



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104685577 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201380033141.7

(22)申请日 2013.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104685577 A

(43)申请公布日 2015.06.03

(30)优先权数据

13/530,822 2012.06.22 US

61/684,409 2012.08.17 US

13/664,159 2012.10.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.12.22

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/046866 2013.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/192437 EN 2013.12.27

(73)专利权人 C3奈米有限公司

地址 美国加利福尼亚州

(72)发明人 阿加依·维尔卡 李英熙 杨希强

梅尔伯恩·C·勒米厄

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 刘锋

(51)Int.Cl.

H01B 5/14(2006.01)

审查员 张秋红

权利要求书3页 说明书20页 附图15页

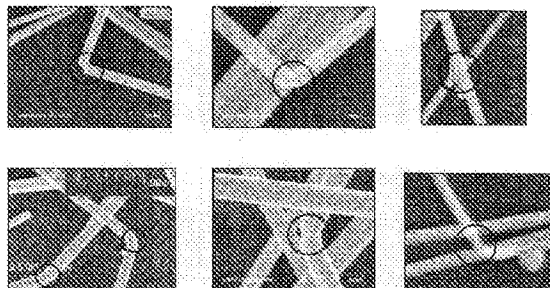
(54)发明名称

金属纳米结构化网络和透明导电材料

(57)摘要

将涂覆于衬底上的例如银纳米线等金属纳米线熔合在一起以形成熔合金属纳米线网络,所述网络具有经极大改良的导电率同时维持良好透明度。从本文所述的所述熔合金属纳米线网络形成的材料可具有至少约85%的可见光透明度和不超过约100欧姆/平方的薄片电阻或至少约90%的可见光透明度和不超过约250欧姆/平方的薄片电阻。除维持良好透明度以外,从所述烧结金属纳米线网络形成的所述材料可具有不超过0.5的雾度。揭示形成此种熔合金属纳米线网络的方法,所述方法涉及将金属纳米线以短时间标度暴露于多种助熔剂。所得烧结网络可具有核壳结构,其中金属卤化物形成所述壳。此外,描述形成具有高导电率的烧结金属纳米线网络区域和低导电率的未烧结金属纳米线区域的图案化结构的有效方法。还描述相应图案化膜。当形成膜时,包括所述金属纳米线网络的材料展示低薄片电阻同时维持合意地高光学透明度水平与低

雾度,从而使其适用于透明电极、触摸传感器和其它电子/光学装置形成。



1. 一种材料,其包括透明导电涂层和所述涂层支撑于其上的衬底,所述涂层包括包含熔合金属纳米线的熔合金属纳米线网络,其中所述涂层具有至少85%的可见光透射率和不大于100欧姆/平方的薄片电阻或至少90%的可见光透射率和不大于250欧姆/平方的薄片电阻。

2. 根据权利要求1所述的材料,其中所述金属纳米线具有50到5000的纵横比和不大于250nm的直径。

3. 根据权利要求1所述的材料,其中所述金属纳米线具有100到2000的纵横比和10nm到120nm的直径。

4. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其中所述金属纳米线包括银、铜、金、钨、锡、铁、钛、铂、钯、镍、钴或其合金组合。

5. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其中所述金属纳米线包括银纳米线。

6. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其中所述衬底上的所述金属纳米线具有 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的表面负载水平。

7. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其中所述衬底包括玻璃、聚合物、无机半导体材料、无机介电材料、其层压体、其复合物或其组合。

8. 根据权利要求7所述的材料,其中所述聚合物包括聚对苯二甲酸乙二酯PET、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚硅氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其掺合物。

9. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其进一步包括聚合物膜保护层。

10. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其具有不大于75欧姆/平方的薄片电阻和在550nm下至少85%的可见光透射率。

11. 根据权利要求1到3中任一权利要求所述的材料,其具有不大于175欧姆/平方的薄片电阻和在550nm下至少90%的可见光透射率。

12. 一种形成透明导电膜的方法,所述方法包括:

将多根金属纳米线作为涂层沉积在衬底表面上以形成预处理材料;以及

将所述预处理材料暴露于蒸气助熔剂历时不超过4分钟以将所述金属纳米线中的至少一些熔合在一起,以形成包括熔合金属纳米线网络的所述透明导电膜,

其中经处理材料的所述熔合金属纳米线网络具有至少85%的550nm可见光透射率和不大于100欧姆/平方的薄片电阻或所述熔合金属纳米线网络具有至少90%的550nm可见光透射率和不大于250欧姆/平方的薄片电阻。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中所述助熔剂包括HCl、HBr、HF、HI或其组合的蒸气。

14. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述暴露于所述助熔剂经实施不超过3分钟。

15. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述金属纳米线包括铜、金、锡、铁、钛、钨、铂、钯、镍、钴或其合金组合。

16. 根据权利要求12或13所述的方法,其中所述金属纳米线包括银纳米线。

17. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述金属纳米线在所述衬底上具有 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的表面负载水平。

18. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述经处理材料的所述熔合金属纳米线网络具有至少85%的550nm可见光透射率和不超100欧姆/平方的薄片电阻。

19. 根据权利要求12或13所述的方法, 其中所述熔合金属纳米线网络具有至少90%的550nm可见光透射率和不超250欧姆/平方的薄片电阻。

20. 一种形成透明导电膜的方法, 所述方法包括:

将金属纳米线的分散液沉积在衬底表面上;

将包括存于溶剂中的助熔剂的溶液递送到所述衬底表面上; 以及

在沉积所述金属纳米线并递送所述助熔剂溶液后干燥所述衬底表面, 以将至少一些所述金属纳米线熔合成包括熔合金属纳米线网络的所述透明导电膜。

21. 根据权利要求20所述的方法, 其中所述助熔剂包括HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其组合。

22. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述溶液具有0.1mM到10M的卤离子浓度且其中所述溶剂包括醇、水或其组合。

23. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述金属纳米线分散液进一步包括所述助熔剂, 使得所述纳米线分散液与所述助熔剂溶液的所述沉积是同时实施。

24. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述助熔剂溶液的所述递送是在沉积所述金属纳米线分散液之后实施。

25. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述金属纳米线包括铜、金、锡、铁、钛、钨、铂、钯、镍、钴或其合金组合。

26. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述金属纳米线包括银纳米线。

27. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述金属纳米线在所述衬底上具有 $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的表面负载水平。

28. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述熔合金属纳米线网络具有至少85%的550nm可见光透射率和不超100欧姆/平方的薄片电阻。

29. 根据权利要求20或21所述的方法, 其中所述熔合金属纳米线网络具有至少90%的550nm可见光透射率和不超250欧姆/平方的薄片电阻。

30. 一种包括至少一个具有根据权利要求1所述的材料的透明电极的装置。

31. 一种材料, 其包括透明导电涂层和所述涂层支撑于其上的衬底, 所述涂层包括包含烧结金属纳米线的烧结金属纳米线网络, 其中所述涂层具有至少90%的可见光透射率、不超250欧姆/平方的薄片电阻和不超0.5%的雾度。

32. 根据权利要求31所述的材料, 其中所述涂层具有不超200欧姆/平方的薄片电阻。

33. 根据权利要求31或32所述的材料, 其中所述衬底包括聚合物膜。

34. 根据权利要求31或32所述的材料, 其中所述烧结金属纳米线包括烧结银纳米线。

35. 根据权利要求34所述的材料, 其中所述烧结金属网络包括金属卤化物壳层。

36. 根据权利要求31或32所述的材料, 其中所述涂层具有至少95%的可见光透射率。

37. 根据权利要求31或32所述的材料, 其中所述涂层具有0.1微克/平方厘米到 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的所述烧结金属网络的表面负载水平。

38. 根据权利要求31或32所述的材料,其中所述涂层具有不超过0.4%的雾度。

39. 一种包括衬底和涂层的图案化结构,其中所述涂层经图案化而在所述涂层的所选部分中具有未烧结金属纳米线且在所述涂层的另一部分上方具有烧结金属网络。

40. 根据权利要求39所述的图案化结构,其中具有所述烧结金属纳米线网络的所述涂层部分具有不超过500欧姆/平方的薄片电阻,且具有未烧结金属纳米线的所述部分的薄片电阻是所述烧结金属网络的所述薄片电阻的至少5倍。

41. 根据权利要求39或40所述的图案化结构,其中所述涂层具有至少85%的可见光透射率。

42. 根据权利要求41所述的图案化结构,其中所述涂层在所述涂层的所述所选部分和其它部分上具有相同的透射率。

43. 根据权利要求39或40所述的图案化结构,其中所述未烧结金属纳米线的薄片电阻是所述烧结金属网络的所述薄片电阻的至少1000倍。

44. 根据权利要求39或40所述的图案化结构,其中所述涂层的未熔合金属纳米线包括银纳米线。

45. 一种形成包括衬底和图案化涂层的图案化结构的方法,所述方法包括:

使金属纳米线涂层的所选部分与烧结剂选择性地接触以形成图案化涂层,其中所述所选部分的薄片电阻是所述金属纳米线涂层的非选择部分的薄片电阻的至多1/5。

46. 根据权利要求45所述的方法,其中所述选择性接触包括将烧结蒸气引导到所述涂层的所述所选部分以形成所述图案化结构。

47. 根据权利要求46所述的方法,其进一步包括在非选择部分上方利用掩模阻断所述蒸气。

48. 根据权利要求45所述的方法,其中所述选择性接触包括将包含烧结剂的溶液引导到所述涂层的所述所选部分处以形成所述图案化结构。

49. 一种触摸传感器,其包括第一电极结构和以自然配置与所述第一电极结构间隔开的第二电极结构,所述第一电极结构包括在第一衬底上的第一透明导电电极,其中所述第一透明导电电极包括第一烧结纳米结构化金属网络,其中所述第一透明导电电极具有至少85%的可见光透射率和不超过100欧姆/平方的薄片电阻或至少90%的可见光透射率和不超过250欧姆/平方的薄片电阻。

50. 根据权利要求49所述的触摸传感器,其中所述第二电极结构包括在第二衬底上的第二透明导电电极,其中所述第二透明导电电极包括第二烧结纳米结构化金属网络。

51. 根据权利要求49或50所述的触摸传感器,其中所述第一电极结构与所述第二电极结构由介电层间隔开,且所述触摸传感器进一步包括连接到所述导电电极结构的测量电容变化的电路。

