



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101689568 B

(45) 授权公告日 2014.02.26

(21) 申请号 200880012842.1

(22) 申请日 2008.04.18

(30) 优先权数据

60/913,231 2007.04.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009.10.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2008/060937 2008.04.18

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2008/131304 EN 2008.10.30

(73) 专利权人 凯博瑞奥斯技术公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 大卫·琼斯 弗络瑞恩·普舍尼茨卡

希娜·关 迈克尔·A·斯贝德

杰弗瑞·沃克

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余朦 王艳春

(51) Int. Cl.

H01L 31/0224(2010.01)

G02F 1/00(2006.01)

H01L 33/00(2010.01)

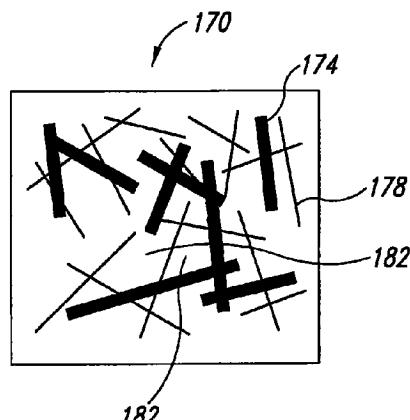
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

复合透明导体及其形成方法

(57) 摘要

描述了复合透明导体，其包括基于金属纳米线或者金属纳米管的第一传导介质以及基于不同类型纳米结构或连续传导膜的第二传导介质。



1. 一种复合透明导体,包括:

包含多个金属纳米线或者多个金属纳米管的第一传导介质;以及

耦合到所述第一传导介质的第二传导介质,所述第二传导介质包括第二类型的纳米结构的传导网络,其中所述第二类型的纳米结构在纳米结构的材料、尺寸、形状、几何结构中的至少一个方面与所述金属纳米线或者所述金属纳米管不同,

其中所述第二传导介质与所述第一传导介质在单个传导网络中交错分布。

2. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述第一传导介质和所述第二传导介质是一体的。

3. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述第一传导介质和所述第二传导介质电耦合。

4. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,具有高于 85% 的透光性以及低于  $1000 \Omega / \square$  的薄层电阻。

5. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述金属纳米线是银纳米线。

6. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述第二类型纳米结构的传导网络包括碳纳米管。

7. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,进一步包括第三类型的传导纳米结构,其中所述第三类型的纳米结构在纳米结构的材料、尺寸、形状、几何结构中的至少一个方面与所述金属纳米线或者所述金属纳米管以及所述第二类型的纳米结构不同。

8. 根据权利要求 7 所述的复合透明导体,其中所述第三类型的传导纳米结构是金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、金属纳米线、炭黑或它们的组合。

9. 根据权利要求 7 所述的复合透明导体,其中所述金属纳米线是银纳米线。

10. 根据权利要求 7 所述的复合透明导体,具有高于 85% 的透光性以及低于  $1000 \Omega / \square$  的薄层电阻。

11. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述第二类型的纳米结构的传导网络包括金属纳米管。

12. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述金属纳米管是金纳米管。

13. 根据权利要求 1 所述的复合透明导体,其中所述第二类型的纳米结构的传导网络包括纳米颗粒。

14. 根据权利要求 13 所述的复合透明导体,其中所述纳米颗粒是金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、炭黑、石墨片或它们的组合。

15. 一种液晶显示单元,包括:

第一电极;以及

第二电极,其中所述第一电极和所述第二电极之间的垂直距离定出了单元间隙;

其中所述第一电极是包括第一传导介质和耦合到所述第一传导介质的第二传导介质的复合透明导体,并且其中所述第一传导介质包括金属纳米线或纳米金属管,所述金属纳米线或纳米金属管具有单元间隙级别的网筛尺寸;其中所述第二传导介质是连续传导膜或纳米结构的传导网络,所述纳米结构的传导网络具有的网筛尺寸为所述单元间隙的 1 / 5 到 1 / 100。

16. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元,其中所述纳米结构的传导网络具有的网筛

尺寸为所述单元间隙的 1 / 5 到 1 / 10。

17. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述纳米结构的传导网络具有的网筛尺寸为所述单元间隙的 1 / 10 到 1 / 100。

18. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述纳米结构的传导网络由碳纳米管形成。

19. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述纳米结构的传导网络由不同于所述第一传导介质的金属纳米线的金属纳米线形成。

20. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述纳米结构的传导网络由不同于所述第一传导介质的金属纳米管的金属纳米管形成。

21. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第二传导介质是金属氧化物膜。

22. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第二传导介质是传导聚合物膜。

23. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第一传导介质包括银纳米线。

24. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第一传导介质包括金纳米管。

25. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述单元间隙在 3–5  $\mu\text{m}$  之间。

26. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第二电极是复合透明导体。

27. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第一电极具有 80–95% 的透光率。

28. 根据权利要求 15 所述的液晶显示单元，其中所述第一电极包括直径为 20–80nm 及长度为 5–30  $\mu\text{m}$  的金属纳米线。

## 复合透明导体及其形成方法

### 技术领域

[0001] 本公开涉及基于传导纳米结构的复合透明导体及其形成方法。

### 背景技术

[0002] 透明导体指的是光学透明的薄传导膜。它们被广泛用作平板电色显示——例如液晶显示器、等离子显示器、触摸屏、电致发光器件以及薄膜太阳能电池——的透明电极，成为防静电层以及电磁波屏蔽层。

[0003] 常规的透明导体包括真空沉积的金属氧化物，例如铟锡氧化物 (ITO)。然而，由于它们需要真空腔、较高的沉积温度和 / 或高退火温度以获得高传导性，因此金属氧化物薄膜的造价高昂。金属氧化物膜也是脆弱的，即使在遇到例如弯曲的较小物理应力时也易于受到破坏。

[0004] 传导聚合物也被用作光学透明导电体。不过，与金属氧化膜相比，它们一般具有较低的传导值和较高的光吸收（特别是在可见光波长），并且缺乏化学和长期稳定性。

[0005] 传导纳米结构由于其亚微米尺寸而能够形成光学透明传导薄膜。同时待审并且共有的第 11/504,822、11/871,767 以及 11/871,721 号美国专利申请描述了由例如金属纳米线的网状各向异性传导纳米结构形成的透明导体。与 ITO 薄膜类似，基于透明导体的纳米结构特别适于作为能够耦合到在例如平板显示器以及触摸屏的电色显示器中的薄膜晶体管的电极。此外，基于纳米结构的透明导体也适用于用作彩色滤光片和偏光器（如偏光片）等上的覆层。上述同时待审的申请也通过引用而全部并入本文。

[0006] 需要提供低成本和高性能的基于纳米结构的透明导体，以满足对高性能显示系统的不断增长的需求。

### 发明内容

[0007] 本文描述了复合透明导体及其应用。

[0008] 一个实施例描述了一种复合透明导体，包括：含有多个金属纳米线或者多个金属纳米管的第一传导介质；以及耦合到所述第一传导介质的第二传导介质，所述第二传导介质包括第二类型纳米结构的传导网络。

[0009] 另一个实施例描述了一种器件，包括复合透明导体，其含有：包括多个金属纳米线或多个纳米管的第一传导介质；和耦合到第一传导介质的第二传导介质，第二传导介质是连续传导膜。

[0010] 进一步的实施例描述了一种液晶显示单元，包括：第一电极；和第二电极，其中第一电极和第二电极之间的垂直距离定义了单元间隙；其中第一电极是包括第一传导介质和第二传导介质的复合透明导体，并且其中，第一传导介质包括具有单元间隙级别的筛孔尺寸的金属纳米线或金属纳米管；并且其中，第二传导介质是连续传导膜或者具有单元间隙大约 1/5 至 1/100 筛孔尺寸的纳米结构的传导网络。

[0011] 附图简要描述

[0012] 在附图中,相同的标号表示相似的元件或动作。附图中元件的尺寸和相对位置未必按比例绘制。例如,各种元件的形状和角度并未按比例绘制,并且有些元件被任意地放大和放置以提高附图的易读性。此外,所绘制的元件的具体形状并非旨在传达关于该具体元件的实际形状的任何信息,选择其仅为了在图中易于辨别。

