

基于无颗粒银墨水制备柔性透明导电薄膜

陈晓婷¹, 孔令燕¹, 苏玉¹, 李晓东^{1*}, 张牧^{1,2}, 孙旭东^{1,2}

- (1. 东北大学材料科学与工程学院 先进陶瓷材料研究中心 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110819;
2. 东北大学佛山研究生院, 广东 佛山 528311)

摘要:以酒石酸银作为前驱体, 1,2-丙二胺为络合剂, 乙醇为溶剂制备无颗粒酒石酸银导电墨水。以丙烯酸乳液为原料制备模板, 利用模板法和旋涂工艺法, 在PET基材上制备透明导电银网格薄膜。采用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶红外光谱仪(FTIR)等方法对制备的导电墨水和透明导电银网格薄膜进行表征。结果表明, 该方法实现了银网格完全嵌入在裂纹模板凹槽中, 通过调控模板的线宽大小及网孔数量可获得透过率为82%、方阻为28 Ω/sq的银网格透明导电薄膜。该导电薄膜的薄膜电阻经过100次弯曲后没有明显的变化, 可以有效克服ITO薄膜柔性差的缺点。

关键词:模板法; 无颗粒银墨水; 透明导电薄膜; 银网格

中图分类号: TN604 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2022)02-0009-08

Preparation of flexible transparent conductive film based on particle-free silver ink

CHEN Xiao-ting¹, KONG Ling-yan¹, SU Yu¹, LI Xiao-dong^{1*}, ZHANG Mu^{1,2}, SUN Xu-dong^{1,2}

- (1. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials (Ministry of Education), Research Center for Advanced Ceramic Materials, School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Foshan Graduate School of Northeastern University, Foshan 528311, Guangdong, China)

Abstract: A particle-free silver tartrate conductive ink was prepared by using silver tartrate as a precursor, 1,2-propylene diamine as a complexing agent and ethanol as a solvent. The template was prepared with acrylic emulsion as raw material, and the transparent conductive silver grid film was prepared on the PET substrate by the template method and spin coating process. The prepared conductive ink and transparent conductive silver network film were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, etc. The results show that the silver grid is completely embedded in the groove of crack template, and that the transparent conductive silver grid film with transmittance of 82% and square resistance of 28 Ω/sq can be obtained by adjusting the line width and mesh number of the template. The film resistance of the conductive film does not change significantly after 100 times of bending, which effectively overcomes the poor flexibility of the ITO film.

Key words: template method; particle-free silver ink; transparent conductive film; silver grid

透明导电薄膜是现代光电器件的重要组成部分, 其非常重要的应用之一是制备透明导电电极(TCE)^[1-2]。氧化铟锡(ITO)是制作透明导电电极最成熟的材料, 有着优异的电学和光学性能, 但是 ITO

涂覆基板的成本较高^[3-6], 此外对于获得所需的导电性的热处理要求和 ITO 的脆性限制了其对温度敏感的柔性基板的适用性。与在硬质基材上的透明导电薄膜相比, 在有机柔性基材上制备的透明导电薄膜

收稿日期: 2021-10-11

基金项目: 稀贵金属综合利用国家重点实验室基金(SKL-SPM-202016, SKL-SPM-202019)

第一作者: 陈晓婷, 女, 硕士研究生。研究方向: 功能材料墨水。E-mail: 15804039142@163.com

*通讯作者: 李晓东, 男, 博士, 教授。研究方向: 功能材料墨水。E-mail: xdli@mail.neu.edu.cn

在具有相同的光电特性的前提下,还具有不易破碎、易弯曲、重量轻等优点^[7]。以金属网格为代表的透明柔性导电薄膜具有较好的柔韧性和导电性,能经受多次弯折和挠曲,可在较低温度下成膜,成为最有希望取代 ITO 的导电材料。所以,对金属网格透明导电薄膜材料的研究有重要意义。制备金属网格透明导电薄膜的方法主要有光刻法、喷墨打印法和模板法。光刻法制造的金属网格的线宽和比例有限,并且沉积成本高,设备昂贵^[8];喷墨打印法对墨水性能要求高,喷头需要定期维护^[9-10];模板法制备金属网格透明导电薄膜,是指利用具有特定网格结构的模板,结合适当的金属沉积技术制备出对应模板图案的金属网格结构,该方法可解决薄膜电性能与透光性能互相矛盾、彼此制约的关键问题,工艺简单、成本低^[11-13]。

沉积金属薄膜的方法有物理与化学气相法、电镀法、旋转涂覆或喷涂法等^[14-15]。使用金属导电墨水具有工艺简单、成本低、对环境友好等优点^[16]。金属导电墨水按溶液中金属的存在状态可分为颗粒型导电墨水^[17-19]和无颗粒型导电墨水^[20-21]。颗粒型导电墨水是导电颗粒的分散体系,主要由导电颗粒、溶剂(水或者醇类)、表面活性剂、分散稳定剂和其他助剂组成^[22],其难点是小粒径银颗粒的制备,以及难以填充到模板中。无颗粒型导电墨水是金属前驱体的化合物溶液,主要由金属前驱体化合物、溶剂和其他助剂组成^[23-24]。相比于金属颗粒导电墨水,无颗粒型导电墨水具有高稳定性,可以适应更小的加工尺度要求和更低的热处理温度要求,易于填充到模板中,固化后能获得更优良的导电性能。采用无颗粒型墨水沉积金属薄膜具有更低的生产成本、良好的电导率、无污染等优势。

