



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104412336 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 11

(21) 申请号 201480001120. 1

代理人 杨林洁

(22) 申请日 2014. 04. 03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01B 5/14(2006. 01)

61/809, 224 2013. 04. 05 US

61/809, 354 2013. 04. 06 US

61/809, 353 2013. 04. 06 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 11. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2014/074717 2014. 04. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/161499 EN 2014. 10. 09

(71) 申请人 苏州诺菲纳米科技有限公司

地址 215028 江苏省苏州市工业园区星湖街

218 号生物纳米园 A4-308

(72) 发明人 潘克菲

(74) 专利代理机构 苏州威世册知识产权代理事

务所(普通合伙) 32235

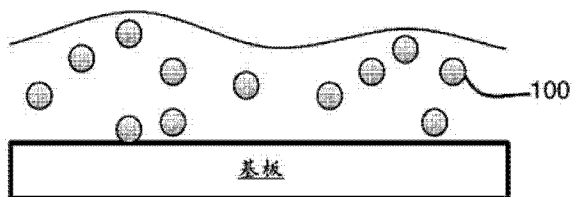
权利要求书1页 说明书17页 附图10页

(54) 发明名称

具有表面官能化金属纳米线的透明导电电极、它们的结构设计及制造方法

(57) 摘要

本发明揭示了一种图案化的透明导电膜。该图案化的透明导电膜包括一个基板以及位于所述基板顶部的主要单层。所述主要单层包括第一区域以及第二区域,其中第一区域包括银纳米线网络以及用以防止纳米线被表面氧化的装置;所述第二区域包括若干金属纳米线、用以防止纳米线被表面氧化的装置、以及金属氧化物纳米线。



1. 一种图案化的透明导电膜,包括:
基板;
位于所述基板顶部的主要单层,包括:
第一区域,所述第一区域包括银纳米线网络以及用以防止纳米线被表面氧化的装置;
以及
第二区域,所述第二区域包括若干金属纳米线、用以防止纳米线被表面氧化的装置、以及金属氧化物纳米线。
2. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述金属纳米线是银纳米线。
3. 如权利要求 2 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域中的所述金属纳米线的直径为 50 纳米或更低。
4. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的折射率差小于 0.05。
5. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的雾度差小于 0.2%。
6. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域的尺寸大于 1 微米。
7. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域的尺寸大于 10 微米。
8. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第二区域的尺寸小于 200 微米。
9. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第二区域的尺寸小于 100 微米。
11. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述单层的厚度为 50-150 纳米之间。
12. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的纳米线的平均长度大于 2:1。
13. 一种图案化的透明导电膜,包括:
基板;
位于所述基板顶部的主要单层,包括:
第一区域,所述第一区域包括银纳米线网络;以及
第二区域,所述第二区域包括金属纳米线,其中第二区域中的所述金属纳米线的平均长度比第一区域的短。
14. 如权利要求 13 所述的透明导电膜,其特征在于:所述金属纳米线是银纳米线。
15. 如权利要求 13 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第二区域具有较短的表面官能化金属纳米线。
16. 如权利要求 13 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的导电性比大于 1000。
17. 如权利要求 14 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的折射率差小于 0.05。
18. 如权利要求 14 所述的透明导电膜,其特征在于:所述第一区域和所述第二区域之间的雾度差小于 0.2%。
19. 如权利要求 1 所述的透明导电膜,其特征在于:进一步包括一个或多个抗反射层、防眩光层、粘接层、阻挡层、硬质涂层或保护膜。

具有表面官能化金属纳米线的透明导电电极、它们的结构 设计及制造方法

技术领域

[0001] 本专利申请大体上涉及透明电极的结构及其制造方法的技术领域,尤其涉及制备具有表面官能化金属纳米线的透明电极的技术领域。

背景技术

[0002] 铟锡氧化物(ITO)作为一种传统的透明电极的透明导体已经被广泛应用在科研领域,但是它在大规模生产工艺中存在很多缺点。首先,为了制作电极,ITO是被真空沉积在基材上,但是该真空沉积工艺比较昂贵且产量低。其次,在大多数的应用中,为了确保电气性能,ITO的厚度需要达到150纳米或更厚,然而在这样的厚度下,ITO薄膜会变脆从而使之不适合于需要大面积或柔性基板的应用中。再次,为了实现良好的导电性和清晰度,ITO薄膜需要在高温下进行退火处理,最好是超过200°C,从而限制了其在诸如玻璃等耐高温基材上的应用。由于聚合物的软化点比较低,大多数基于聚合物的ITO薄膜不能同时经受为了实现高导电性和透明性的退火温度。因此,随着电光应用扩展到例如三维显示和太阳能电池等更新颖和奇特的功能,有必要设计出一种光电性能优于或者能够与ITO媲美的替代性的透明电极,但是该透明电极适合大面积柔性基板且可以通过廉价高产的方式进行制造。

[0003] 因为其制造成本低、适合量产且导电性和透明性等性能优良,包含可印刷金属纳米线的透明导电电极已经被成功的证明是一种替代产品。

[0004] 然而,大多数商业销售的透明电极均具有嵌入在基质中的金属纳米线。“基质”是指金属纳米线分布或者嵌入在其中的一种固态材料。该基质为金属纳米线提供了主体,并且提供了导电层的物理形式。该基质能够保护金属纳米线免受不利的环境因素的影响,如腐蚀和磨损。特别是,该基质能够显著降低环境中腐蚀性元素的渗透性,如湿度、酸微量、氧、硫等。

[0005] 此外,该基质为导电层提供了良好的物理和机械性能。例如,它可以提供对基板的附着力。此外,与金属氧化物膜不同,聚合物或有机聚合物或预聚物已经成为嵌入金属纳米线更好的基质,因为它们可以是强健的和灵活的,这使得它可以低成本、高产出的制造透明导体。

[0006] 但在一般情况下,基质材料比金属纳米线网络的导电性弱,甚至一些基质材料是不导电的。在聚合物基质中嵌入新的金属纳米线,降低了膜的导电性。一些电极实际上需要纳米线的一部分突出于基质材料,以能够进入导电网络,或使其表面导电。

[0007] 鉴于上述情况,有需要提供一种保护金属纳米线和提高粘着力的替代方法。另外,当要使用基质时,亦有需要提供一种能够提高基质导电性的组合物或方法。

发明内容

[0008] 在此,本发明揭示了一种具有表面官能化金属纳米线的透明导电电极。表面官能化的金属纳米线提供了一种更好的方法,以保护导电电极中的金属纳米线,提高导电层与

基板之间的粘附力,以及通过使用电极来提高装置中导电层和后续层之间粘附力。

[0009] 表面官能化的金属纳米线可以更容易地分散在导电膜中。表面官能化可以被调到保护金属纳米线抗氧化以及暴露出金属纳米线的某些表面使其表面导电。此外,具有表面官能化金属纳米线的导电电极在较低的渗透标准就能导电。并且,当电极被制作为光电设备的底部电极或顶部电极时,表面官能化提高了金属纳米线与基板、导电膜的粘合剂或者装置中的其他层之间的粘附力。

[0010] 此外,表面官能化可以通过适当选择所需浓度的功能群的来调整。例如,该功能群可以在一个合适的长度或浓度,通过使用一组合适的折射率来有效地降低反射损失和不必要的眩光。

[0011] 此外,经过表面官能化后,这些纳米线可以保留其导电性,但失去了光学光泽。这是一个基于导电薄膜来制作超低雾度(雾度 <0.5)的银纳米线的关键推动因素。当前,基于TCE的银纳米线的其中一个主要挑战是它们在低薄膜电阻时的高雾度。

[0012] 在本发明的第一方面,在一个实施方式中揭示了一种透明导电电极。该透明导电电极包括一个基板以及沉积在基板顶部的主要单导电层。其中,所述主要单导电层包括表面官能化的金属纳米线。在一个示例中,所述表面官能化的金属纳米线是这样的金属纳米线,其具有银核及卤化银保护壳的表面官能化的核-壳结构。在另一个例子中,所述表面官能化的金属纳米线是这样的金属纳米线,其具有银核及氧化银保护壳的表面官能化的核-壳结构。

[0013] 在本发明的第一方面,在另一实施方式中揭示了一种透明导电电极的制作方法。该透明导电电极包括一个基板以及沉积在基板顶部的主要单导电层。其中,所述主要单导电层包括表面官能化的金属纳米线。在一个示例中,所述表面官能化的金属纳米线是这样的金属纳米线,其具有银核及卤化银保护壳的表面官能化的核-壳结构。在另一个例子中,所述表面官能化的金属纳米线是这样的金属纳米线,其具有银核及氧化银保护壳的表面官能化的核-壳结构。

[0014] 在本发明的第二方面,在一个实施方式中揭示了一种图案化的透明导电膜。该图案化的透明导电膜包括一个基板以及位于所述基板顶部的主要单层。所述主要单层包括第一区域以及第二区域,其中第一区域包括银纳米线网络以及用以防止纳米线被表面氧化的装置;所述第二区域包括若干金属纳米线、用以防止纳米线被表面氧化的装置以及金属氧化物纳米线。

[0015] 在本发明的第二方面,在另一个实施方式中揭示了一种图案化的透明导电膜。该图案化的透明导电膜包括一个基板以及位于基板顶部的主要单导电层。所述主要单导电层包括含有银纳米线网络的第一区域以及第二区域,其中第二区域中的金属纳米线的平均长度比第一区域的短。

[0016] 在本发明的第三方面,在一个实施方式中揭示了一种图案化导电电极的方法。该方法包括:

提供一个基板;

形成一个薄膜,所述薄膜包括具有金属纳米线的第一区域,其中至少一些金属纳米线被表面官能化且抗氧化或抗酸反应;

蒸发去除金属纳米线膜中的溶剂;

将所述纳米线膜暴露于化学试剂；
形成具有纳米线的第二区域；以及
对包含所述第一区域和所述第二区域的薄膜进行热处理；
其中所述第一区域与所述第二区域之间的电阻率差超过 1000。

[0017] 在本发明的第三方面，在一个实施方式中揭示了一种图案化导电电极的方法。该方法包括：

提供一个基板；
形成一个薄膜，所述薄膜包括表面官能化的银纳米线，其中所述纳米线的某些部分是被表面官能化的且抗氧化或抗酸蚀；
将所述薄膜暴露于蚀刻剂或氧化剂，并使纳米线与氧化剂 / 酸进行反应；
将未受保护的非表面官能化的纳米线分解成若干片段；
其中纳米线上的表面官能化部分和非表面官能化的部分可以有规律或者随机的分布。

附图说明

[0018] 为了更清楚的理解本发明，以下结合附图进行详细描述，其中：

图 1 是一种直径为 d ，长度为 L 的纳米线的示例图；
图 2a 至图 2e 是本发明实施例所揭示的各种不同纳米线的剖面示意图；
图 3 是本发明实施例中单层导电膜的示意图；
图 4a 是位于所述基板上的金属纳米线网络的剖面示意图；
图 4b 和图 4c 是当第二溶液涂布于所述基板和纳米线网络后，所述薄膜的剖面示意图；
图 4d 是当所述第二溶液反应进入所述纳米线网络之后，所述薄膜的剖面示意图；
图 5a 是位于所述基板上的金属纳米线网络的剖面示意图；
图 5b 是当掩膜被放置于所述基板和纳米线网络上，所述薄膜的剖面示意图；
图 5c 至图 5d 是经过紫外线辐射之后，所述薄膜的剖面示意图；
图 6a 是一种金属纳米线的示意图；
图 6b 是一种金属纳米线暴露于酸或者氧化剂之后的示意图；
图 6c 是导电膜中另一种金属纳米线组分的示意图；
图 6d 是当导电膜中金属纳米线组分经过酸或氧化反应后的示意图；
图 7a 是一种具有自组装单层的金属纳米线的示意图，其中所述自组装单层用以防止金属纳米线被表面氧化；
图 7b 是金属纳米线暴露于酸或者氧化剂之后的示意图；
图 8a 是另一种金属纳米线组分的示意图，其具有位于所述导电膜内的自组装单层；
图 8b 是导电膜中金属纳米线组分经过酸或氧化反应后的示意图；
图 9a 至图 9b 是具有表面官能化金属纳米线的透明导电电极在扫描式电子显微镜 (SEM) 图像下的剖面示意图；
图 10 是喷墨印刷图案化的示意图，其中白线代表蚀刻剂印刷线的位置；
图 11 显示了对比示例的 SEM 图像，其中第二区域被蚀刻掉了；
图 12 显示了一种 SEM 图像，其中第二区域不是被蚀刻掉了而是被氧化了；