52. 根据权利要求49或50所述的触摸传感器,其进一步包括与所述衬底相关联的显示组件。

53. 根据权利要求49或50所述的触摸传感器,其中所述衬底是透明薄片。

54. 根据权利要求49或50所述的触摸传感器,其进一步包括连接到所述电极结构的测量电阻变化的电路。

金属纳米结构化网络和透明导电材料

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请案是由维尔卡 (Virkar) 等人于2012年6月22日提出申请的标题为“金属纳米线网络和透明导电材料 (Metal Nanowire Networks and Transparent Conductive Material)”的美国专利申请案第13/530,822号的部分接续申请案,并且主张由维尔卡等人于2012年8月17日提出申请的标题为“具有良好导电性与传输以及低雾度的金属纳米线膜 (Metal Nanowire Films with Good Conductivity and Transmission with Low Haze)”的美国临时专利申请案第61/684,409号的优先权,这两个申请案都以引用方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及适用于形成导电且透明的膜(例如适于用作透明电极)的熔合金属纳米线网络。本发明进一步关于熔合纳米线以形成网络的化学方法以及并入熔合金属纳米线网络的装置。

背景技术

[0004] 功能性膜可在一系列背景下提供重要功能。举例来说,导电膜对于在静电可不希望或危险时静电耗散可能是重要的。光学膜可用于提供各种功能,例如偏光、抗反射、相移、亮度增强或其它功能。高质量显示器可包括一或多个光学涂层。

[0005] 透明导体可用于若干光电子应用,其包含(例如)触摸屏、液晶显示器 (LCD)、平面显示器、有机发光二极管 (OLED)、太阳能电池和智能窗。历史上,铟锡氧化物 (ITO) 由于其具有高导电率下相对较高的透明度已成为所选材料。然而,ITO仍存在若干缺点。例如,ITO是脆性陶瓷,其需要使用溅镀来沉积,所述溅镀是涉及高温和真空且因此相对较慢且并非成本有效的制造工艺。此外,已知ITO在柔性衬底上易于裂纹。

发明内容

[0006] 在第一方面中,本发明涉及包括透明导电涂层和所述涂层支撑于其上的衬底的材料。涂层具有包括熔合金属纳米线的熔合金属纳米线网络。涂层通常具有至少约85%的可见光透明度和不超过约100欧姆/平方的薄片电阻或至少约90%的可见光透明度和不超过约250欧姆/平方的薄片电阻。在一些实施例中,金属纳米线具有约50到约5000的纵横比和不超过约250nm的直径。在额外实施例中,金属纳米线具有约100到约2000的纵横比和约10nm到约120nm的直径。金属纳米线可包括银、铜、金、钨、锡、铁、钛、铂、钨、镍、钴或其合金组合。在某一实施例中,金属纳米线包括银纳米线。衬底上的金属纳米线可具有约0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约5 mg/cm^2 的表面负载水平。所用衬底可为玻璃、聚合物、无机半导体材料、无机介电材料、其层压体、其复合物或其组合。在一些实施例中,所用聚合物衬底可为聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚硅氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、

聚碳酸酯、其共聚物或其掺合物。在一些实施例中,材料进一步包括聚合物膜保护层。在某一实施例中,材料具有不超过约75欧姆/平方的薄片电阻和在550nm下至少约85%的透明度。在其它实施例中,材料具有不超过约175ohm/sq的薄片电阻和在550nm下至少约90%的透明度。

[0007] 在第二方面中,本发明涉及形成透明导电膜的方法。所述方法包括以下步骤:将多根金属纳米线作为涂层沉积在衬底表面上以形成预处理材料;和将预处理材料暴露于蒸气助熔剂中达不超过约4分钟以将至少一些金属纳米线熔合在一起以形成包括熔合金属纳米线网络的透明导电膜。助熔剂可为以下物质的溶液:HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其组合。溶液可在极性溶剂、醇和或水溶剂中具有约0.1mM到约10M的卤离子浓度。在某一实施例中,助熔剂可为HCl、HBr、HF、HI或其组合的蒸气。通常所述方法的暴露于助熔剂的步骤实施不超过约3分钟。金属纳米线包括银、铜、金、锡、铁、钛、钨、铂、钯、镍、钴或可用于所述方法中的其合金组合。在某一实施例中,使用银纳米线来形成膜。衬底上的金属纳米线可具有约0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约5mg/cm²的表面负载水平。在一些实施例中,膜的熔合金属纳米线网络具有至少约85%的550nm可见光的透明度和不超过约100欧姆/平方的薄片电阻。在其它实施例中,熔合金属纳米线网络具有至少约90%的550nm可见光的透明度和不超过约250欧姆/平方的薄片电阻。

[0008] 在第三方面中,本发明涉及形成透明导电膜的方法。所述方法包括以下步骤:将金属纳米线的分散液沉积在衬底表面上,将包括存于溶剂中的助熔剂的溶液递送到衬底表面上;和在沉积金属纳米线并递送助熔剂溶液后干燥衬底表面以将至少一些金属纳米线熔合成包括熔合金属纳米线网络的透明导电膜。助熔剂包括HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其组合。助熔剂的溶液具有约0.1mM到约10M的卤离子浓度和包括醇、水或其组合的溶剂。在一些实施例中,金属纳米线分散液进一步包括助熔剂,使得同时实施纳米线分散液与助熔剂溶液的沉积。在一些实施例中,在沉积金属纳米线分散液之后递送助熔剂溶液。金属纳米线包括银、铜、金、锡、铁、钛、钨、铂、钯、镍、钴或可用于所述方法中的其合金组合。在某一实施例中,使用银纳米线来形成膜。衬底上的金属纳米线可具有约0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约5mg/cm²的表面负载水平。在一些实施例中,膜的熔合金属纳米线网络具有至少约85%的550nm可见光的透明度和不超过约100欧姆/平方的薄片电阻。在其它实施例中,熔合金属纳米线网络具有至少约90%的550nm可见光的透明度和不超过约250欧姆/平方的薄片电阻。

[0009] 在第四方面中,本发明涉及包括至少一个透明电极的装置,所述至少一个透明电极使用包括本文所述的熔合金属纳米线网络的透明导电材料。

[0010] 在第五方面中,本发明涉及前体油墨,其包括溶剂、至少约0.01重量%的金属纳米线和约0.05mM到约50mM的卤阴离子。在一些实施例中,前体油墨可包括约0.025重量%到约2重量%的金属纳米线和约0.25mM到约10nM的卤阴离子。在一些实施例中,前体油墨中的金属纳米线为银纳米线。银纳米线可具有不超过约75nm的平均直径和至少约5微米的长度。在一些实施例中,前体油墨的溶剂可包括醇和/或水。

[0011] 在第六方面中,本发明涉及形成透明导电膜的方法,所述方法包括沉积本文所述的前体油墨和干燥所沉积的油墨以形成膜。

[0012] 在第七方面中,本发明涉及包括透明导电涂层和所述涂层支撑于其上的衬底的材

料。涂层包括包含烧结金属纳米线的烧结金属纳米线网络。涂层具有至少约90%的可见光透明度、不超过约500欧姆/平方的薄片电阻和不超过0.5的雾度。在一些实施例中,材料的涂层具有不超过约200欧姆/平方的薄片电阻。材料的衬底可包括聚合物膜。在一些实施例中,材料的烧结金属纳米线包括烧结银纳米线。烧结金属网络包括金属卤化物壳层。在一些实施例中,材料的透明导电涂层可具有至少约95%的可见光透明度、约0.1微克/cm²到约5mg/cm²的烧结金属网络的表面负载水平和不超过约0.4的雾度。

[0013] 在第八方面中,本发明涉及包括透明导电涂层和所述涂层支撑于其上的衬底的材料。涂层包括具有金属卤化物壳层的烧结金属纳米线网络,所述金属卤化物壳层平均厚度为至少约1纳米且于金属核心上方。在一些实施例中,材料的烧结金属网络包括烧结银纳米线。材料的涂层具有至少约90%的可见光透明度和不超过约200欧姆/平方的薄片电阻。在一些实施例中,材料的烧结银纳米线具有不超过约75nm的平均直径和至少约5微米的平均长度且材料具有约0.1微克/cm²到约5mg/cm²的烧结银纳米线的表面负载水平。

[0014] 在第九方面中,本发明涉及包括衬底和涂层所述的图案化结构,其中所述涂层经图案化而在涂层的所选部分中具有未烧结金属纳米线且在涂层的另一部分上方具有烧结金属纳米线网络。具有烧结金属纳米线网络的涂层部分具有不超过约500欧姆/平方的薄片电阻且具有未烧结金属纳米线的部分的薄片电阻是烧结金属纳米线网络的薄片电阻的至多约1/5。图案化结构的涂层具有至少约85%的可见光透明度,并且所述涂层在整个涂层上具有大约相同的透明度。在一些实施例中,图案化结构的涂层具有至少约95%的可见光透明度。在某一实施例中,图案化结构的涂层中的未烧结金属纳米线包括银纳米线。未烧结金属纳米线的薄片电阻是烧结金属纳米线薄片电阻的至少约1000倍。

[0015] 在第十方面中,本发明涉及形成包括衬底和金属纳米线涂层的图案化结构的方法。所述方法包括使金属纳米线涂层的所选部分与烧结剂选择性接触以形成图案化涂层,其中所选部分的薄片电阻是金属纳米线涂层非选择部分的薄片电阻的至少约5倍。在一些实施例中,所述方法的选择性接触包括将烧结蒸气引导到涂层的所选部分以形成图案化结构。在一些实施例中,所述方法进一步包括在涂层的非选择部分上方用掩模阻断烧结蒸气。在其它实施例中,所述方法的选择性接触包括将包含烧结剂的溶液引导到涂层的所选部分以形成图案化结构。

[0016] 在第十一方面中,本发明涉及触摸传感器,其包括以自然配置间隔开的第一电极结构和第二电极结构。第一电极结构通常包括包含第一衬底上的第一烧结纳米结构化金属网络的第一透明导电电极。在一些实施例中,第二电极结构可包括包含第二衬底上的第二烧结纳米结构化金属网络的第二透明导电电极。第一电极结构和第二电极结构可通过介电层间隔开且电极结构可连接到电路以测量电容变化。在一些实施例中,触摸传感器可进一步包括与衬底结合的显示组件。触摸传感器的衬底可为透明薄片。触摸传感器可包括连接到电极结构测量电阻或电容变化的电路。

