

透明导电 ZnO:Al/Cu 网格复合膜 及其电加热性能*

陆杨丹 吕建国[†] 杨汝琪 陆波静 朱丽萍 叶志镇[‡]

(浙江大学材料科学与工程学院, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

(2022 年 3 月 23 日收到; 2022 年 4 月 20 日收到修改稿)

为获得更优性能的无钢透明导电薄膜, 需要在不损害薄膜透光性的同时提高导电性能. 本文采用紫外光刻和磁控溅射, 在 Cu 网格的表面覆盖 Al 掺杂的 ZnO (ZnO:Al, AZO) 薄膜, 制备透明导电的 AZO/Cu 网格复合膜. Cu 网格的线宽低至 15 μm , 透光性极高, 并且导电性能得到大幅度改善, 覆盖稳定的透明导电 AZO 薄膜为 Cu 网格提供屏障保护. 通过六边形网格形状的设计和工艺参数的优化, 制备出的复合膜的可见光波段透过率达到 86.4%, 方块电阻降低至 4.9 Ω/sq , 同时实现了高透光性和高导电性. 成本低廉、光电性能好且环境稳定的 AZO/Cu 网格复合膜在透明电子领域具有广泛的应用前景, 将其用于透明电加热膜, 可在较低电压下实现快速、均匀、稳定的电热响应, 有望作为透明的面发热膜应用于除雾除霜玻璃、热疗贴膜等.

关键词: ZnO, 金属网格, 透明导电薄膜, 电加热膜

PACS: 73.61.-r, 78.55.Et, 81.15.Cd, 84.32.Ff

DOI: 10.7498/aps.71.20220529

1 引言

透明是光电器件的发展趋势, 采用透明导电薄膜 (transparent conductive film, TCF) 制作电子线路和光电器件, 在透明电极、透明天线、面发热膜等领域^[1-5]有广泛的应用. 当前, 氧化锡铟 (ITO) 以其优异的光电性能和成熟的制备工艺占据 TCF 市场的主导地位, 但受制于铟的资源稀缺和毒性, ITO 的制造成本以及可持续性都存在隐忧, ITO 替代材料的市场份额正在逐年增长^[6,7]. Al 掺杂 ZnO (ZnO:Al, AZO) 具备高可见光透射性 (透过率大于 90%) 和类金属导电性 (电阻率约为 $10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$)^[8-10], 且资源丰富、价格低廉、无毒无害, 被认为是最有可能替代 ITO 的薄膜材料^[11,12]. 但随着电子和光电器件的发展, TCF 的导电性需求不断提高, 而

单层的 AZO 膜已无法满足. 金属的导电性能优异, 但透过率很差; 减薄金属膜厚度能提高透过率, 但此时金属层容易岛状生长, 膜层不连续导致其迁移率降低, 导电性能反而下降^[13,14]. 金属膜的透过率和导电性相互制约, 但金属网格能通过横向增大占空比使更多光透射, 纵向加厚金属线促进电子传输, 实现了透过率与导电性的独立调节^[15-17]. 但单独使用金属网格容易发生氧化、磨损、断线等问题^[18], 而将性质稳定的 AZO 作为覆盖层不仅能为金属层提供保护屏障, 同时自身还能保证一定的导电性和透明度, AZO/金属网格复合膜有望成为满足更高导电性要求的新型透明材料.

理论计算和实验验证说明, 在透过率相近时, 六边形网格的电阻值较三角形和四边形更低^[19], 但需要具体设计网格线宽、边长和厚度等参数以获得最优的综合性能. 金属 Cu 能在低成本下获得较

* 浙江省重点研发计划 (批准号: 2021C01030) 和浙江省尖兵领雁计划 (批准号: 2021C01SA301612) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: lujianguo@zju.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yezze@zju.edu.cn

高的导电性能, 适当的衬底加热有利于提升生长薄膜的性能, 但衬底温度过高会增加后沉积 (AZO) 层与先沉积 (Cu) 层间的互扩散程度, 从而严重影响复合膜的性能, 因此 AZO 层的生长温度也需要探究.

本文采用光刻和磁控溅射制备了 AZO/Cu 网格复合膜, 研究了 AZO 层生长温度对复合膜透过率和方块电阻的影响. 经过表征和测试, AZO 的最佳生长温度为 300 °C, 以优化后的工艺参数制备出综合透明导电性能最佳的 AZO/Cu 网格复合膜, 可见光透过率为 86.4 %, 方块电阻为 4.9 Ω/sq . 将高导电性的 AZO/Cu 网格复合膜用于电加热, 能实现快速、均匀、稳定的电热响应.