图 13a 是一种 SEM 图像,显示出了图案化之后具有表面官能化金属纳米线的导电膜;以及

图 13b 是图 13a 的部分放大图。

具体实施方式

[0019] 在下文中,选定的实施例将根据附图对本发明用于制造透明导电膜的方法进行详细描述。本领域技术人员应当能够理解,下面的描述是为了说明的目的,而不应被解释为对本发明的限制。在本公开内容范围内的其它变化也是适用的。

[0020] 概述

“可选的”或“可选地”是指随后描述的情况可能发生或可能不发生,因此无论该情形发生的情况和该情形没有发生的情况均被包含在该描述中。

[0021] 在本发明的范围内,印刷、湿式涂布和相似方法都指湿式涂布法的一般类别,包括喷墨印刷、喷涂印刷、喷嘴印刷、凹版印刷、筛网印刷等。印刷和涂布可以互换使用。

[0022] 纳米线

在本发明的实施方式中,纳米线呈圆筒状,具有如图 1 所示的直径 d 和长度 L 。纳米线的长高比为 L/d 。纳米线的合适的长高比为 10 至 100000。在一个优选的实施例中,所述纳米线的长高比大于 1000,以便提供一个透明导电膜。因为纳米线越长和越薄越能够实现更高效的导电网络,同时能够以较低整体密度的导线获得较高的透明性。

[0023] 金属纳米导线

正如本领域中已知的那样,导电纳米线包括金属纳米线和非金属纳米线。一般而言,“金属纳米线”是指一种金属丝,包括金属元素和金属合金。“非金属纳米线”包括,例如,碳纳米管(CNT),导电聚合物纤维等等。

[0024] 在本发明的实施方式中,金属纳米线是指基本上是金属元素和金属合金。可选地,所述金属纳米线可具有少于 5-10% (按摩尔计)的金属氧化物。作为纳米线合成的杂质或缺陷的金属氧化物可以存在于金属纳米线的壳或芯中。

[0025] 在本发明的实施方式中,金属氧化物纳米线是指在纳米线基本上是金属氧化物。可选地,由于不完全氧化或任何其他原因,所述金属氧化物纳米线可具有小于 5-10% (按摩尔计)的金属元素。

[0026] 在本发明的实施方式中,混合纳米线是指金属 / 金属氧化物纳米线,其中所述纳米线具有同时作为主要成分的金属元素和金属氧化物。金属 / 金属氧化物的混合纳米线可以包括 40% (摩尔百分比)的金属氧化物和 60% (摩尔百分比)金属元素。金属 / 金属氧化物的混合纳米线可以包括 60% (摩尔百分比)的金属氧化物和 40% (摩尔百分比)金属元素。

[0027] 所述金属纳米线、金属氧化物纳米线、或者混合纳米线的直径均小于 200 纳米,小于 100 纳米,更优选的小于 50 纳米。

[0028] 纳米线使用的合适的金属元素可以基于任何金属,包括但不限于,银、金、铜、镍和镀金的银。在一个实施例中,银纳米线可用于制造导电电极膜,因为元素银和氧化银之间的折射率差很小。

[0029] 可选地,所述金属纳米线、金属氧化物纳米线和混合纳米线还包括其它次要组分,

例如但不限于,来源于纳米线合成中的成分。

[0030] 在本发明的一个实施方式中,图 2a 至图 2 e 分别显示了不同的纳米线横截面的示意图。图 2a 是一种示例性的金属纳米线。图 2b 是一个示例性的金属 / 金属氧化物混合纳米线,其中所述金属氧化物和金属被布置在芯壳结构中,使得金属纳米线形成芯、金属氧化物形成围绕所述芯的壳。图 2c 是一个示例性的金属 / 金属氧化物混合纳米线,其中所述金属氧化物和金属被安排在一个伪芯壳结构中,其中的“芯”比金属氧化物具有更多的金属元素,“壳”比金属元素具有更多的金属氧化物。在一个实施例中,图 2c 是在金属纳米线发生了氧化反应的结果,其中仅露出的元素被氧化了,金属纳米线的表面没有被平等地暴露于氧化试剂或条件。图 2d 是一个示例性的金属 / 金属氧化物混合纳米线,其中所述金属氧化物和金属是无规则排列的,但仍具有一个图案。图案中,纳米线的表面具有较多的金属氧化物,而纳米线的内部具有较少的金属。图 2e 是一个示例性的金属氧化物混合纳米线,其中所述纳米线的芯和壳均主要是金属氧化物。

[0031] 在本发明的另一个实施方式中,图 2a 至图 2e 分别显示了不同的纳米线横截面的示意图。图 2a 是一种示例性的、基本的金属纳米线。图 2b 是一个示例性的金属 / 金属卤化物混合纳米线,其中所述金属卤化物和金属被布置在芯壳结构中,使得金属纳米线形成芯、金属卤化物形成围绕所述芯的壳。图 2c 是一个示例性的金属 / 金属卤化物混合纳米线,其中所述金属卤化物和金属被安排在一个伪芯壳结构中,其中的“芯”比金属卤化物具有更多的金属元素,“壳”比金属元素具有更多的金属卤化物。在一个实施例中,图 2c 是在金属纳米线发生了氧化反应的结果,其中仅露出的元素被氧化了,金属纳米线的表面没有被平等地暴露于氧化试剂或条件。图 2d 是一个示例性的金属 / 金属卤化物混合纳米线,其中所述金属卤化物和金属是无规则排列的,但仍具有一个图案。图案中,纳米线的表面具有较多的金属卤化物,而纳米线的内部具有较少的金属。图 2e 是一个示例性的金属卤化物混合纳米线,其中所述纳米线的芯和壳均主要是金属卤化物。

[0032] 图 2a 至图 2e 是一种示例,不应被解释为对本发明的限制。纳米线的轮廓,如果被标记,它仅用于为清楚起见。不同化学成分之间的界面和边界是可见或者不可见的。它依赖于金属和金属氧化物的折射率,或者金属和金属卤化物的折射率。

[0033] 纳米线的光学特性和电学特性

一般地,单个纳米线的电阻率是以它的直径为根据。纳米线的直径越大,电阻率越小或者说它的导电性越好。然而,纳米线的直径越大,它遮住的光就越多,也就变得越不透明。因此,要同时得到高导电性和高透明度的金属纳米线,需要一个最佳的直径范围。

[0034] 此外,为了使金属纳米线无论从横向还是从水平方向穿过基板时都具有导电性,所述单个金属纳米线需要做如下处理:1) 使之贯穿一个区域,或者 2) 使之连接到其它多个纳米线。因此,单个纳米线的长度越长,原则上其导电通路就越长。在本发明典型的实施例中,所述单个纳米线的长高比大于 1000。

[0035] 导电膜

根据本发明的实施例,当多个纳米线被沉积到基板上以形成导电膜时,所形成的导电膜基本上是单层。在所述导电膜中,为了形成导电通路,纳米线被布置成至少超过最小浓度,即所谓的逾渗阈值,从而使所述纳米线不至于相隔太远。

[0036] 当多个单个纳米线通过网络连接在一起以形成相互连接的多个导电通路时,所述

多个纳米线的被称为簇。当两个或超过两个的纳米线簇被联网在一起时,就形成了导电层或者导电膜。根据本发明的一方面,纳米线簇在一个维度上的尺寸小于 200 纳米,更典型地,在一个维度上的尺寸小于 100 纳米或者 50 纳米。

[0037] 本说明书中所使用的“单层”或“基本单层”一般是指小于 150 纳米,也就是约三纳米线的厚度。更通常地,“单层”或“基本单层”一般是指小于 100 纳米,也就是约双纳米线的厚度。优选地,“单层”或“基本单层”通常是指 50 纳米或更小,也就是约一纳米线的厚度。在各种实施例中,纳米线的宽度或直径是在 10 纳米至 40 纳米,20 纳米至 40 纳米,5 纳米至 20 纳米,10 纳米至 30 纳米,40 纳米至 60 纳米,50 纳米至 70 纳米的范围内。

[0038] 簇是由纳米线各向同性或者各向异性而形成的。纳米簇也可具有伪直径,伪长度和伪长高比。纵向地,各向异性的纳米簇(例如,多个联网的纳米线,伪长高比不等于 1)大于 500 纳米,或者大于 1 微米,或者长度大于 10 微米。在各种实施方式中,纳米簇的长度在 5 微米至 30 微米、15 微米至 50 微米、25 微米至 75 微米、30 微米至 60 微米、40 微米至 80 微米、或者 50 微米至 100 微米的范围内。

[0039] 根据本发明的实施例,当所述导电膜被图案化进入导电区和非导电区,所述导电区包括相互连接或者联网的纳米簇,而所述非导电区包括独立簇或孤立簇。

[0040] 根据本发明的实施例,当所述金属纳米线是银纳米线时,纳米簇中就存在一根银纳米线。在一个实施例中,所述纳米簇中的银被氧化成氧化银纳米线。导电通路的间断将相互连接的纳米簇变成独立簇,从而进一步将一个导电区变成非导电区。

[0041] 本说明书中所描述的导电膜都具有导电区和非导电区。导电区和非导电区被统称为所述导电膜的图案。在本发明的一个实施例中,所述非导电区是将所述导电区通过氧化、光氧化反应、或者甚至裂解反应而形成的。最终,所述非导电区的纳米线的金属呈氧化态,且金属纳米线的长度短于该导电区(母)。所述导电区域通常包括具有高长高比的金属纳米线。可选地,所述导电区可以进一步包括表面官能化物质,用以防止所述金属纳米线经受不希望的氧化、光氧化或者破碎。

[0042] 鉴于上述描述,本发明公开了一种图案化的导电膜,其具有优异的光学性能、电学性能和机械性能。本说明书所公开的图案化的透明导电膜具有 90% 以上的光学透射率;雾度值小于 2%,并且通常小于 1%;同时保持薄层电阻小于 100 欧姆/平方,通常小于 50 欧姆/平方。

[0043] 超长和超薄纳米线

本发明图案化的导电膜包括一个基板以及沉积在所述基板上方的主要单层导电材料。所述单层导电材料包含一种或多种金属纳米线。本发明导电膜中的金属纳米线比传统的金属纳米线更长、更细,从而使图案化的导电膜能够达到高透明度、低雾度、以及高导电性和高分辨率的导电区。

[0044] 在本发明的一个实施例中,图案化的透明导电膜具有比通常长度更长和比通常直径更薄的纳米线。在本发明的范围内,通常长度被定义为约 10-20 微米,通常直径被定义为约 50-100 纳米。

[0045] 本领域中的透明导电膜通常使用直径大约 50-100 纳米、长度 10-20 微米的金属纳米线。本发明所公开的图案化的透明导电膜包括直径小于 50 纳米、长度超过 20-100 微米的金属纳米线。在本发明的一个优选实施例中,图案化的透明导电膜具有直径小于 30 纳米的

纳米线。金属纳米线的长度越长、厚度越薄，越能够显著减少光散射的量以及具有纳米线的区域和没有纳米线的区域之间的对比度，从而使导电膜具有较低的雾度。另外，比通常纳米线长的纳米线还能促进导电膜的导电区内的电子传输，从而改善导电性，降低薄膜电阻。在本发明的实施例中，图案化的透明薄膜包括直径小于 50 纳米、长度为 20-100 微米的金属纳米线，其光透射率在 90% 以上，雾度值小于 0.6%，同时保持薄层电阻小于 50 欧姆 / 平方。

