

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.08.011

镀铜银纳米线导电薄膜精细电路蚀刻的研究

梁雨轩*, 张晓东, 黄林泉, 刘楠

(陕西煤业化工技术研究院有限责任公司, 陕西 西安 710070)

摘要: 采用黄光湿法蚀刻工艺, 调整过氧化氢和乙酸的比例, 研究了不同蚀刻液配方对镀铜银纳米线导电薄膜的蚀刻效果及蚀刻时间对图案化镀铜银纳米线导电薄膜沟道的影响。结果表明, 最佳蚀刻配方为去离子水 90 g、过氧化氢 2 g、乙酸 7 g, 最佳蚀刻时间为 150 s。采用此蚀刻液配方蚀刻镀铜银纳米线导电薄膜, 蚀刻前后光电性能无变化。

关键词: 银纳米线; 镀铜; 蚀刻; 光电性能; 过程控制

中图分类号: TN873.93

文献标识码: A

Study on Fine Circuits Etching of Copper-Plated Silver Nanowire Conductive Film

LIANG Yuxuan*, ZHANG Xiaodong, HUANG Linqun, LIU Nan

(Shaanxi Coal Chemical Industry Technology Research Institute Co. Ltd., Xi'an 710070, China)

Abstract: The yellow light wet etching process was used to study the effect of different etching solution formulations on the conductive film of copper-plated silver nanowires and the etching time on the patterned copper-plated silver nanowire conductive film channel by adjusting the ratio of hydrogen peroxide and acetic acid. The results shows that the best etching solution formulation is 90 g deionized water, 2 g hydrogen peroxide, 7 g acetic acid, and the best etching time is 150 s. Using this etching solution to etch the copper-plated silver nanowire conductive film, there is no change in the photoelectric performance before and after etching.

Keywords: silver nanowire; copper plated; etching; photoelectric performance; process control

银纳米线透明导电薄膜与传统 ITO 材料相比具有可弯折、触控灵敏、工艺简单、成本低廉等优点, 在未来柔性手机触控屏、柔性液晶显示器等方面有广阔的发展空间^[1-3]。随着屏幕尺寸越来越小及布线电路精细化程度不断提高, 对银纳米线触屏传感器的制作工艺提出了很大的挑战^[4-5]。传统方法是在银纳米线导电薄膜上丝网印刷银浆做导电层^[6-7], 但品质难以控制且良率较差, 本文采用一种新型镀铜银纳米线导电薄膜, 通过黄光工艺湿法蚀刻出导电路, 其线宽小、线距小、稳定性好, 效率与良率较高。

目前, 蚀刻工艺常采用激光蚀刻和湿法蚀刻, 激光蚀刻存在设备造价高、蚀刻尺寸受设备限制、精密图形蚀刻速度慢等问题, 湿法蚀刻价格低、蚀刻均匀、速度快且无尺寸限制, 可以通过黄光工艺实现卷对卷大尺寸膜材蚀刻^[8]。采用湿法蚀刻在镀铜银纳米线导电薄膜上蚀刻出导电路, 而对银纳米线及保护胶层不破坏, 需要严格控制蚀刻时间^[9]。因此, 本文提出一种可以选择性蚀刻铜的蚀刻液配方, 并对图案化的镀铜银纳米线导电薄膜蚀刻时间对沟道的影响进行研究, 为银纳米线触屏传感器的制造及应用提供良好的技术基础。

收稿日期: 2020-06-23

修回日期: 2020-07-01

作者简介: 梁雨轩(1992—), 女, 研究生, 工程师, 主要研究方向: 新能源、新材料, email: 1258497971@qq.com

1 实验

1.1 试剂

所用试剂包括:过氧化氢、乙酸、氢氧化钾、银纳米线墨水、保护胶。

1.2 镀铜银纳米线薄膜制备

镀铜银纳米线薄膜是一种三层结构的新型导电薄膜材料。首先采用湿法涂布工艺将银纳米线墨水喷涂在柔性基底并烘干,然后涂布一层保护胶,防止银纳米线从基底剥落,喷涂保护胶时需裸露出部分银纳米线以便测试方阻。湿法涂布的两层结构即为银纳米线透明导电薄膜。在银纳米线导电薄膜上磁控溅射一层约 80 nm 的铜层,即为镀铜银纳米线导电薄膜。

1.3 镀铜银纳米线薄膜蚀刻工艺

1.3.1 镀铜银纳米线薄膜蚀刻

量取三份 1 g 过氧化氢,分别量取 3 g、5 g、7 g 的乙酸加入 90 g 去离子水中;量取三份 2 g 过氧化氢,分别量取 3 g、5 g、7 g 的乙酸加入 90 g 去离子水中,搅拌均匀,六种蚀刻液配制完成。将镀铜银纳米线导电薄膜裁为 3 cm×3 cm 的样片,用胶带粘住一半,将其放入不同的蚀刻液中浸泡并观察记录蚀刻完全时所需的时间。