2 实验方法

2.1 样品制备

本文采用光刻法和磁控溅射法制备透明导电 AZO/Cu 网格复合薄膜, 制备过程如图 1 所示. 先在干净的石英衬底 (2 cm \times 2 cm) 上旋涂光刻胶 (图 1(a)), 通过前烘、紫外曝光和显影, 形成光刻胶掩膜 (图 1(b)); 采用直流磁控溅射沉积 Cu 层后, 将样品浸没于无水乙醇中, 光刻胶溶解, 其上的 Cu 膜被剥离, 未覆盖光刻胶的区域为 Cu 网格 (图 1(c)); 以 Al_2O_3 掺杂的 ZnO 为陶瓷靶材, 其中 Al/Zn 的原子比为 0.04/0.96, 采用射频磁控溅射沉积 AZO 层 (图 1(d)). 在沉积每层薄膜前, 本底真空度抽至 1.0×10^{-6} Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 以上, 以高纯氩气 (纯度 99.999%) 为工作气体, 气体压强为 5 mTorr, 溅射功率为 100 W, Cu 层生长温度为室温, AZO 层生长温度分别为室温, 100 °C, 200 °C, 300 °C 和 400 °C. 若无特别说明, AZO 层厚度为 120 nm, Cu 层厚度为 60 nm, Cu 网格的线宽为 15 μm , 边长为 150 μm .

2.2 表征与测试

通过 X 射线衍射仪 (XRD, PANalytical X'Pro 型) 表征薄膜的晶体结构, X 射线源为 Cu $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0.1541$ nm). 通过冷场发射扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi S4800 型) 表征薄膜的表面形貌. 通过霍尔测试仪 (HT, Bio-Rad HL5500PC 型) 测试电学性能, 包括方块电阻、电阻率、霍尔迁移率及载流子浓度. 通过紫外-可见分光光度计 (UV-vis, Shimadzu

UV-3600 型) 表征薄膜的透射率等光学性能. 在薄膜两侧蒸镀间隔为 1 cm 的 Al 电极, 直流电源 (DC, Wanptek KPS6010D 型) 外加电压, 热电偶 (thermocouple, Yotec 947UD 型) 记录薄膜表面的温度变化, 如图 1(e) 进行电加热测试.

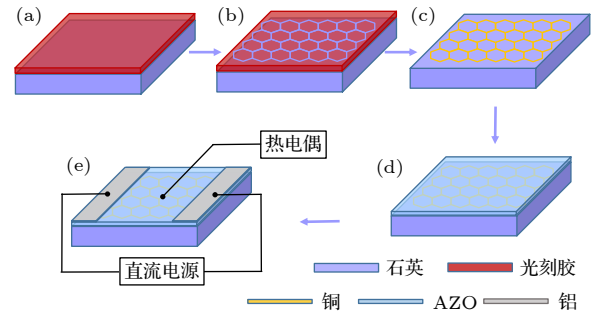


图 1 AZO/Cu 网格复合薄膜的 (a)–(d) 制备和 (e) 电加热测试示意图

Fig. 1. Schematic illustration of the (a)–(d) fabrication and (e) electric heating test of AZO/Cu mesh composite film.

3 结果与讨论

3.1 AZO 生长温度对 AZO/Cu 网格复合膜结构的影响

图 2 是不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格复合膜的 XRD 图, 其中位于 34° 处附近的峰对应于 ZnO 的 (002) 衍射峰, 没有发现其他相 (如 Al_2O_3) 的峰, 说明所有 AZO 薄膜均呈现沿 c 轴择优取向生长, 不存在相分离或析出现象. 图 2 中未出现 Cu 的特征峰, 可能是因为 AZO 层较厚, 遮蔽了 Cu 的信号. 随着温度升高, (002) 衍射峰的峰强先增大后减小, 温度为 300 °C 时, 峰强达到最大,

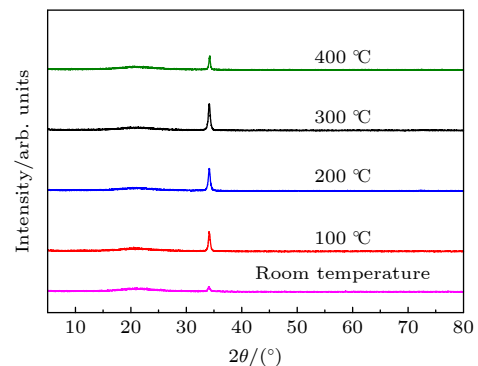


图 2 不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格复合膜的 XRD 图

Fig. 2. XRD patterns of AZO/Cu mesh composite films deposited at different AZO growth temperatures.

表明该温度生长 AZO 后得到的 AZO/Cu 网格双层复合膜, 其 AZO 晶体的择优取向最佳. 当生长温度过高 (400 °C) 时, (002) 衍射峰强度降低, 晶体质量变差.

图 3(a)—(d) 为不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格双层薄膜的 SEM 图. 在衬底温度较低时, 薄膜的结晶程度低, 晶粒尺寸较小, 晶粒排列松散. 随着温度的升高, 晶粒尺寸逐渐增大, 其结晶程度逐渐提高, 薄膜由疏松不平变得致密平整, 当 AZO 生长温度为 300 °C 时, AZO/Cu 网格双层薄膜的表面致密, 晶粒尺寸一致. 但温度进一步升高到 400 °C 时, 薄膜表面出现团簇状颗粒, 个别晶粒发生异常长大, 周围晶粒细碎, 薄膜表面产生孔洞, 致密度和平整度均有恶化. AZO 生长温度的升高, 使得吸附粒子在衬底表面的扩散能增大, 有利于成膜生长, 薄膜的结晶质量得到提高, 但温度过高使得表面 AZO 晶粒发生团聚, 引起薄膜质量的恶化. 图 3(e) 为 300 °C 生长 AZO 后制备的 AZO/Cu 网格复合膜的光学显微镜图像, 线状亮色区域为金属网格, 网格的边缘清晰平整, 整体连续无断线. 图 3(f) 右侧样品为图 3(e) AZO/Cu 网格复合膜的照片, 相同厚度的 Cu 膜不能透过可见光, 而本文经光刻制备的复合膜具有较高的透明度, 膜层后方的图案清晰可见. AZO/Cu 网格复合膜与衬底之间的结合力较强, 对复合膜进行刮蹭和强力摩擦后, 薄膜表面未发生变化, 膜基结合力强.