[0046] 长度和厚度均不寻常的金属纳米线可以由两步合成方法制备。本领域中，通常采用传统的一步法来制备金属纳米线，这通常导致金属纳米线的直径为 80-100 纳米、长度为 20-30 微米。与现有技术不同的是，本发明所公开的方法包括两个步骤过程。第一步是一个开始步骤，形成大部分纳米线的成核种子。第二个步骤是一个生长步骤，其中控制所述成核种子在一个维度上生长。另外，成核种子可以在所述生长步骤之前进行纯化。接着，在生长步骤之后收集的金属纳米线可以进一步纯化以获得长度和直径分布更窄的纳米线。比较传统的一步法相比，本发明的两步骤过程具有如下两个优点。首先，所述开始步骤孵化成核种子，这显著降低了纳米线“生长中心”的浓度。其次，所述生长步骤中，前体被控制连续生长在一个预定的长度方向上，从而减少了金属纳米线网络中接合点和分支的形成。

[0047] 基板

根据本发明的实施例，基板是指一种材料，这种材料的顶部涂布有导电层。所述基板可以是刚性的或者柔性的。优选地，在可见光的波长内，所述基板是高度透明的。示例性的刚性基板包括玻璃、聚碳酸酯，尤其是高折光指数的聚碳酸酯、丙烯酸树脂等等。示例性的柔性基板包括但不限于：聚酯（例如，聚对苯二甲酸乙酯（PET）、聚酯酯（PEN）及聚碳酸酯）、聚烯烃（例如，线性聚烯烃、分叉聚烯烃及环状聚烯烃）、以及其它常规的聚合物膜。

[0048] 图案化薄膜的性能

通常地，导电膜的光学透明度和清晰度可以通过透光率和雾度等参数进行量化。“透光率”是指入射光通过介质传播的百分比。在各种实施例中，所述导电层的透光率至少为 90%，亦可高达 98%。

[0049] 雾度是光漫射的指数。它是指光在传输过程中，从入射光分离及散射的光数量的百分比。透光率在很大程度与介质属性相关。与所述透光率不同，所述雾度通常与制造相关，通常由表面粗糙度、嵌入颗粒、或者介质组成不均匀而导致的。在各种实施方式中，图案化的透明导电膜的雾度不大于 5%，优选的，低于 2% 至 0.5%。

[0050] 湿涂布工艺

透明导电膜可以通过任何可行的湿涂布法来制备，包括片材涂布、卷绕涂布、印刷、喷涂、凹版印刷，以及狭缝挤压涂布、转印或层压。如果所述基板为柔性基板，优选适用于大面积和高通量的辊对辊涂布。当所述导电膜是形成在诸如玻璃等硬质基板顶部时，片材涂布或层压更为适合。辊对辊涂布或者片材涂布可以完全自动化，以显著降低制造透明导电膜的成本。所有本说明书中所描述的图案化方法均可以在一个完全整合的生产线中运行、或者在并行流程中连续进行。

[0051] 成分 1

作为一个说明性的例子，图 3 显示出了一种图案化的透明导电膜，其包括基板以及涂布在所述基板上的主要单层。所述单层包括多个金属纳米线。所述金属纳米线形成导电网络。所述导电膜包括未在本剖视图中示出的第一区域和第二区域。

[0052] 本发明涉及一种基于纳米线导电膜的成分及其制造方法。所述基于纳米线的导电膜的图案是人眼不可见的。人眼不可见是指当以可见光观察时,图案化导电膜中区域之间的界面是不可见的。

[0053] 本发明涉及一种基于纳米线导电膜的成分及其制造方法。该导电膜包括具有第一材料的第一区域和具有第二材料的第二区域,其中所述第一和第二区域的折射率差小于 0.05。

[0054] 本发明涉及一种基于纳米线导电膜的成分及其制造方法。该导电膜包括具有第一材料的第一区域和具有第二材料的第二区域,其中所述第二区域至少在一个维度上的尺寸小于 10 微米。可选地,所述第二区域一个维度上的尺寸大于 50 微米。可选地,所述第二区域一个维度上的尺寸小于 5-10 微米。

[0055] 本发明涉及一种基于纳米线导电膜的成分及其制造方法。该导电膜包括具有第一材料的第一区域和具有第二材料的第二区域,其中一个第一区域到另一个第一区域之间的距离大于 5 微米。可选地,一个第一区域到另一个第一区域之间的距离大于 10 微米。

[0056] 所述图案包括导电区和电性非导电区。所述导电区与电性非导电区之间的折射率差小于 0.2。所述导电区与电性非导电区之间的透射率差小于 0.2。所述导电区与电性非导电区之间的雾度差小于 0.3-0.5。所述导电区的薄层电阻小于 300 欧姆/平方。所述电性非导电区的薄层电阻大于 1000 欧姆/平方。

[0057] 所述图案包括导电区和电性非导电区。所述导电区通过氧化反应被转换成非导电区。

[0058] 在本发明的一个实施例中,所述导电膜的第一区域包含银纳米线。借助与化学溶液的反应,银被转换成形成所述第二区域的氧化银。含金属银的导电膜的折射率为 1.6,含有氧化银的导电膜的折射率为 1.59。金属银和氧化银之间的折射率差为 0.01。所述化学溶液是任何能够将银氧化成金属银的溶液,例如氧化剂的溶液。银是导电区唯一或主要的导电材料,氧化银是非导电区唯一或主要的转换材料。

[0059] 在进一步的例子中,当银纳米线被氧化以形成所述第二区域时,它就形成了一个氧化银/银的混合纳米线(图 2a-图 2e)。在本发明的一个实施例中,所述氧化银/银被布置在芯壳结构中,其中银纳米线是芯,氧化银形成包覆在所述银纳米线芯外围的壳。在本发明的另一个实例中,所述银/氧化银被布置在伪芯壳结构中,其中所述混合纳米线的表面具有比银更多的氧化银,所述混合纳米线的芯具有比氧化银更多的元素银。在本发明的又一实施例中,所述银纳米线中的氧化银是随机形成的。在又一个实施例中,当银被氧化成氧化银以形成所述第二区域时,经氧化完成后,生成氧化银纳米线。

[0060] 在本发明的一个实施例中,所述导电膜的第一区域包含银纳米线。借助与化学溶液的反应,银被转换成形成银盐。示例性的银盐包括卤化银、硝酸银和硫酸银等。含有金属银的导电膜的折射率为 1.6,含有氧化银的导电膜的折射率为 1.59。金属银和氧化银之间的折射率差为 0.01。所述化学溶液是任何能够将银氧化成金属银的溶液,例如酸溶液。银是导电区唯一或主要的导电材料,氧化银是非导电区唯一或主要的转换材料。

[0061] 本发明公开内容所形成的所述第一区域、导电区,及所述第二区域、非导电区中,导电区的导电率比非导电区高出 1000 以上,但是导电区和非导电区的光学性能是一致的。

[0062] 方法 1-3

通过选择性地氧化纳米线的区域可以形成图案化的导电膜。当金属纳米线的导电膜形成之后,所述氧化剂可被放置在该导电膜上。替代方案中,所述氧化剂可以被混合到所述纳米线油墨,制成在所述纳米线膜中。

[0063] 固化过程可以通过光解或者导热来进行。图 4a 至图 4d 显示出了一个实施例,其中导电层是通过导热的方式进行图案化。图 5a-d 和图 6a-d 显示出了一个实施例,其中导电层是通过光解的方式进行图案化。

[0064] 在一些实施例中,可使用绝缘热罩(例如,孔罩)来实现导热方式的图案化,其中仅将需要转换的区域暴露于热源。

[0065] 在其它实施例中,可以通过使用掩膜来实现光解方式的图案化。在此过程中,所述掩膜提供开口区域和遮蔽区域,其中所述开口允许紫外线穿过从而将金属纳米线转化为金属氧化物,同时遮蔽区域防止导电区域中的金属纳米线被氧化。

[0066] 可选地,所述导热方式的图案化和光解方式的图案化均可以通过使用掩膜较少(mask-less)的方法来实现。在一种掩膜较少的方法中,所述氧化剂被直接写入到预定图案的层或金属纳米线膜中。对所述膜施加热或紫外线辐射,仅能够在沉积有氧化剂化学物质的区域发生氧化反应,从而形成所述的预定图案。

[0067] 无论是光解方式的图案化还是导热方式的图案化均与上述的湿涂布工艺相兼容,这容易扩展到大面积的基板,同时制造成本低、产量高。

[0068] 本发明提供了一种图案化透明导电膜的制造方法。所述图案化的透明导电膜包括第一区域和第二区域,其中所述第一区域为导电区,所述第二区域为非导电区,所述第一区域是通过氧化反应转化成第二区域的。

[0069] 首先,清洗基板;然后,将包含金属纳米线的第一溶液涂布到所述基板上。所述金属纳米线优选银纳米线。在干燥去除溶剂后,金属纳米线网络 102 的膜就形成了。

[0070] 请参阅图 4b 所示,然后将第二溶液 104 印刷到指定区域中所述纳米线膜 102 的表面上。根据分辨率和产量的要求,各种印刷方法都可以用来将第二溶液印刷到所述纳米线膜的表面。在一个实施例中,采用喷墨印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 5 微米。在另一个实施例中,采用丝网印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 50 微米。在另一实施例中,采用凹版印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 1 微米。在另一个示例中,首先采用光刻胶图案遮蔽所述基板,然后浸入到第二溶液中。一个导电区到另一个导电区之间的距离由所述光刻胶图案来决定,可以是至少 0.5 微米。

[0071] 干燥后,第二溶液中的溶剂被蒸发了,与溶液 104 接触的区域被转换为 106,其中 102 和 106 具有不同的化学组分。

[0072] 可选地,参考图 3,在蒸发所述第二溶液 104 中的溶剂之前,采用加热的方法促进 102 向 106 进行化学氧化。

[0073] 去除溶液 104 后,102 被转换成 106。在一个实施例中,102 是导电区,106 是非导电区。102 是一种含银纳米线网络的薄膜。106 是不太导电或非导电区中,含金属银的金属氧化物的薄膜、或者含部分氧化银纳米线的薄膜,或者含彼此不重叠的更短的纳米线的薄膜。

[0074] 本发明提供了一种图案化透明导电膜的制造方法。所述图案化的透明导电膜包括第一区域和第二区域,其中所述第一区域为导电区,所述第二区域为非导电区,所述第一区域是通过还原反应转化成第二区域的。

[0075] 首先,清洗基板;然后,将包含金属纳米线的第一溶液涂布到所述基板上。所述金属纳米线优选银纳米线或者含有氧化银的复合纤维。在干燥去除溶剂后,金属纳米线网络 102 的膜就形成了。

[0076] 请参阅图 4b 所示,然后将第二溶液 104 印刷到指定区域中所述纳米线膜 102 的表面上。根据分辨率和产量的要求,各种印刷方法都可以用来将第二溶液印刷到所述纳米线膜的表面上。在一个实施例中,采用喷墨印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 10 微米。在另一个实施例中,采用丝网印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 50 微米。在另一实施例中,采用凹版印刷,一个导电区到另一个导电区之间的距离至少为 1 微米。在另一个示例中,首先采用光刻胶图案掩蔽所述基板,然后浸入到第二溶液中。一个导电区到另一个导电区之间的距离由所述光刻胶图案来决定,可以是至少 0.5 微米。

[0077] 干燥后,第二溶液中的溶剂被蒸发了,与溶液 104 接触的区域被转换为 106,其中 102 和 106 具有不同的化学组分,102 是 106 的氧化物或者氧化态。

[0078] 可选地,参考图 4c,在蒸发所述第二溶液 104 中的溶剂之前,采用加热的方法促进 102 向 106 进行化学还原。

[0079] 去除溶液 104 后,102 被转换成 106。在一个实施例中,102 是不太导电的区域,而 106 是更导电的区域。在一个优选的实施例中,102 是氧化银,106 是金属银。