本文将模板法和旋涂墨水工艺相结合,以酒石酸银为前驱体,1,2-丙二胺为络合剂,乙醇为溶剂制备无颗粒银墨水,以丙烯酸乳液为原料制备模板,采用玻璃薄片为基材,将无颗粒银墨水有效地浸入模板开裂的裂纹中,经过热固化,形成嵌入式银网格结构,最终去除模板,获得玻璃基材上的银网格透明导电薄膜。再采用柔性 PET 作为基材,获得柔性良好的银网格透明导电薄膜,来有效替代 ITO 薄膜材料。

1 实验

1.1 材料及仪器

水乳型丙烯酸乳液(Carboset CA-600)购于路博

润公司;1,2-丙二胺(PDA)、无水乙醇(EtOH)均购于国药集团化学试剂有限公司。所有试剂均为分析纯。

旋涂机(KW-4A)为北京赛德凯斯电子有限责任公司生产;其余实验设备包括超声清洗机(KQ-200KDE)、电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9000)等。

1.2 银网格透明导电薄膜的制备

1) 无颗粒银墨水的制备。将 0.3454 mL 1,2-丙二胺(PDA)与 1 mL 乙醇混合,然后将 0.364 g 酒石酸银(Ag-Ta)缓慢地加入到混合液中搅拌 1 h。将搅拌络合完的墨水用孔径为 0.22 μm 的注射器滤膜过滤,最终得到无颗粒银墨水,将其避光冷藏在棕色试剂瓶中,作为制备透明导电银网格薄膜的材料,待用。

2) 模板的制备。本实验使用的基材为 2 cm \times 2 cm 的 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)和玻璃。将实验室用 CA-600 丙烯酸树脂乳液旋涂在基材上,经过热处理,使涂膜后丙烯酸乳液模板干燥。

3) 薄膜制备。将无颗粒银墨水旋涂在裂纹模板上表面后,等待 1 min 左右,再采用 5000 r/min 的高旋涂转速将模板上表面多余墨水甩去,经热固化后通过超声去除模板得到银网格透明导电薄膜。

1.3 测试表征

采用 OLS3100 型(Olympus)激光共聚焦显微镜和 JSM-7001F 型(日本电子)扫描电子显微镜观察制备的模板的开裂形貌、线宽大小、网孔数量、银薄膜的形貌、孔隙和银网格透明导电薄膜的微观形貌等。采用 Lambda750S 型(Perkin-Elmer)的紫外可见分光光度计测量实验中制备的银网格透明导电薄膜在可见光处的透过率。采用 Smartlab(3)型(日本理学)的 X 射线衍射仪确定银前驱体粉末晶体结构,测试条件为 Cu-K α 射线源,管压 40 kV,管流 200 mA, $\lambda=0.154056$ nm,扫描角度(2 θ)范围 20 $^\circ$ ~80 $^\circ$ 。采用 Nicolet iS5 型(Thermo Scientific)的红外分析光谱仪(FTIR)对墨水及其中主要成分络合剂及前驱体进行红外光谱测试,分析其各官能团的组成,从而判断墨水中前驱体与络合剂的络合情况。采用 RTS-8 型(广州四探针科技公司)的四探针测试仪器测量银网格透明导电薄膜的薄层电阻。

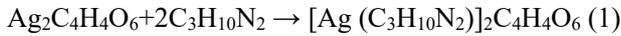
2 结果与讨论

2.1 无颗粒银墨水的表征及性能

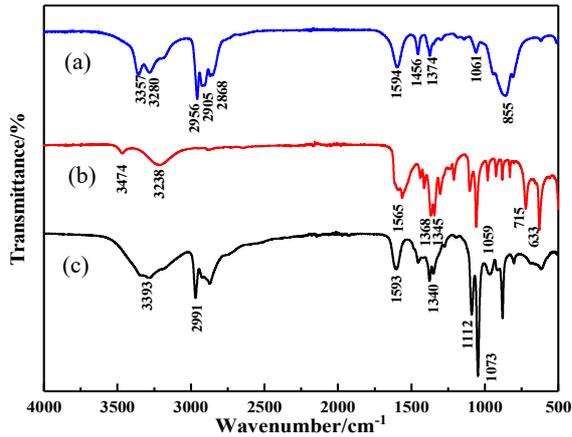
无颗粒银导电墨水的性能以及墨水固化后银薄膜的性能都会影响所制备的柔性透明导电薄膜的性能,首先对无颗粒银墨水的性能进行了研究。

2.1.1 红外光谱表征

选取 1,2-丙二胺为络合剂, 乙醇为溶剂, 酒石酸银为前驱体, 通过络合反应制备无颗粒银墨水的反应方程式为:



为了验证前驱体粉末和有机胺之间络合反应的进行情况, 对所制备的酒石酸银墨水进行红外光谱分析。图 1 为三种配合物的红外光谱谱图。



(a). PDA; (b). Ag-Ta; (c). Ag-Ta-PDA

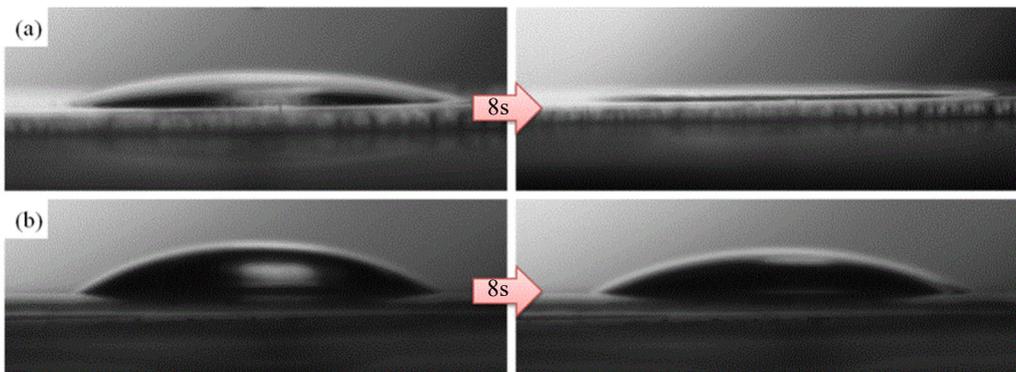
图 1 三种配合物的红外光谱谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of three complexes

对 Ag-Ta-PDA 配合物, 3393 cm^{-1} 和 2991 cm^{-1} 处的双吸收峰为 NH_2 基团的伸缩振动峰。 NH_2 基团的峰从 3357 cm^{-1} 和 3280 cm^{-1} 移动到 3393 cm^{-1} 和 2991 cm^{-1} , 表明 NH_2 基团的伸缩振动频率降低, 证明 NH_2 基团与 Ag^+ 配位络合。在配合物中, 由 Ag-O 键振动引起的强吸收峰由于 NH_2 基团与 Ag^+ 的络合而被减弱, 并从 $715\sim 633\text{ cm}^{-1}$ 移动到 $709\sim 616\text{ cm}^{-1}$ 位置处。在 1593 cm^{-1} 的吸收峰和 1340 cm^{-1} 的吸收峰分别是由羧基基团中的 C=O 的反对称伸缩振动和伸缩振动引起的, 由于银-胺的络合, 会释放出自由- COO 基团, 使 C=O 的反对称伸缩振动和伸缩振动分别从 1565 cm^{-1} 和 1345 cm^{-1} 移至 1593 cm^{-1} 和 1340 cm^{-1} 处, 以上这些红外光谱特征均表明 Ag-Ta 白色粉末与 PDA 络合形成了 Ag-Ta-PDA 配合物。

2.1.2 不同基底上银墨水的润湿性能

无颗粒型银墨水在基材上的润湿性对后续墨水在基板上的流动性、模板凹槽的填充性能有较大影响。墨水与基材接触角大, 说明基材浸润性差, 亲水程度低, 墨水难以铺展开; 而接触角小, 说明基底浸润性好, 也更容易填充在模板凹槽中, 形成导电电路。观察墨水在基板的接触角的变化, 研究讨论银墨水对基板的润湿性, 如图 2 所示。



(a). 玻璃基材 (Glass substrate); (b). PET 基材 (PET substrate)

图 2 酒石酸银墨水在不同基材的接触角变化图

Fig.2 Change in contact angle of silver tartrate ink and different substrates

根据图 2(a), 墨水刚一脱离注射器滴落到玻璃基材上的瞬时接触角为 18° , 经过 8 s 后, 墨水在基材上稳定后, 基本已经平铺在玻璃基材上。同样的, 刚脱离注射器的墨水在 PET 基材上所形成液滴的接触角是 31° , 相同时间后, 墨水与 PET 基材的接触角为 25° , 变化很小。无颗粒银墨水与玻璃基材及 PET 基材之间都形成了良好的亲水接触, 可形成均匀性良好的薄膜。相比较得出, 无颗粒银墨水与玻璃基材的润湿性比 PET 基材好, 更有利于墨水的流

动, 但是 PET 基材上的银墨水经热处理固化与基材的粘结性要比玻璃基材上固化墨水的粘结性大。

2.1.3 不同固化温度对银薄膜的影响

在基材上涂覆墨水后未进行固化前, 形成液体薄膜不具有导电性, 在固化过程中原位形成的银颗粒相互连接形成导电通路, 使得银薄膜的导电性能提升; 固化温度会影响颗粒的形核、长大、互连从而对薄膜的导电性能产生影响。图 3 为不同温度下玻璃基材上银薄膜的 XRD 图谱和方阻。