[0013] 图 1 显示了处于上述电渗透水平的金属纳米线膜。

[0014] 图 2A 显示了低于电渗透水平的金属纳米线膜。

[0015] 图 2B 显示了一种复合透明导体,其包括低于电渗透水平并且与连续传导膜相结合的金属纳米线。

[0016] 图 2C 显示了一种复合透明导体,其包括低于电渗透水平并且与第二类各向异性纳米结构形成的传导膜相结合的金属纳米线。

[0017] 图 3A 显示了位于相邻金属纳米线之间的非均匀电场。

[0018] 图 3B 显示了存在连续传导膜时的均匀电场。

[0019] 图 4A-4C 显示了基于金属纳米线和碳纳米管的复合透明导体的 实施例。

[0020] 图 5 显示了一种复合透明导体,其具有尺寸上不同的两种类型的金属纳米线。

[0021] 图 6A-6B 显示了基于金属纳米线和金属氧化膜的复合透明导体的实施例。

[0022] 图 6C 示意性地显示了一对并联电阻。

[0023] 图 7A-7B 显示了基于金属纳米线和传导聚合物膜的复合透明导体的实施例。

[0024] 图 8 示意性地示出了位于两个透明电极之间的液晶材料;

[0025] 图 9 显示了结合有复合透明导体的器件。

## 具体实施方式

[0026] 一般来说,复合透明导体是由至少两种透明传导介质形成的传导膜。更具体地说,复合透明导体包括作为第一传导介质的各向异性金属纳米结构(如本文所述),和耦合到第一传导介质的第二传导介质。第二传导介质通常是一种具有第二类型传导纳米结构的传导网络,或者是由传导聚合物或者金属氧化物形成的连续传导膜。

[0027] 复合透明导体的电学和光学特性取决于例如几何形状、电导率、光学性质、传导介质组成成分的分布与负荷水平等多种因素。

[0028] 在某些实施例中,复合透明导体是多个离散的传导膜的叠层结构。在另外的实施例中,复合透明导体是内聚结构,其中两种或多种类型的传导介质(如两种或多种类型的传导纳米结构)完全整合为一体。无论结构如何配置,复合透明导体所显示的性能均超过了传导介质组成部分的单纯相加效应,即使传导介质组成部分经过了慎重选择。

### 传导的纳米结构

[0030] 在某些实施例中,复合透明导体包括至少两种类型的纳米结构,其中一种为各向异性金属纳米结构。在本文中,“纳米结构”或者“传导纳米结构”通常是指纳米尺寸的结构,其至少一个维度小于 500nm,更优选小于 250nm、100nm、50nm 或者 25nm。

[0031] 纳米结构可以是任何形状或者几何结构。在某些实施例中,纳米结构是各向同性形成的(即长宽比 = 1)。典型的各向同性纳米结构包括纳米颗粒。在优选的实施例中,纳米结构是各项异性形成的(即长宽比  $\neq 1$ )。在本文中,长宽比指的是纳米结构的长度和宽度(或者直径)之间的比例。各向异性的纳米结构通常沿其长度方向具有纵轴。如本文所

定义的，示范性的各向异性纳米结构包括纳米线和纳米管。

[0032] 纳米结构可以是实心的或者空心的。实心的纳米结构包括，例如纳米颗粒和纳米线。“纳米线”指的是实心的各向异性纳米结构，如本文所定义的。典型地，每个纳米线具有大于 10，优选大于 50，更优选大于 100 的长宽比（长度：直径）。典型地，纳米线的长度大于 500nm，或者大于 1 μm，或者大于 10 μm。

[0033] 空心的纳米结构包括，例如，纳米管。“纳米管”指的是空心的各向异性纳米结构，如本文所定义的。典型地，纳米管具有大于 10，优选大于 50，更优选大于 100 的长宽比（长度：直径）。典型地，纳米管的长度大于 500nm，或者大于 1 μm，或者大于 10 μm。

[0034] 纳米结构可以由任何传导材料形成。最典型地，传导材料是金属性的。金属性材料可以是金属单质（如过渡金属）或金属化合物（如金属氧化物）。金属性材料也可以是金属合金或者包括两种或者更多种金属的双金属材料。适当的金属包括但不限于银、金、铜、镍、镀金的银、铂和钯。传导材料也可以是非金属性的，例如碳或者石墨（碳的一种同素异形体）。

[0035] 如上所述，各向异性的金属纳米结构在复合透明导体中用作第一传导介质。各向异性的金属纳米结构的优选类型包括金属纳米线。金属纳米线是由金属、合金、电镀金属或金属氧化物形成的纳米线。适当的金属纳米线包括但不限于银纳米线、金纳米线，铜纳米线、镍纳米线、镀金的银纳米线、铂纳米线和钯纳米线。同时待审并共有的第 11/766,552、11/504,822、11/871,767 以及 11/871,721 号美国专利申请描述了制备金属纳米线（如银纳米线）的方法以及基于金属纳米线的透明导体的形成和构图方法，其描述通过参考全部并入本文。

[0036] 另一种应用到第一传导介质中的各向异性的金属纳米结构的优选类型包括金属纳米管。同时待审并共有的 2008 年 2 月 26 日提交的第 61/031,643 号美国专利申请描述了金属纳米管（如金纳米管）的制备方法以及基于金属纳米管的透明导体的形成和构图方法，其描述通过参考全部并入本文。

[0037] 正如本文中将更详细描述的，各向异性的金属纳米结构，例如纳米线和纳米管能够与由不同类型的传导纳米结构所形成第二传导介质相结合。第二传导介质可以是以下任何纳米结构，包括但是不限于，碳纳米管、与形成第一传导介质的金属纳米线（或纳米管）不同的金属纳米线（或纳米管）、传导纳米颗粒和类似物。

[0038] 在一些特定的实施例中，形成第二传导介质的传导纳米结构是碳纳米管。碳纳米管也是各向异性的传导纳米结构。更具体地，“碳纳米管”指的是石墨片卷成的筒或管。每个石墨片包括  $sp^2$  杂化的碳原子。碳纳米管可以采用单壁或多壁结构，或二者混合的形式。单壁碳纳米管 (SWNT) 由单个卷起的石墨片形成。多壁碳纳米管 (MWNT) 是两个或更多个同轴排列的彼此嵌套的 SWNT。众所周知，SWNT 和 MWNT 二者都显示出金属和传导特性。

[0039] 碳纳米管通常是具有高长宽比的刚性结构。SWNT 和 MWNT 的长度通常完全超过 1 μm 并且直径范围为 1nm 左右（对于 SWNT）到 50nm 左右（对于 MWNT）。典型地，碳纳米管的长宽比范围是 10–100,000 左右。更典型地，长宽比范围是 1,000–10,000 左右。SWNT 可从 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO) 商用获取。

[0040] 碳纳米管可选择地进行表面处理以防止聚合。例如，可在表面上结合亲水的功能基团以实现在水性介质中的较好分散。Peng H. 等人的 Sidewall Carboxylic Acid

Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes(单壁碳纳米管的侧壁羧酸功能化), J. Am. Chem. Soc. 125, 15174–15182, 2003 以及 Liu J. 等人的 Fullerene Pipes(富勒烯管), Science, 280, 1253–1256, 1998 中描述了多种表面处理方法。

[0041] 在进一步的实施例中, 传导纳米结构是包括金属性纳米颗粒的传导纳米颗粒, 例如银、金、铜和镍纳米颗粒, 以及金属氧化物纳米颗粒, 例如氧化铟锡和掺杂的氧化锌纳米颗粒。非金属传导纳米颗粒包括炭黑、石墨片和类似物。这些传导纳米颗粒在本领域是公知的。

[0042] 传导纳米结构能够从一个纳米结构到另一个通过连续的物理接触以及电荷隧穿来实现电传导性。

[0043] 第一传导介质

[0044] 金属纳米线或者金属纳米管形成第一传导介质。适当的金属纳米线是由金属、合金、电镀金属或金属氧化物形成的纳米线。适当的金属纳米线包括但不限于银纳米线、金纳米线、铜纳米线、镍纳米线, 镀金的银纳米线、铂纳米线和钯纳米线。适当的金属纳米管包括金纳米管以及在同时待审的第 61/031,643 号美国临时申请中所描述的纳米管。

[0045] 在不同的实施例中, 金属纳米线长约 5–100  $\mu\text{m}$  并且直径(或截面)约 5–100nm。在某些实施例中, 金属纳米线长约 5–30  $\mu\text{m}$  并且直径约 20–80nm。在优选的实施例中, 金属纳米线(如银纳米线)长约 20  $\mu\text{m}$  并且直径约 50nm。

[0046] 适当的金属纳米管具有与金属纳米线相似的尺寸。对于纳米管来说, 直径指的是纳米管的外径。

[0047] 纳米结构通过渗透过程来形成传导网络。当通过互联的纳米结构形成传导路径时, 就建立了渗透传导。必须存在足够的纳米结构以达到电渗透阈值并实现传导。因此, 电渗透阈值是与纳米结构的载荷密度或者浓度相关联的一个临界值, 处于阈值之上可获得长程连接。典型地, 载荷密度指的是每单位面积的纳米结构的数量, 其可使用“数量 /  $\mu\text{m}^2$ ”来表征。