[0080] 氧化剂

氧化剂可以是任何的化学试剂,只要其足以将金属元素转化为金属氧化物,特别是将银转化为氧化银。在一个优选的实施例中,所述氧化剂是一种光酸产生剂。使用光酸产生剂相比其它氧化剂的优点是,在图案化形成之后,该光酸产生剂可以相对容易的被去除。所述光酸产生剂可被直接印刷到所述纳米线的表面,如图 4b 所示。然后,如图 4a 至图 4d 所示的工艺来创建图案。或者,所述光酸产生剂可与纳米线溶液进行混合,并同时印刷到所述基板上,如图 5a 所示。然后,如图 5a 至图 5d 所示的工艺来创建图案。或者,所述光酸产生剂可以印刷为单独的层(107),覆盖所述纳米线的表面,如图 6b 所示。然后,如图 6a 至图 6d 所示的工艺来创建图案。

[0081] 使用光酸产生剂的实施例 1

在一些实施例中,本发明涉及一种基于纳米线导电膜的成分及其制造方法。该导电膜包括具有第一材料的第一区域和具有第二材料的第二区域。在一些实施例中,所述第二材料是结合紫外线和光酸产生剂,从第一材料转换而来的。

[0082] 在本发明的一个实施例中,所述导电膜的第一区域包含银纳米线 和至少一种光敏化合物。通过紫外线的照射,所述光敏化合物降解生成酸,将银转换成形成氧化银。含有金属银的第一区域的折射率为 1.6,含有氧化银的折射率为 1.59,它们之间的折射率差为 0.01。

[0083] 本发明提供了一种图案化透明导电膜的制造方法。所述图案化的透明导电膜包括第一区域和第二区域,其中所述第一区域为导电区,所述第二区域为不太导电或者非导电区,所述第一区域是通过光氧化反应被转化成第二区域的。

[0084] 首先,清洗基板;然后,将包含金属纳米线的第一溶液和至少一种光酸产生剂同时涂布到所述基板上。所述金属纳米线优选银纳米线。在干燥去除溶剂后,含有光酸产生剂的金属纳米线网络 102 的膜就形成了。

[0085] 请参阅图 5b 所示,然后将一个掩膜 105 放置在纳米线膜 103 的表面上方。所述掩膜设有允许紫外线穿过的特定开口。

[0086] 请参阅图 5c 所示,经过紫外线辐射,暴露在所述紫外线区域下的光酸产生剂被激活,从而将所述金属纳米线转换成相应的金属氧化物。

[0087] 在所述氧化反应之后,如图 5d 所示,对该膜进行加热,以分解未反应的光酸产生剂。103 被转换成金属纳米线网络 102。该膜去除光酸产生剂。

[0088] 使用光酸产生剂的实施例 2

本发明提供一种图案化透明导电膜的制造方法。所述图案化的透明导电膜包括第一区域和第二区域,其中所述第一区域为导电区,所述第二区域为不太导电或者非导电区,所述第一区域是通过紫外线照射而被转化成第二区域的。

[0089] 首先,如图 6a 所示,清洗基板;然后,将包含金属纳米线的第一溶液涂布到所述基板上。所述金属纳米线优选银纳米线。在干燥去除溶剂后,金属纳米线网络 102 的膜就形成了。

[0090] 请参阅图 6b 所示,接着,含有光酸产生剂的另一个层 107 被直接淀积在膜 102 的顶部。在膜 107 中,光酸产生剂均匀的遍布整个膜。

[0091] 然后,将一个掩膜 105 放置在层 107 的表面上方。所述掩膜设有允许紫外线穿过的特定开口。暴露在所述紫外线区域下的光酸产生剂被激活,从而将所述金属纳米线 102 转换成相应的金属氧化物 106,如图 6d 所示。

[0092] 在所述氧化反应之后,图 8 中未反应的光酸产生剂 107 被洗掉或通过加热分解。最终产品包括银纳米线区域和银纳米线区域的氧化产物。

[0093] 根据本发明的实施例,光酸产生剂可以通过任何湿涂布法沉积到所述基板上。印刷、湿式涂布和相似方法都指一般类别的湿式涂布法,包括喷墨印刷、喷涂印刷、喷嘴印刷、凹版印刷、筛网印刷等。印刷和涂布可以互换使用。

[0094] 示例性的光酸产生剂,包括但不限于,来自巴斯夫 (BASF) 的非离子型和离子型光酸产生剂,例如 Irgacure PAG 103、Irgacure PAG 121、Irgacure PAG 203、CGI 725、CGI 1907、Irgacure 250、Irgacure PAG 290、以及 GSID26-1。

[0095] 在本发明的一个实施例中,所述纳米线的薄膜首先在基板的顶部制备。在加热时,通过光掩膜,将红外线激光照射到所述纳米线的薄膜上。在一个实施例中,所述基板和所述纳米线膜在 250°C 下加热 10 分钟。在另一实施例中,所述基板和所述纳米线膜在 300°C 下加热 1 分钟。加热温度和时间可以根据基板的尺寸以及其他工艺参数和经济性进行优化。

[0096] 在本发明另一实施例中,所述纳米线的薄膜首先在基板的顶部制备。干燥后,溶剂被引入到纳米线网络中。该溶剂可以通过掩膜进行喷墨印刷或喷涂,或者凹版印刷引入。溶剂溶胀所述纳米线网络,通过溶解或部分溶解所述膜中的粘合剂或其它有机改进剂来改变金属纳米线网络的布置。最终,金属纳米线的重排可能会导致分离的纳米线簇,这使得所述膜不太导电或者不导电。示例性的溶剂包括醇类溶剂,例如异丙醇。

[0097] 方法 5- 表面功能化

为了进一步分解成图案,本发明涉及另一种以图案化的纳米线为基础的导电膜的制造方法。所述图案化的导电膜包括导电区和非导电区。所述导电区包括由表面功能化物质所保护的纳米线。示例性的表面功能化物质包括设在所述金属纳米线上的自组装单层。图 9a

和图 9b 是透明导电电极的横截面 SEM 图像,所述透明导电电极中包含表面官能化的金属纳米线。

[0098] 在本发明中的表面官能化的金属纳米线涉及到具有芯壳或伪芯壳结构的混合纳米线。表面功能群包括可生长成一层包裹金属纳米线的任何有机聚合物功能群或金属卤化物或氧化物。典型地,所述金属纳米线首先通过美国申请 13/906330 所揭示的多元醇工艺来合成,然后通过美国申请 13/906330 所揭示的多级纯化工艺来纯化。然后,通过酸将金属纳米线转化为金属 / 金属卤化物芯壳结构,或者通过氧化剂将金属纳米线转化为金属 / 金属氧化物芯壳结构。

[0099] 在一个实施例中揭示了一种制备金属 / 金属卤化物核壳纳米线的方法。该方法包括:

- 合成金属纳米线;
- 纯化所述金属纳米线;
- 将纯化的所述金属纳米线悬浮在溶液中;以及
- 向纳米线溶液中加入酸并混合较短的时间。

[0100] 该方法进一步包括:与酸反应之后,用水稀释该纳米线溶液;以及在稀释之后立即转移该稀释液进行纯化。

[0101] 在一个实例中,所述金属是银,所述酸为氯化氢。应当指出,氯化氢是用在这个例子中,在其他例子中也可以使用其它酸,例如溴化氢、HI 硫酸以及有机酸(如乙酸和甲酸)来代替上面例子中的氯化氢。

[0102] 在另一实施例中揭示了一种制备金属 / 金属氧化物芯壳纳米线的方法。该方法包括:

- 合成金属纳米线;
- 纯化所述金属纳米线;
- 将纯化的所述金属纳米线悬浮在溶液中;以及
- 向纳米线溶液中加入氧化剂并混合较短的时间。

[0103] 该方法进一步包括:与酸反应之后,用水稀释该纳米线溶液;以及在稀释之后立即转移该稀释液进行纯化。

[0104] 在一个实例中,所述金属是银,所述氧化剂是过氧化氢。应当指出,尽管使用过氧化氢作为氧化剂,也可使用其它氧化试剂(如高锰酸钾)。

[0105] 此外,将所述银纳米线转化成银 / 氯化银纳米线的反应发生在 5-50°C 之间的温度下。

[0106] 进一步地,所述纳米线溶液具有 0.1% -5% 之间的浓度(重量百分比)。

[0107] 进一步地,反应时间为 5-500 秒之间。

[0108] 本发明的一个实施例涉及所述导电膜的材料组分。该导电膜包括基板以及位于所述基板上的主要单层,其中所述单层包括表面官能化的金属纳米线和非表面官能化的金属纳米线。所述表面官能化的金属纳米线与后续的酸或其它氧化试剂不起化学反应。所述非表面官能化的金属纳米线当暴露于酸或其它氧化试剂时,能够进行化学转化。

[0109] 所述表面官能化的金属纳米线形成所述膜的第一区域。所述非表面官能化的金属纳米线在转化为相应的氧化态之后形成所述膜的第二区域。所述第一区域是导电区,所

述第二区域是一个不太导电的区域或者不导电区。在一个实施例中,所述第一区域包括金属银。在另一实施例中,所述第二区域包括银盐。在又一实施例中,所述第二区域包括氧化银。所述第一区域包含由表面官能化的金属纳米线和非表面官能化的金属纳米线组成的导电网络。所述第二区域包括表面官能化的金属纳米线、转换的银盐和氧化银。

[0110] 本实施例中,所述第一区域和第二区域具有大致相同的光学特性。换言之,在所述第一区域中,作为金属纳米线的表面官能化物质的自组装单层不能显著改变折射率。在所述图案化的导电膜中,所述第一和第二区域之间的折射率差小于 0.2,雾度差不超过 0.2%。在一个实施例中,所述第一区域是银,其具有 1.61 的折射率。在另一个实施例中,所述第二区域是氧化银,其具有 1.59 的折射率。

[0111] 所述图案化导电膜的单层具有表面官能化的纳米线和非表面官能化的纳米线。

[0112] 在一个实施例中,如图 7a 所示,所述表面官能化的纳米线和非表面官能化的纳米线是相同纳米线的不同部分。请参照图 7b 所示,基于氧化或酸暴露,图 7a 中的纳米线首先被氧化,然后被碎成两部分,使所述表面官能化的部分相互脱离。这就降低了纳米线的原始长度,使得转换后的区域基本不导电。如果转换区域中所有的纳米线都是碎片的,所述碎片区域中纳米线的平均长度要小于原来长度的一半。这与第一区域中被自组装单层所保护的纳米线的平均长度是相同的。

[0113] 在另一实施例中,如图 8a 所示,所述表面官能化的纳米线和非表面官能化的纳米线是不同的纳米线。请参照图 8b 所示,基于氧化或酸暴露,没有表面官能化的纳米线解体,而使所述表面官能化的纳米线保持其长度。所述表面官能化的纳米线是一个完全功能化的纳米线,在使用前,进行合成、表征和纯化。在控制比率内,混合所述完全功能化的纳米线和非表面官能化的金属纳米线,可用以在图案化导电膜中制备纳米线膜。

[0114] 在又一实施例中,所述表面官能化的纳米线和非表面官能化的纳米线,既包括如图 7a 所示的相同纳米线的不同部分,又包括如图 8a 所示的不同的纳米线。基于氧化或酸暴露,一些纳米线解体,减少长度,但一些保持其原来的长度。纳米线的混合可以是按照平均或统计的方式将官能化的纳米线和非表面官能化的金属纳米线进行混合。

[0115] 本发明涉及一种导电膜的制造方法,所述导电膜基于图案化的纳米线。所述导电膜包括第一区域以及第二区域,所述第一区域中含有官能化金属纳米线,所述第二区域中包括与所述第一区域中金属相同的氧化态金属或盐。

[0116] 在本发明的一个实施例中,一种图案化导电膜的方法包括:

提供一个基板;

形成一个薄膜,所述薄膜包括具有金属纳米线的第一区域,其中至少一些金属纳米线是表面官能化且抗氧化或抗酸反应;

蒸发去除在所述金属纳米线膜中的溶剂;