3.2 AZO 生长温度对 AZO/Cu 网格复合膜光电性能的影响

在不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格复合膜的电学性能如图 4(a) 所示. 当 AZO 生长温度较低时, 复合膜的霍尔迁移率、载流子浓度比较低. 升高 AZO 生长温度明显提高了复合膜的迁移率和载流子浓度, 因此电阻率降低. 300 °C 下生长 AZO 后制备的复合膜获得最佳的导电性能, 电阻率低至 $3.55 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, 霍尔迁移率为 $1.03 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, 载流子浓度达到 $3.28 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$. 然而, 当衬底温度进一步升高到 400 °C 时, 载流子迁移率大幅度下降, 进而导致复合膜的电阻率升高. 因此 AZO 的最佳生长温度为 300 °C. 结合 3.1 节的 XRD 和 SEM 结果进行分析, 低温生长的 AZO 膜由小尺寸晶粒构成, 薄膜中存在较多晶界, 载流子迁移受到大量的晶界散射. 提高生长温度能改善 AZO 的晶体质量, 从而提高载流子的迁移率, 有利于改善导电性能. 但继续提高温度, 晶体质量恶化, 薄膜表面出现团簇状颗粒, 导致非一致取向的晶粒和团簇成为散射中心^[20,21]; 升温也可能引起 AZO 层和 Cu 层的互扩散, 使得 Cu 层氧化以及 Cu 原子扩散进入 AZO 中成为深能级受主^[22,23], 引起大量载流子的复合. Cu 层和 AZO 层中的散射中心大量增加, 导致载流子迁移率下降, 从而损害 AZO/Cu 网格复合膜的导电性能. 在不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格复合膜

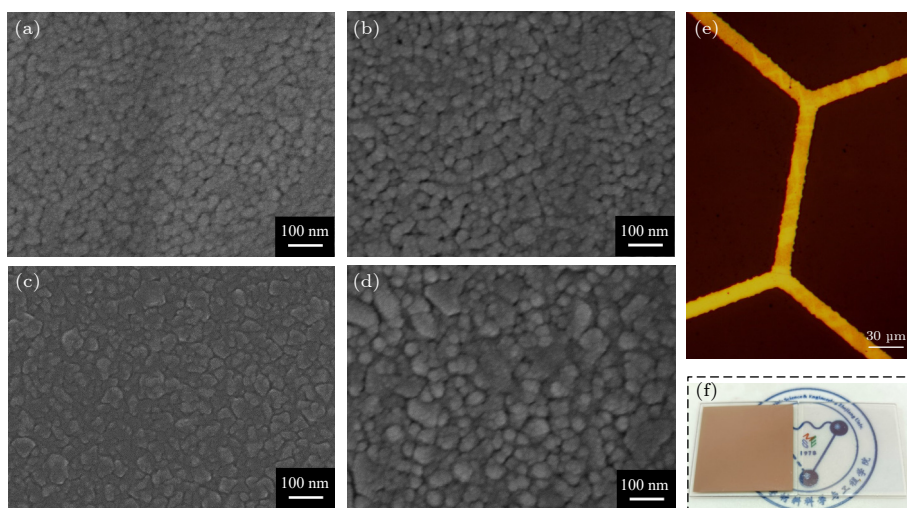


图 3 在 (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C 生长 AZO 后制备的 AZO/Cu 网格复合膜的 SEM 图; 300 °C 生长 AZO 后制备的 AZO/Cu 网格复合膜的 (e) 光学显微镜图和 (f) 照片

Fig. 3. SEM images of AZO/Cu mesh composite films deposited at different AZO growth temperatures of (a) 100 °C, (b) 200 °C, (c) 300 °C, (d) 400 °C; (e) microscope image and (f) photo of AZO/Cu mesh composite film when AZO is grown at 300 °C.