[0048] 正如同时在审的第 11/504,822 号美国专利申请所述, 纳米结构的长宽比(长度:直径)越高, 那么获得渗透传导所需要的纳米结构就越少。对于各向异性的纳米结构, 例如纳米线, 电渗透阈值或者载荷密度与纳米线的长度<sup>2</sup>是反向相关的。同时待审且共有的申请 11/871053, 其全文通过引用并入本文, 详细描述了纳米线的尺寸/形状与渗透阈值处的表面载荷密度之间的理论和经验关系。

[0049] 图 1 示意性示出了在高于电渗透阈值时由纳米线 20 所形成的传导 网络 10。传导路径由互联的纳米线形成(例如路径可通过相连的纳米线从网络的一端追踪到另一端)。因此, 可穿过纳米线网络 10 承载电流。

[0050] 在本文中, “传导网络”或者“网络”是指由超过电渗透阈值的传导纳米结构所形成的互联网络。典型地, 传导网络的表面电阻(或者“薄层电阻”)不高于  $10^8$  欧姆 / 平方(也称为“ $\Omega / \square$ ”)。优选地, 表面电阻不高于  $10^4 \Omega / \square$ 、 $3000 \Omega / \square$ 、 $1000 \Omega / \square$  或者  $100 \Omega / \square$ 。典型地, 由金属纳米线形成的传导网络的表面电阻的范围为从  $10 \Omega / \square$  到  $1000 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $750 \Omega / \square$ 、 $50 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $500 \Omega / \square$ 、或从  $100 \Omega / \square$  到  $250 \Omega / \square$ 、或  $10 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $10 \Omega / \square$  到  $50 \Omega / \square$ 、或从  $1 \Omega / \square$  到  $10 \Omega / \square$ 。

[0051] 同样如图 1 中所示, 成网络的纳米线定出了线间的空间 30。在高于上述渗透阈值

时,线间空间的尺寸(也称为“网筛尺寸”)网络传导性相关联。典型地,较小的网筛尺寸意味着纳米线的分布更为密集,从而对应于更高的传导性。

[0052] 网筛尺寸还可被用作表面载荷水平的指示器。例如,对于给定长度的纳米线,表面载荷越低,网筛尺寸越大。当网筛尺寸大于某一阈值时,纳米线会彼此相隔过远,以致于不可能形成渗透并且线间的空间将成为有效的绝缘体。图 2A 显示了薄膜 12,其中纳米线 20 以不饱和密度形成完整的网络。线间的空间 30 成为绝缘体。换言之,由于与图 1 中相比纳米线的密度较低,所以网筛尺寸扩大并破坏纳米线之间的传导性。

[0053] 作为填料的第二传导介质

[0054] 在复合透明导体中,即使金属纳米线的载荷水平低于电渗透阈值,在存在第二传导介质的情况下也能够获得传导性。虽然在多个实施例中第一传导介质的金属纳米线能够渗透或者不渗透,第二传导介质的存在在复合透明导体中提供了意料之外的或者增加效果的性质。

[0055] 在一些实施例中,第二传导介质包括与形成第一传导介质的金属纳米线的材料、尺寸、几何形状或者结构不同的纳米结构。例如,第二传导介质可包括但不限于碳纳米管、金属纳米管、纳米颗粒以及不同尺寸或者材料的金属纳米线。

[0056] 在另一些实施例中,第二传导介质可以是连续的传导膜。在本文中,“连续的传导”是指穿过一个薄层(如穿过表面或者在平面内)的不间断并且均匀的传导路径,其中通过传导介质的连续物理接触来建立电传导。连续传导膜的例子包括但是不限于溅射或者沉积的金属氧化物膜、传导聚合物膜以及类似物。

[0057] 在一个方面,第二传导介质用于填充到纳米线膜的线间的空间中。图 2B 显示了复合透明导体 34,其中连续导体膜 40 加入到图 2A 的纳米线 20 中。连续传导膜填充了绝缘的空间 30 并且有效消除了网筛尺寸。

[0058] 图 2C 显示了另一个复合透明导体 44,其中也存在多个第二类型的各向异性纳米结构 48。各向异性纳米结构 48 被显示为具有比纳米线 20 高得多的长宽比。正如所示,由于较长的纳米结构 48 而产生的更有效的传导性,所以有效减小了线间的空间 30。

[0059] 如图 2B 和 2C 所示,即使第一传导介质并非必须达到电渗透阈值,纳米线和第二传导介质的综合效果也实现了传导。

[0060] 在进一步的方面,填补了线间的空间的第二传导介质也适于在所给的透明导体中平衡电势的分布。另外,当两个电极相互分开并被施加电势时,在两个电极之间的空间中就建立了电场。使用复合透明导体作为电极适于增强电场的均匀性。图 3A 示出了在顶部传导膜 50 和底部传导膜 54 之间的电场线。传导膜 50 和 54 二者都仅基于纳米线。顶部传导膜 50 包括分布在顶部衬底 50b 上的纳米线 50a(示于截面图中)。类似地,底部传导膜 54 包括分布在底部衬底 54b 上的纳米线 54a(示于截面图中)。电场(示意性地由线 58 表示),例如,从纳米线 50a 开始到 54a 结束。由于每个电极中纳米线之间存在线间空间(如 62 和 66),因此线 58 在相反的线附近聚集。图 3B 示出了第二传导介质,例如,连续膜 70 和 74 分别填充到线间的空间 62 和 66 中。因此,由线 78 所表示的电场更加均匀地分布。

[0061] 高传导金属纳米线作为第一传导介质通常承受复合透明导体中大部分的电流。第二传导介质,虽然没有载流的负担,但是可形成填充在金属纳米线之间的空间中的传导层。为了实现本说明书的目的,第二传导介质形成了具有不高于  $10^8$  欧姆 / 平方(也称为

“ $\Omega / \square$ ”的表面电阻（或者“薄层电阻”）的传导层。优选地，表面电阻不高于 $10^4 \Omega / \square$ 、 $3000 \Omega / \square$ 、 $1000 \Omega / \square$ 或者 $100 \Omega / \square$ 。典型地，连续导体膜的薄层电阻的范围为从 $10 \Omega / \square$ 到 $1000 \Omega / \square$ 、从 $100 \Omega / \square$ 到 $750 \Omega / \square$ 、 $50 \Omega / \square$ 到 $200 \Omega / \square$ 、从 $100 \Omega / \square$ 到 $500 \Omega / \square$ 、或从 $100 \Omega / \square$ 到 $250 \Omega / \square$ 、或 $10 \Omega / \square$ 到 $200 \Omega / \square$ 、从 $10 \Omega / \square$ 到 $50 \Omega / \square$ 、或从 $1 \Omega / \square$ 到 $10 \Omega / \square$ 。

[0062] 在多个实施例中，由第二传导介质形成的传导层是光学透明的，如本文所定义的。进一步，第二传导介质的存在可导致光散射的全面减少。金属纳米线是反射结构，其能够由于光的散射和反射而导致去极化。去极化是降低透明传导膜中对比度的主要因素之一，该透明传导膜典型地处于显示器件（如平板显示器）的光路中。较低的对比度倾向于对显示器件的成像质量产生不利影响。请参见，例如同时待审的第 61/031,643 号美国临时申请。在仅由纳米线形成的透明传导膜中，纳米线的数量减少可能会导致光散射的降低，但是可能是以传导的损失为代价的。根据本实施例的复合膜，由于第二传导介质所提供的辅助传导性，允许在使用较少纳米线的情况下获得降低的反射，而无需引起传导率的降低。

[0063] 此外，通过选择适当材料（如较小反射或者非反射）、特定尺寸（如具有更小的直径或产生较低的光散射的截面的纳米结构）、特定几何结构（如比相同外径的纳米线散射光更少的纳米管）的纳米结构，可能能够自定义具有优化光学特性的复合透明导体。

[0064] 典型地，在多个实施例中，由第二传导介质形成的传导层大约 $100\text{nm}$ 到 $200\text{nm}$ 厚，或者 $50\text{nm}$ 到 $100\text{nm}$ 厚，或者 $150\text{nm}$ 到 $200\text{nm}$ 厚。

#### [0065] 复合透明导体

[0066] 因此，复合透明导体包括作为第一传导介质的金属纳米线和耦合到第一传导介质的第二传导介质。在本文中，“耦合”是指两个传导介质之间的紧邻联接，且包括物理接触、电接触等等。

[0067] 复合物中相结合的传导介质提供了意料不到的贡献或者提供了比单个传导介质之和更好的性质。正如在此将更加细致描述的，复合透明导体的协同改进包括，但是不限于，在复合透明导体中更平衡的电势，复合透明导体所形成的两个电极之间更均匀的电场，更高的传导性、更好的耐用性、更高的对比度等等。另外，在将纳米线与慎重选择的第二传导介质相结合时，会降低整体的制造成本而不影响复合透明导体的标准性能。