附图说明

[0017] 图1A是经由传统图案化方式形成的基于金属网络的透明电极的示意图。

[0018] 图1B是从本文所揭示的低成本溶液可处理方法制造的基于纳米线(NW)的透明导电材料的示意图。

[0019] 图1C是图解说明将三根纳米线熔合在一起形成围绕熔合点成两个角度的延长纳米线的工艺的示意图。

[0020] 图1D是图解说明将纳米线熔合在一起形成基于熔合NW的透明导电材料的示意图，其中围绕熔合点成角度且箭头指示NW网络的形成。

[0021] 图1E是显示纳米线与烧结剂结合工艺的示意图。

[0022] 图1F是基于电容的触摸传感器的示意图。

[0023] 图1G是基于电阻的触摸传感器的示意图。

[0024] 图1H是具有一个烧结图案的AgNW膜的示意图。

[0025] 图1I是具有三个烧结区域的AgNW膜的示意图。

[0026] 图2是在HCl蒸气处理之前和之后所测试的来自第一供应商的样品薄片电阻的图，所述样品在550nm下具有大于75%的透明度。

[0027] 图3是在HCl蒸气处理之前和之后所测试的来自第二供应商的样品薄片电阻的图，HCl蒸气处理显示导电率的显著改良。

[0028] 图4是在HCl蒸气处理之前和之后所测试的样品薄片电阻的图，所述样品在550nm下具有大于85%的透明度。

[0029] 图5是银纳米线在任何处理之前的扫描电子显微照片 (SEM)。

[0030] 图6是银纳米线在热处理之后的SEM显微照片。

[0031] 图7显示HCl蒸气处理后熔合银纳米线的6张SEM显微照片。

[0032] 图8是经存于乙醇中的50mM NaCl和存于乙醇溶液中的AgF处理的样品薄片电阻的图。

[0033] 图9是以对数标度绘制的来自实例4的膜样品在烧结之前和之后的导电率的图，其显示经蒸气烧结剂处理之后导电率显著改良。

[0034] 图10A和10B分别是以对数标度绘制的来自实例5的膜样品在烧结之前和之后的导电率的图。

[0035] 图11A和11B分别是以对数标度绘制的来自实例6的膜样品在烧结之前和之后的导电率的图。

[0036] 图12A和图12B分别是样品42在烧结之前和之后的XPS (X射线光电子能谱)。

[0037] 图13A是样品42在烧结前的SEM。

[0038] 图13B-13D是样品42在烧结后不同放大倍数的SEM。

[0039] 图14是样品在PET上的光学吸收的图，其显示HCl蒸气烧结之前和之后样品的表面等离子体共振测量的差异。

[0040] 图15是以对数标度绘制的来自实例8的膜样品经处理和未经处理区域的导电率的图。

具体实施方式

[0041] 可以化学方式形成熔合或烧结金属纳米线网络以实现具有期望地低电阻和高可见光透明度的结构。熔合金属纳米线网络可形成为涂层以用作透明导电层。银纳米线可为形成网络的方便材料，但其它金属纳米线也适于形成熔合金属纳米线的网络。可使用具有卤素阴离子的气相或溶液相离子无机组合物来实施化学熔合或烧结。可将具有卤素阴离子

的溶液递送到金属纳米线涂层或与纳米线分散液组合以直接作为金属纳米线与卤素烧结剂共沉积的涂层施加。由于导电网络可在低温下形成,因此所述网络适于与不能耐受高温的材料(例如聚合物)一起使用。已发现,一些处理途径可适于使沿表面的烧结区域和未烧结区域有效图案化以提供沿表面的所选导电路径,同时在整个表面上提供良好光学透明度。因此,导电网络极适用于某些透明电极应用,并且低数量的材料和低温处理可提供方便的商业应用。烧结金属纳米线网络可形成具有低雾度的透明导电膜,此对于许多应用来说至关重要。

[0042] 金属纳米线可由一系列金属形成。例如,一系列金属纳米线的制造描述于(例如)颁予宫路岛(Miyagishima)等人的标题为“金属纳米线、其制造方法和透明导体(Metal Nanowires, Method for Producing the Same, and Transparent Conductor)”的公开美国专利申请案2010/0078197中,所述申请案以引用方式并入本文中。银纳米线由于银的高导电率而尤其受关注。关于银纳米线的具体制造参见(例如)宫路岛等人的标题为“银纳米线、其制造方法和水性分散液(Silver Nanowire, Production Method Thereof, and Aqueous Dispersion)”的公开美国专利申请案2009/0242231和平井一夫(Hirai)等人的标题为“银纳米线、其制造方法和水性分散液”的U.S. 2009/0311530以及汪(Wang)等人的“制造银纳米线的方法(Methods for the Production of Silver Nanowires)”的美国专利7,922,787,所有这三者都以引用方式并入本文中。银纳米线可从(例如)海贝技术有限责任公司(Seashell Technologies, LLC),美国加利福尼亚州(CA, USA)购得。

[0043] 已知银具有约960℃的整体熔点。然而,银纳米粒子可在小于150℃的温度下熔融。认为针对纳米粒子所观察到的此熔点降低是基于纳米粒子的较大表面积/体积比。通常,表面积/体积比越大,表面原子的预期迁移性越大,并且熔点越低。然而,银纳米粒子约150℃的熔点对多种衬底(包含塑料和弹性体)来说可能仍太高。熔融和冷却所需要的时间也可超过若干分钟,此增加制造时间和生产成本。

[0044] 为制造可以合理成本且以大规模(例如卷对卷涂覆或喷墨印刷方法)制造的柔性透明导电材料,已研发众多新的材料作为铟锡氧化物(ITO)的替代物。潜在ITO替代物是图1A中所显示的金属网格。可使用图案化方式(例如光学光刻)形成的金属网格可在低薄片电阻下实现极高性能。然而,金属网格膜无法借助(例如)卷对卷涂覆来进行溶液处理且因此制造较昂贵且通常涉及难以成规模的制造方法。尽管金属网格的性能可能超过ITO,但成本和加工性仍阻碍其广泛应用。

[0045] 如图1B中所示意性显示,从分散液沉积成膜的金属纳米线看上去可为彼此随机交叉的随机排列的棒状物,但在实践中可根据沉积工艺实施棒状物的某一对准。尽管金属纳米线固有地导电,但认为基于银纳米线的膜中的绝大多数电阻应归因于纳米线之间的结。为改良所述性质,已提议在第二导电介质中埋置金属纳米线,参见琼斯(Jones)等人的标题为“复合透明导体和其形成方法(Composite Transparent Conductors and Methods of Forming the Same)”的公开美国专利申请案2008/0259262,所述申请案以引用方式并入本文中。原则上,可使用热通过将线烧结或熔合在一起降低AgNW网络的结电阻,如A. 瑟法瑞(A. Safaei)等人在“通过分析方法对纳米粒子的熔融温度进行建模(Modeling the melting temperature of nanoparticles by an analytical approach)”,物理化学杂志C(J. Phys. Chem. C), 2008, 112, 99-105和W. 罗(W. Luo)等人在“大小对银纳米粒子的热力学

性质的影响 (Size effect on thermodynamic properties of silver nanoparticles)”, 物理化学杂志C, 2008, 112, 2359–69中所揭示。热可以常规方式或通过光源来施加。然而, 常规加热对于许多应用来说可能并不实用, 因为预期NW直到300℃到400℃才熔融, 此显著高于大多数塑料衬底的热稳定性限值。也可使用光源, 但在大规模卷对卷制造中可能涉及额外且昂贵设备的设置。因此高度期望熔合或烧结NW的室温或低温工艺。胡 (Hu) 等人在ACS Nano, 第4卷, 第5章, 2010, 2955–2963中以标题“柔性银纳米线电极的可规模化涂覆性质 (Scalable coating properties of flexible, silver nanowire electrodes)”揭示相似结果。胡等人展示, 银纳米线之间的结电阻可在千兆欧姆范围内, 但通过于110℃下在可选添加较大压力下处理短时间可获得经改良的导电性能。

[0046] 已使用低温与压力施加的组合以实现电阻的显著减小, 同时报告合理的透明度水平。参见德 (De) 等人, “作为柔性透明导电膜的银纳米线网络: 极高DC对光传导比 (Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratio)”, ACS Nano第3 (7) 卷, 第1767–1774页 (2009年6月)。德等人的文章并未建议进行银纳米线的熔合, 并且在工艺中所使用的低温似乎太低而不能进行熔合。德等人文章中的工艺涉及真空过滤并利用100℃和较大压力转移达2小时。从商业处理角度来说此工艺并不是想要的。

[0047] 如本文所述, 在室温下或更通常在小于约80℃的温度下将金属纳米线烧结或结合在一起以制造包括结合金属纳米线网络的材料, 所述结合金属纳米线网络的薄片电阻与未结合金属纳米线结构相比极大地降低。烧结化学过程形成导电率和透射率与未结合纳米线相比经改良的核壳结构。将邻近纳米线的金属核心烧结在一起以形成结合物且金属卤化物壳沿网络结构覆盖线。由于金属卤化物涂层, 核壳材料可具有改变的光学性质。特定来说, 较低反射率是源自可改良用于某些应用的光学器件的金属卤化物壳。另一选择为, 可在烧结金属纳米线后溶解金属卤化物壳以去除壳的任何光学效应。核壳结构可基于阐明造成烧结的化学过程来理解且可经由检查显微照片来确认, 如下文进一步描述。参考图1E, 分别具有聚合物涂层5和7的纳米线1和3在箭头9所指示的工艺中结合在一起以形成核壳结构11, 所述核壳结构具有结合结点13、金属核心15和金属核心上方的金属卤化物壳层17。认为金属卤化物壳层通常具有至少约1纳米的平均厚度。实例性结合结点的扫描电子显微照片 (SEM) 描述于下文实例中。特定来说, 已发现可将银纳米线熔合在一起以将所形成膜的薄片电阻从 10^5 – $10^8 \Omega/\text{sq}$ 或更大 Ω/sq 范围改良到 $10 \Omega/\text{sq}$ 到 $100 \Omega/\text{sq}$ 范围且透明度的变化小于0.5%。可使用为网络提供至少约85%的总体良好透明度与所报告低电阻的纳米线网络厚度。可在不到1分钟内实现熔合, 此对金属纳米线的形态造成的变化或损害很小或没有。因此, 所述工艺极适用于有效且相对廉价的商业处理。

[0048] 最近, 马格达斯 (Magdassi) 和同事证实, 可在室温下使用多种化学试剂来“烧结”银纳米粒子 (AgNP) 厚膜用于不透明图案化银膏应用。用于化学熔合金属纳米粒子的工艺描述于马格达斯等人的标题为“在低温下烧结纳米粒子的方法 (Process for Sintering Nanoparticles at Low Temperatures)”的公开PCT申请案W0 2010/109465中, 所述申请案以引用方式并入本文中。纳米粒子低温烧结进一步描述于格劳乔 (Grouchko) 等人, “具有能够在低温下烧结的“内建”机制的导电油墨 (Conductive Inks with a “Built-In” Mechanism That Enables Sintering at Room Temperature)”, ACS Nano第5 (4) 卷, 第