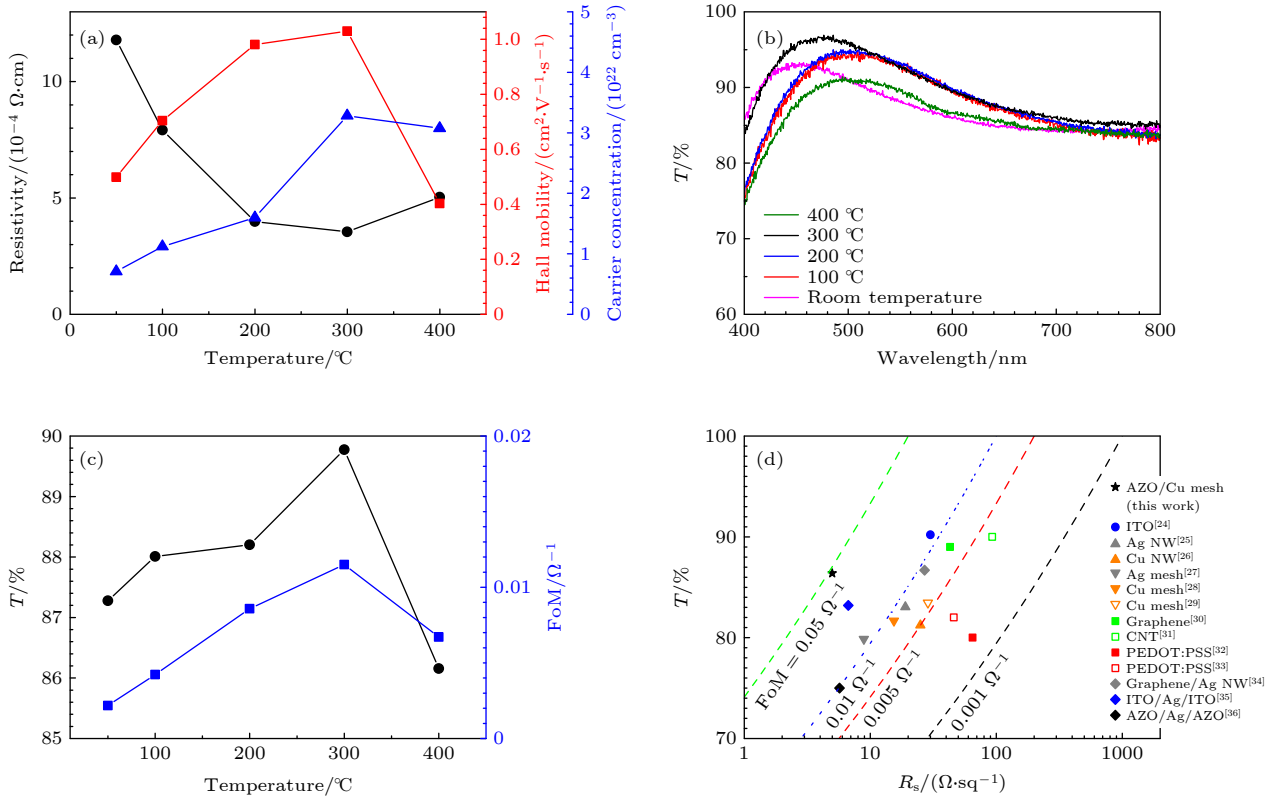


图 4 (a) AZO/Cu 网格复合膜的电阻率、霍尔迁移率、载流子浓度与 AZO 生长温度的关系; (b) AZO/Cu 网格复合膜的透射光谱 (AZO 生长温度为 300 °C); (c) AZO/Cu 网格复合膜的平均透过率 (400—800 nm)、品质因数与 AZO 生长温度的关系; (d) 现有 TCFs 的性能对比

Fig. 4. (a) Resistivity, Hall mobility and carrier concentrations of AZO/Cu mesh composite films as a function of AZO growth temperatures; (b) transmission spectrum of AZO/Cu mesh composite film (AZO is grown at 300 °C); (c) average transmittance (400–800 nm) and FoM of AZO/Cu mesh composite film as a function of AZO growth temperatures; (d) performance comparison of TCFs.

在 400—800 nm 波段的透射光谱如图 4(b) 所示, 复合膜的可见光透过率均较高, 而 300 °C 下生长 AZO 后制备的复合膜表现出相对最高的透过率.

为了综合衡量 TCF 的光电性能, 通常引入品质因数 (figure of merit, FoM) Φ 作为描述 TCF 特性的综合指标, 可以表示为

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_s}, \quad (1)$$

其中, T 为平均透过率 (%), R_s 为方块电阻 (Ω/sq). FoM 越大, TCF 的综合性能越好. 测试不同 AZO 生长温度下制备的 AZO/Cu 网格复合膜的可见光透过率, 计算 400—800 nm 的平均透过率 T 和品质因数 FoM, 如图 4(c) 所示. 该复合膜的光电性能随着温度升高先提高后降低, 在 300 °C 下生长 AZO 制备的 AZO/Cu 网格复合膜具有最低的方块电阻 (29.56 Ω) 和最高的平均透过率 (89.77%), 因而品质因数最高 ($1.15 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$). 因此, 最佳

AZO 生长温度应为 300 °C, 此结果与 3.1 节的表征和分析一致.

进一步调控金属层厚度等生长参数, 制备出高透低阻的 AZO/Cu 网格复合膜 ($R_s = 4.9 \Omega/\text{sq}$, $T = 86.4\%$, AZO 和 Cu 网格厚度分别为 30 和 240 nm), 品质因数高达 $4.73 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, 优于现有报道的大部分透明导电材料, 如 ITO^[24]、金属纳米线^[25,26]、金属网格^[27–29]、石墨烯^[30]、碳纳米管^[31]、导电高分子^[32,33] 以及复合膜^[34–36](图 4(d)), AZO/Cu 网格复合膜以接近 $0.05 \Omega^{-1}$ 的 FoM, 成为极具应用潜力的 ITO 替代材料.