将所述纳米线膜暴露于化学试剂中;

将所述金属纳米线网络中的金属转换为它的氧化态并形成第二区域,其中所述第一区域和所述第二区域具有不同的电学性能,但是却具有基本相同或相似的光学性能,所述第一区域和第二区域之间的折射率差小于 0.2,雾度差不大于 0.2%。

[0117] 在本发明的一个实施例中,一种图案化导电膜的方法包括:

提供一个基板;

形成一个薄膜,所述薄膜包括表面官能化的银纳米线,其中所述纳米线的某些部分是被表面官能化的且抗氧化或抗腐蚀;

将所述薄膜暴露于蚀刻剂或氧化剂,并使纳米线与氧化剂/酸进行反应;

将未受保护的而非表面官能化的纳米线分解成若干片段;

其中纳米线上表面官能化部分和非表面官能化的部分可以有规律或者随机的分布。

[0118] 随机分布的非表面功能化的区域,在纳米线上可发生表面分子集合的覆盖率缺陷或者覆盖不足。

[0119] 图案化透明导电膜的后处理

当所述透明导电膜被图案化成所期望的导电区和非导电区之后,此时可以施加热进行后处理。通常地,该图案化的透明导电膜暴露于80℃至250℃的温度范围,时间为直到10分钟,优选地,暴露于100℃至160℃的温度范围,时间从约10秒至2分钟。根据基板的类型,所述透明导电膜也可以暴露于高于250℃的温度下,并且可以甚至更高。例如,玻璃基板可以在约350℃至400℃的温度范围内进行热处理。但是,高温(例如高于250℃)的后处理需要非氧化气体,例如氮气。

[0120] 在另一实施例中,红外线灯可单独作为或者加热方法一起使用,对所述图案化的透明膜进行退火处理。同样,建议在惰性气体中进行后退火。

[0121] 其它功能层

所述图案化的导电膜还可以包括其它功能层,以满足终端应用。其它功能层包括粘接层、抗反射层、防眩光层、阻挡层、硬质涂层和保护膜。这些其它功能层有时被采用,以提高透明导电膜整体的光学性能和机械性能。这些额外的层,也被称为“性能增强层”,可以是一个或多个抗反射层、防眩光层、粘接层、阻挡层和硬质涂层。在某些实施例中,一种抗反射层可以同时具有硬质涂层及/或阻挡层的功能。除了它们的特殊性能之外,所述性能增强层是光学透明的。

[0122] “抗反射层”指的是这样一种层,其能够减少透明导电膜反射面的反射损失。因此,所述抗反射层可以设置在透明导电膜的外表面上。适合作为抗反射层的材料是本领域熟知的,包括但不限于:厚度大约为100纳米或200纳米的含氟聚合物、含氟聚合物的共混物或共聚物。

[0123] “防眩光层”指的是这样一种层,其通过提供表面上的精细粗糙度来分散反射,从而减少透明导电膜外表面不必要的反射。适合作为防眩光的材料在本领域是已知,包括但不限于,硅氧烷、聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯共混物、漆(例如,醋酸丁酯/硝化纤维/蜡/醇酸树脂)、聚噻吩、聚吡咯、聚亚安酯、硝基纤维素和丙烯酸酯。其中,前述材料均可包括光漫射材料,例如胶态或气相二氧化硅。上述这些材料的共混物以及共聚物可以有不均一的微量成分,这也表现为减少眩光的光漫散。

[0124] “硬质涂层”或“抗磨损层”是指这样一种涂层,其提供了防止划痕和磨损的额外的表面保护。适合作为硬质涂层的例子包括:合成聚合物,例如聚丙烯酸、环氧、聚氨酯、聚硅烷、聚硅氧烷、聚乙烯(硅-丙烯酸酯)等。通常地,所述硬质涂层还包含胶态二氧化硅。所述硬质涂层的厚度通常约为1-50微米。

[0125] “粘接层”是指将两个相邻层(例如,导电层和基板)粘接在一起而不影响任何层的物理、电学或光学性能的任何光学透明材料。光学透明的粘接层材料是本领域熟知的,包括

但不限于：丙烯酸树脂、氯化烯烃树脂、氯乙烯-聚醋酸乙烯共聚物、马来酸树脂、氯化橡胶树脂、环化橡胶树脂、聚酰胺树脂、香豆酮茛树脂、乙烯-聚醋酸乙烯共聚物、聚酯树脂、聚氨酯树脂、苯乙烯树脂、聚硅氧烷等。

[0126] “阻挡层”是指这样一种层，其可以减少或防止气体或液体渗透入所述透明导电膜。已经证明，腐蚀的金属纳米线可以引起导电层的导电性与透光率的显著下降。所述阻挡层可以有效地抑制大气腐蚀性气体侵入所述导电层以及接触基质中的金属纳米线。阻挡层是本领域所熟知的，包括但不限于：参见美国专利公开号 2004/0253463、美国专利 5,560,998 和 4,927,689，欧洲专利 132,565 和日本专利 57,061,025。此外，任何的抗反射层、防眩光层和硬质涂层也都可以作为阻挡层。

[0127] 在某些实施例中，所述图案化的透明导电膜可以进一步包含位于所述导电层（该层包含金属纳米线）上的保护膜。所述保护膜通常是柔性的，可以与柔性基板采用相同的材料制成。示例性的保护膜包括但不限于：聚酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁酯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、丙烯酸树脂、聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯或类似物。特别优选的是 PET、PC、PMMA 或 TAC，因为它们强度高。

[0128] 装置

本说明书中所描述的图案化的透明导电膜可用于各种装置中，包括目前使用透明导电膜（例如金属氧化膜）的任何装置中。所述设备包括平板显示器、液晶显示器、触摸屏、电磁屏蔽、功能眼镜（例如，电致变色窗）、光电子器件等。此外，本说明书中的透明导电膜可应用于柔性装置，例如柔性显示器和触摸屏。

[0129] 例 1 合成银纳米线

首先，将 51 克 PVP 溶解于 500 毫升的甘油溶剂中，并加热至 150°C。同时，将 51 克硝酸银溶解于 300 毫升甘油中以单独形成硝酸银溶液。然后，以 20 毫升/分的恒定速度，持续 9 分钟，将所述硝酸银溶液加入到所述 PVP 溶液中。随后，以 4 毫升/分的速度，持续另外的 30 分钟，加入剩余的硝酸银溶液。在混合体积的冷水（20°C）进行调质之前，使前述混合液反应另外 3 小时。在所需溶剂中，将前述反应混合物通过反复离心和再分散进行溶剂交换。所述离心和再分散过程中的溶剂的选择是根据油墨配方（例如水或乙醇）中纳米线所需的分散介质进行确定的。再分散过程中所采用的溶剂量通常比离心收集的剩余固体高出 50 倍或更多。整个过程被重复至少 3 次。

[0130] 实施例 2 透明导电膜的制备

首先通过多元醇法制备银纳米线（25 微米，60 纳米），随后进行净化。然后，将 0.15 克纯化的纳米线分散在 50 毫升无粘合剂溶剂中，得到重量/体积为 0.3% 的银纳米线分散体。所述无粘合剂溶剂包括乙醇、或甲醇、或异丙醇。

[0131] SNW 分散体的薄层以 1500rpm 的旋转速度在 PET 基板上旋转涂敷 30 秒。将涂布后的基板以 100°C 烘烤 1 分钟。以 2500rpm 的速度持续 10 秒钟，将一层重量为 1.8% 的硅溶胶凝胶溶液旋转涂布在烘烤样品的顶部。将所得到的样品以 100°C 进一步烘烤 1 分钟。

[0132] 最终的样品包括一个含有相互连接的银纳米线网络的 PET 基材，所述银纳米线网络被埋在或嵌入在紧密堆积的二氧化硅颗粒中。

[0133] 通过喷墨印刷来图案化导电层的例子

制备蚀刻溶液，然后将该溶液倒入喷墨打印盒的墨水容器中。调节喷墨打印机至适当

值,选择所希望打印的图案,必要时在彼此的顶部铺设不同的图案以得到精确的图案。图 10 显示出了示例性的图案,其中白线表示蚀刻剂的印刷线路。必要时,可以适当施加热量。

[0134] 图 11 显示出了一种 SEM 图像,其中所述第二区被全部蚀刻掉。图 12 显示了另一种 SEM 图像,其中所述第二区域被氧化,而不是被全部蚀刻掉。比较图 11 和图 12,图 12 清楚地显示出,经过图形化之后的膜具有更好的光学一致性。

[0135] 图 13a 是一种 SEM 图像,显示出了导电膜在被图案化之后的情况,所述导电膜包括表面官能化的金属纳米线。其中,所述区域 102 是第一区域,其没有被刻蚀。区域 106 是第二区域,其被刻蚀了。所述第一区域 102 是导电区,所述第二区域 106 是非导电区。图 13b 是图 13a 的局部放大图。图 13b 显示出所述非导电区包括较短的金属纳米线、或者和更少的金属纳米线、或者多个分离的纳米线簇。

[0136] 制备具有表面官能化金属纳米线电极的例子。

[0137] 例 1 - 以形成银 / 氯化银核壳纳米线

1. 通过多元醇法合成银纳米线 ;
2. 然后通过多级纯化工艺对所述银纳米线进行提纯 ;
3. 向纯化后的 100 毫升纳米线溶液中加入约 1 毫升浓盐酸并充分混合 60 秒钟。然后,加入 900 毫升水进行稀释,并立即被转移用于进一步纯化 ;
4. 实施额外的纯化步骤,通过多重沉降、洗涤和倾析,将水和酸溶液进行交换 ;
5. 得到的纳米线具有表面官能化的核 - 壳结构,该核 - 壳结构具有银核和卤化银的保护壳。

[0138] 例 2 - 在银纳米线上形成氧化物壳的方法

1. 通过多元醇法合成银纳米线 ;
2. 然后通过多级纯化工艺对所述银纳米线进行提纯 ;
3. 向纯化后的 100 毫升纳米线溶液中加入约 3 毫升 10% 的过氧化氢溶液并充分混合 30 秒钟。然后,加入 900 毫升水进行稀释,并立即被转移用于进一步纯化 ;
4. 实施额外的纯化步骤,通过多重沉降、洗涤和倾析,将水和酸溶液进行交换 ;
5. 得到的纳米线具有表面官能化的核 - 壳结构,该核 - 壳结构具有银核和卤化银的保护壳。

[0139] 本领域技术人员可以理解,上述描述仅是示范目的,以上描述的实施例仅是很多可能的实施例中的一些。其它变化也是适用的。本说明书中对“一个实施例”,“一实施例”、“示例实施例”等的任何引用,指的是一个特定的特征、结构、或者与实施例相关的特性被本发明至少一个实施例进行了描述。在说明书中不同地方出现的这类短语不一定都是指相同的实施例。此外,当一个特定的特征、结构、或者特性结合任何实施例进行了说明,应当认为在本领域技术人员的能力范围内,这种特征、结构、或者特性亦可结合其他实施例。此外,为了便于理解,某些方法的程序可能已经被描绘为单独的程序,但是,这些分开描绘的程序根据它们的性能不应该被解释为必须依赖于顺序。也就是说,一些程序可能能够在另外的顺序中执行,或者同时执行等。此外,示范性图表显示了根据本发明实施例的各种方法。本说明书中所述揭示的这样示例性方法的实施例也可以被应用到相应装置的实施例中。然而,该方法的实施例不应局限于此。以上实施例仅用于说明本发明而并非限制本发明所描述的技术方案,尽管本说明书参照上述的实施例对本发明已进行了详细的说明,但是,本领域的

普通技术人员应当理解,所属技术领域的技术人员仍然可以对本发明进行修改或者等同替换,而一切不脱离本发明的精神和范围的技术方案及其改进,均应涵盖在本发明的权利要求范围内。在本发明的说明书中,术语“优选地”是非排他性的,意思是“优选,但不限于”。权利要求中的术语应当给予其与本说明书中总的发明构思阐述相一致的最广泛的解释。例如,术语“耦合”和“连接”(及其类似术语)用于意味着直接和间接连接/耦合。再例如,“具有”、“包含”及其类似用语与“包括”是同义词(以上举例均被认为是“开放式”术语)。仅词语“由…组成”和“基本上由…组成”应视为“封闭式”术语。权利要求不必然根据 112 第六段进行解释,除非短语“手段方式”和出现在权利要求中的相关功能无法叙述能够实现该功能的充分结构。