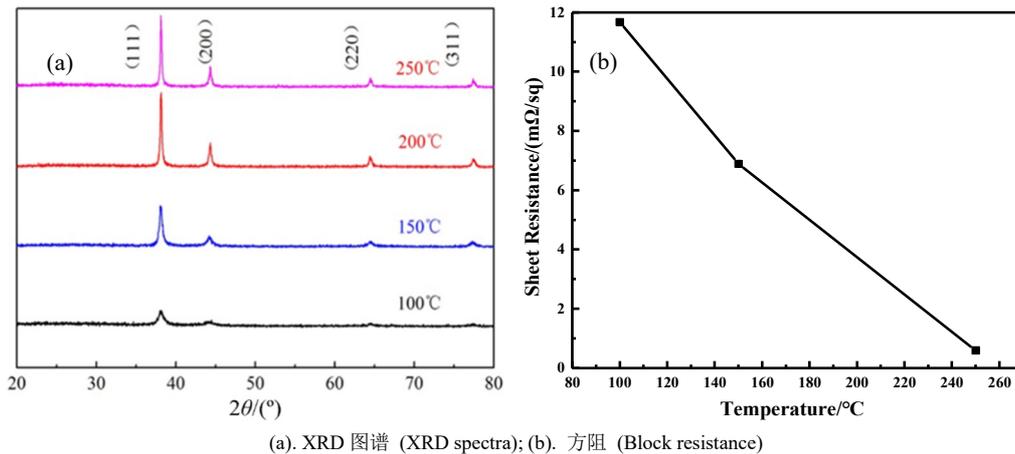


图 3 不同温度下玻璃基材上银薄膜的 XRD 图谱和方阻

Fig.3 XRD spectra and block resistance of silver films on glass substrates at different temperatures

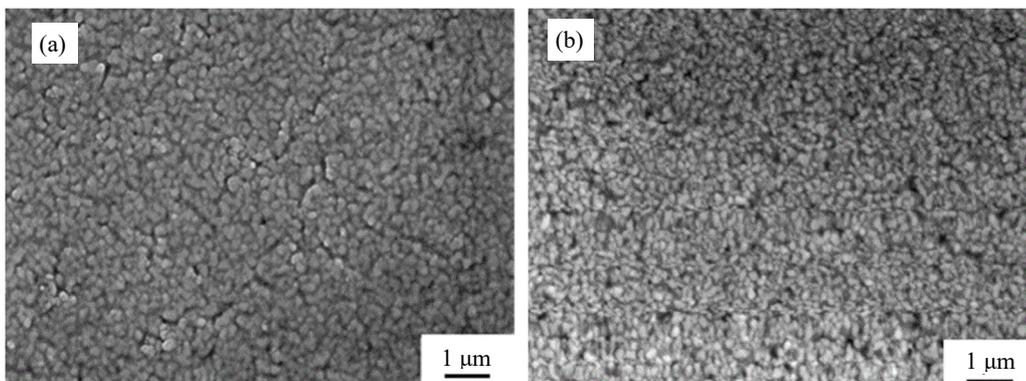
图 3(a)是在玻璃基板上不同温度下固化处理 30 min 的银薄膜的 XRD 图谱, 图谱中出现 4 个衍射峰, 分别位于 38.18° , 44.36° , 64.50° 和 77.37° 处, 与面心立方金属银的(111), (200), (220), (311)特征峰完全匹配, 没有其他杂峰存在, 表明所制备的薄膜由单质银组成。从 XRD 图谱可以看出, 不同温度固化样品的衍射峰的强度不同: 随着固化温度升高, 衍射峰强度呈现先逐渐增强后趋于平缓趋势。在 200°C 时, 银薄膜的 XRD 半峰宽较窄, 将 200°C 和 250°C 峰高数据相比较发现, 200°C 时薄膜中的晶粒结晶性最好。这是由于随着热处理温度的升高, 银薄膜中的配合物彻底分解, 银颗粒慢慢长大。

固化温度还会对银薄膜导电性能产生影响。图 3(b)为银薄膜方阻与固化温度之间的关系, 当固化温度为 100°C 时, 银薄膜的方阻为 $11.7 \Omega/\text{sq}$; 当温度为 150°C 时, 银薄膜方阻迅速减小为 $6.9 \Omega/\text{sq}$; 当温度为 250°C 时, 方阻为 $0.6 \Omega/\text{sq}$, 银薄膜的方阻趋向于稳定。热固化后银薄膜的方阻降低的原因

主要是因为热处理过程中, 逐渐长大的银颗粒固化长大形成连续的银薄膜, 电子在其中可以自由传导, 增强了薄膜的导电性; 另外, 随着固化温度的升高, 墨水中的有机胺分解越来越完全, 使银颗粒和银颗粒之间更好的接触, 导电性增强。

2.1.4 不同基材对银薄膜的微观形貌影响

在相同温度下, 不同基材会影响银薄膜的形貌以及薄膜中的晶粒的生长从而影响薄膜的性能。为探究不同基材对银薄膜的微观形貌影响, 将玻璃基材和 PET 基材进行涂膜对比, 在不同基材上旋涂酒石酸银墨水, 在 150°C 固化温度下保温 1 h 后(PET 最高的承受温度为 150°C), 采用场发射扫描电镜观察银薄膜在不同基材上的形貌, 如图 4 所示。在玻璃基材上, 整体来看银薄膜中颗粒均匀, 颗粒尺寸较大, 固化主要驱动颗粒长大, 如图 4(a)。在 PET 基材上, 银薄膜中的颗粒细小、孔隙较多, 固化主要驱动颗粒互连, 其导电性优于玻璃基材上的银膜, 如图 4(b)。



(a). 玻璃基材 (Glass substrate); (b). PET 基材 (PET substrate)