[0068] 下面的具体实施例描述了基于金属纳米线作为第一传导介质和多种第二传导介质的复合透明导体。

#### [0069] 1. 碳纳米管膜作为第二传导介质

[0070] 在另一个实施例中，复合透明导体包括多个结合了第二传导介质的金属纳米线，其中第二传导介质是由碳纳米管 (CNT) 形成的连续传导膜。

[0071] 图 4A 显示了包括在衬底 152 上形成的纳米线层 144 和下面的 CNT 层 148 的复合透明导体 140。CNT 形成了纳米线层下面的传导膜。图 4B 显示了具有组成膜 (constituent film) 的相反排布的复合透明导体 150，其中纳米线层 144 在 CNT 层 148 下面。在图 4A 和 4B 二者中，多个组成膜可以顺序沉积。可选地，纳米线和 CNT 也可以同时共同沉积并且形成完全整合为一体传导膜。图 4C 显示了具有传导层 164 的复合透明导体 160，传导层 164 中纳米线 168 和 CNT 172 完全整合为一体以提供凝结结构 (cohesive structure)。

[0072] 图 4A-4C 中所示的复合膜提供了长程连接，其依赖于高传导性金属纳米线的互补

性质来承载电流,以及传导 CNT 膜的填充效应。因为在给定的负载水平下,与金属纳米线(对于银纳米线,比重约为  $10.5\text{g}/\text{cm}^3$ )相比,CNT 具有低得多的比重(约  $1.7\text{--}1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ),因此 CNT 能够形成具有与金属纳米线相比较小的网筛尺寸的传导膜。因此,当连接到电源时,具有 CNT 层的复合透明导体能够提高复合膜的电势均匀性。

[0073] 此外,CNT 是黑色的并且具有非常狭窄的尺寸(即,它们的直径或截面区域通常小于  $2\text{nm}$ ),这是减少光散射和改善对比度所需的条件。因此,基于 CNT 和金属纳米线的组合传导介质降低了在给定电导率下的整体反射。

[0074] 另外,基于 CNT 和纳米线的复合膜特别适合作为通道接触。在本文中,“通道”是指在两个导体之间的连接,通常穿过介电层。如前所述,由于碳纳米管比金属纳米管的比重低得多,因此 CNT 比相同重量的金属纳米线的每单位面积的载荷密度大得多。这可以有利地应用到通道接触,其在限定的面积(约 5–10 微米)内负责支撑高电流密度。较大密度的 CNT 能够有效承载额外的电流并且防止对金属纳米线的潜在损坏。

[0075] 在一些实施例中,第三传导介质可以进一步结合到复合透明导体中。在本文中,“第二类型的纳米结构”以及“第三类型的纳米结构”具体是指彼此不同、以及与形成第一传导介质的金属纳米线或者金属纳米管至少在一个方面不同的纳米结构,例如在纳米结构的材料、尺寸、形状、几何结构等方面。

[0076] 适当的第三传导介质包括诸如传导颗粒的传导纳米结构,材料、尺寸、或几何结构与第一传导介质的金属纳米线不同的传导纳米结构。例如,传导纳米颗粒可以是金属性纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒、炭黑以及它们的组合。传导纳米结构可以是不同金属的纳米线、纳米管、或者具有较高长宽比或较小截面的纳米线。分布在整个复合透明导体的第三类型的传导纳米结构可以补充 CNT 的填充效应,并有助于在复合透明导体中提供更平衡的电势。

[0077] 典型地,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有至少 50%、至少 60%、至少 70%、或者至少 80%、或者至少 90%、或者至少 95%(使用空气作为参考)的透光率。

[0078] 典型地,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有  $1\text{--}10^8\Omega/\square$  范围内的薄层电阻,取决于复合透明导体的最终应用。更典型地,薄层电阻的范围从  $10\Omega/\square$  到  $1000\Omega/\square$ 、从  $100\Omega/\square$  到  $750\Omega/\square$ 、 $50\Omega/\square$  到  $200\Omega/\square$ 、从  $100\Omega/\square$  到  $500\Omega/\square$ 、或从  $100\Omega/\square$  到  $250\Omega/\square$ 、或  $10\Omega/\square$  到  $200\Omega/\square$ 、从  $10\Omega/\square$  到  $50\Omega/\square$ 、或从  $1\Omega/\square$  到  $10\Omega/\square$ 。

[0079] 在优选的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $1000\Omega/\square$  的薄层电阻。在其它实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有大于 95% 的透光率以及低于  $500\Omega/\square$  的薄层电阻。在其它的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有大于 90% 的透光率以及低于  $100\Omega/\square$  的薄层电阻。在其它的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和 CNT 膜的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $50\Omega/\square$  的薄层电阻。

[0080] 2. 其它类型的纳米结构作为第二传导介质

[0081] 不同于 CNT 的纳米结构也适于作为第二传导介质。在某些实施例中,传导纳米结

构是与形成第一传导介质的金属纳米线不同材料或者尺寸的金属纳米线。例如,由反射较低的金属形成的纳米线或者具有反射较低氧化外壳的纳米线可用来减少光散射,而不影响复合透明导体的整体传导性。进一步,与第一传导介质的金属纳米线相比具有较小直径(即截面积)的纳米线也能够降低光散射。

[0082] 图5显示了复合透明导体170,包括作为第一传导介质的第一类型的纳米线174以及第二类型的纳米线188。第二类型的纳米线188具有比第一类型的纳米线174小得多的直径。结果,第二传导介质不仅通过填充线间的空间182而有利于复合透明导体的传导,而且由于它们的小尺寸而基本不会对光散射产生贡献。

[0083] 在多个其它实施例中,第二类型的纳米结构可以是金属纳米管、传导纳米颗粒(如炭黑以及金属或者金属氧化物纳米颗粒)等等。

[0084] 3. 金属氧化物膜作为第二传导介质

[0085] 在一个实施例中,复合透明导体包括结合了第二传导介质的多个金属纳米线,其中第二传导介质是传导金属氧化物膜。例如铟锡氧化物(ITO)的传导金属氧化物在本领域是公知的。溅射的ITO薄膜已应用于使用透明导体的器件。然而,由于它们的脆性以及对应力的低耐受性,ITO膜的应用受到了限制。即使ITO膜中微小的破裂也能导致电导率的迅速损失。

[0086] 基于金属纳米线的膜与ITO膜的结合提供了具有协同优势的复合膜。图6A示出的复合膜186包括在衬底110(如玻璃)上的ITO膜188、以及在ITO膜188的顶部设置的纳米线膜192、包括纳米线194的纳米线膜192。

[0087] 在一个实施例中,纳米线194的载荷密度低于电渗透阈值。然而,可以通过纳米线与下方ITO膜188的结合而在复合膜186中建立表面传导率。如前所述,ITO膜能够填充在纳米线之间的任何绝缘空隙中。

[0088] 图6B显示了具有基于纳米线的膜和ITO膜的可替换布置的复合膜196。正如所示,首先在衬底110上沉积纳米线膜192。ITO膜188溅射在纳米线膜192的顶部。如图6A中所示,纳米线194不必形成自身的传导网络。然而,通过纳米线与上方ITO膜188的结合,能够在复合膜196中建立面内传导。

[0089] 正如所示,整个复合膜的传导率,包括表面和面内传导率,可优于单独任意组成膜(即基于纳米线的膜和ITO膜)的电导率。有利地,组成膜彼此配合以协同提供比组成膜的简单附加效应更高的性能。例如,由于存在连续的ITO膜,因此当连接到电压源时,复合膜具有比仅基于纳米线(同样参见图2B)的透明导体更均匀的电势。另一方面,在复合膜中纳米线允许某些角度的弯曲并且不会导致传导性的损失。例如,纳米线可以在ITO膜体内弥补少量的破裂并且保持传导性,因此在复合膜内避免受到物理应力时潜在的失效。

[0090] 另外,由于纳米线的高传导性,复合膜的传导性与相同厚度的纯ITO膜相比高得多。因此可能制造出这样的复合膜,其具有比纯ITO膜薄的ITO膜作为组成部分,而能够达到与较厚的纯ITO膜相同的传导水平。ITO膜厚度的降低能够直接导致制造成本的降低,并且产生较不容易断裂的ITO膜。

[0091] 另外,虽然图6A和6B的组成膜被排列为类似于两个平行的电阻,但是很明显复合膜的电阻可低于平行电阻(仍参考实施例4)的预期电阻率。图6C示意性地显示了两个平行电阻198(电阻率为R1)和199(电阻率为R2)。正如所知,一对平行电阻的整体电阻率

