



УДК 539.2

^{1,2,3}А. С. Воронин, ^{2,3}Ф. С. Иванченко,
^{3,4}М. М. Симунин, ³Ю. В. Фадеев,
^{2,3}А. В. Шиверский, ^{1,3}С. В. Хартов

¹Отдел молекулярной электроники КНЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

³ООО «ФанНано», г. Красноярск, Россия

⁴Национальный исследовательский университет «МИЭТ», г. Москва, Россия

ПРОЗРАЧНЫЕ ИК-НАГРЕВАТЕЛИ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРЯНОЙ МИКРОСЕТКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ЛИТОГРАФИИ

Представлена перспективная низкозатратная методика формирования прозрачных проводящих покрытий на основе металлической микросетки, формируемой при помощи самоорганизованного шаблона. Разработанное покрытие исследовано в качестве прозрачного нагревательного элемента, показана высокая однородность нагрева и стабильность микросетки при высоких мощностях (7,5 кВт/м²).

Ключевые слова: золь-гель литография, микросетка, ИК-нагреватели, прозрачные проводящие покрытия.

^{1,2,3}A. S. Voronin, ^{2,3}F. S. Ivanchenko, ^{3,4}M. M. Simunin,
³Yu. V. Fadeev, ^{2,3}A. V. Shiverskiy, ^{1,3}S. V. Khartov

¹Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

³FunNano, Krasnoyarsk, Russia

⁴National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Russia

TRANSPARENT IR COLLOID NETWORK SUBSTRATE HEATERS USING SOL-GEL LITHOGRAPHY

The paper presents an advanced cost-effective method for fabrication of transparent conductive coatings on the basis of metallic micronet that is formed on a self-organized pattern. The designed coating has been tested as a transparent heating element and demonstrated a high thermal homogeneity and stability of micronet at high capacity (7,5 kWt/m²).

Key words: gel sol lithography, micronet, IR heaters, transparent conductive coatings.

Прозрачные гибкие ИК-нагреватели являются перспективным направлением исследований с целью создания систем распределенного нагрева [1; 2]. При помощи

ИК-нагревателей появляется возможность местного обогрева только тех площадей в помещении, в которых это необходимо без обогрева всего объема помещения; тепловой эффект от инфракрасных нагревателей ощущается сразу после включения, что позволяет избежать предварительного нагрева

помещения. Эти факторы снижают затраты энергии.

Актуальным направлением создания ИК-нагревателей является использование в качестве токонесущей системы слоёв и пленок микро- и нанопроводников. Такая модификация позволяет придать ИК-нагревателю высокую оптическую прозрачность, что выглядит перспективно в контексте создания электрообогреваемых окон. В ряде работ показана возможность формирования микро- и наносетчатых прозрачных проводящих покрытий методами литографии [3–6]. Однако данные методы достаточно дороги, что и препятствует появлению на рынке гибких прозрачных ИК-нагревателей на основе литографических микро- и нанопокровов.

Нашей группой предложена методика формирования прозрачных микросетчатых покрытий за счет напыления металла на самоорганизованный шаблон, получаемый в процессе высыхания толстых пленок коллоидных растворов. В ряде работ было показано, что при высыхании тонкие пленки коллоидных растворов за счет испарения растворителя квазиупорядоченно растрескиваются [7; 8]. Причиной растрескивания пленки геля является развитие механических деформаций в результате его сжатия при высыхании, с одной стороны, и прочной адгезии к подложке – с другой. Характер распространения трещин строго зависит от толщины слоя геля.

Технологический процесс формирования ППП состоит из 5 этапов. Первый этап – подготовка подложки, так как адгезия между гелем и подложкой является ключевым параметром, позволяющим получать систему с контролируемым рисунком растрескивания; второй этап – нанесение геля на подложку; третий – переход золя в гель с последующим образованием самоорганизованного шаблона (параметры шаблона контролируются толщиной слоя прекурсора); четвертый – вакуумное напыление тонких (200 нм) слоев металла (Ag), за счет разности высот между поверхностью темплата и подложкой пленка металла осаждается не сплошным слоем, в результате чего появляется возможность селективного удаления темплата с излишками напыленного металла; пятый этап – селективное удаление темплата.

В качестве материала шаблона использовался раствор поликремниевой кислоты, полученный реакцией гидролиза тетраэток-

сисилана в кислой среде (рН 2). Раствор наносился на стеклянную подложку методом раскатки (толщина слоя 36,58 мкм). После нанесения пленку сушили на воздухе в течение 15 минут, в процессе сушки происходило испарение растворителя, за счет чего формировалась перколированная сетка трещин.

На рис. 1, а показан внешний вид шаблона. В качестве прототипа электрообогреваемого прозрачного покрытия была выбрана микросетка, сформированная на базе кремнеземного шаблона, в качестве подложки выступало стекло, в качестве материала микросетки было взято серебро в связи с низким значением поверхностного сопротивления и высокой термической стабильностью, толщина слоя серебра равнялась 200 нм. Удельное поверхностное сопротивление составляло 10,4 Ом/□ для образца на стекле, площади образцов 6 x 4,2 см² (рис. 1, в).