1.3.2 镀铜银纳米线薄膜图案化蚀刻

将镀铜银纳米线薄膜经过黄光工艺流程的覆保护干膜、曝光、显影处理后,得到图案化的导电膜,将其裁剪成 5 cm×5 cm 的样片,浸泡在蚀刻液中蚀刻。蚀刻完成后,称取 3 g 氢氧化钾加入至 100 g 去离子水中,50 ℃ 条件下搅拌至完全溶解,将图案化的导电膜浸泡在溶液中 2 min,褪去保护干膜,然后用去离子水清洗并用压缩空气吹干。

1.4 测试表征

采用 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)及光学显微镜观察薄膜的形貌;采用 RTS-8 型四探针测试仪测量薄膜表面方块电阻(简称方阻);采用 UV-3600PLUS 分光光度计检测薄膜的透过率和雾度。

2 结果与讨论

2.1 蚀刻液对铜蚀刻的影响

表 1 为不同配方的蚀刻液处理镀铜银纳米线薄膜的蚀刻时间。可以看出,当过氧化氢含量为 1 g

时,蚀刻时间达 240 s 后样品表面均只有部分铜被蚀刻,但过氧化氢含量提高到 2 g 时,均可以将铜完全蚀刻,且随着蚀刻液中乙酸含量增加,蚀刻速率加快。

表 1 不同蚀刻液的蚀刻时间

Tab.1 Etching time of different etching solutions

名称	H ₂ O/g	H ₂ O ₂ /g	CH ₃ COOH/g	蚀刻时间/s
第 1 组	90	1	3	240 s 部分蚀刻
第 2 组	90	1	5	240 s 部分蚀刻
第 3 组	90	1	7	240 s 部分蚀刻
第 4 组	90	2	3	172 s 完全蚀刻
第 5 组	90	2	5	159 s 完全蚀刻
第 6 组	90	2	7	150 s 完全蚀刻

图 1 为在含 1 g 过氧化氢的蚀刻液中镀铜银纳米线薄膜部分蚀刻后的形貌。可以看出,蚀刻时间达 240 s 后,薄膜表面变粗糙,铜层产生孔洞,部分位置露出下层颗粒尺寸约 40 nm 的圆球形保护胶。

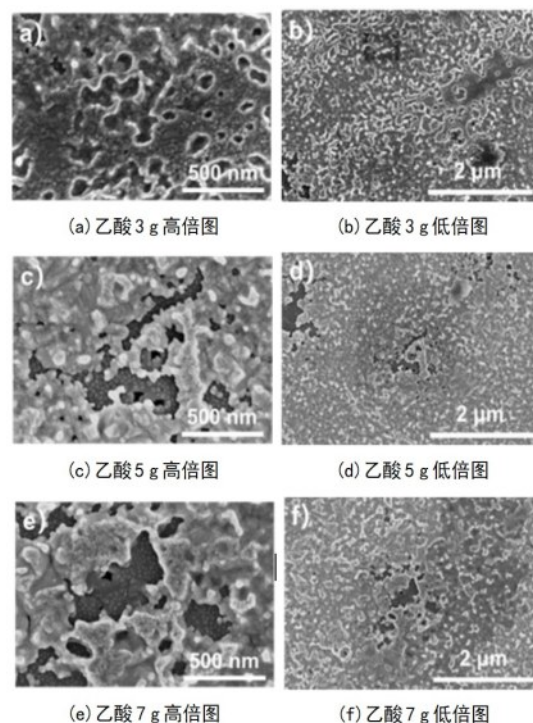


图 1 不同乙酸含量的蚀刻液蚀刻后的薄膜形貌

Fig.1 Film morphology after etching with different content of acetic acid

图 2 为在含 2 g 过氧化氢的蚀刻液中薄膜完全蚀刻后的形貌。可以看出表面铜层均已完全蚀刻,露出保护胶及银纳米线,但下层结构未遭到破坏,说明此蚀刻液配方具有较好的选择性。