R 是：

$$[0092] R = (R1 \times R2) / (R1 + R2)$$

[0093] 实施例 4 测量了由电阻率为  $250 \Omega / \square$  的 ITO 膜和电阻率约为  $250 \Omega / \square$  的基于纳米线的膜所形成的复合膜。如果这两个组成膜仅是平行电阻，则整体电阻率可能约为  $125 \Omega / \square$ 。然而，可看到复合膜的电阻率范围是大约  $50\text{--}80 \Omega / \square$ ，其显著低于作为平行电阻的 ITO 膜 ( $250 \Omega / \square$ ) 和纳米膜 ( $250 \Omega / \square$ ) 的预期电阻率。

[0094] 可选地，在给定的传导水平下复合膜比单独的基于纳米线的膜的反射低。正如所讨论的，在仅由纳米线形成的透明传导膜中，纳米线数量的降低可导致在透明导体中光散射的降低，但是可能以电导的损失为代价。由于 ITO 膜提供的补偿连接性，根据本实施例的复合膜可通过使用较少的纳米线来减少光散射，而不必引起电阻率的降低。

[0095] 可使用其它金属氧化物膜替代图 6A 和 6B 的 ITO 膜。示例性的金属氧化物膜包括掺杂氧化锌膜、掺氟氧化锡膜、掺铝氧化锌膜、 $Zn_2SnO_4$ 、 $ZnSnO_3$ 、 $MgIn_2O_4$ 、 $GaInO_3$ 、 $(Ga_2In)_2O_3$ 、 $Zn_2In_2O_5$ 、 $In_4Sn_3O_{12}$  等等。Crawford, G. P., Flexible Flat Panel Display (柔性平板显示器, John Wiley and Sons, 2005)。

[0096] 典型地，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有至少 50%、至少 60%、至少 70%、或者至少 80%、或者至少 85%、或者至少 90% 或者至少 95%（使用空气作为参考）的透光率。

[0097] 典型地，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有范围为  $1\text{--}10^8 \Omega / \square$  的薄层电阻，取决于复合透明导体的终端应用。更典型地，薄层电阻的范围为从  $10 \Omega / \square$  到  $1000 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $750 \Omega / \square$ 、 $50 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $500 \Omega / \square$ 、或从  $100 \Omega / \square$  到  $250 \Omega / \square$ 、或  $10 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $10 \Omega / \square$  到  $50 \Omega / \square$ 、或从  $1 \Omega / \square$  到  $10 \Omega / \square$ 。

[0098] 在优选的实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有高于 85% 的透光率和低于  $1000 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有高于 95% 的透光率和低于  $500 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有高于 90% 的透光率和低于  $100 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）与金属氧化物膜的结合的复合透明导体具有高于 85% 的透光率和低于  $50 \Omega / \square$  的薄层电阻。

#### [0099] 4. 传导聚合物膜作为第二传导介质

[0100] 在另一个实施例中，复合透明导体包括结合了第二传导介质的多个金属纳米线，其中第二传导介质是连续聚合物膜。

[0101] 由于电子在连续重叠轨道的整个共轭骨架中离域，所以某些聚合物是传导的。例如，由交替的碳–碳单键、碳–碳双键形成的聚合物可提供电子可以占据的重叠 p 轨道的连续路径。

[0102] 有机传导聚合物普通种类包括，并且限制为，聚（乙炔）、聚（吡咯）、聚（噻吩）、聚（苯胺）、聚（芴）、聚（3–烷基噻吩）、聚（3,4–乙烯二氧噻吩）（也称为 PEDOT）、四硫富瓦烯、聚萘、聚对苯撑，聚（对苯硫醚）和聚（对苯乙炔）。

[0103] 虽然仅传导聚合物膜通常是非传导的，或者物理强度未强大到能够在显示器件中

作为透明导体,但是传导聚合物膜能够结合到或者掺入金属纳米线以形成复合透明导体。复合透明导体可依赖金属纳米线作为主要的载流介质并且以传导聚合物膜作为填料来均衡电场。此外,金属纳米线也能够巩固和加强传导聚合物膜的机械性能。

[0104] 可选地,传导聚合物膜也可以调整组成膜的吸收特性。

[0105] 图 7A 显示了复合膜 200,其包括衬底 110(如玻璃的)上的传导聚合物膜 204 和设置在传导聚合物膜 204 顶部的纳米膜 220。

[0106] 图 7B 显示了复合膜 230,其具有基于纳米线的膜和传导聚合物膜的可选排列。如图所示,衬底 110 上首先沉积纳米线膜 220。传导聚合物膜 104 沉积在纳米线膜 220 的顶部。与图 6A 类似,纳米线 224 不一定形成自身的传导网络。然而,通过纳米线和上面的传导聚合物 膜 204 的结合,可以在复合膜 230 内建立面内电导率。

[0107] 在可选的实施例中,金属纳米线首先在衬底上沉积并形成传导网络。传导聚合物膜可以使用金属纳米线网络作为电极而原位形成。能够原位形成的适当的传导聚合物的例子是聚吡咯。更具体地说,使用基于纳米线的传导网络作为电极(即阳极),吡咯单体可以电化学聚合并传导网络上形成覆层。传导聚合物膜也可以根据本领域所公知的技术在存在氧化剂的情况下以化学方法形成。所获得的复合透明导体的结构特点是纳米线嵌入传导聚合物膜中。

[0108] 典型地,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有至少 50%、至少 60%、至少 70%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95% 的透光率(以空气作为参考)。

[0109] 典型地,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有  $1-10^8 \Omega / \square$  范围内的薄层电阻,取决于复合透明导体的终端应用。更典型地,薄层电阻的范围从  $10 \Omega / \square$  到  $1000 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $750 \Omega / \square$ 、 $50 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $500 \Omega / \square$ 、或从  $100 \Omega / \square$  到  $250 \Omega / \square$ 、或  $10 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $10 \Omega / \square$  到  $50 \Omega / \square$ 、或从  $1 \Omega / \square$  到  $10 \Omega / \square$ 。

[0110] 在优选的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $1000 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有大于 95% 的透光率以及低于  $500 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有大于 90% 的透光率以及低于  $100 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它的实施例中,基于金属纳米线(如银纳米线)和传导聚合物膜的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $50 \Omega / \square$  的薄层电阻。

[0111] 电学和光学性质

[0112] 如此处所讨论的,与单个传导介质之和相比,复合透明导体中的结合传导介质提供了意料不到的贡献或提高的性质。复合透明导体的 这些协同改进包括,但不限于,更均匀的电势(当连接到电源时)、更高的传导性、更好的耐受性、更高的对比度等等。

[0113] 典型地,基于金属纳米线(如银纳米线)和第二传导介质的结合的复合透明导体具有至少 50%、至少 60%、至少 70%、或至少 80%、或至少 85%、或至少 90%、或至少 95% 的透光率(以空气作为参考)。雾度是一种光散射指数。它是指从入射光分离并在传输中散射的光量的百分比(即穿透性雾度)。与主要为介质特性的透光性不同,雾度通常是生产

关注点，并且通常是由表面粗糙度以及介质中嵌入的颗粒或者成分的异质所引起的。在多个实施例中，透明导体的雾度不超过 10%、不超过 8%、不超过 5%、不超过 3% 或者不超过 1%。

[0114] 典型地，基于金属纳米线（如银纳米线）和第二传导介质的结合的复合透明导体具有  $1-10^8 \Omega / \square$  范围内的薄层电阻，取决于复合透明导体的终端应用。更典型地，薄层电阻的范围从  $10 \Omega / \square$  到  $1000 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $750 \Omega / \square$ 、 $50 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $100 \Omega / \square$  到  $500 \Omega / \square$ 、或从  $100 \Omega / \square$  到  $250 \Omega / \square$ 、或  $10 \Omega / \square$  到  $200 \Omega / \square$ 、从  $10 \Omega / \square$  到  $50 \Omega / \square$ 、或从  $1 \Omega / \square$  到  $10 \Omega / \square$ 。

[0115] 在优选的实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）和第二传导介质的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $1000 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）和第二传导介质的结合的复合透明导体具有大于 95% 的透光率以及低于  $500 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它的实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）和第二传导介质的结合的复合透明导体具有大于 90% 的透光率以及低于  $100 \Omega / \square$  的薄层电阻。在其它的实施例中，基于金属纳米线（如银纳米线）和第二传导介质的结合的复合透明导体具有大于 85% 的透光率以及低于  $50 \Omega / \square$  的薄层电阻。

[0116] 此处所描述的复合透明导体可具有适于在平板显示器中作为电极的电学和光学性质。在平板显示器中用于透明电极的典型薄层电阻范围是约  $10-100 \Omega / \square$  并且层的透光率高于 87%（当使用玻璃作为参考）或者高于 95%（当使用空气作为参考）。