图 4 不同基材上银薄膜的 SEM 图像

Fig.4 SEM images of silver film on different substrates

2.2 制备条件对薄膜形貌的影响

在处理好的 PET 基材上以不同转速旋涂 50 μL 丙烯酸乳液, 在 150 $^{\circ}\text{C}$ 的最终保温温度下(模板最高

的承受温度为 150 $^{\circ}\text{C}$)对模板干燥, 使其开裂, 形貌如图 5 所示。

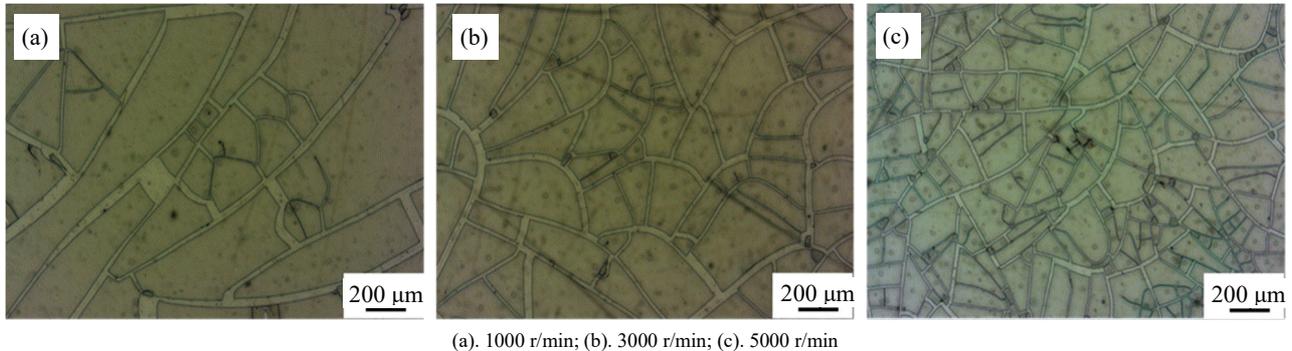


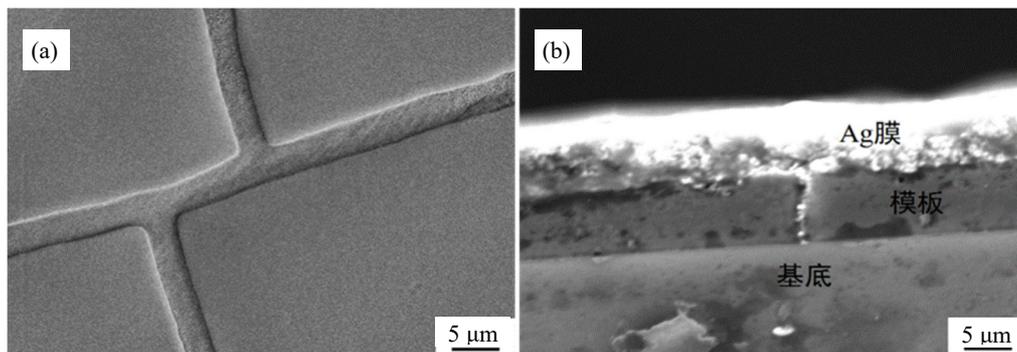
图 5 PET 基材上不同转速的模板开裂形貌的光镜图像

Fig.5 Optical microscope images of template morphology cracked on PET substrate

PET 基材上旋涂丙烯酸乳液经干燥后, 可以开裂形成裂纹。旋涂转速为 1000 r/min 时(图 5(a)), 模板的平均开裂线宽为 47 μm , 旋涂转速为 3000 r/min 时(图 5(b)), 模板的平均开裂线宽为 26 μm , 旋涂转速为 5000 r/min 时(图 5(c)), 模板的平均开裂线宽为 15 μm 。随着旋涂转速的增大, 模板的裂纹宽度、网格大小都逐渐减小。这是由于旋涂后得到的薄膜很薄, 溶剂挥发速度很快, 在表面蒸发、溶剂水分扩散挥发的过程中, 薄膜中的粒子不断收缩重排, 而薄膜和基材的摩擦(粘合)阻止了颗粒的重排运动,

从而产生内应力, 内应力随着溶剂的进一步挥发会逐渐变大, 直到超过临界应力后, 薄膜开裂, 裂纹和裂纹连接形成不规则的网格结构, 得到龟裂模板。裂纹高度连接, 显示出无数条直到基材表面的通道, 并将丙烯酸乳液成膜后破坏成随机的多边形网格。模板开裂的形貌的均匀性、线宽大小决定后续银网格透明导电薄膜的制备过程。

将酒石酸银墨水旋涂在开裂的模板上, 经过固化后, 观察两者结合的表面形貌以及墨水固化后的嵌入状态, 如图 6 所示。



(a). 表面形貌 (Surface topography); (b). 侧截面形貌 (Cross-section topography)

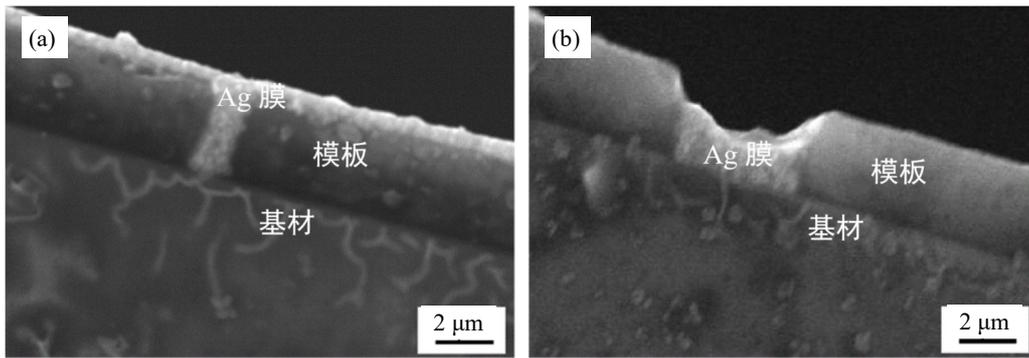
图 6 酒石酸银墨水和模板的结合状态

Fig.6 The combination of silver tartrate ink and template

由图 6 可见, 旋涂转速较小时, 除了裂纹中嵌入的银外, 在模板上表面还会生长一层银薄膜。最佳的结合状态应是银颗粒在模板的裂纹里生长致密、无断裂, 模板表面上的银膜很薄甚至没有, 这可通过调节旋涂转速获得最佳状态。