3.3 AZO/Cu 网格复合膜的应用

利用电流的热效应制备电加热膜, 对 AZO/Cu 网格复合膜施加 5 V 直流电压并测试表面温度, 升温曲线如图 5(a), 各层厚度标注于图中括号内. 在 17 °C 的室温下, 采用 300 °C 制备的 AZO/Cu 网格复合膜 (120 nm/60 nm) 可升温至 76 °C, 若减薄

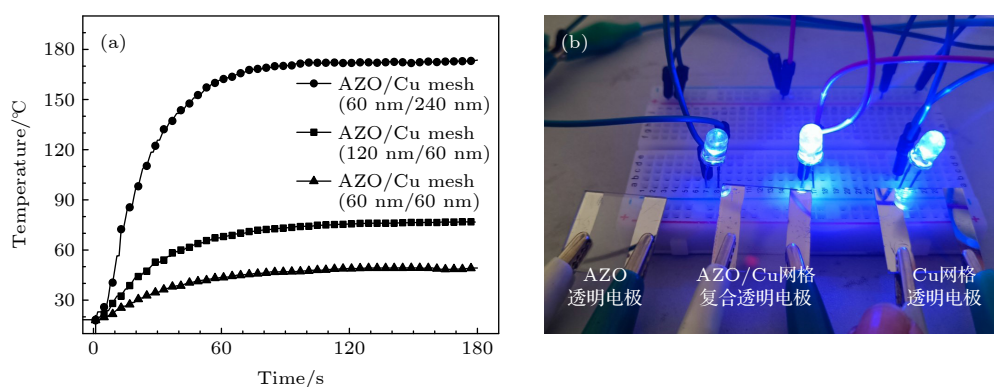


图 5 (a) 不同厚度的 AZO/Cu 网格复合膜在 5 V 下的温度响应; (b) 分别与 AZO 透明电极、AZO/Cu 网格复合透明电极、Cu 网格透明电极串联的 LED 在 3 V 电压下的发光亮度

Fig. 5. (a) Temperature response of AZO/Cu mesh composite films of different thickness at 5 V; (b) luminance of LED in series with AZO, AZO/Cu mesh composite film, and Cu mesh under 3 V.

AZO 层厚度, AZO/Cu 网格复合膜 (60 nm/60 nm) 升温至 49 °C, 说明 AZO 层贡献部分电加热性能, 但上述两种厚度的复合膜需在通电 2 min 后最终才达到稳定的电热温度. 通过加厚 Cu 层厚度, AZO/Cu 网格复合膜 (60 nm/240 nm) 能在 1 min 内快速升温, 并最终稳定至 175 °C, 升温快速且明显, 表现出更快的温度响应和更高的发热效率. 为了更显著地表征复合膜的电加热性能, 同时为了测试复合膜在高温使用场景下的极端表现, 后文均采用 AZO/Cu 网格复合膜 (60 nm/240 nm) 进行对比和测试.

由于金属无法进行霍尔测试, 为对比单层 AZO (60 nm)、单层 Cu 网格 (240 nm) 和 AZO/Cu 网格复合膜 (60 nm/240 nm) 的导电性能, 将上述 3 种膜层制成透明电极, 分别与相同型号的 LED 串联, 测试在 3 V 电压下的发光亮度, 表征流经透明电极的电流和透明电极的电阻. 如图 5(b) 所示, 与 AZO/Cu 网格复合透明电极串联的 LED 发光最亮, Cu 网格透明电极其次, AZO 透明电极最暗. 这说明在相同电压下, 流经 AZO/Cu 网格复合透明电极的电流最大, 即整体的电阻最小. 由于叠层生长的 Cu 网格与 AZO 为电学并联, 复合膜具有相比单层膜而言更低的电阻. 根据焦耳定律, 对于采用恒压源的纯电阻电路, $Q = I^2Rt = (U^2/R)t$, 电阻 R 越小, 产生的热量 Q 越大, 因此复合膜能获得更高的电热效率.