[0117] 此外，当作为电极时，复合透明导体提供在液晶显示器（LCD）中特别有利的均匀电场。图 8 示意性示出了 LCD 结构 250，其中像素电极 254 和计数电极 260 间隔约  $3-5 \mu m$ ，也被称为“单元间隙”。液晶单元 270 设置在两个电极之间。简单地说，当限制在单元中的液晶分子根据两个电极之间所产生的电场而改变它们的形态时，LCD 工作。

[0118] 使用仅由纳米线形成的透明传导电极，在期望的传导性和透光性水平上，纳米线之间的空间可能与液晶单元间隙（即“单元间隙”）相当。因此，可能并非单元中所有的液晶分子都被相同的电场（大小和方向二者）驱动，从而在单元的光学特性中产生不期望的局部非均匀性。

[0119] 然而，采用复合透明导体作为电极能够有效降低或消除纳米线间的空间。典型地，纳米线间的网筛尺寸应小于液晶单元间隙的  $1/5$ 。更典型地，网筛尺寸应小于单元间隙的  $1/10$  或者  $1/100$ 。第二传导介质的存在允许在整个液晶单元中提供均匀的电场，导致液晶分子的统一取向以及因此产生的相同光学响应。

[0120] 如图所示，如果 LCD 单元中的电极仅包括纳米线，则提供单元间隙  $1/5-1/100$  的网筛尺寸的表面载荷水平将导致较差的光学性能，包括高雾度以及低对比度。然而，当使用复合透明导体作为电极时，第一传导介质的金属纳米线（或金属纳米管）可具有单元间隙量级的网筛尺寸，而第二传导介质将网筛尺寸有效降低到单元间隙的约  $1/5-1/100$ ，或者消除了网筛尺寸，如连续传导膜的情况。当电极的光学性能提高时，所获得的 LCD 单元将具有改善的单元性能。

[0121] 因此，一个实施例为液晶单元提供第一电极；以及第二电极，其中第一电极和第二电极之间的垂直距离限定了单元间隙；其中第一电极是包括第一传导介质和第二传导介质的复合透明导体，并且其中，第一传导介质包括具有单元间隙量级的网筛尺寸的金属纳

米线或者金属纳米管；并且其中第二传导介质是连续传导膜或者具有单元间隙约 1/5 到 1/100 的网筛尺寸的纳米结构的传导网络。

[0122] 典型地，单元间隙约为 3–5 μm。在一些实施例中，纳米结构的传导网络具有约 1/5 到 1/10，或者约 1/10 到 1/100 的单元间隙的网筛尺寸。

[0123] 以上所述的任何复合透明导体都可以用来作为液晶单元的第一电极。例如，在多个实施例中，第一传导介质可以是金属纳米线（如银纳米线）或者金属纳米管（如金纳米管）。在优选的实施例中，金属纳米线或者金属纳米管的直径（纳米管的外径）为 20–80nm 并且长度为 5–30 μm。

[0124] 第二传导介质可包括碳纳米管、与第一传导介质的金属纳米线不同的金属纳米线、或者与第一传导介质的金属纳米管不同的金属纳米管的传导网络。

[0125] 可选地，第二传导介质可以是例如金属氧化物膜（如 ITO 膜）或者传导聚合物膜（如 PEDOT 膜）的连续传导膜。

[0126] 在进一步的实施例中，第二电极也可以是如本文所描述的复合透明导体。

[0127] 在某些实施例中，第一电极具有 80–95% 的透光率。

[0128] 如前所述，可以设计复合透明导体来降低与金属纳米线典型相关的散射的不良水平。因为第二传导介质是载流体，因此需要较少的纳米线来获得给定的传导性。此外，此处描述的第二传导介质典型地是无反射的、低反射的，或者包括具有低散射截面的纳米结构；因此，由于存在较少的纳米线，整体散射降低。

#### [0129] 附加层

[0130] 在进一步的实施例中，可以沉积惰性涂料层来稳定和保护复合透明导体。涂料层也能提供良好的光学性质，例如防眩光和防反射性能，其有助于进一步降低纳米颗粒的反射。

[0131] 因此，涂料层可以是硬涂料层、防反射层、保护膜和阻挡层等中的一个或多个，同时待审的第 11/871767 和 11/504822 号申请中对其进行了广泛讨论。

[0132] 适当的硬涂料层的例子包括例如聚丙烯酸类、环氧类、聚氨酯类、聚硅烷类、聚硅氧烷类、聚（硅氧烷-丙烯酸）类等的合成聚合物。适用于防眩光的材料在本技术领域内是公知的，包括但不限于，硅氧烷、聚苯乙烯/PMMA 共混物、漆（例如醋酸丁酯/硝化纤维素/蜡/醇酸树脂）、聚噻吩、聚吡咯、聚氨酯、硝化纤维素和丙烯酸酯，它们所有都可以包括光散射材料，如胶体和气相二氧化硅。保护膜的例子包括但是不限于：聚酯、聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）、丙烯酸树脂、聚碳酸酯（PC）、聚苯乙烯、三醋酸酯（TAC）、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇缩丁醛、金属离子交联乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚氨酯、玻璃纸、聚烯烃或类似物；特别优选的是 PET、PC、PMMA 或者 TAC。

#### [0133] 构图

[0134] 本文描述的复合透明导体可根据它们的终端应用而进行构图。本领域所公知的任何方法以及在共有并同时待审的美国专利申请 11/504,822, 11/871,767 中所描述的构图方法都可以用来对复合透明导体进行构图。

#### [0135] 复合透明导体的应用

[0136] 本文描述的复合透明导体可以在多种器件中用作功能膜，例如透明电极、偏光片、

彩色滤光器，所述器件包括目前使用金属氧化物膜（如 ITO）的所有器件。图 7 示意性示出了器件 250，其包括外壳 258 中的复合透明导体 254。复合透明导体可以是第一传导介质（即多个金属纳米线）和第二传导介质（即连续传导膜）的上述配置或者结合中的任何一个。

[0137] 合适的器件的例子包括例如 LCD 的平板显示器、等离子显示器 (PDP)、彩色平板显示器的彩色滤光器的覆层、触摸屏、电磁干扰、电磁屏蔽、功能性玻璃（如用于电致变色窗户）、包括 EL 灯和光电池的光电子器件、以及类似物。另外，本文的透明导体可以用于柔性器件，例如柔性显示器和触摸屏。参见同时待审的第 11/871,767 号申请。

[0138] 示例

[0139] 示例 1

[0140] 银纳米线的合成

[0141] 通过在聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 的存在下将溶解在乙二醇中的硝酸银还原来合成银纳米线。这种方法例如在 Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, & Y. Xia, " Crystalline silver nanowires by soft solution processing" , Nanolett, (2002), 2(2) 165–168 中进行了描述。通过离心或者其它公知的方法能够选择性分离均匀的银纳米线。

[0142] 可选地，能够通过向上述反应混合物中直接加入适当的离子添加剂（如四丁基氯化铵）而合成均匀的银纳米线。这样制备的银纳米线可直接使用而不需尺寸选择的单独步骤。这种合成在以本申请的受让人 Cambrios Technologies Corporation 的名义申请的第 60/815627 号美国临时申请中进行了更详细地描述，其应用整体结合到本文中。

[0143] 在下面的例子中使用了宽度为 70nm 到 80nm 并且长度约 8 μm–25 μm 的银纳米线。典型地，长宽比较大的线（即较长的和较细的）能够获得较好的光学性能（较高透光和较低雾度）。

[0144] 示例 2

[0145] 复合透明导体的制备

[0146] 在沉积在衬底或者例如 ITO 膜的连续传导膜、以及传导聚合物膜上之前，能够将金属纳米线配制成墨水组合物。

[0147] 能够将 ITO 膜直接溅射在衬底上，然后沉积纳米线层。可选地，能够将纳米线层首先沉积在衬底上，然后在纳米线层上直接溅射 ITO 膜。

[0148] 如果第二传导介质包括碳纳米管，能够将碳纳米管与金属纳米线配制成相同的墨水组合物，用于沉积。可选地，能够将碳纳米管配制为单独的墨水组合物，用于在沉积金属纳米线之前或者之后用于进行系列沉积。

[0149] 典型地，墨水组合物包括有助于使纳米结构分散和 / 或使纳米结构在衬底上固定的试剂。这些试剂包括表面活性剂、粘度调节剂以及类似物。配制墨水组合物的详细描述可以在同时待审的第 11/504822 号 美国专利申请中找到，其在此以参考的方式整体并入本文中。