设定相同的 5000 r/min 旋涂转速制备玻璃基材

上的模板, 再通过不同的旋涂转速旋涂银墨水, 经过热固化后, 观察模板上表面的银薄膜的存在状态, 如图 7 所示。由图 7 可以清楚地观察到 5000 r/min 旋涂转速制备的模板的厚度约为 3 μm , 模板裂纹中银颗粒在固化后与基材表面接触并均匀致密的生长, 以 3000 r/min 的旋涂转速涂覆墨水, 固化后,



(a). 3000 r/min; (b). 5000 r/min

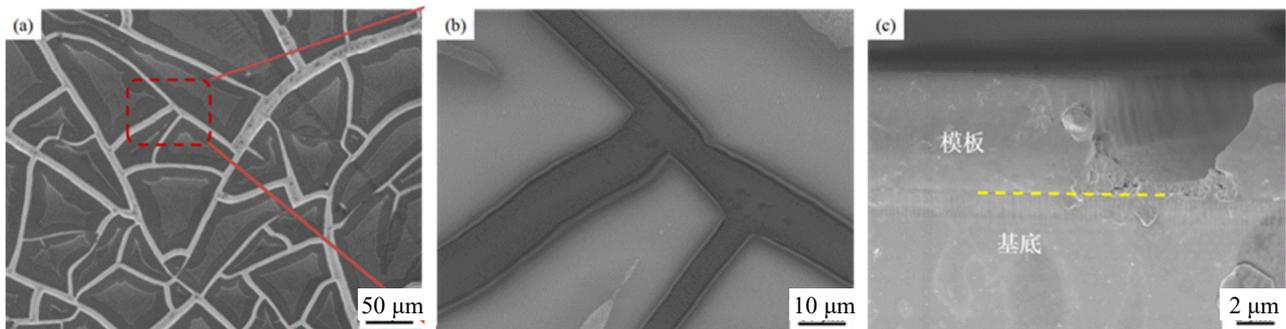
图 7 不同旋涂转速涂覆墨水固化后模板表面上银膜的截面 SEM 图像

Fig.7 SEM images of the silver film on the surface of the template after coating the silver ink at different spin speeds and curing

模板表面银膜厚度约为 $0.61 \mu\text{m}$ ；以 5000 r/min 的旋涂转速涂覆墨水，固化后，模板表面不存在银膜，银颗粒在裂纹凹槽中致密生长。由此可见，旋涂墨水转速越高，模板表面上的银膜厚度越薄，对后续操作越有利，故选定 5000 r/min 的旋涂转速。

经过旋涂参数的调整后，所获得的墨水与模板

结合后的扫描电镜照片如图 8 所示。图 8(b)是银墨水在模板裂纹内部生长的局部放大图，模板开裂形貌规则，银线平均宽 $5 \mu\text{m}$ ，银颗粒于裂纹凹槽内部生长，生长均匀致密，模板上表面无银薄膜覆盖。模板厚度为 $5 \mu\text{m}$ 左右，裂纹线宽约 $5 \mu\text{m}$ ，如图 8(c) 所示。



(a). 表面形貌 (Surface topography); (b). 局部放大图 (Partial enlarged view); (c). 侧截面形貌 (Cross-section topography)

图 8 调整参数后银墨水和模板结合的 SEM 图像

Fig.8 SEM images of silver ink combined with template after adjusting parameters

采用旋涂工艺将无颗粒银墨水涂覆在 PET 基材开裂的模板上，转速为 5000 r/min 。甩去表面多余墨水后，由于毛细管现象，裂纹模板中的墨水会仍然保留在裂纹中，宏观来看就像是一条条互相通着的河流通道。经过一定温度固化处理，使得银颗粒在模板凹槽内部生成，图 9 为 PET 基材上银墨水和模板(经 5000 r/min 转速旋涂丙烯酸乳液制得)结合的微观形貌图。从图 9 中可以看出银颗粒在凹槽中的生长，模板中的银线条线宽约为 $15 \mu\text{m}$ ，银网络联通。经过超声处理将模板去除，得到 PET 基材上的银网络结构，其微观形貌如图 9(c)、(d)所示。将不同转速制备的模板上的银网络结构对比，发现

