnS-SiO₂ as high stable transparent and conductive multilayer films [J]. Appl Surf Sci, 2012, 263: 546-552.
- 16 G Z Xiao, Y Tao, J P Lu, *et al.*. Highly conductive and transparent carbon nanotube composite thin films deposited on polyethylene terephthalate solution dipping [J]. Thin Solid Films, 2010, 518(10): 2822-2824.
- 17 S H Lee, C C Teng, C C Ma, *et al.*. Highly transparent and conductive thin films fabricated with nano-silver/double-walled carbon nanotube composites [J]. J Colloid Interface Sci, 2011, 364(1): 1-9.

栏目编辑: 韩 峰