[0150] 按重量计算，用于沉积金属纳米线的典型墨水组合物包括从 0.0025% 至 0.1% 的表面活性剂（例如，对于 Zonyl®FSO-100，优选范围是从 0.0025% 到 0.05%）、从 0.02% 至 4% 的粘度调节剂（例如，对于羟丙基甲基纤维素或 HPMC，优选范围是从 0.02% 到 0.5%）、从 94.5% 到 99.0% 的溶剂以及从 0.05% 至 1.4% 的金属纳米线。适当的表面活性剂的

代表性例子包括 Zonyl ® FSN、Zonyl ® FSO、Zonyl ® FSH、Triton (x100, x114, x45), Dynol (604, 607), 正十二烷基 b-D- 麦芽糖苷以及 Novek。合适的粘度调节剂的例子包括羟丙基甲基纤维素 (HPMC)、甲基纤维素、黄原胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素。合适的溶剂的例子包括水和异丙醇。

[0151] 能够基于期望的纳米线浓度来制备墨水组合物，该纳米线浓度是形成在衬底上的最终传导膜的载荷密度的指数。

[0152] 衬底可以是其上沉积了纳米线的任何材料。衬底可以是刚性或者柔性的。优选地，衬底也是光学透明的，即材料在可见光区域 (400–700nm) 内透光率至少是 80%。

[0153] 刚性衬底的例子包括玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂和类似物。特别是，可以使用例如无碱玻璃（如硼硅酸盐）、低碱玻璃和零膨胀玻璃 – 陶瓷的特种玻璃。特种玻璃特别适用于包括液晶显示器 (LCD) 在内的薄面板显示系统。

[0154] 柔性衬底的例子包括但不限于：聚酯（如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚萘酸酯和聚碳酸酯）、聚烯烃（如直链的、支链的和环状的聚烯烃）、聚乙烯（如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩乙醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸以及类似物）、纤维素酯基底（如三醋酸纤维素、醋酸纤维素）、如聚醚砜的聚砜、聚酰亚胺、聚硅氧烷以及其他常规聚合物膜。

[0155] 墨水组合物可按照例如在同时待审的第 11/504822 号美国专利申请中描述的方法而沉积在衬底上。

[0156] 作为特定的例子，首先制备了银纳米线的水分散体，即墨水组合物。银纳米线的宽度为约 35nm 到 45nm 并且长度为约 10 μm。按重量 计算，墨水组合物包括 0.2% 的银纳米线、0.4% 的 HPMC、以及 0.025% 的 Triton X-100。之后将墨水以 500rpm 的速度在玻璃上旋涂 60 秒，然后在 50°C 下后烘烤 90 秒并且在 180° 下后烘烤 90 秒。涂覆的膜具有约 20 欧姆 / 平方的电阻率，具有 96% 的透光率（以玻璃作为对照）以及 3.3% 的雾度。

[0157] 本领域技术人员可以理解，可以使用其它沉积技术，如用窄沟道计量的沉淀流动、模具流动、在斜面上的流动、缝隙涂覆、照相凹版式涂覆、微凹版涂覆、涂边 (bead coating)、浸渍涂覆、槽模涂覆 (slotdie coating) 或者类似方法。也可以使用打印技术将墨水组合物直接打印到具有或者不具有图案的衬底上。例如，可以使用喷墨打印、柔版印刷以及丝网印刷。

[0158] 还应当理解，流体的粘度和剪切行为以及纳米线之间的相互作用可能会影响所沉积纳米线的分布和互连性。

[0159] 示例 3

[0160] 透明导体的光学和电学性能评价

[0161] 对根据本文描述的方法所制备的复合透明导体进行评估从而确定它们的光学和电学性能。

[0162] 根据 ASTM D1003 中的方法来获得光传输数据。使用 BYKGardner Hazeguard Plus 来测量雾度。使用 Fluke 175True RMS 万用表或者非接触电阻计，Delcom 型 717B 电导监测器，来测量表面电阻。更典型的设备是用于测量电阻的 4 探针测量系统（如 Keithley Instruments）。

[0163] 纳米线的互连性以及衬底上的覆盖区也能够在光学或者扫描电子显微镜中观察到。

[0164] 示例 4

[0165] 复合透明导体的电阻评价

[0166] 在玻璃衬底上首先溅射 ITO 膜。ITO 膜约  $250 \Omega / \square$ 。在 ITO 膜上涂覆银纳米线。银纳米线是基于墨水合成物的，该墨水合成物制备约  $300\text{--}500 \Omega / \square$  薄层电阻的传导膜。

[0167] 如果仅仅将复合透明导体看作一对并联电阻的话，薄层电阻将具有约  $135\text{--}170 \Omega / \square$  的预期值。然而，所得到的复合膜显示出在  $50\text{--}80 \Omega / \square$  范围内的薄层电阻，其比预期值的传导性高大约 100%。因此，复合传导介质表现出比单个传导介质的简单附加效应更好的传导性。

[0168] 本说明书所引用的和 / 或在申请数据表中列出的所有上述美国专利、美国专利申请公开、美国专利申请、外国专利、外国专利申请和非专利公开通过引用而全部并入本文。

[0169] 由上述内容可知，尽管在此为了达到说明的目的，本文已对本发明的具体实施方案进行了描述，但在不脱离本发明的精神和范围的情况下可进行各种修改。因此，本发明仅由权利要求限定。