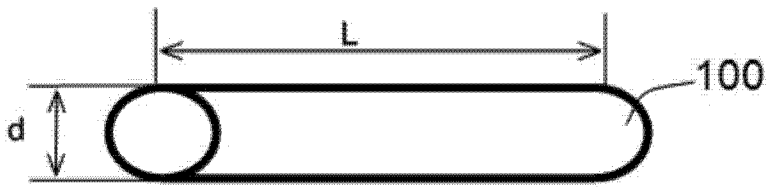


图 1

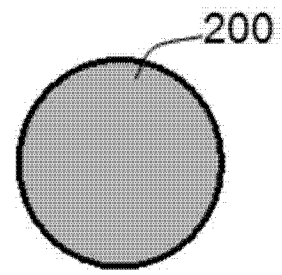


图 2a

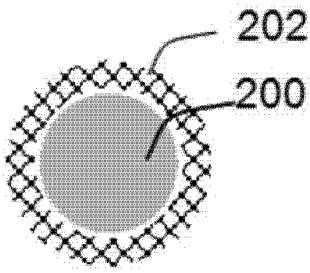


图 2b

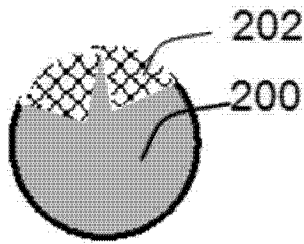


图 2c

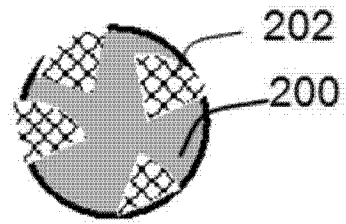


图 2b

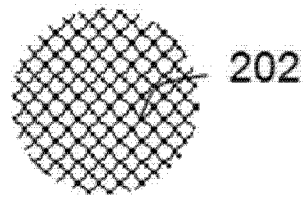


图 2e

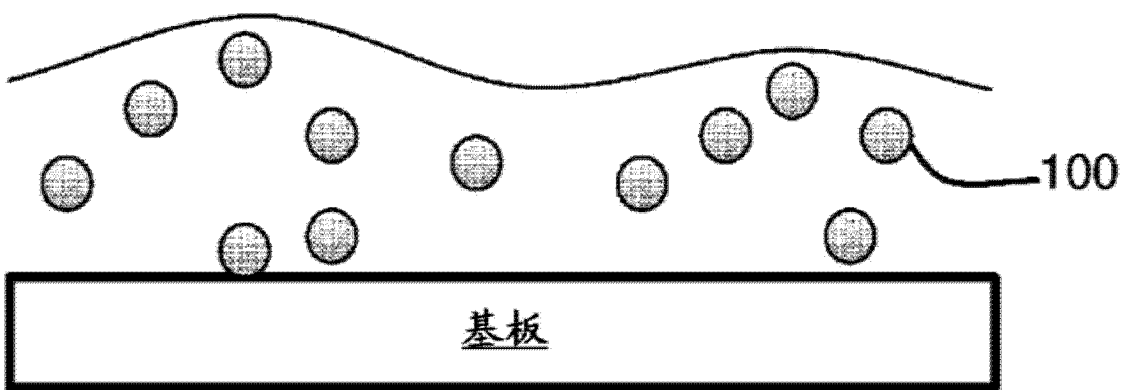


图 3



图 4a

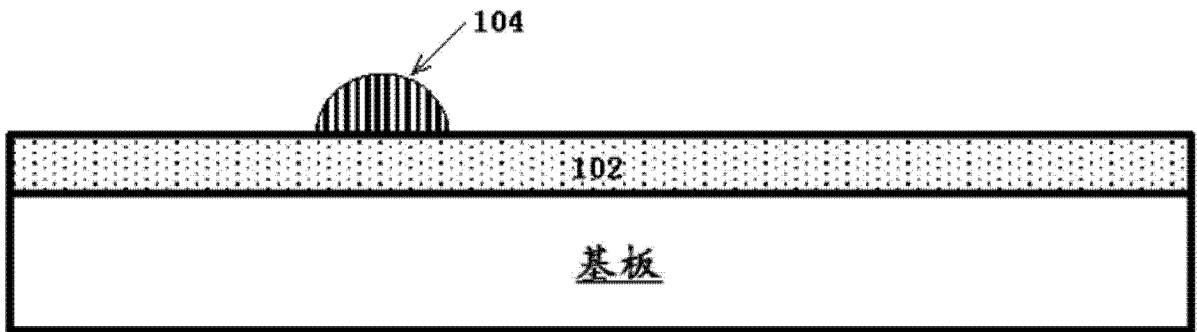


图 4b

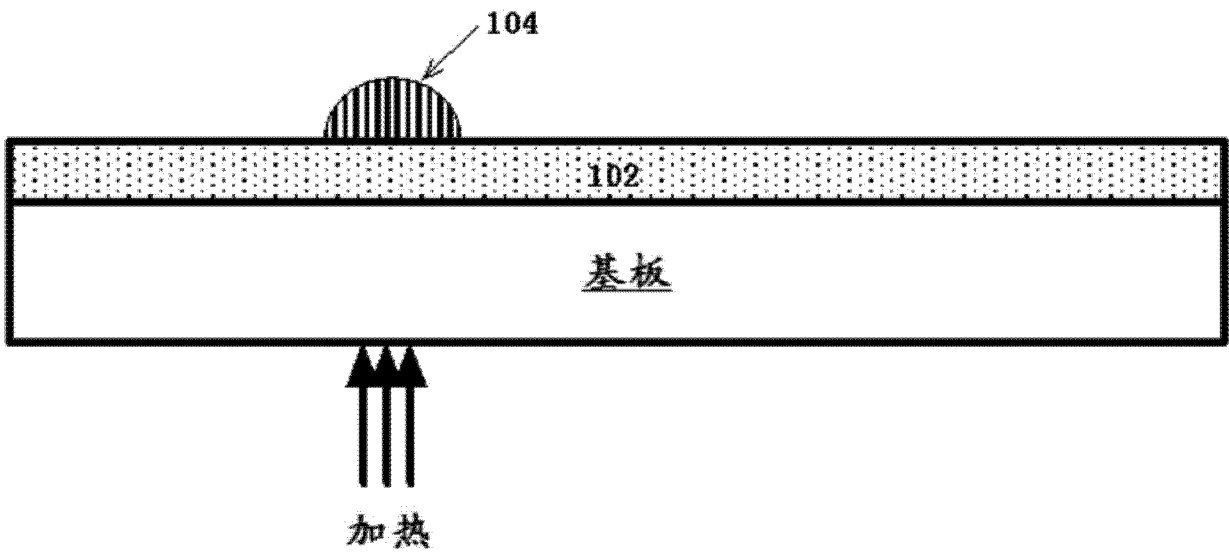


图 4c

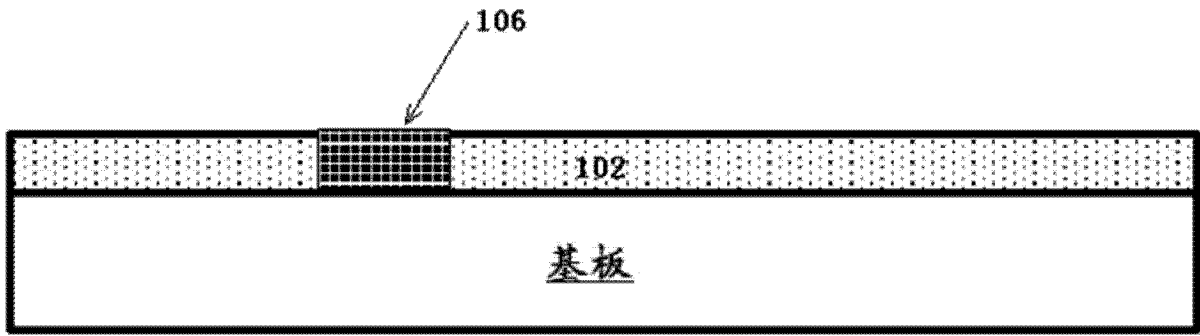


图 4d



图 5a

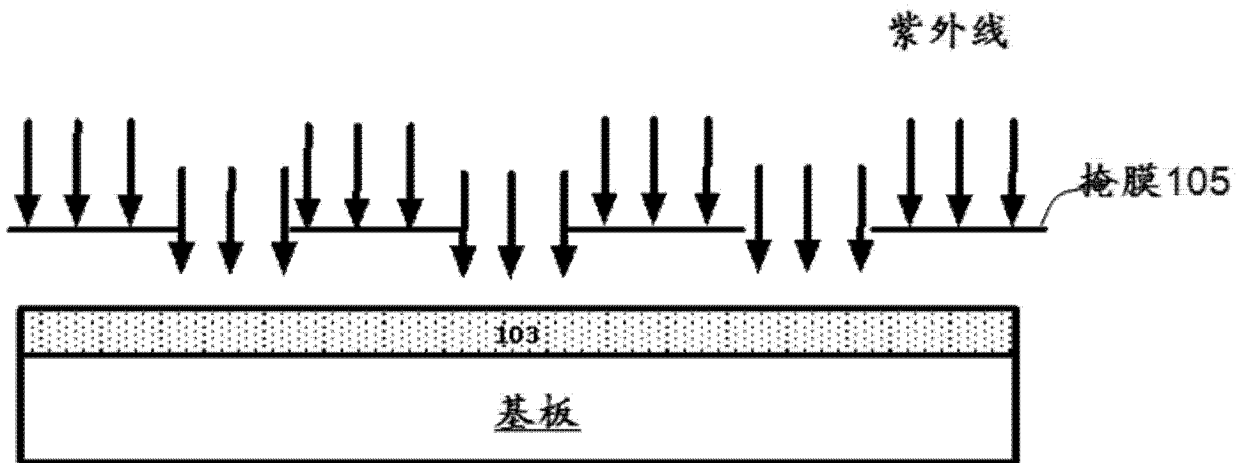