3354-3359页(2011)中。纳米粒子的熔合形成金属薄片,其可具有所要的低电阻,但金属薄片通常并不具有所要量的透明度。

[0049] 用于从银纳米线形成导电膜的基于蒸气的工艺描述于刘(Liu)等人,“基于银纳米线的透明、柔性导电薄膜(Silver Nanowire-Based Transparent, Flexible and Conductive Thin Film)”,纳米研究快报(Nanoscale Research Letters),第6(75)卷,第8页(2011年1月)(下文称“刘的文章”)中。如刘的文章中所述形成的膜具有相当低的电阻,但膜的透明度对于许多应用来说并不令人满意。刘的文章将其观察结果归因于移除银纳米线的表面氧化。然而,在刘的文章中所示的显微照片中已观察到纳米线形态的显著劣化。刘的文章并未揭示在溶液相中利用基于溶液的烧结剂或使用基于氟化物的烧结剂实施反应。改良处理使得显著改良本文所述的熔合金属纳米线网络的结果。尚不清楚烧结是否如刘的文章中所述在较苛刻条件下发生。特定来说,已借助利用卤阴离子短时间处理纳米线来实现所要熔合水平,而不降低光学透明度水平且纳米线形态劣化较少。

[0050] 基于本文所述的结果,已检查低温烧结工艺的机制。尽管不打算受限于理论,但认为卤离子形成促进金属离子迁移的表面涂层。在邻近纳米线靠近的位置处,金属核心令人惊讶地在可能由烧结的自由能降低所驱动的烧结工艺中熔合,所述烧结是通过形成金属卤化物壳层使阳离子迁移成为可能而实现。烧结金属形成导致导电率显著降低的导电路径。并未观察到金属纳米线的烧结可测量地改变可见光的透明度。因此,可在不会可测量地降低透明度的情况下实现金属纳米线到导电网络的化学烧结,以使所得膜可有效地用于形成透明导电膜。

[0051] 对于透明电极应用,如线或管等纵横比较高的结构是有利的,这是因为棒状形状可促使导电率主要在平面内。这些棒状结构中的主要平面内导电率允许形成可用于高光透射率和良好2D薄片导电率的“开放”区域和薄膜。纳米线(NW)是透明导体应用的特别良好的候选者。然而,由于其约数十纳米的直径和数十到数百微米的大得多的长度,因此纳米线的表面积/体积比显著小于NP。例如,银NW通常直到约300℃到400℃的温度才熔融。银纳米线的体积是纳米粒子的 10^4 - 10^5 倍且具有小得多的表面积对体积比和表面原子对整体原子比率。纳米线相对于纳米粒子的物理大小的显著差异暗示性质可能相应地有所不同。

[0052] 本文所述的经改良熔合/烧结金属纳米线网络可同时实现所要地低薄片电阻值同时提供良好光透射率。在一些实施例中,熔合金属纳米线网络在550nm波长的光下可具有至少85%的光透射率同时具有不超过约100欧姆/平方的薄片电阻。在其它或替代实施例中,熔合金属纳米线网络在550nm下可具有至少90%的光透射率和不超过约250欧姆/平方的薄片电阻。基于同时实现良好光学透明度和低薄片电阻的能力,熔合金属纳米线膜可有效地用作一系列应用的透明电极。可选择形成网络的纳米线的负载以实现所要的性质。

[0053] 为实现熔合金属纳米线网络所要的性质,惊讶地发现将银纳米线短时间暴露于含有卤化物的烧结剂中可显著改良纳米线网络或膜的导电率。通常,可将金属纳米线网络暴露于烧结剂中历时不超过约4分钟的时间以产生所要的熔合/烧结,并且在一些实施例中可如下文进一步描述使用显著较少的时间。薄片电阻的显著减小可部分地归因于用于稳定商业银纳米线的绝缘包覆聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的移除,但人们认为主要与纳米线的烧结相关。经处理银纳米线的SEM研究清楚地指示在彼此极为靠近的纳米线之间形成熔合点且可检测的PVP聚合物的量显著降低。与此相比,未经处理的银纳米线的SEM清楚地显示

存在PVP聚合物和紧密布置的银纳米线末端之间的间隙。参考图1C,显示图解说明三根邻近纳米线的末端熔合在一起的工艺的示意图。熔合纳米线形成围绕熔合点成两个角度的延长纳米线。延长纳米线可进一步形成如图1D中所显示的延长纳米线网络,其围绕熔合末端成角度且箭头指示在延长纳米线之间形成的连接以形成纳米线网络。

[0054] 为改良金属纳米线膜的性能,通常可增加纳米线的长度和/或相应地减小纳米线的直径。由于纳米线的长度增加,存在更长的传导路径而不需要跨越纳米线间的结传导。由于直径减小,总体膜雾度降低,从而使膜的光学性质得到改良。借助使用本文所述的烧结剂,可基于特定负载与相应光学透明度用电导率显著较大的特定初始纳米线来形成膜。当然,借助使用更高质量的初始纳米线(例如具有更长平均长度和/或更小平均直径),对于既定负载或透明度来说,可形成在导电率方面稍微较好的未烧结膜,但烧结工艺相应地进一步改良导电率超过基于金属纳米线性质的改良。

[0055] 本文所揭示的熔合银纳米线与马格达斯所揭示的烧结银纳米粒子以及刘所揭示的经处理银纳米线具有显著差异。具体来说,烧结工艺之后,马格达斯的AgNP聚集在一起。烧结工艺之前所存在的个别AgNP的特征在烧结工艺期间遭到显著破坏而形成聚集体。词语烧结实际上是马格达斯的银纳米粒子的熔融和聚结、和或粗化的恰当描述。关于刘提出的银纳米线的处理,尽管刘打算通过移除AgO来改良银纳米线的导电率,但刘所揭示的延长时间的HCl处理造成银纳米线的可观察到的变薄且变短,此似乎使所得材料的性质降格。

[0056] 与马格达斯等人所述的处理方式相反,当前处理方式涉及制造光学透明度水平较高的网络。处理条件经设计以实现此目标,并且纳米线形态有助于处理以获得所需透明度。特定来说,导电膜可具有为方便起见在550nm光波长下评估的至少约85%的光学透明度。

[0057] 本文所述的金属纳米线网络的处理包括使金属纳米线薄层(即网络)与包括卤阴离子的化学助熔剂接触。助熔剂可以蒸气或溶液形式来递送。例如,酰卤为气态且可以受控量从贮气器或作为蒸气从包括酰卤的溶液来递送。可将卤化物盐以中等浓度溶解于具有极性溶剂的溶液中,并且可使一定量的盐溶液与纳米线网络接触以熔合邻近纳米线。适于与化学助熔剂一起形成溶液的溶剂包含(例如)醇、酮、水或其组合。已发现,熔合网络的优良性质源于纳米线网络利用助熔剂的短处理时间。短处理时间可成功实现极低的薄片电阻值同时维持高光学透明度。

[0058] 尽管处理条件经设计以产生良好光学透明度,但经熔合延长银纳米线的类似金属网络的性质相对于未熔合网络显著增加导电率且透明度改变较小。电阻减小可能是由于因邻近纳米线的熔合而使邻近纳米线之间的结电阻减小所致。本文所描述的处理还可改良由图1D中的箭头所指示的其它连接点之间的连接,所述改良是通过移除纳米线的氧化层、通过移除纳米线的包覆剂(例如PVP)或通过将这些连接点至少部分熔合在一起来实现。尽管在以下实例中已观察到PVP从银纳米线表面的移除,但也可观察到银纳米线在接触点处的熔合。最终透明导电材料最优选可描述为银纳米线的熔合网络,如图1D中所图解说明。熔合金属纳米线网络结构由于低成本制造方法和溶液可处理性而优于图1A中所述的常规金属网络。

[0059] 总体来说,在室温下通过熔合银纳米线的末端形成高度导电且透明的材料以改良导电率而不牺牲透明度。所得材料看起来是高度导电的银金属网格样结构。下文的实例描述使用来自蒸气相的HCl作为助熔剂,也可在室温下使用HCl、NaCl、AgF、LiF和NaF的稀溶液

来产生性质相当的材料。应理解,金属纳米线可经多次处理以实现所需熔合程度,且在每一处理期间使用相同或不同助熔剂。尽管使用银纳米线来实施熔合实验,但应理解其它金属纳米线可同样地熔合在一起以形成具有经改良导电率的材料。

[0060] 从熔合金属纳米线形成的透明导电膜适用于多种应用。例如,一些太阳能电池经设计以具有沿光接收表面的电极,并且透明导电电极可期望的沿此表面。而且,一些显示器装置可使用透明导电电极来制造。特定来说,使用本文所述的透明导电膜可有效地形成触摸输入,并且熔合纳米线膜的有效图案化可用于形成相应的图案化触摸传感器。

[0061] 触摸输入或传感器通常是基于在触摸传感器表面时电容的变化或电阻的变化来操作。触摸传感器的共同特征通常在于,在自然状态(即在未触摸或以其它方式在外部接触时)下存在两个呈间隔配置的透明导电电极结构。对于基于电容操作的传感器来说,介电层通常处于两个电极结构之间。参考图1F,基于电容的触摸传感器101包括显示组件103、可选底部衬底105、第一透明导电电极结构107、介电层109(例如聚合物或玻璃薄片)、第二透明导电电极结构111、可选顶部衬底113和测量电路115,所述测量电路测量与触摸传感器相关的电容变化。参考图1G,基于电阻的触摸传感器131包括显示组件133、可选下部衬底135、第一透明导电电极结构137、第二透明导电电极结构139、支撑在其自然配置下间隔配置的电极结构的支撑结构141、143、顶部衬底145和电阻测量电路147。

[0062] 显示组件103、133可为基于LED的显示器、LCD显示器或其它合意显示组件。衬底105、113、135、145可为透明聚合物片或其它透明薄片。支撑结构可由介电材料形成,并且传感器结构可包括额外支撑物以提供所需稳定装置。测量电路115和147已为业内所知,并且在下文图案化背景下提到一些具体传感器实施例。透明导电电极107、111、137和139可使用烧结金属网络有效地形成,但在一些实施例中烧结金属网络形成一些电极结构,而装置中的其它电极结构可包括例如铟锡氧化物、铝掺杂氧化锌等材料。熔合金属网络可如本文所述有效地图案化,并且期望将图案化膜并入一或多个电极结构中以形成可在透明导电结构中使用多个电极来提供与触摸过程相关的位置信息的传感器。图案化进一步论述于下文中。

[0063] 导电膜结构和性质

[0064] 本文所述的导电膜通常包括衬底和沉积在所述衬底上的熔合金属纳米线网络。可将可选聚合物涂层置于金属纳米线网络上方以保护并稳定熔合纳米线网络。可调整金属纳米线的参数以实现用于熔合网络的所要的性质。例如,纳米线的较高负载可产生较低电阻,但透明度可随较高纳米线负载而降低。通过平衡这些参数,可实现所需导电率和光学透明度水平。经改良网络中的纳米线经熔合,如在扫描电子显微照片中所观察。人们认为,纳米线的熔合使得改良导电率,同时维持高光学透明度水平。使网络具有熔合纳米线将在相应产品的合理寿命范围内提供稳定导电结构。