使用红外相机拍摄膜层表面温度分布的装置

如图 6(a) 所示, 施加电压 5 min 后, AZO/Cu 网格复合膜的表面热辐射分布如图 6(b) 所示, 高温区域主要分布在膜层中央, 明显高于环境温度, 且整体热量分布比较均匀. 对单层 AZO (60 nm)、单层 Cu 网格 (240 nm) 和 AZO/Cu 网格复合膜 (60 nm/240 nm) 施加 5 V 直流电压并记录温度值, 温度响应如图 6(c) 所示. 在 17 °C 的室温下, AZO 膜升温至 21 °C, 单层 Cu 网仅升温至 38 °C, 而复合膜在 1 min 内快速升温, 最终可稳定加热至 175 °C. 由于复合膜的电阻最低, 能够在较低的电压下加热至极高的温度, 表现出远优于单层膜的快速电热响应. 对 3 种膜进行循环电热测试, 接通 5 V 电压 300 s 后断电 300 s, 循环 5 次, 温度响应如图 6(d) 所示. AZO 膜始终仅升温至 21 °C, 单层 Cu 网仅能升温至 30 °C, 并在后续循环中降低. 而 AZO/Cu 网格复合膜升温快速, 始终能稳定加热至 175 °C, 表现出循环稳定的电加热性能, 为 AZO/Cu 网格复合膜的实际应用提供了保障. 单层 Cu 网电加热能达到的最终温度有所降低, 主要是由于 Cu 发生氧化, 导致电阻升高, 进而影响电热性能. 而循环过程中复合膜能达到的温度始终维持在较高水平, 是因为 AZO 覆盖层隔绝了空气对 Cu 的氧化, 复合膜保持低电阻, 进而表现优异且稳定的电热性能. 对经历高温的复合膜进行刮蹭和强力摩擦, 薄膜外观未发生变化, 膜基结合力强. 相对单层膜而言, AZO/Cu 网格复合膜表现出快速的热响应和良好的热稳定性, 可作为具有高透明度的面发热膜, 应用于防雾防霜玻璃等透明电热领域.

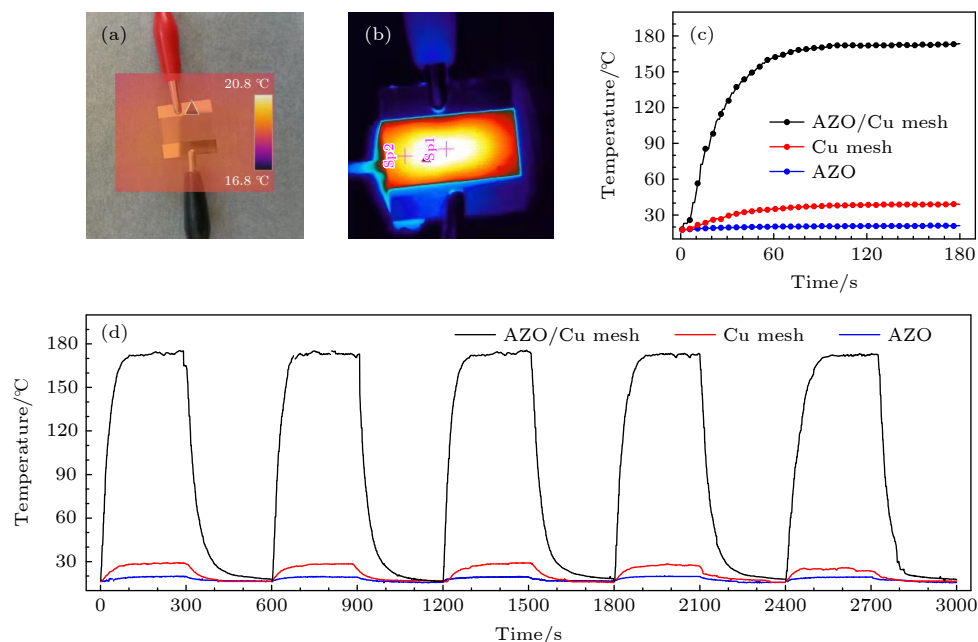


图6 红外相机拍摄 AZO/Cu 网格复合膜表面温度分布的 (a) 装置图及所得到的 (b) 红外热分布图; AZO/Cu 网格复合膜与单层 Cu 网格、单层 AZO 膜在 5 V 下的 (c) 温度响应和 (d) 循环性能

Fig. 6. (a) Measurement setup and (b) the thermal radiation of AZO/Cu mesh composite film measured with an infrared camera; (c) temperature response and (d) cyclic performance of AZO/Cu mesh composite film, Cu mesh and AZO film at 5 V.

4 结论

本文通过光刻和磁控溅射在石英衬底上制备了 AZO/Cu 网格复合膜, 实验结果表明, 在 300 °C 生长 AZO 覆盖于 Cu 网格之上的复合膜能获得最佳的综合透明导电性能, AZO 在保证复合膜的耐磨擦性和抗氧化性的同时, 提供一定的电子传输能力. 进一步优化各层的生长参数, 获得了可见光区透过率为 86.4% 且方块电阻低至 $4.9 \Omega/\text{sq}$ 的 AZO/Cu 网格复合膜, 品质因数高达 $4.73 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, 其高透低阻特性对透明导电材料的产业化具有重要意义. AZO/Cu 网格复合膜作为电加热膜, 表现出在低电压下的快速电热响应, 发热均匀且循环性能稳定. 成本低廉、绿色环保、光电性能优异的 AZO/Cu 网格复合膜在透明光电器件领域和透明加热领域具有广泛的应用前景.