图 5b

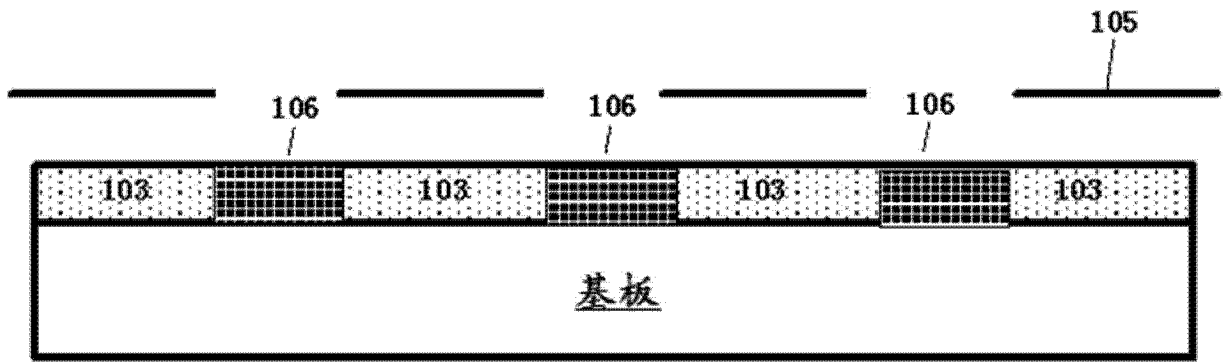


图 5c

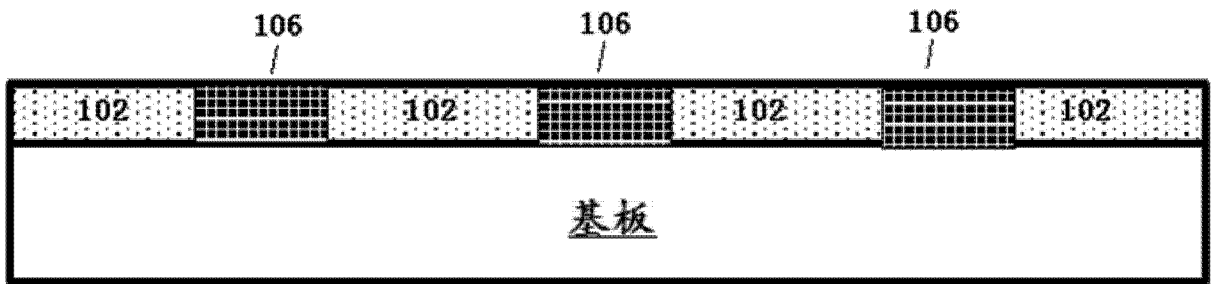


图 5d



图 6a

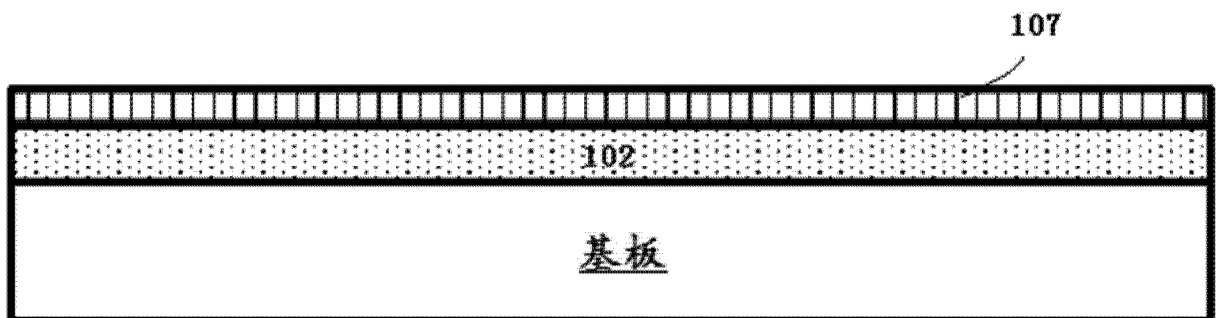


图 6b

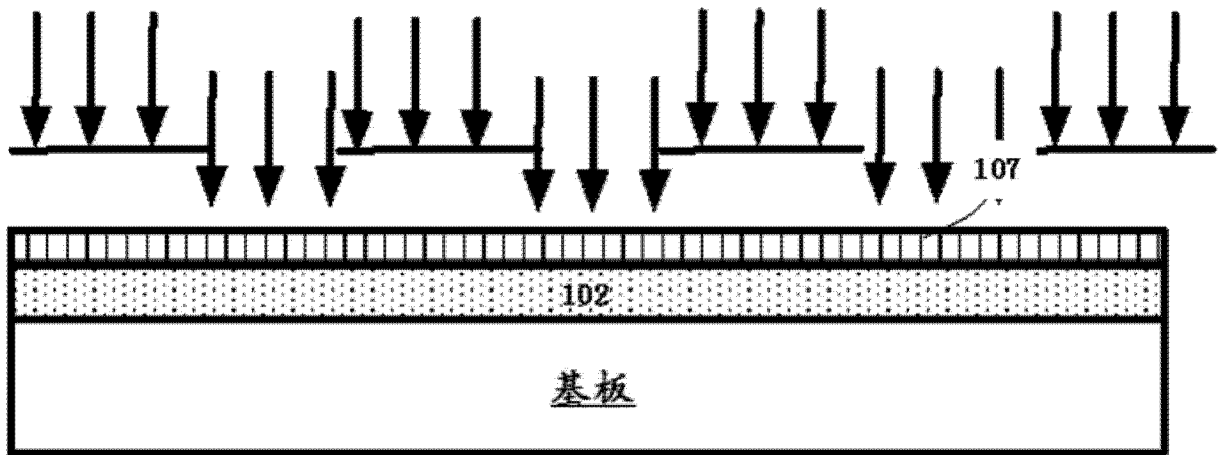


图 6c

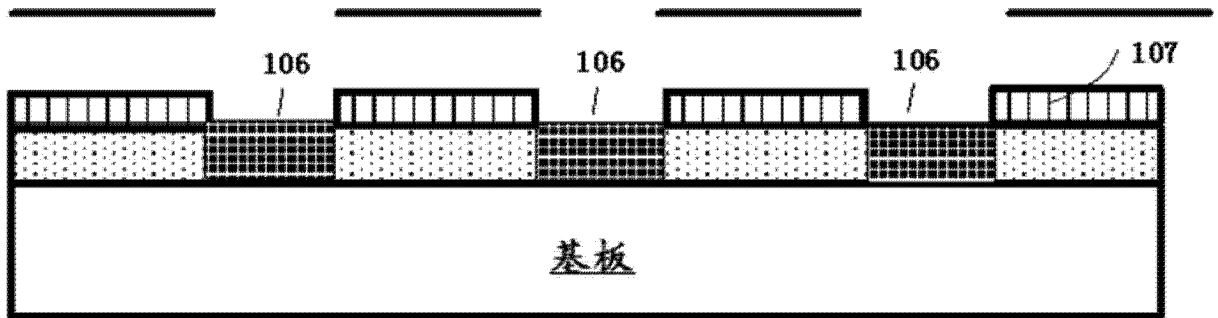


图 6d

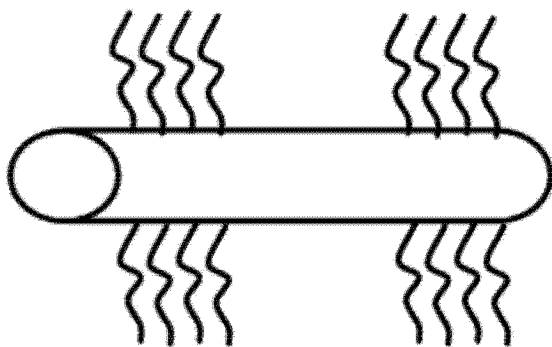


图 7a

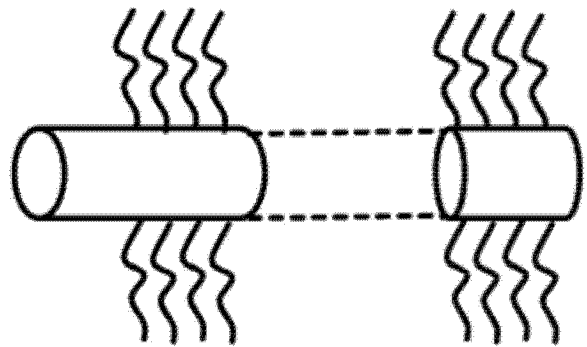


图 7b

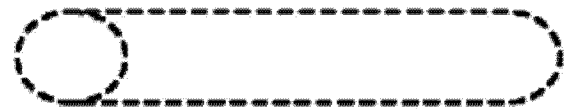
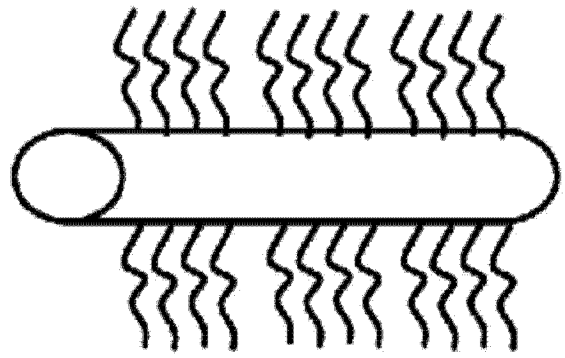
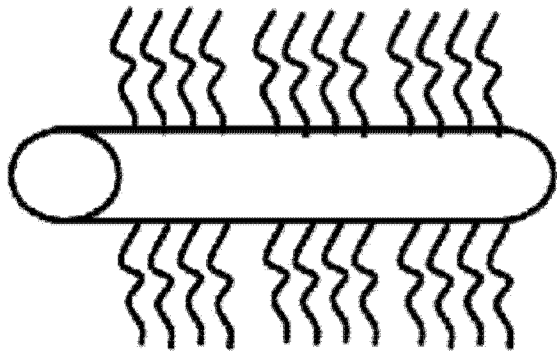
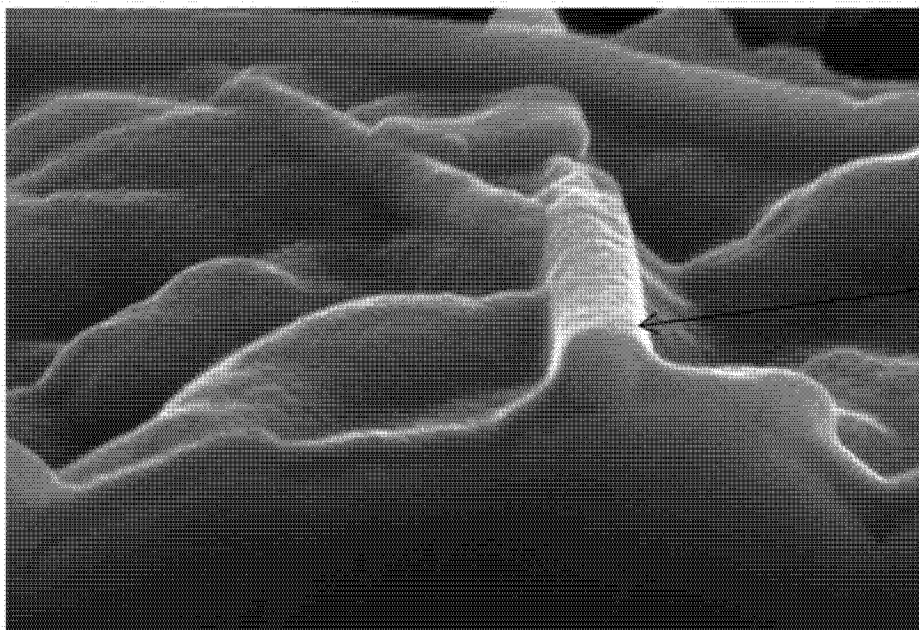