银网络结构随着旋涂转速增大，模板开裂的线宽越小、网孔越致密，制备的图案中随机银网络的线宽也就会越细小、网孔越致密。

2.3 银网络透明导电薄膜的性能

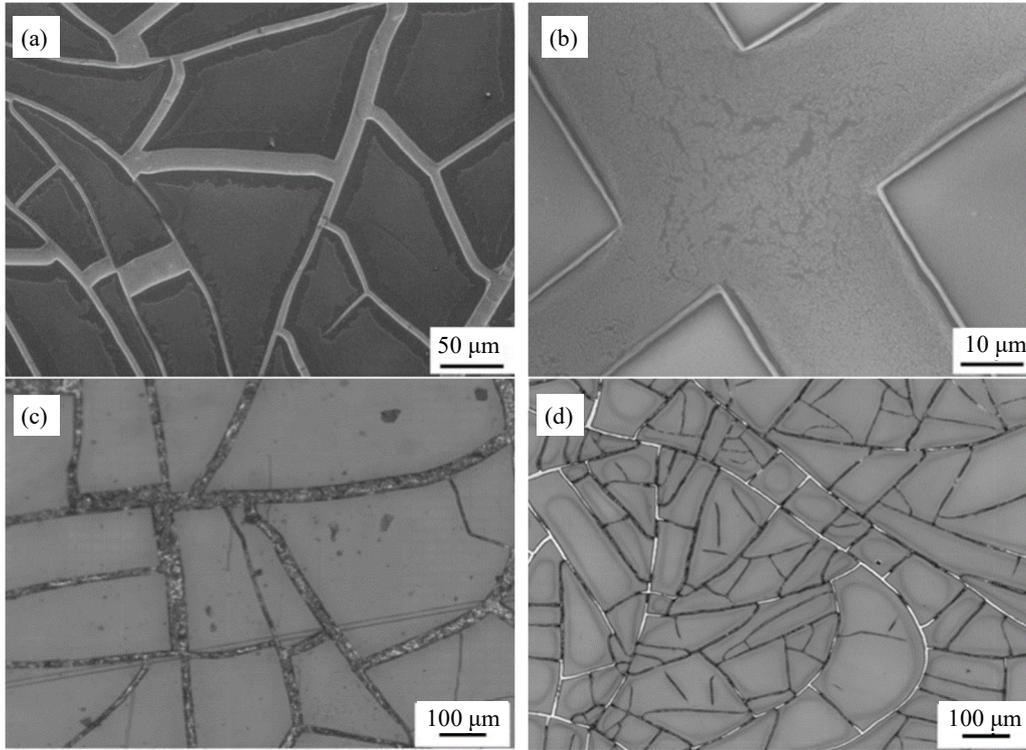
为了获得透明导电银网络薄膜最佳的性能，必须在光学和电学特性之间保持平衡。透明导电银网络薄膜的性能可以用品质因数(FoM)来描述，并且这一标准通常是光电应用中采取的可靠性能指标。品质因数是描述透明导电电极(TCE)质量的重要参数，其数值越高，TCE 的性能越好。Haacke^[25]提出用于计算 TCE 的 FoM(Φ_{TC})的一个表达式是基于透明导电薄膜的透过率和方阻的组合量化，得到公式：

$$\Phi_{TC} = T_{550nm}^{10} / R_{sheet} \quad (2)$$

式中, T_{550nm}^{10} 为透明导电薄膜在波长为 550 nm 处的透过率的 10 次方, %; R_{sheet} 为透明导电薄膜的薄层电

阻, Ω/sq 。

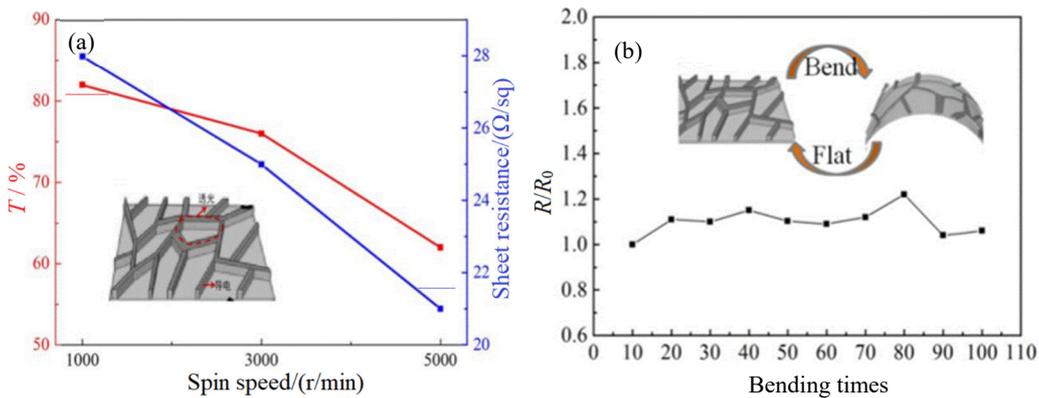
PET 基材上的银网格透明导电薄膜在 550 nm 处的透过率以及导电性能如图 10 所示。



(a). 表面形貌(Surface topography); (b). 局部放大图 (Partial enlarged view); (c). 3000 r/min; (d). 5000 r/min

图 9 PET 基材上银墨水和模板结合的 SEM 图像和银网格形貌的光镜图像

Fig.9 SEM images of silver ink combined with template on PET substrate and optical microscope of silver grid



(a). 银网格薄膜的透过率和薄层电阻的变化 (Influence of bending times on sheet resistance);

(b). 弯曲次数对薄层电阻的影响 (Influence of bending times on sheet resistance)

图 10 PET 基材上的银网格薄膜的光电性能及弯曲性能

Fig.10 Photoelectric properties and flexibility of silver grid film on PET substrate