[0065] 通常,纳米线可从一系列金属形成,例如银、金、铜、锡、铁、钴、铂、钯、镍、钼、钛、铜和其合金由于高导电率而是所要的。银尤其提供优良导电率,并且商业银纳米线是可购得的。为具有良好透明度,纳米线具有小范围的直径是所要的。特定来说,希望金属纳米线的平均直径不超过约250nm,在其它实施例中不超过约150nm,并且在其它实施例中约10nm到约120nm。关于平均长度,期望具有较大长度的纳米线以在网络内提供优选导电率。一般来说,金属纳米线的平均长度可为至少1微米,在其它实施例中至少2.5微米,并且在其它实施

例中约5微米到约100微米,但将来所研发的经改良合成技术可使更长的纳米线成为可能。纵横比可指定为平均长度除以平均直径的比率,并且在一些实施例中,纳米线的纵横比可为至少约25,在其它实施例中约50到约5000,并且在其它实施例中约100到约2000。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它纳米线尺寸范围且是在本发明内。

[0066] 金属纳米线烧结成网络后,不再存在个别纳米线,但用于形成网络的纳米线的物理性质直接反映于烧结网络的性质中。尽管不打算受限于理论,但认为低温烧结是由于卤离子沿表面形成金属卤化物而引起,此促使金属离子迁移,从而引起邻近金属纳米线的金属核心的烧结。实例中的结果有力地表明烧结材料中的金属核心的连接。可在低温下(例如在室温下)实施处理。

[0067] 烧结网络的形成还产生核壳结构。结果表明壳是位于金属核心顶部的金属卤化物。预期壳性质的细节将取决于具体处理条件,但壳通常具有约1nm到约10nm的平均厚度。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它壳厚度范围且是在本发明内。金属卤化物壳可影响熔合金属网络的某些性质,这是因为所述壳具有与金属核心本质上不同的光学性质。特定来说,金属线反射可见光,而金属卤化物通常对可见光的反射率较低。此外,金属卤化物相对于核心金属具有较低反射率。壳的光学性质在一些背景下可是有利的。而且,金属卤化物通常可溶于不影响金属核心的溶剂中,以使得可选择性移除金属卤化物壳而不干扰熔合金属网络。

[0068] 如上所述,递送到衬底上的纳米线的量可涉及各因素的平衡以实现所需量的透明度和导电率。尽管原则上可使用扫描电子显微镜来评估纳米线网络的厚度,但所述网络可相对较脆,此可使测量复杂化。一般来说,熔合金属纳米线网络将具有不超过约5微米的平均厚度。然而,熔合纳米线网络通常是具有亚微米级的显著表面纹理的相对开放结构,并且通常可仅使用间接方法来估计厚度。纳米线的负载量可提供可容易评估的有用网络参数,并且负载值提供与厚度相关的替代参数。因此,如本文所用,衬底上的纳米线负载量呈现为用于1平方厘米衬底的纳米线的微克数或毫克数。一般来说,纳米线网络的负载可为约0.1微克/cm²到约5毫克(mg)/cm²,在其它实施例中约1微克/cm²到约2mg/cm²,并且在其它实施例中约5微克g/cm²(μg/cm²)到约1mg/cm²。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它厚度和负载范围且是在本发明内。

[0069] 导电率可表示为薄片电阻,其以欧姆每平方(Ω/□或欧姆/平方)为单位报告以根据与测量工艺相关的参数来区分所述值与整体电阻值。通常使用四点探针测量或等效工艺来测量膜的薄片电阻。在下文实例中,膜薄片电阻是使用四点探针或通过使用快干银膏制造正方形来测量。熔合金属纳米线网络的薄片电阻可不超过约200欧姆/平方,在其它实施例中不超过约100欧姆/平方,并且在其它实施例中不超过约60欧姆/平方。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它薄片电阻范围且是在本发明内。通常,可通过增加纳米线的负载来减小薄片电阻,但从如下文进一步描述的其它观点来看增加负载可能并不合意,并且负载并不如实现良好熔合来改良薄片电阻那样显著。

[0070] 对于作为透明导电膜的应用来说,希望熔合金属纳米线网络维持良好光学透明度。通常,光学透明度与负载呈负相关,但网络的处理还可显著影响透明度。光学透明度可相对于穿过衬底的透射光来评估。例如,可通过使用UV-可见光分光光度计并测量穿过导电膜和支撑衬底的总透射率来测量本文所描述的导电膜的透明度。透射率是透射光密度(I)

对入射光密度 (I_0) 的比率。穿过膜的透射率 ($T_{\text{膜}}$) 可通过用所测量的总透射率 (T) 除以穿过支撑衬底的透射率 ($T_{\text{衬底}}$) 来估计。($T = I/I_0$ 和 $T/T_{\text{衬底}} = (I/I_0) / (I_{\text{衬底}}/I_0) = I/I_{\text{衬底}} = T_{\text{膜}}$) 尽管通常希望在整个可见光谱范围内具有良好光学透明度, 但为方便起见, 本文报告在 550nm 光波长下的光透射率。在一些实施例中, 通过熔合网络形成的膜的透射率在 550nm 下至少 80%, 在其它实施例中至少约 85% 且在其它实施例中至少约 90%。可使用标准 ASTM D1003 (“透明塑料的雾度和光透射率的标准测试方法 (Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)”) (其以引用方式并入本文中) 来评估透明聚合物衬底上的膜的透明度。如上所述, 尤其希望良好光学透明度与低电阻具有关联性。在薄片电阻为 20 欧姆/平方到约 150 欧姆/平方的一些实施例中, 膜在 550nm 下的光透射率可为至少约 86%, 在其它实施例中至少约 88%, 并且在其它实施例中约 89% 到约 92%。在一实施例中, 膜可具有不超过约 75 欧姆/平方的薄片电阻和在 550nm 下至少约 85% 的透明度。在另一实施例中, 膜可具有不超过约 175 欧姆/平方的薄片电阻和在 550nm 下至少约 90% 的透明度。所属领域的技术人员将意识到, 涵盖以上明确范围内的其它光透射率范围且是在本发明内。

[0071] 烧结金属网络还可具有低雾度以及高可见光透射率, 同时具有希望地低薄片电阻。雾度可使用雾度计基于以上所提到的 ASTM D1003 来测量。在一些实施例中, 烧结网络膜的雾度值可不超过约 0.5%, 在其它实施例中不超过约 0.45%, 并且在其它实施例中不超过约 0.4%。所属领域的技术人员将意识到, 涵盖以上明确范围内的其它雾度范围且是在本发明内。

[0072] 如在下文实例中所描述, 本文所述的处理方式使得金属纳米线熔合。认为此熔合有助于增强所观察到的导电率并改良在较低电阻水平下可实现的透明度。认为熔合是在处理期间在邻近纳米线靠近接触的点处发生。因此, 熔合可涉及末端与末端熔合、侧壁与侧壁熔合和末端与侧壁熔合。熔合程度可与处理条件相关。如下文进一步描述, 认为短处理时间有助于良好熔合而不使纳米线网络降解。

[0073] 通常, 可根据需要基于特定应用选择适宜衬底。衬底表面可包括 (例如) 聚合物、玻璃、无机半导体材料、无机介电材料、聚合物玻璃层压体、其复合物等。适宜聚合物包含 (例如) 聚对苯二甲酸乙二酯 (PET)、聚丙烯酸酯、聚烯烃、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚硅氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、其共聚物、其混合物等。此外, 所述材料可具有置于熔合金属纳米线网络上的聚合物保护层, 并且所述保护层聚合物可包括针对以上衬底所列示的聚合物。此外, 可在导电膜与衬底的顶部上或其间添加其它层以减少反射损失并改良堆叠的总体透射率。

[0074] 纳米线网络的处理

[0075] 已发现, 用包括卤素阴离子的化合物短时间处理所沉积的金属纳米线膜可获得经改良的导电率和光学透明度。通过蒸气递送熔合组合物或借助基于溶液的递送二者已使导电率得到所要的增加。熔合实现较低表面电阻, 同时维持较高光透射率水平。

[0076] 金属纳米线网络的形成包括在适宜液体中形成金属纳米线的分散液和将所述分散液作为涂层施加到所选衬底表面上。可选择分散液浓度以获得良好纳米线分散液以提供所得涂层的所要均匀度。在一些实施例中, 涂层溶液可包括约 0.1wt% 到约 5.0wt% 的金属

纳米线,并且在其它实施例中约0.25wt%到约2.5wt%的金属纳米线。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它金属纳米线浓度范围且是在本发明内。类似地,可选择用于形成分散液的液体以实现良好纳米线分散液。例如,水性溶剂(醇(例如乙醇或异丙醇)、基于酮的溶剂(例如甲基乙基酮))、有机涂覆溶剂(例如甲苯或己烷)等或其混合物通常是用于金属纳米线的良好分散剂。

[0077] 可使用任何合理涂覆方式,例如浸涂、喷涂、刀口涂覆、棒式涂覆、迈耶棒涂覆(Meyer-rod coating)、狭缝式涂覆、凹板涂覆、旋涂等。在用分散液形成涂层后,可干燥纳米线网络以移除液体。然后可处理所干燥的金属纳米线膜以实现纳米线熔合。

[0078] 第一熔合方式可使用酰卤蒸气(例如来自HCl、HBr、HI或其混合物的蒸气)来实施。还可使用HF,但HF可能腐蚀一些衬底材料且毒性较强。具体来说,可将所干燥的涂层暴露于酰卤蒸气中达短暂时间段。卤化氢化合物为气态且可溶于水和其它极性溶剂(例如醇)中。通常,用于熔合金属纳米线膜的蒸气可从贮气器或从卤化氢化合物的溶液放出的蒸气产生。可使酸性蒸气快速经过涂层表面上方(例如保持约10s)以形成纳米线网络。一般来说,可用酸蒸气将含有纳米线的涂层处理不超过约4分钟,在其它实施例中约2秒到约3.5分钟并且在其它实施例中约5秒到约3分钟。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它处理时间范围且是在本发明内。

[0079] 在其它实施例中,可用包括卤阴离子的溶液来熔合初始金属纳米线。特定来说,所述溶液包括溶解的酰卤、溶解的金属卤化物盐或其组合。适用于形成卤化物溶液的组合物包含(例如)HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其组合。特定来说,NaCl、NaBr和AgF提供尤其合意的熔合性质。一般来说,可将卤化物熔合溶液添加到先前形成的包括金属纳米线的涂层中以熔合金属纳米线。此外或另一选择为,可组合卤化物组合物与金属纳米线分散液,然后沉积为涂层,以使得金属纳米线与助熔剂同时沉积。如果助熔剂与金属纳米线一起包含于金属纳米线分散液中,那么还可将单独熔合溶液递送到金属纳米线涂层上以添加额外量的助熔剂。