Микросетчатые прозрачные покрытия обладают плоским спектром пропускания в диапазоне 400–1600 нм, что позволяет использовать разработанные покрытия как прозрачные электроды в качестве токосъемных также в системах, работающих в ИК-диапазоне. Серебряная микросетка на стекле толщиной 200 нм имеет оптическое пропускание на длине волны 550 нм, равное 92,5 % (за вычетом френелевского отражения от границ подложки).

Для изучения параметров прозрачного нагревателя через образец пропускался электрический ток, омически нагревая образец. Термограммы измерялись при помощи тепловизора марки Testo 875-2. Термограмма и термические характеристики покрытий показаны на рис. 2.

Термограмма демонстрирует однородный нагрев по всей площади исследуемого покрытия, в некоторых областях имеется незначительный разброс 1,5–3,0 °С, что, вероятнее всего, связано с небольшими флуктуациями поверхностного сопротивления покрытий. Скорость нагрева покрытия обусловлена тепловыми параметрами подложки, из-за этого выход на плато у покрытия происходит за 150–170 сек. В том случае, когда подложкой выступает ПЭТ, нагрев происходит за 50–60 сек. Стоит отметить высокую стабильность серебряных микросеток, даже при нагреве до 100 °С (рис. 3, б) микросетка не подвержена деградации и сохраняет неизменным своё поверхностное сопротивление.

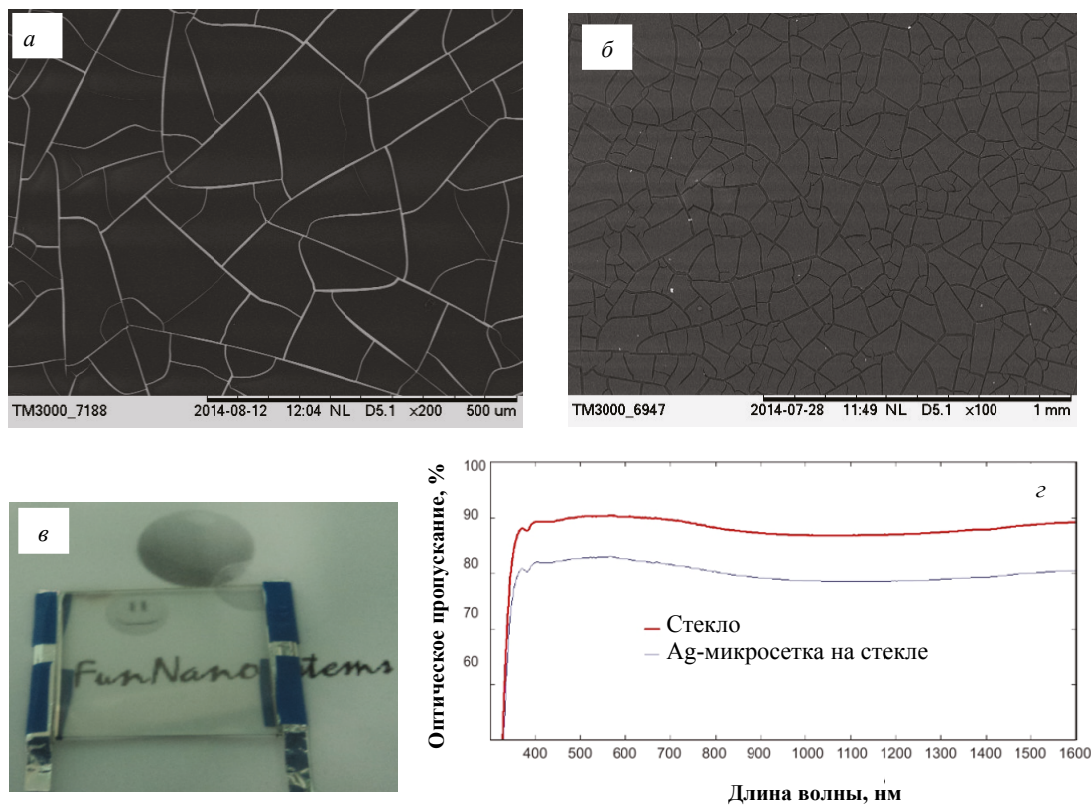


Рис. 1. Кремнеземный шаблон на стекле (а); готовое микросетчатое покрытие (б); внешний вид прозрачного нагревателя на основе серебряной микросетки (в); спектральное оптическое пропускание серебряного микросетчатого покрытия на стекле (г)