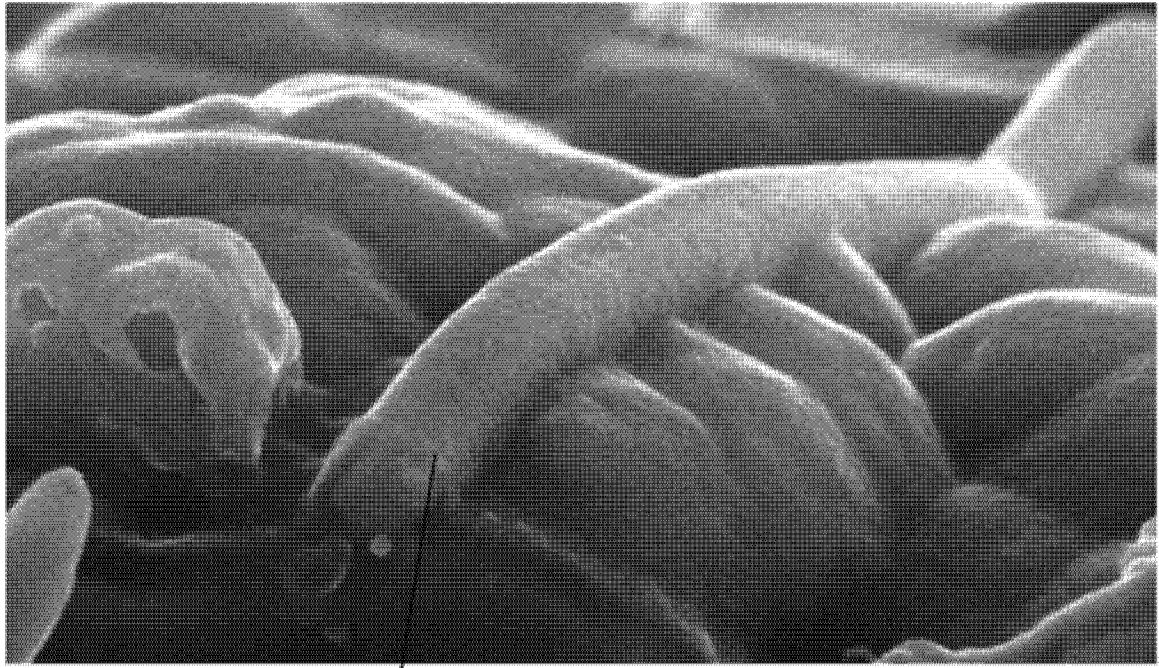
图 8a

图 8b



表面官能化
金属纳米线

图 9a



表面官能化
金属纳米线

图 9b

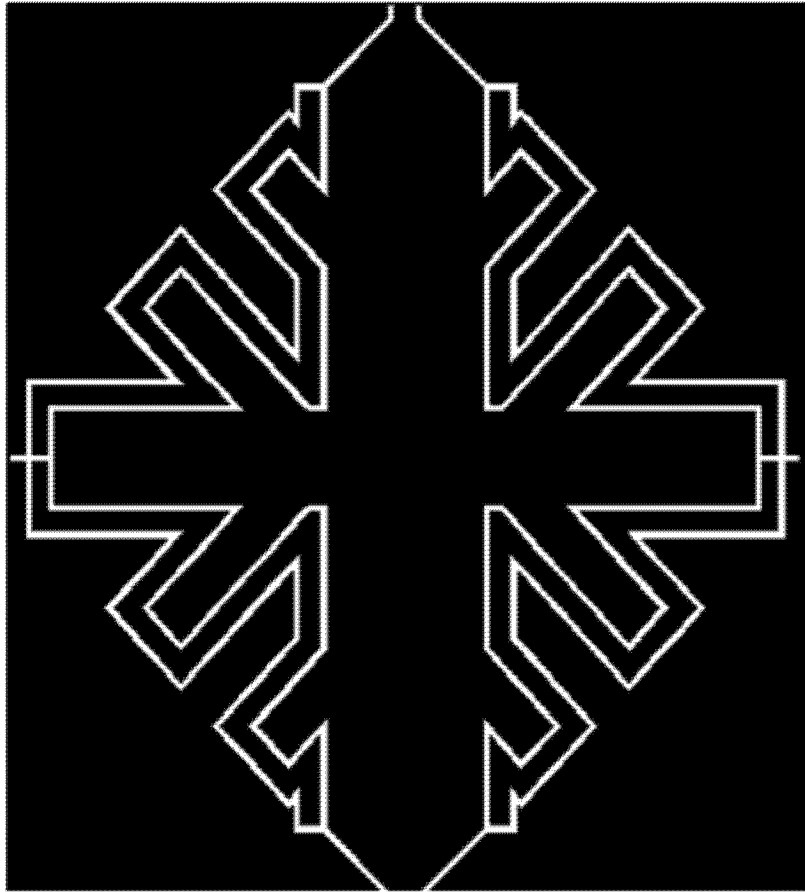


图 10

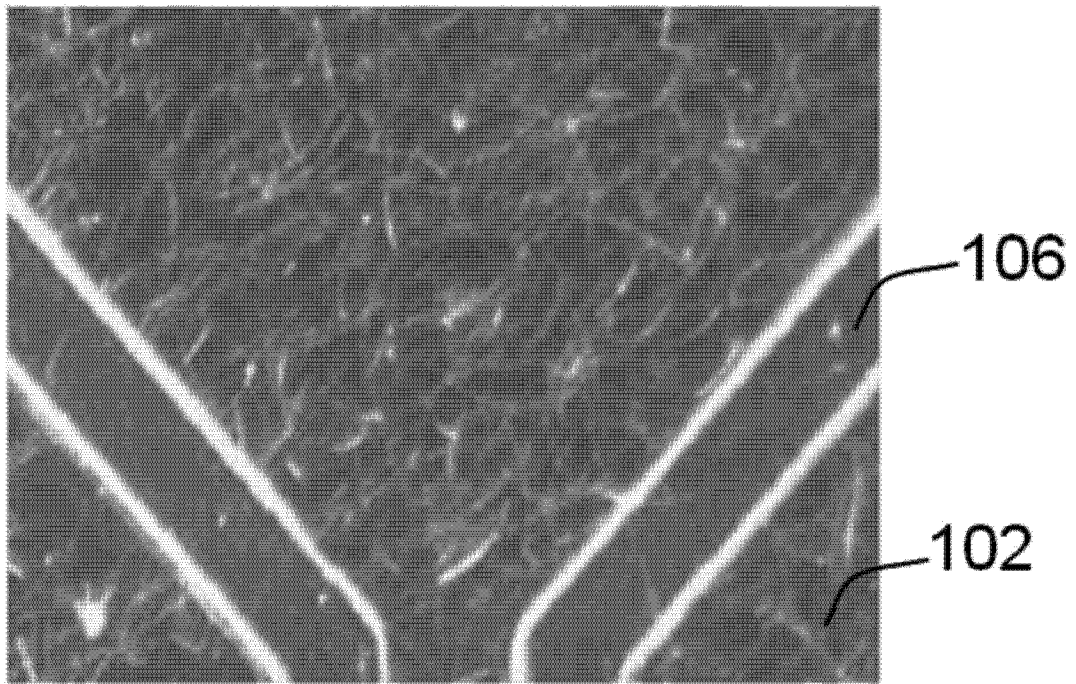


图 11

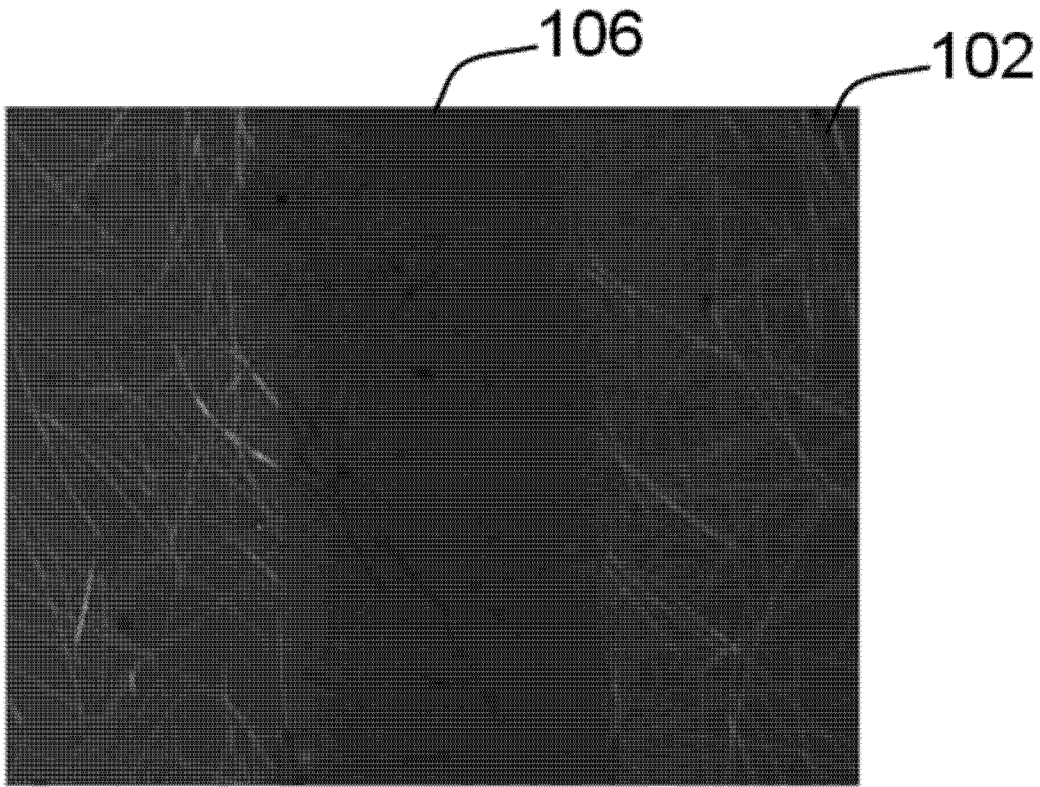


图 12

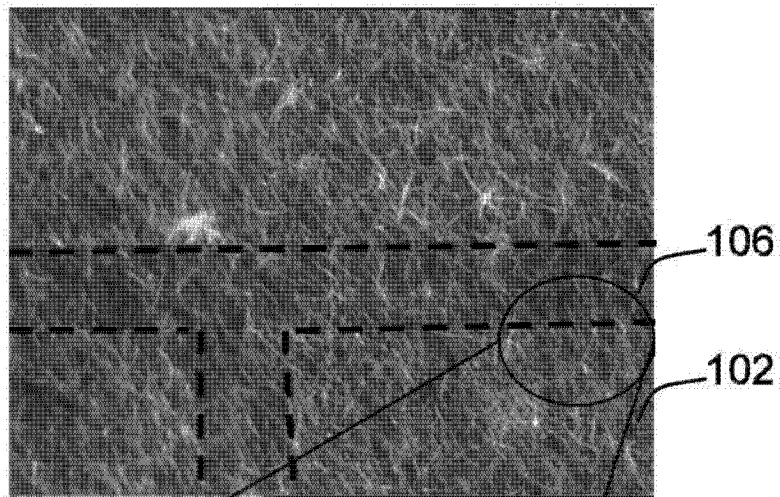


图13a

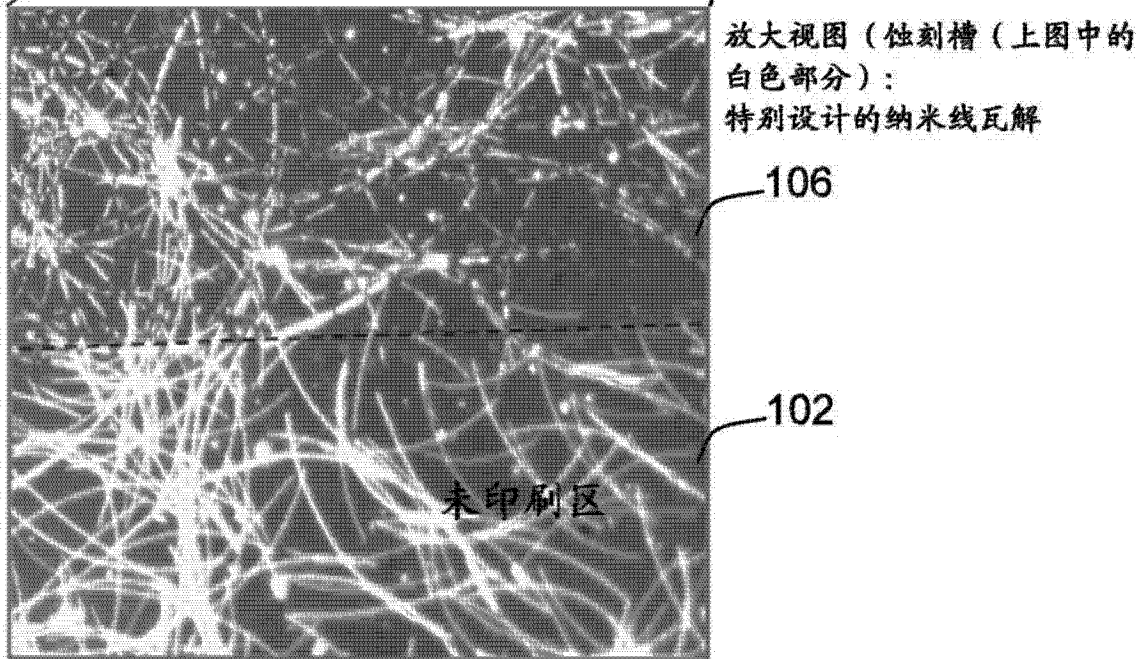


图13b