[0080] 用于助熔剂的单独施加的溶液通常包括浓度为至少约0.01mM、在一些实施例中约0.1mM到约10M、在其它实施例中为约0.1M到约5M的卤离子。可使用任何合理方式(例如浸涂、喷涂等)使金属纳米线与卤化物溶液接触。另一选择为或此外,可将0.01mM到约1M范围内、在其它实施例中为约0.05mM到约50mM且在其它实施例中为约0.5mM到约10mM的卤化物盐或酸直接添加到纳米线的分散剂中,以形成纳米线与卤化物混合物。然后将混合物如上文所述涂覆于衬底表面上以形成涂层。然后膜形成工艺直接形成具有已存在的助熔剂的膜。无论包括卤阴离子的溶液是否与金属纳米线涂覆溶液、单独熔合溶液或二者一起递送,涂层中的纳米线都在移除溶剂并使卤离子饱和后形成熔合纳米线网络。当溶剂完全从涂层移除以形成干燥膜时,纳米线网络的形成完成,并且尽管不打算受限于理论,但认为熔合工艺与干燥工艺期间卤阴离子的浓度相关。所属领域的技术人员将意识到,以上明确范围内的其它浓度范围被涵盖且是在本发明内。

[0081] 使金属纳米线熔合成网络的化学反应可在室温下实施,但其并非必须在室温下实施。因此,可适度地冷却或加热结构,通常并不显著改变所得结构。对于烧结剂以溶液形式递送的实施例,作为工艺的部分而蒸发溶剂,并且可能需要一定的加热以加速干燥工艺,但干燥可在室温或更低温度下通过蒸发缓慢地实施,其中降低膜上方压力以加速蒸发或不降

低压力。温度改变涉及能量消耗,因此即使处理结果并未显著变化,也通常希望不过度地加热或冷却材料。可将处理温度保持充分低于不利地影响任何组件(例如衬底、熔融物或其它组件)的任何温度。总体来说,本文所述的处理通常可在室温或接近室温和其它合理温度下实施,并且通常可选择相对于所涉及材料的熔融温度较低的处理温度。所选温度可受例如处理成本、处理设备和处理时间等实践问题的影响。

[0082] 完成熔合工艺后,熔合金属纳米线网络准备好用于任何其它进一步处理以形成最终产品。例如,可冲洗含有金属纳米线网络的涂层或膜以移除未反应的烧结剂,和/或可用保护性涂层将其囊封。由于高透明度及低电阻,因此熔合纳米线网络极适于形成透明导电电极、透明复合物,其可用于太阳能电池、显示器、触摸屏、太阳能窗、电容开关等。

[0083] 图案化

[0084] 本文所述的处理方式可用于膜的有效图案化以形成在整个膜上具有所要光学透明度的导电区域和导电性较差区域的图案。特定来说,由于烧结工艺是以化学方式实施,因此烧结剂到金属纳米线膜的所选部分的受控递送可在膜与烧结剂接触的部分处形成烧结金属网络,同时金属纳米线膜的剩余部分保持未烧结。当然,烧结剂递送的控制对于使图案化有效地用于适宜应用不必是完美的。

[0085] 烧结导电网络沿衬底表面的特定图案通常是由所要产品进行指导。包括导电烧结网络的表面的比例通常可基于所选设计来选择。在一些实施例中,烧结网络占表面的约1%到约99%,在其它实施例中为约5%到约85%并且在其它实施例中占衬底表面的约10%到约70%。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它表面覆盖范围且是在本发明内。沿表面的烧结网络可形成具有单一路径21(如图1H中所显示)或多个导电路径23、25和27(如图1I中所显示)的导电图案。如图1I中所示,烧结区域形成三个不同的导电区域23、25和27。尽管已在图中说明单一连接的导电区域和三个独立连接的导电区域,但应理解根据需要可形成具有两个、四个或4个以上的导电性独立导电路径或区域的图案。类似地,可根据需要选择特定导电区域的形状。

[0086] 表面的烧结网络区域与未烧结纳米线区域之间的导电率的差可提供所要功能性。通常,烧结区域与未烧结区域之间导电率的变化可极大,如实例中所描述,但不太大的差别仍可有效。一般来说,未烧结金属纳米线区域的薄片电阻是烧结金属网络薄片电阻的至少约5倍,在其它实施例中至少约100倍,在其它实施例中至少约1000倍并且在其它实施例中是烧结金属网络薄片电阻的至少约1,000,000或更多倍。由于测量标度的中断而难以测量极高电阻。所属领域的技术人员将意识到,涵盖以上明确范围内的其它范围且是在本发明内。在整个烧结金属网络和在整个未熔合金属纳米线膜中可见光的光学透明度可大约相同,但膜的烧结网络区域的其它光学性质与未烧结区域可由于烧结网络的核壳结构而不同。

[0087] 金属纳米线膜的烧结和未烧结区域的图案化可通过选择性递送烧结剂来驱动。因此,首先可将金属纳米线膜递送到表面。通常,金属纳米线膜可经递送以在整个表面上或其某一适宜部分相对均匀。当然,表面的一部分可完全不经纳米线膜涂覆,并且对图案化的提及是指具有纳米线膜的表面的部分,即膜的烧结和未烧结部分。

[0088] 借助使用蒸气烧结剂(例如HCl蒸气),掩蔽经选择保持未烧结的衬底的一部分或以其它方式阻断其与蒸气的接触。然后,使金属纳米线膜的未掩蔽部分与烧结蒸气接触以

形成烧结金属网络。掩模或其它遮盖可在完成与烧结剂接触后移除。

[0089] 如果将包括烧结剂的液体溶液施加到金属纳米线膜,那么可将烧结溶液递送到膜的所选部分以实施烧结。尽管可使用良好密封的掩模来防止液体烧结剂与膜的所选部分接触,但可希望使用喷墨印刷、丝网印刷或其它适当印刷工艺沿膜的所要部分印刷液体烧结剂。可调整液体烧结剂的性质以适于特定印刷方式。可递送较小体积的液体烧结剂以提供适当烧结。液体和/或印刷工艺可经控制以限制烧结液体的分散或具有受控分散来提供所选区域范围内的烧结。

[0090] 透明导电膜的有效图案化可极有效用于显示器和或触摸传感器应用。特定来说,触摸传感器可合意地具有导电区域图案以提供触摸传感器的相应图案,并且提供透明度用于如上文图1F和1G中所示的图案下方的显示器等的可视化。图案化透明导电电极来形成图案化触摸传感器的用途描述于(例如)米亚莫托(Miyamoto)等人的标题为“触摸传感器、具有触摸传感器的显示器和生成位置数据的方法(Touch Sensor, Display With Touch Sensor, and Method for Generating Position Data)”的美国专利第8,031,180号和坂田(Sakata)等人的标题为“窄边框触摸输入薄片、其制造方法和用于窄边框触摸输入薄片的导电性薄片(Narrow Frame Touch Input Sheet, Manufacturing Method of Same, and Conductive Sheet Used in Narrow Frame Touch Input Sheet)”的公开美国专利申请案第2012/0073947号中,此两者均以引用方式并入本文中。

[0091] 实例

[0092] 以下实例使用购自ACS材料公司(ACS Materials)或海贝技术有限责任公司(美国加利福尼亚州)的不同大小的银纳米线。所述银纳米线的性质为平均直径为60nm且平均长度为10微米或平均直径为115nm且平均长度为30微米。

[0093] 实例1-使用HCl蒸气处理的透明导电材料的制造

[0094] 此实例展示使用基于蒸气的助熔剂以化学方式驱动银纳米线的熔合以显著改良导电率的能力。

[0095] 将市售银纳米线(AgNW)分散于醇(例如乙醇或异丙醇)中以形成AgNW分散液。AgNW分散液通常在0.1wt%到1.0wt%范围内。然后使用喷涂或手拉(hand-drawn)棒方式将分散液沉积在玻璃或聚对苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作为AgNW膜。然后将AgNW膜短时间暴露于作为助熔剂的HCl蒸气中。具体来说,在室温下将AgNW膜暴露于来自浓HCl溶液的HCl蒸气中约10秒。使用来自两个不同供应商的AgNW。测量并记录经HCl蒸气处理之前和之后AgNW膜的薄片电阻和透明度。来自第一供应商的AgNW的数据列示于表2中且来自第二供应商的AgNW的数据列示于下表3中。

[0096] 表2

[0097]

样品编号	HCl 之前的薄片电阻 (ohm/sq)	HCl 之后的薄片电阻 (ohm/sq)
1	10000000	660

[0098]

2	83000	60
3	10000000	1909
4	10000000	451
5	800000	113.4
6	695000	30
7	10000000	62
8	399000	562
9	14,200	53.4
10	10000000	283
11	10000000	1260
12	10000000	364
13	10000000	6700
14	10000000	1,460
15	10000000	70.5
16	10000000	2280
17	10000000	155
18	10000000	1654
19	10000000	926

[0099] 表3

[0100]

样品	HCl之前的薄片电阻 (ohm/sq)	HCl之后的薄片电阻 (ohm/sq)
1	13180	253
2	6200000	244
3	6030	115
4	32240	43.6
5	4300000	68.3
6	10000000	1060
7	10000000	47.5
8	3790	61.7
9	4690	42.4
10	404	37.5

[0101] 由于所涉及的数值范围较大,因此所述数据在图中是以对数格式绘制,以使得较小数值也可以图表形式可视化。表2的数据绘制于图2中且表3的数据绘制于图3中。对应于表2和表3中的导电率结果的膜具有中等负载与相应的对可见光的合理透明度。如图2中所示,HCl蒸气处理后AgNW膜的导电率改良4到5个数量级。此外,所述AgNW膜在550nm下显示大于75%的透明度,此在HCl蒸气处理后减小不到0.5%。类似地,在图3中还观察到导电率的显著改良。对于这两组纳米线,熔合后纳米线网络的性质相对独立于初始纳米线的性质,但在熔合之前较长纳米线展现较小总电阻。

[0102] 形成在550nm下透明度大于85%的其它AgNW膜。还用HCl蒸气将这些膜处理约10秒,并且测量经HCl蒸气处理之前和之后AgNW膜的薄片电阻。一组样品的结果呈现于表4中,

并且另一组样品的结果绘制于图4中。特定来说,图4中的样品2、3和4具有介于30欧姆/平方到50欧姆/平方之间的薄片导电率同时维持大于85%的膜透明度。表4中所示的结果清楚地展示在550nm光下获得大于90%的透射率与小于50欧姆/平方的薄片电阻值的能力。

[0103] 表4

	烧结前的电阻	烧结后的电阻	在 550 nm 下的透射率
			(仅导电膜)
[0104]	801	45	89.1
	$>10^6$	40	88.9
	$>10^6$	33	88.1
	$>10^6$	20	87.8
	$>10^6$	46	90.6
	$>10^6$	182	92.4
	$>10^6$	129	91.6
	$>10^6$	85	89.2