由图 10(a)可见,随着制备模板所用旋涂转速的增加,银网格透明导电薄膜的导电性增强,透过率下降。这是由于随着旋涂转速增大,制备的随机银网格的线宽越细小、网孔越致密,则导电性越好,透过率越低。可以通过调控模板的线宽大小及网孔

数量控制银网格透明导电薄膜的导电性及透过率。单纯的 PET 基材的透过率仅能达到 83%左右,使用转速为 1000 r/min 的裂纹模板制备的银网格薄膜样品的透过率是 82%,薄层电阻是 28 Ω/sq ,品质因数 FoM 值为 66,高于 ITO 品质因数 FoM 值 (61.9)。

其次是使用转速为 3000 r/min 的裂纹模板制备的银网格薄膜样品的透过率为 76%，方阻为 23 Ω /sq，品质因数 FoM 值为 56。

为了讨论 PET 基材上银网格薄膜的耐弯折性，研究了弯折次数对导电性能的影响。如图 10(b)所示，手动弯曲银网格薄膜高达 100 次，测得银薄膜的薄层电阻只有轻微的改变，表明银网格透明导电薄膜具有很好的弯折耐久性。这是由于无颗粒银墨水固化后颗粒间生长成网格状多孔隙微观组织且金属银本身具有一定的延展性。

3 结论

本文以无颗粒酒石酸银导电墨水为银源，以玻璃及 PET 为基材制备薄膜，研究了墨水对基材的润湿性，以及固化温度对薄膜导电性的影响。以丙烯酸乳液为原料制备模板，研究了旋涂转速对模板裂纹宽度、网格大小的影响。将无颗粒银墨水与裂纹模板结合，经过一定的热处理，通过超声将模板去除，获得了金属银网格透明导电薄膜。结果表明：

1) 无颗粒银墨水与玻璃基材的瞬时接触角为 18°，与 PET 基材的瞬时接触角为 31°，其与玻璃基材的润湿性比 PET 基材好，但是 PET 基材上的银墨水经热处理固化与基材的粘结性要比玻璃基材上固化墨水的粘结性大。随着固化温度升高，薄膜结晶性逐渐增加，导电性逐渐增加，经 250°C 固化得到方阻为 0.6 Ω /sq 的导电薄膜。

2) 随着旋涂转速增大，模板开裂的线宽越小、网孔越致密，制备的图案中随机银网格的线宽也就会越细小、网孔越致密。

3) 制备的银网格透明导电薄膜透过率可达 82%，方阻可达 28 Ω /sq，其薄膜电阻在 100 次弯曲后没有明显的变化，有效克服了 ITO 薄膜无法适用于柔性基板的缺点。

参考文献:

- [1] SHINDE M A, NOH J. Highly stable silver nanowires based bilayered flexible transparent conductive electrode [J]. *Thin Solid Films*, 2018, 660(23): 447-454.
- [2] LIU Y H, SHEN S, HU J. Embedded Ag mesh electrodes for polymer dispersed liquid crystal devices on flexible substrate[J]. *Optics Express*, 2016, 24(22): 25774-25784.
- [3] 丁景兵, 蔡长龙, 邵雨. ITO 透明导电薄膜的射频磁控溅射制备[J]. *西安工业大学学报*, 2018, 38(3): 226-231.
DING J B, CAI C L, SHAO Y. Preparation of ITO transparent conductive thin films by RF magnetron sputtering [J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2018, 38(3): 226-231.
- [4] 马春红. ITO 透明导电薄膜中毒及掺杂改性研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
MA C H. Study on poisoning and doping modification of ITO transparent conductive film[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.
- [5] 兰剑波. 超声波喷雾-微波热解制备 ITO 透明导电薄膜研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
LAN J B. Study on ITO transparent conductive thin films prepared by ultrasonic spray-microwave pyrolysis[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2017.
- [6] KUMAR A. Predicting efficiency of solar cells based on transparent conducting electrodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2017, 121(1): 1-7.
- [7] 章峰勇. 柔性透明导电膜的研究进展[J]. *信息记录材料*, 2010, 11(3): 44.
ZHANG F Y. Research progress of transparent conductive film[J]. *Information Recording Materials*, 2010, 11(3): 44.
- [8] KIM W K, LEE S, LEE D H, et al. Cu mesh for flexible transparent conductive electrodes[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(3): 1-8.
- [9] 周广洲. 3D 喷墨打印导电墨水的制备及柔性透明显示器[D]. 上海: 华东师范大学, 2016.
ZHOU G Z. Preparation of conductive ink for 3D ink jet printing and flexible transparent display[D]. Shanghai: East China Normal University, 2016.
- [10] HOSSAIN M, KUMAR G S. Transparent, flexible silicon nanostructured wire networks with seamless junctions for high-performance photodetector applications[J]. *ACS Nano*, 2018, 12(6): 4727-4735.
- [11] HUANG Z, SU M, YANG Q, et al. A general patterning approach by manipulating the evolution of two-dimensional liquid foams[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(12): 14110-14116.
- [12] WU S, LI L, XUE H, et al. Size controllable, transparent, and flexible 2D silver meshes using recrystallized ice crystals as templates[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(10): 9898-9905.
- [13] HAN Y, LIN J, LIU Y, et al. Crackle template based metallic mesh with highly homogeneous light transmission for high-performance transparent EMI shielding[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(12): 25601-25602.