参考文献

- [1] Liu H Y, Yan Y, Wang Y L, Wu J H, Zhang G L, Li L 2015 *J. Aeronautical Mater.* **35** 63 (in Chinese) [刘宏燕, 颜悦, 望咏林, 伍建华, 张官理, 厉蕾 2015 *航空材料学报* **35** 63]
- [2] Liu S L, Xin Z Q, Li X, Fang Y, Li Y L, Mo L X, Li L H 2015 *J. Functional Mater. Dev.* **21** 13 (in Chinese) [刘世丽, 辛智青, 李修, 方一, 李亚玲, 莫黎昕, 李路海 2015 *功能材料与器件学报* **21** 13]
- [3] Yang Z L, Fei C C, Cheng C, Zhang H M 2019 *Chin. J. Luminescence* **40** 238 (in Chinese) [杨桢林, 费纯纯, 成程, 张宏梅 2019 *发光学报* **40** 238]
- [4] Hautocoeur J, Colombel F, Himdi M, Castel X, Cruz E M 2013 *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* **12** 933
- [5] Zhao Z Y, Xia K Q, Hou Y, Zhang Q H, Ye Z Z, Lu J G 2021 *Chem. Soc. Rev.* **50** 12702
- [6] Bel Hadj Tahar R, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 2631
- [7] Liao Y Q, Li Y J, Huang T M 2014 *Dongfang Electric. Review* **28** 13 (in Chinese) [廖亚琴, 李愿杰, 黄添懋 2014 *东方电气评论* **28** 13]
- [8] Lu J G, Fujita S, Kawaharamura T, Nishinaka H, Kamada Y, Ohshima T, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhang Y Z, Zhu L P, He H P, Zhao B H 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 083705
- [9] Lu J G, Ye Z Z, Zeng Y J, Zhu L P, Wang L, Yuan J, Zhao B H, Liang Q L 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 073714
- [10] Li J, Yang Y, Zhu K, Wei T F, Wang M Q, Zhu C T, Song W J 2015 *Sci. Sin. Technol.* **45** 941 (in Chinese) [李佳, 杨晔, 朱科, 魏铁锋, 王木钦, 朱超挺, 宋伟杰 2015 *中国科学: 技术科学* **45** 941]
- [11] Jiang Q J, Lu J G, Yuan Y L, Cai H, Zhang J, Deng N, Ye Z Z 2014 *Mater. Lett.* **123** 14
- [12] Gong L, Lu J, Ye Z 2011 *Thin Solid Films* **519** 3870
- [13] Wang Y P, Lu J G, Bie X, Ye Z Z, Li X, Song D, Zhao X Y, Ye W Y 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 5966
- [14] Qin L H, Yan Y Q, Yu G, Zhang Z Y, Zhama T, Sun H 2021 *Materials (Basel)* **14** 4097
- [15] Catrysse P B, Fan S 2010 *Nano Lett.* **10** 2944
- [16] Afshinmanesh F, Curto A G, Milaninia K M, van Hulst N F, Brongersma M L 2014 *Nano Lett.* **14** 5068
- [17] Jang C, Jiang Q J, Lu J G, Ye Z Z 2015 *J. Mater. Sci. Technol.* **31** 1108
- [18] Khan A, Lee S, Jang T, Xiong Z, Zhang C, Tang J, Guo L J, Li W D 2016 *Small* **12** 3021

- [19] Liu W, Fang Y, Xu Y F, Li X, Li L H 2014 *Sci. China Tech. Sci.* **57** 2536
- [20] Choi K H, Kim J Y, Lee Y S, Kim H J 1999 *Thin Solid Films* **341** 152
- [21] Yang T L, Zhang Z S, Song S M, Li Y H, Lv M S, Han S H, Pang Z Y 2009 *Acta Energetica Solaris Sinica* **30** 1209 (in Chinese) [杨田林, 张之圣, 宋淑梅, 李延辉, 吕茂水, 韩圣浩, 庞智勇 2009 *太阳能学报* **30** 1209]
- [22] Wang Y P, Lu J G, Bie X, Gong L, Li X, Song D, Zhao X Y, Ye W Y, Ye Z Z 2011 *J. Vac. Sci. Technol. A* **29** 031505
- [23] Sahu D R, Huang J L 2007 *Microelectron. J.* **38** 299
- [24] Chen Z, Li W, Li R, Zhang Y, Xu G, Cheng H 2013 *Langmuir* **29** 13836
- [25] Tran N H, Duong T H, Kim H C 2017 *Sci. Rep.* **7** 15093
- [26] Jiu J, Nogi M, Sugahara T, Tokuno T, Araki T, Komoda N, Suganuma K, Uchida H, Shinozaki K 2012 *J. Mater. Chem.* **22** 23561
- [27] Li L, Fan Q, Xue H, Zhang S, Wu S, He Z, Wang J 2020 *Rsc Adv.* **10** 9894
- [28] Zhu C, Tan R, Song W, Ouyang B, Cai M, Zhou S, Lu Y, Li N 2018 *Mater. Res. Express.* **5** 066427
- [29] Zhou W X, Chen J, Li Y, Wang D B, Chen J Y, Feng X M, Huang Z D, Liu R Q, Lin X J, Zhang H M, Mi B X, Ma Y W 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 11122
- [30] Kang J, Kim H, Kim K S, Lee S K, Bae S, Ahn J H, Kim Y J, Choi J B, Hong B H 2011 *Nano Lett.* **11** 5154
- [31] Kim Y, Lee H R, Saito T, Nishi Y 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 153301
- [32] Vosgueritchian M, Lipomi D J, Bao Z 2012 *Adv. Funct. Mater.* **22** 421
- [33] Kim Y H, Sachse C, Machala M L, May C, Müller-Meskamp L, Leo K 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 1076
- [34] Li H, Liu Y, Su A, Wang J, Duan Y 2019 *Sci. Rep.* **9** 17998
- [35] Kim T H, Choi B H, Park J S, Lee S M, Lee Y S, Park L S 2010 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **520** 485
- [36] Acosta M, Mendez-Gamboa J, Riech I, Acosta C, Zambrano M 2019 *Superlattices Microstruct.* **127** 49