[0105] 实例2-银纳米线熔合的观察结果

[0106] 此实例提供纳米线由于与化学助熔剂接触而物理熔合的证据。

[0107] 在实例1中所观察到的导电率显著改良可归因于一些银纳米线与邻近银纳米线的熔合。获得处理前银纳米线的扫描电子显微照片 (SEM) 且显示于图5中。如图5中所示,一些银纳米线末端(由圆圈所指示)看上去彼此接触,但所述末端显然看上去并未熔合在一起。此外,可见聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 涂层(在图中由箭头指示)存在于棒周围。作为比较,将图5中所示的银纳米线在100℃下加热10分钟。加热后并未观察到明显导电率变化。获得热处理后银纳米线的SEM显微照片且显示于图6中。加热看上去并未使末端熔合,如图6中所示,一些银纳米线末端(由圆圈所指示)看上去并未熔合在一起。获得HCl蒸气处理后纳米线网络的扫描电子显微照片且显示于图7中。在图7中HCl处理后银纳米线的SEM显示银纳米线的末端(由圆圈所指示)已熔合在一起,并且认为邻近纳米线之间的其它接触位置以相似方式熔合以形成熔合银纳米线网络。

[0108] 实例3-使用卤化物溶液处理制造透明导电材料

[0109] 此实例展示经由用含有卤阴离子的溶液处理使网络的电阻减小。

[0110] 具体来说,使用AgF或NaCl存于乙醇中的50mM溶液来处理AgNW膜。如果使用助熔剂溶液,那么用助熔剂溶液将AgNW膜浸没或覆盖约10秒到约30秒,或将AgF或NaCl的稀溶液喷涂(从乙醇)到AgNW上。然后使AgNW干燥。测量经卤化物溶液处理之前和之后的AgNW膜的薄片电阻且结果显示于图8中。如图8中所示,对经卤化物溶液处理后的AgNW膜还观察到导电率显著改良,并且经AgF处理的样品与经NaCl处理的样品相比显示甚至更显著的改良。光的透射率通常稍微变化(<5%)且如果移除残余盐溶液则小于1%。通过轻轻喷洒水或乙醇来移除残余盐。

[0111] 导电率的显著改良与透明度的可忽略变化对透明导体应用至关重要。透明导体的导电率通常是通过添加更多导电材料(例如更多AgNW)来改良,但透射率可显著减小。本文所描述的方法和工艺提供方便且成本有效的方式来显著改良纳米线材料的导电率而不牺牲透明度或添加额外纳米线。

[0112] 实例4-使用HCl蒸汽的低雾度透明导电材料

[0113] 此实例展示使用HCl蒸汽结合银纳米线以形成导电率经显著改良同时具有低雾度并维持透明度的核壳结构的能力。

[0114] 将直径约35nm且长度为15微米到20微米的市售银纳米线(AgNW)分散于例如乙醇或异丙醇等醇中以形成AgNW分散液。AgNW分散液通常具有约0.2wt%的浓度。然后使用泄降迈耶棒(10号棒)将分散液浇注到聚对苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作为AgNW膜样品31到41。然后将AgNW膜样品于HCl蒸气中暴露约5秒以将AgNW烧结在一起以形成核壳调配物。使用R-Check手持式4点探针或通过制造完美正方形并涂银膏来测量烧结工艺之前和之后AgNW膜样品的片导电率。使用BYK加德纳(Gardner)雾度计来测量AgNW膜样品的总透射率(TT)和雾度。BYK仪器经设计以基于ASTM D1003标准评估光学性质。AgNW样品31-41的数据列示于下表5中。仅获得导电膜的透射率百分比(T%)和雾度,即减去裸聚合物衬底的光学性质。烧结之前和之后膜样品的导电率绘制于图9中,并且导电率以对数标度表示。如图9中所示,经蒸气烧结剂处理后观察到导电率的显著改良。

[0115] 表5

[0116]

样品	烧结前		烧结后		
	$R_s \Omega/\square$	%T	$R_s \Omega/\square$	%T	雾度
31	$>10^4$	99.1	135	99.0	0.65
32	$>10^4$	99.1	128	99.1	0.61
33	$>10^4$	99.0	178	98.9	0.10

[0117]

34	$>10^4$	98.2	204	98.1	0.23
35	10^3	98.9	120	98.7	0.43
36	10^3	98.9	191	98.9	0.46
37	10^3	99.0	122	99.0	0.34
38	$>10^4$	99.4	105	99.1	0.47
39	$>10^3$	98.1	150	98.1	0.92
40	$>10^4$	98.5	198	98.5	0.53
41	10^3	98.6	306	98.6	0.52

[0118] 实例5-使用单独添加的氟化物盐作为烧结溶液的透明导电材料

[0119] 此实例展示使用氟化物盐作为烧结剂结合银纳米线以形成导电率经显著改良同时维持较高透明度的核壳结构。

[0120] 将直径约40nm且长度为15微米到20微米的市售银纳米线 (AgNW) 分散于例如乙醇或异丙醇等醇中以形成AgNW分散液。所述AgNW分散液通常具有约0.2wt%的浓度。然后使用泄降迈耶棒将分散液浇注到聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 表面上作为AgNW膜样品42和43。样品42和43各自一式三份形成。然后将AgNW膜样品42和43分别于LiF或NaF溶液中浸没约5秒以实施烧结工艺。LiF或NaF溶液的浓度是约1.0mM。然后用氮干燥浸没的膜以形成核壳金属网络。烧结之前和之后膜样品42和43的导电率分别绘制于图10A和图10B中, 并且导电率以对数标度表示。所形成的膜具有通常大于约85%的透明度。

[0121] 实例6-使用AgNW与氟化物盐的混合物的透明导电材料

[0122] 此实例展示氟化物盐与银纳米线的混合物形成导电率经显著改良同时具有低雾度且维持透明度的核壳结构。

[0123] 将平均直径为约40nm且平均长度为15微米到20微米的市售银纳米线 (AgNW) 分散于例如乙醇或异丙醇等醇中以形成AgNW储备分散液。在例如异丙醇 (IPA) 等醇中产生浓度为约1.0mM到5.0mM的AgF和AlF₃溶液。然后将AgNW储备分散液添加到AgF和AlF₃溶液中以分别形成混合物溶液44和45。这些混合物溶液中的AgNW的浓度为约0.2wt%。然后使用泄降迈耶棒 (10号棒) 将混合物溶液44和45浇注到聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 表面上作为AgNW膜样品44和45。样品44和45各自一式三份形成。然后使用热风枪将膜样品44和45干燥约5秒以制造核壳调配物。对一式三份的样品44和45各自实施相同程序。烧结之前和之后膜样品44和45的导电率分别绘制于图11A和图11B中, 并且导电率以对数标度表示。膜具有较高透明度, 通常大于约85%且在一些样品中大于约89%。

[0124] 实例7-烧结材料的分析

[0125] 已分析且评估来自以上实例的烧结材料以更好地理解核壳结构和烧结。

[0126] 对烧结之前和之后的样品42实施XPS (X射线光电子能谱) 且结果分别显示于图12A和图12B中。如图12B中的箭头和圆圈所指示, 烧结工艺后已形成壳材料。进一步分析对应于样品中的不同元素的峰的密度且列示于下表6中。

[0127] 表6

[0128]

	C	N	O	F	Si	Ag
烧结之前	68.1	1.7	25.3	—	4.2	0.7
烧结之后	64.6	2.2	27.8	1.2	3.4	0.9

[0129] 进一步通过SEM分析所述样品且结果显示于图13A-13D中, 其中图13A显示烧结前的材料且图13B-13D显示烧结后的膜。来自SEM的强度差 (亮度) 指示具有不同导电率 (σ) 和密度 (ρ) 的材料, 其中基于块材的值, $\rho_{\text{核心}}$ 是约1.7 $\rho_{\text{壳}}$, $\sigma_{\text{核心}} \gg \sigma_{\text{壳}}$ 。因此, SEM照片提供实施烧结后存在核壳结构的确认。

[0130] 偏离核心材料的反射整体仅为约0.96, 而偏离壳材料的反射整体为0.12。已知氯化银块材具有约2的折射率。此与毕 (Bi) 等人在化学综合行业杂志 (Chem. Commun.) 2009, 6551-6553中以标题“Ag/AgCl核壳纳米线的原位氧化合成和其光催化性质 (In situ oxidation synthesis of Ag/AgCl core-shell nanowires and their photocatalytic properties)”所作的观察一致, 其中吸收随AgNW转化成AgCl纳米线而减少, 此借助Ag到Ag/AgCl核壳型结构的转化转变成高透射率。毕等人描述AgCl/Ag核壳纳米线的合成方法以研

究这些合成材料的光催化行为。由毕等人所揭示的工艺实施约40min且并未作出关于使用所述材料作为潜在透明导体的论述。孙(Sun)等人在材料快报(Materials Letters) 61 (2007) 1645-1648中以标题“通过模板方法制造的AgCl纳米粒子纳米线(AgCl nanoparticle Nanowires fabricated by template method)”描述用于制造AgCl纳米线和AgCl纳米粒子-纳米线的方法。然而,孙等人并未论述核壳型结构的形成或使用所述材料作为透明导体。实际上,当前并不存在关于使用AgF/Ag或AgCl/Ag核壳材料用于透明导体应用的出版物。预期本文所描述的核壳材料具有由核壳结构引入的优选光学、反射和雾度。

[0131] 测量HCl蒸气烧结之前和之后样品的表面等离子体共振且结果绘制于图14中分别以A和B表示之前和之后样品。已对处理后的样品B观察到吸收减少(透射率增加),这是因为样品B中的Ag表面等离子体共振减少,此与银氟化物壳的形成一致。

[0132] 实例8-具有经HCl蒸气处理或未经其处理的图案化区域的AgNW膜

[0133] 用HCl处理AgNW膜的一半且测量并比较未经处理的一半与经处理的一半的性质。

[0134] 将直径约35nm且长度为15微米到20微米的市售银纳米线(AgNW)分散于例如乙醇或异丙醇等醇中以形成AgNW分散液。所述AgNW分散液通常具有约0.2wt%的浓度。然后使用泄降迈耶棒(10号棒)或刮涂(使用约25微米湿厚度)将分散液浇注到聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)表面上作为大小约2×2英寸的AgNW膜样品42到46。将样品膜区域的一半“a”(约1×2英寸)于HCl蒸气中选择性暴露约5秒,同时保护样品膜区域的另一半“b”免于HCl暴露。