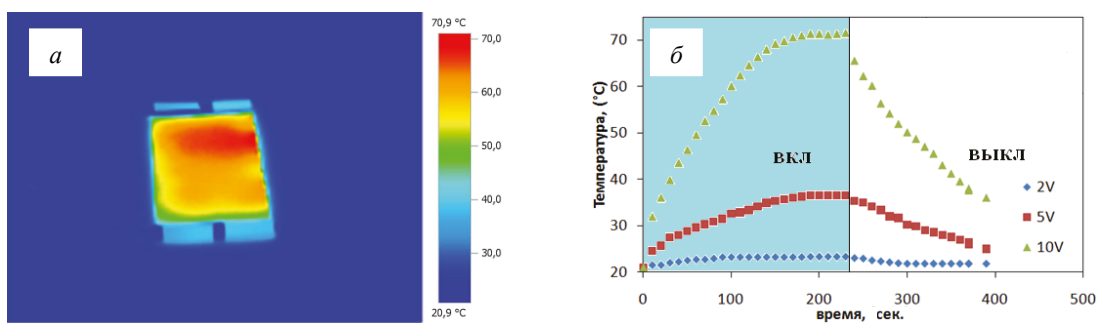


Рис. 2. Термограмма покрытия при токе 0,96 А (а); температурные профили при различном токе, пропускаемом через покрытие (б)

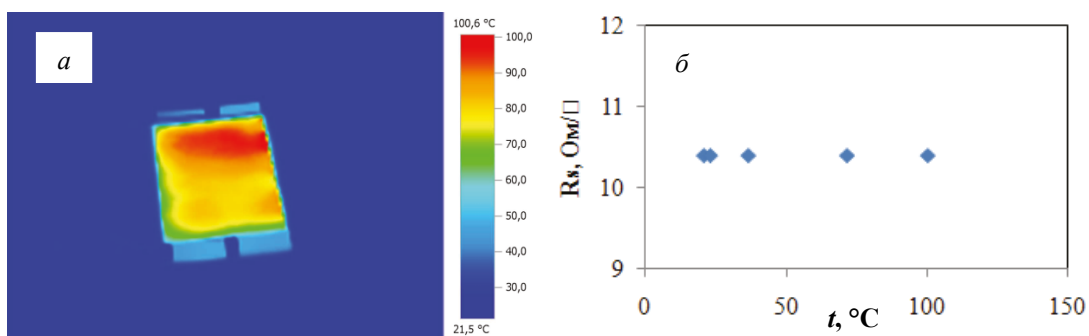


Рис. 3. Термограмма покрытия при токе 1,44 А (а); поверхностное сопротивление покрытия после актов омического нагрева (б)

В ходе последнего эксперимента через покрытие на стекле «прокачивалась» мощность, равная $7,5 \text{ кВт/м}^2$, при минимальных требованиях от 100 Вт/м^2 , данный факт подтверждает перспективность разрабатываемых покрытий.

В заключение стоит отметить тот факт, что разработанная технология может быть масштабирована до реального производства. Показана возможность формирования однородного шаблона на образцах большой площади и на рулонированных полимерных подложках. Возможность рулонированного формирования микросетчатых покрытий позволит снизить стоимость квадратного метра прозрачного проводящего покрытия до 2–4\$, тогда как стоимость наиболее популярного коммерческого прозрачного проводящего покрытия (ИТО) составляет порядка 30\$ за квадратный метр.

Библиографические ссылки

1. J. Kang, H. Kim, K. S. Kim, S.-K. Lee, S. Bae, J.-H. Ahn, Y.-J. Kim, J.-B. Choi, and B. H. Hong / High-Performance Graphene-Based Transparent Flexible Heaters. *Nano Lett.*, 11 (12), pp. 5154–5158, 2011.
2. T.Y. Kim, Y. W. Kim, H. S. Lee, H. Kim, W.S. Yang and K. S. Suh / Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters. *Adv. Funct. Mater.*, 23, 1250–1255, 2013.
3. M. K. Kwak, J. G. Ok, J. Y. Lee, L. J. Guo / Continuous phase-shift lithography with a roll-type mask and application to transparent conductor fabrication, *Nanotechnology* 23, 344008 (2012).
4. S. H. Ahn, L. J. Guo / High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates *Adv. Mater.* 20, 2044 (2008).
5. K.-H. Lee, S.-M. Kim, H. Jeong, Y. Pak, H. Song, J. Park, K.-H. Lim, J.-H. Kim, Y. S. Kim, H. C. Ko, I. K. Kwon and G.-Y. Jung / All-Solution-Processed Transparent Thin Film Transistor and Its Application to Liquid Crystals Driving, *Adv. Mater.* 25, 3209 (2013).
6. J. Zhu, X. Zhu, R. Hoekstra, L. Li, F. Xiu, M. Xue, B. Zeng, and K. L. Wang / Metallic nanomesh electrodes with controllable optical properties for organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 100, 143109 (2012).
7. L. Pauchard / Patterns caused by buckle-driven delamination in desiccated colloidal gels, *Europhys. Lett.* 74, 188 (2006).
8. Z. Neda, K.-T. Leung, L. Jozsa, M. Ravasz / Spiral Cracks in Drying Precipitates, *Phys. Rev. Lett.* 88, 095502 (2002).

*Статья поступила в редакцию
27.10.2014 г.*