Transparent conductive ZnO:Al/Cu mesh composite film and its electric heating performance^{*}

Lu Yang-Dan Lü Jian-Guo[†] Yang Ru-Qi Lu Bo-Jing
Zhu Li-Ping Ye Zhi-Zhen[‡]

(State Key Laboratory of Silicon Materials, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(Received 23 March 2022; revised manuscript received 20 April 2022)

Abstract

Transparent conductive films (TCFs) play an indispensable role in optoelectronic devices because of their high conductivity and high optical transmittance. In order to obtain indium-free transparent conductive films with better performance, we need to improve the conductivity, while not damaging the transmittance. Metal mesh is highly conductive but prone to oxidation and abrasion, while transparent conductive oxide (TCO) is stable but less conductive. Thus, we composite the metal mesh with the stable TCO to achieve complementary advantages. In this work, we fabricate a hexagonal Cu mesh and then cover the Cu mesh with Al-doped ZnO (AZO) film by using lithography and magnetron sputtering. The line width and length of mesh are 15 μm and 150 μm , respectively, which are not visible to the naked eye. The effect of AZO growth temperature on the properties of such AZO/Cu mesh composite film is studied and the optimal temperature is 300 $^{\circ}\text{C}$. By designing the mesh and optimizing the process, the transmittance (400–800 nm), sheet resistance and FoM of AZO/Cu mesh composite film reach 86.4%, 4.9 Ω/sq and $4.73 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, respectively, thus possessing both transparent and conductive property. Because of its low cost, competitive optoelectronic performance and stability, the potential applications of AZO/Cu mesh composite film in transparent electronics are fantastic. When used as a transparent conductor to connect LED to 3 V DC power, the luminance of LED in series with AZO/Cu mesh composite film is lighter than that of AZO film and Cu mesh. According to the Ohmic heating effect of electric current passing through a conductor, AZO/Cu mesh composite film can be designed as electric heating film. At low voltage safe for human body, AZO/Cu mesh composite film can implement fast, uniform and stable heat. In the cyclic electric heating test, the AZO/Cu mesh composite film can be heated rapidly to 175 $^{\circ}\text{C}$ all the time, showing a fast temperature response and stable cyclic performance. More importantly, the AZO is itself transparent and conductive and prevents the metal from oxidizing effectively, thus ensuring the overall performance and maintaining the electric heating response. The experimental result and simulation application show that the AZO/Cu mesh composite film has a great potential application in transparent and heating film for defogging and defrosting glass.

Keywords: ZnO, metal mesh, transparent conductive film, electric heating film

PACS: 73.61.-r, 78.55.Et, 81.15.Cd, 84.32.Ff

DOI: 10.7498/aps.71.20220529

^{*} Project supported by the Zhejiang Provincial Key Research and Development Program, China (Grant No. 2021C01030) and the “Pioneer” and “Leading Goose” R&D Program of Zhejiang Province, China (Grant No. 2021C01SA301612).

[†] Corresponding author. E-mail: lujianguo@zju.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yez@zju.edu.cn

透明导电ZnO:Al/Cu网格复合膜及其电加热性能

陆杨丹 吕建国 杨汝琪 陆波静 朱丽萍 叶志镇

Transparent conductive ZnO:Al/Cu mesh composite film and its electric heating performance

Lu Yang-Dan Lü Jian-Guo Yang Ru-Qi Lu Bo-Jing Zhu Li-Ping Ye Zhi-Zhen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 187304 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220529

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220529>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于裂纹模板法的金属网格透明导电薄膜制备及性能改进

Preparation and performance improvement of metal grid transparent conductive film based on crack template method

物理学报. 2022, 71(15): 154201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220101>

F, Al共掺杂ZnO透明导电薄膜的制备及掺杂机理研究

Insight of the doping mechanism of F and Al co-doped ZnO transparent conductive films

物理学报. 2020, 69(19): 197801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200580>

一种具有减反射性能的Cu₂ZnSnS₄太阳能电池透明导电氧化物薄膜

Transparent conductive oxide film with antireflective properties for Cu₂ZnSnS₄ solar cells

物理学报. 2020, 69(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200897>

低光学衍射随机六元环金属网络导电膜

Low optical diffraction random hexagonal structure metallic network conductive films

物理学报. 2022, 71(13): 134202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212010>

面向空耦电声换能器应用的高性能FEP/PTFE复合膜压电驻极体

High performance laminated FEP/PTFE piezoelectret films for air-borne sound transducers

物理学报. 2022, 71(2): 027701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211609>

过渡金属元素X(X=Mn,Fe,Co,Ni)掺杂对ZnO基阻变存储器性能的影响

Effect of transition metal element X (X=Mn, Fe, Co, and Ni) doping on performance of ZnO resistive memory

物理学报. 2018, 67(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172459>