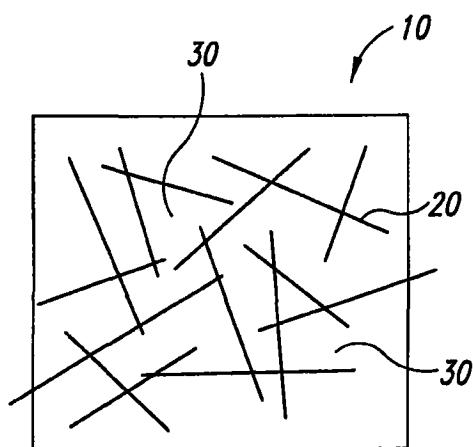


图 1

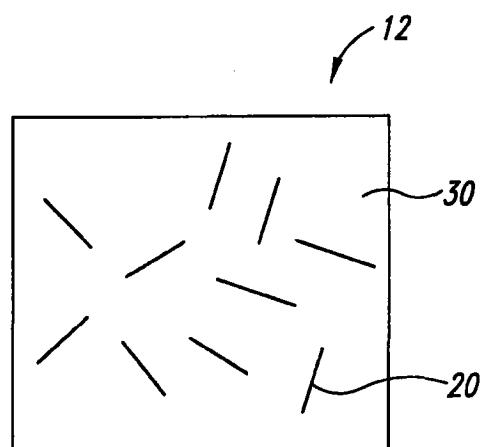


图 2A

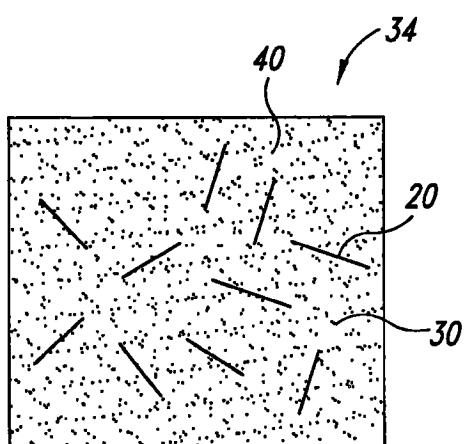


图 2B

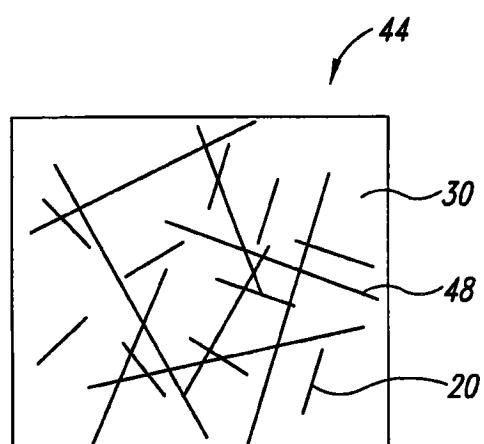


图 2C

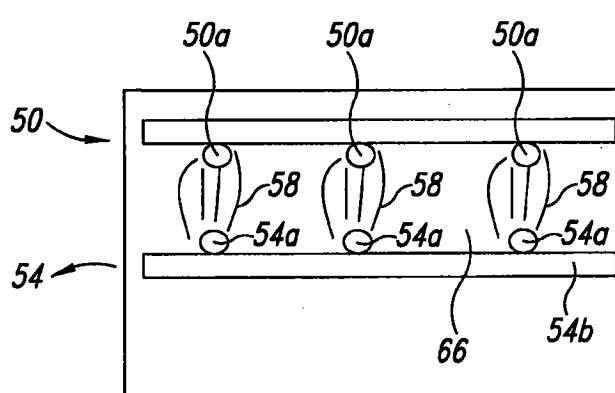


图 3A

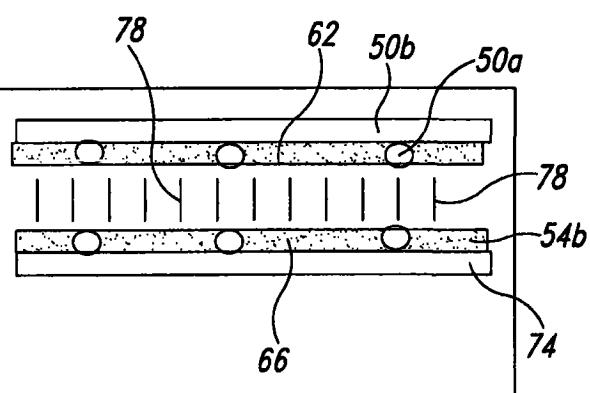


图 3B

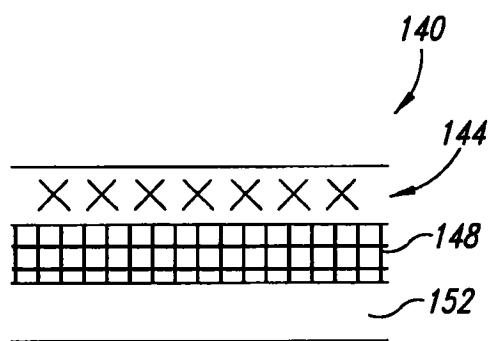


图 4A

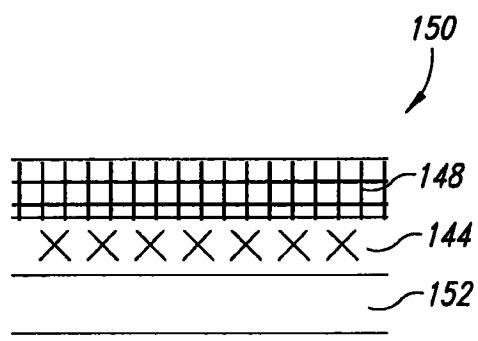


图 4B

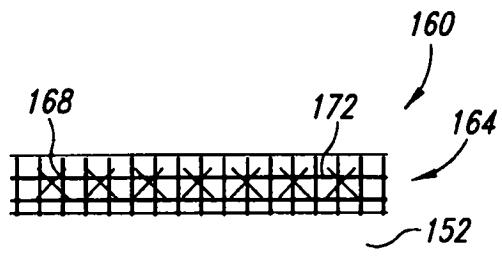


图 4C

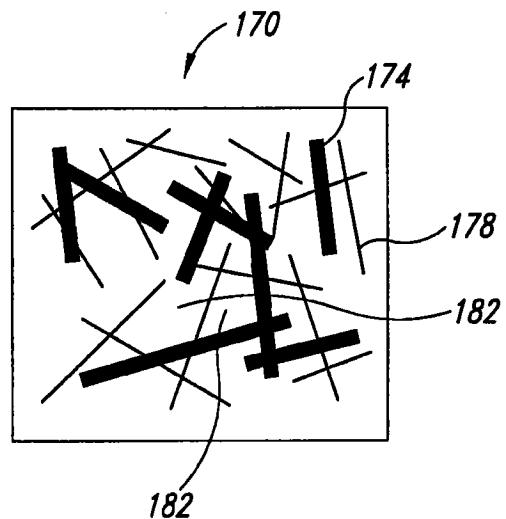


图 5

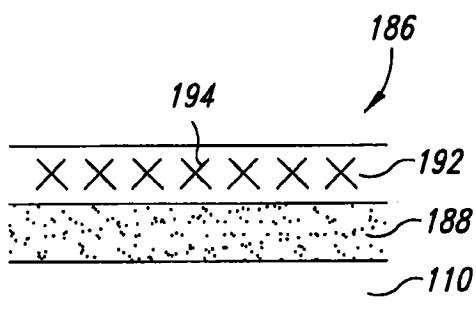


图 6A

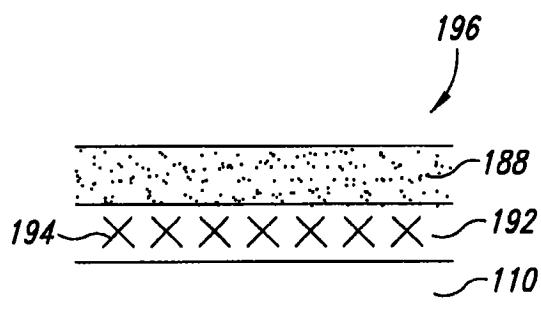


图 6B

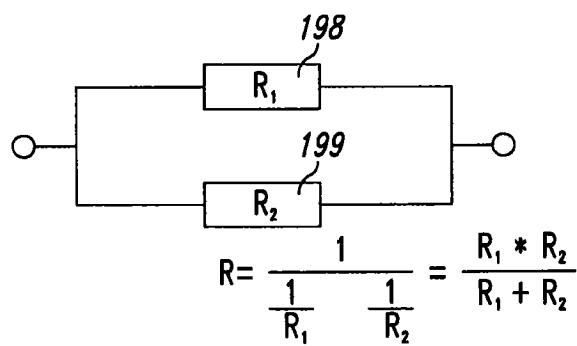


图 6C

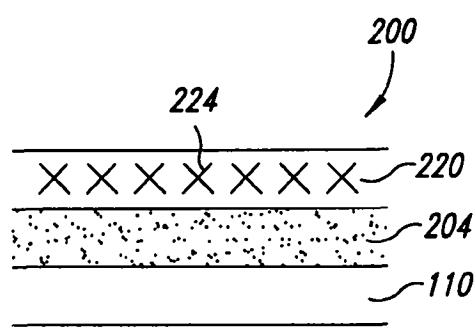


图 7A

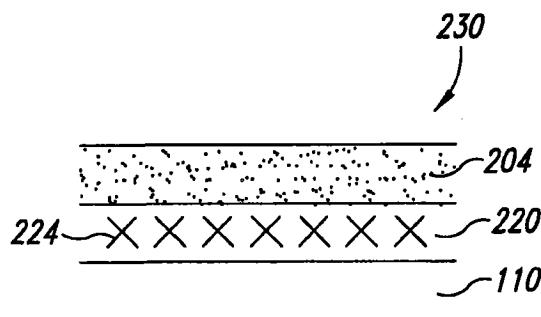


图 7B

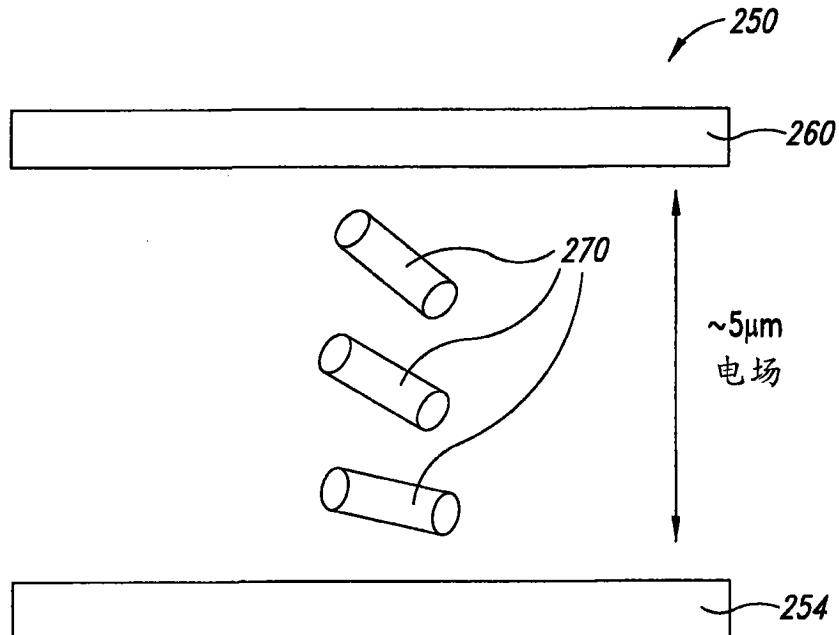


图 8

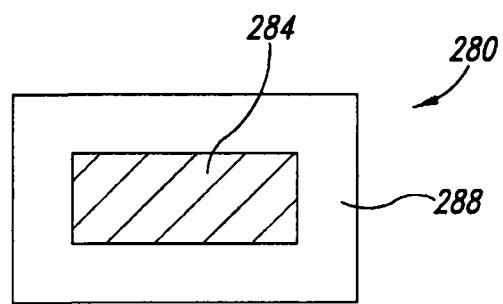


图 9