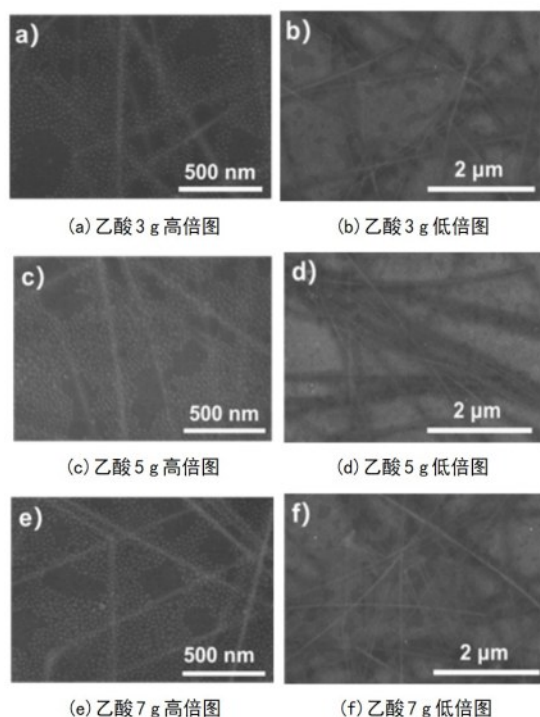


图2 薄膜铜层完全蚀刻后的形貌

Fig.2 The morphology of the film copper layer completely etched

在工业应用上,镀铜薄膜需满足蚀刻后不能影响导电薄膜的光电性能。表2为镀铜银纳米线导电薄膜蚀刻后的光电性能与镀铜前的性能对比。可以看出,在含2 g过氧化氢的蚀刻液中完全刻蚀铜后,薄膜的方阻(厚度保持不变下正方形面积任意对边间的电阻, Ω/\square)、透过率(投射并透过物体的辐射能与投射到物体上的总辐射能之比,%)及雾度(偏离入射光 2.5° 角以上的透射光强占总透射光强的百分数,%)基本不随乙酸含量的变化而变化,说明此蚀刻液配方对银纳米线透明导电薄膜的光电性能基本没有影响,具有很好的工业应用性。

表2 蚀刻后导电薄膜的光电性能

Tab.2 Photoelectric properties of conductive film after etching

光电性能	平均方阻/ (Ω/\square)	平均透过 率/%	峰值透过 率/%	雾度/%
镀铜前薄膜	43.9	89.31	92.84	1.35
第4组	44.4	88.02	91.51	1.37
第5组	43.1	89.30	92.31	1.34
第6组	43.6	89.56	92.61	1.36

综上所述,镀铜银纳米线导电薄膜蚀刻液可选择能将铜层蚀刻完全且蚀刻速率更快的配方,即最佳蚀刻配方为:去离子水90 g、过氧化氢2 g、乙酸7 g。

2.2 蚀刻时间对蚀刻沟道的影响

对镀铜银纳米线导电薄膜表面铜层进行图案化蚀刻时,由于电路之间的线宽线距只有 $80\mu\text{m}$,因此需要注意对蚀刻时间的把控。蚀刻时间过短则有可能部分铜未被蚀刻,导致不能形成完整的布线电路。蚀刻时间过长则会导致铜的过蚀、侧蚀现象,如图3所示,甚至可能将线宽较小的精细电路完全蚀断。这是由于铜层蚀刻时干膜保护需留下的电路区域,而蚀刻是由未受保护区域的铜层从表面向下进行蚀刻,当蚀刻到一定深度时,蚀刻液与垂直保护干膜方向的铜接触并发生蚀刻反应,开始产生侧蚀,蚀刻时间越长,侧蚀越严重,这就可能影响布线电路的导电性能。

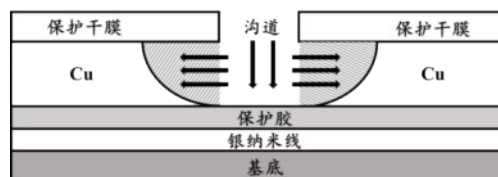


图3 薄膜铜层侧蚀示意图

Fig.3 Schematic diagram of side etching of copper layer on the film

图4为最佳配方图案化蚀刻过程的光学图像,图5为图案化蚀刻过程的SEM图像。可以看出铜层的蚀刻过程是从干膜与待蚀刻铜层的交界处发生,蚀刻10 s时,仅在交界处有少量蚀刻痕迹,沟道中间未蚀刻。蚀刻时间20 s时,沟道由中心向两边开始蚀刻,沟道中心呈现蜂窝状孔洞;蚀刻60 s时,十字沟道中间的铜层蚀刻完全,从而露出银纳米线透明导电薄膜。蚀刻时间120 s时,蚀刻的范围进一步扩大,更多的银纳米线薄膜裸露出来。蚀刻时间达150 s时,沟道完全蚀刻,边缘整齐,即为最佳蚀刻时间。随着蚀刻时间进一步增加,发生了明显的侧蚀现象,蚀刻出的沟道变宽,且沟道边缘变得粗糙。此时蚀刻出的电路表面积变小、电阻变大,电路导电性能不稳定,不能用于传感器的制作。

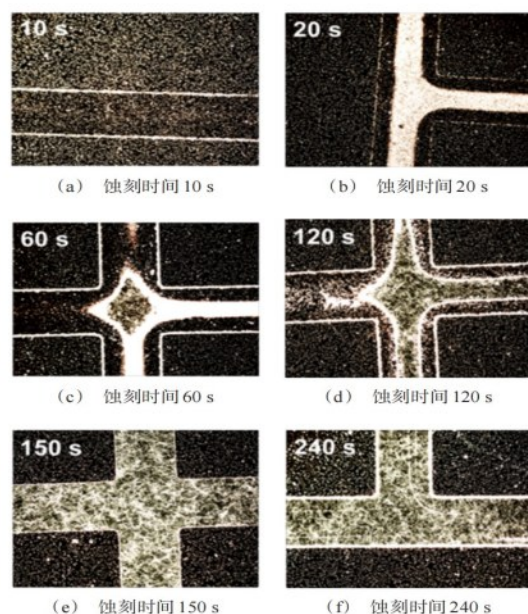


图4 图案化薄膜蚀刻过程的光学图像

Fig.4 Optical image of patterned film etching process

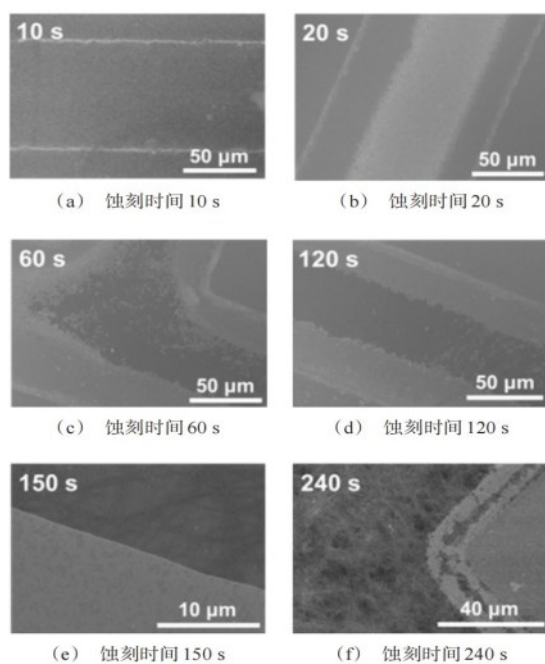


图5 图案化薄膜蚀刻过程的SEM图像

Fig.5 SEM image of patterned film etching process

3 结论

(1) 镀铜银纳米线导电薄膜的最佳蚀刻液配方为: 去离子水 90 g、过氧化氢 2 g、乙酸 7 g。该蚀刻液选择性好, 将铜层完全刻蚀后不影响薄膜的光学性能。

(2) 在图案化薄膜蚀刻过程中, 需控制蚀刻时间防止发生侧蚀。本文制备的镀铜银纳米线导电薄膜的最佳蚀刻时间为 150 s。

参考文献

- [1] Langley D, Giusti G, Mayousse C, et al. Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review[J]. Nanotechnology, 2013, 24(45): 452001.
- [2] Sun Y, Xia Y. Large-scale synthesis of uniform silver nanowires through a soft, self-seeding, polyol process[J]. Advanced Materials, 2002, 14(11): 833-837.
- [3] Mol Menampambath M, Muhammed Ajmal C, Hee Kim K, et al. Silver nanowires decorated with silver nanoparticles for low-haze flexible transparent conductive films[J]. Scientific Reports, 2015, 5(1): 16371.
- [4] 文亚男, 陈际达, 鄢婷, 等. 改进单纯形优化用于电解蚀刻制备印制电路板精细线路[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(15): 787-791.
- [5] 张洪文. 用于精细印制电路的无粗糙化铜箔技术[J]. 覆铜板资讯, 2007(02): 39-42.
- [6] Mao Y, Zhu M, Wang W, et al. Well-defined silver conductive pattern fabricated on polyester fabric by screen printing a dopamine surface modifier followed by electroless plating[J]. Soft Matter, 2018, 14(7): 1260-1269.
- [7] 周群飞, 饶桥兵, 曹忠, 等. 采用全银浆图案印刷制程实现触控屏功能的制作方法: 201610443378.8 [P]. 2017-12-29.
- [8] 王红松. 浅谈化学蚀刻技术的发展及意义[J]. 化工管理, 2020(4): 8-9.
- [9] 杨为正. 丝网印刷与金属蚀刻技术[J]. 网印工业, 2019, 11(4): 15-19.