[0135] 测量这两个区域在550nm下的透射率百分比(T%)和薄片电阻且将数据列示于下表7中。使用R-Check手持式4点探针或借助制造完美正方形且涂银膏来测量具有或不具有HCl暴露的AgNW膜样品区域“a”和“b”的薄片导电率。仅获得AgNW膜的T%,即减去裸聚合物衬底的光学性质。预期膜的TT%(总透射率)比T%值高1.5%到2.0%。除T%值极接近外,明显地极难区分同一膜上的烧结与非烧结区域。膜样品的区域“a”和“b”的导电率绘制于图15中,并且导电率以对数标度表示。如图15中所示,经HCl蒸气烧结剂处理或未经其处理的区域“a”与“b”的电阻差 $>10^4$ 。

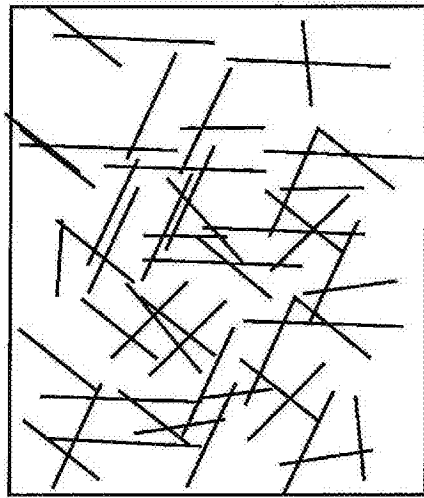
[0136] 表7

[0137]

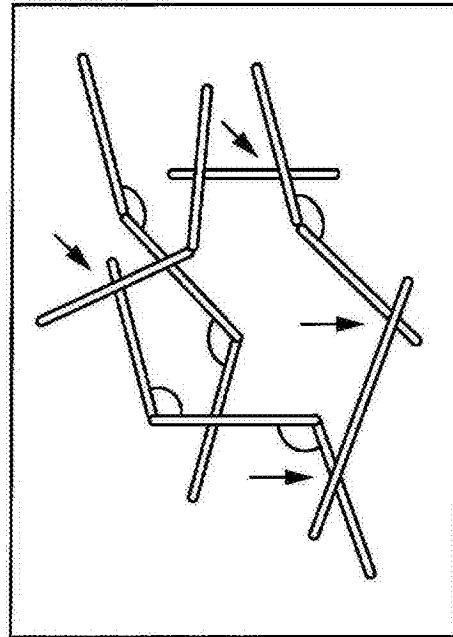
样品/区域	烧结?	$\Omega/\square$	%T
42a	否	$>100k$	88.2
42b	是	187	88.1
43a	否	$>100k$	88.2
43b	是	155	88.0
44a	否	$>100k$	87.0
44b	是	112	87.2
45a	否	$>100k$	87.9
45b	是	69	88.3
46a	否	$>100k$	87.8
46b	是	152	88.4

[0138] 以上实施例打算进行说明而非限制。其它实施例在所附权利要求书内。此外,尽管本文已参照特定实施例对本发明进行描述,但所属领域的技术人员将意识到,可在不背离

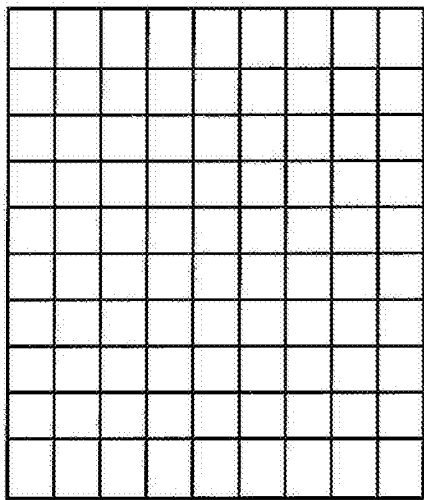
本发明的精神和范畴下对形式和细节作出改动。以上文献以引用方式的任何并入都受限以便不会并入与本文明确揭示内容相反的标的物。



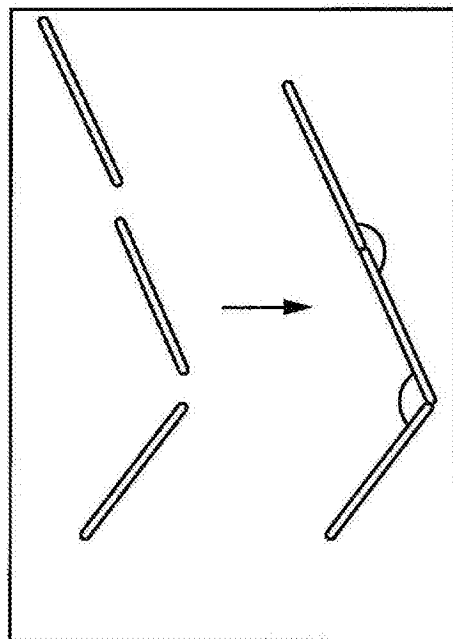
B



D



A



C

图1

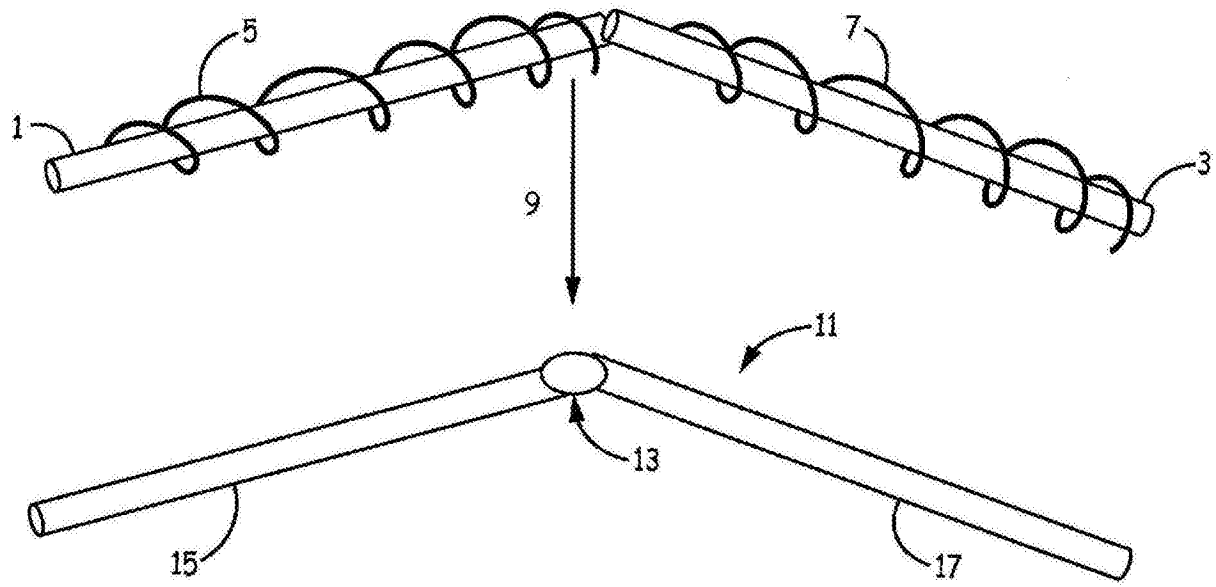


图1E

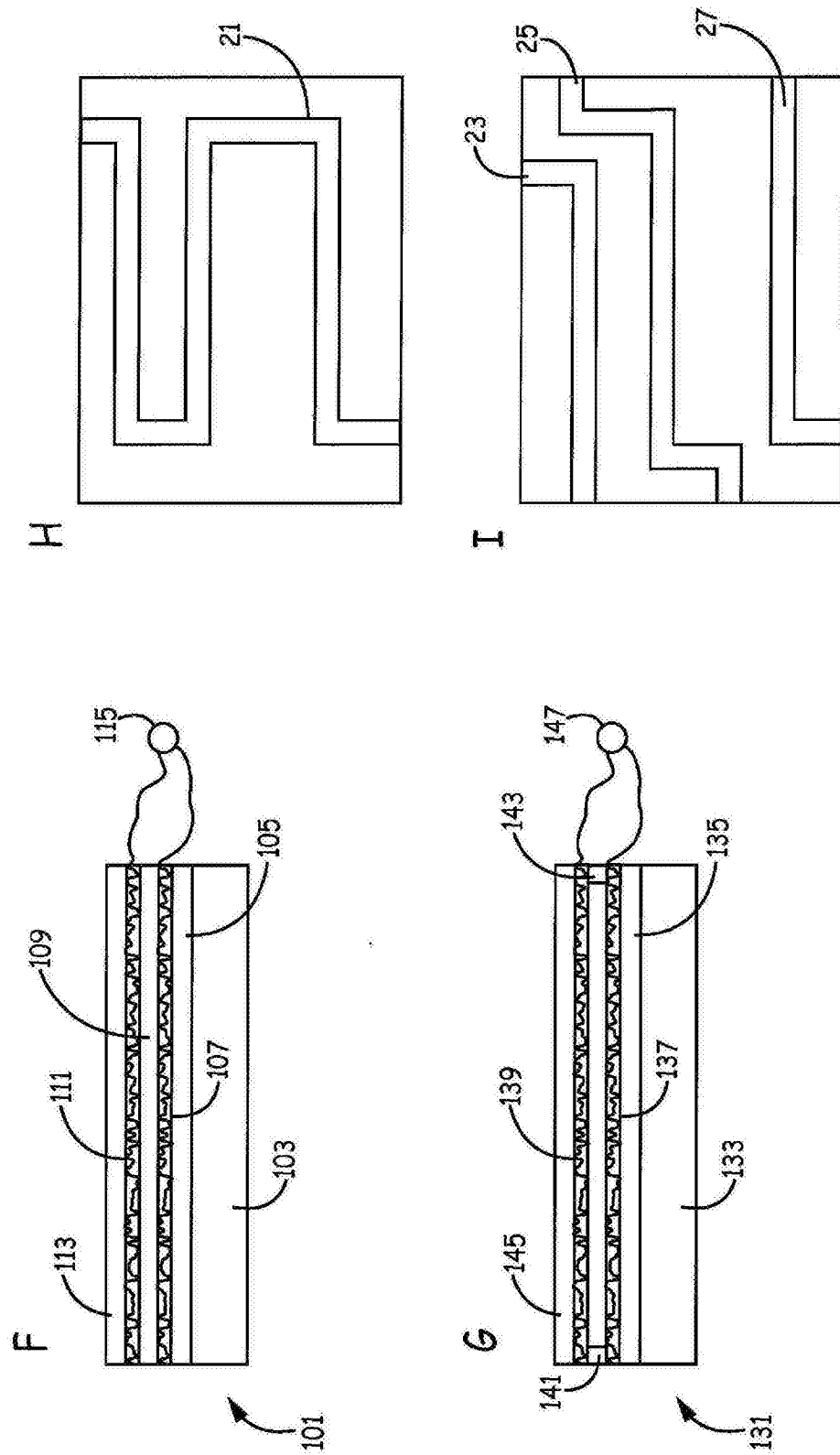


图1

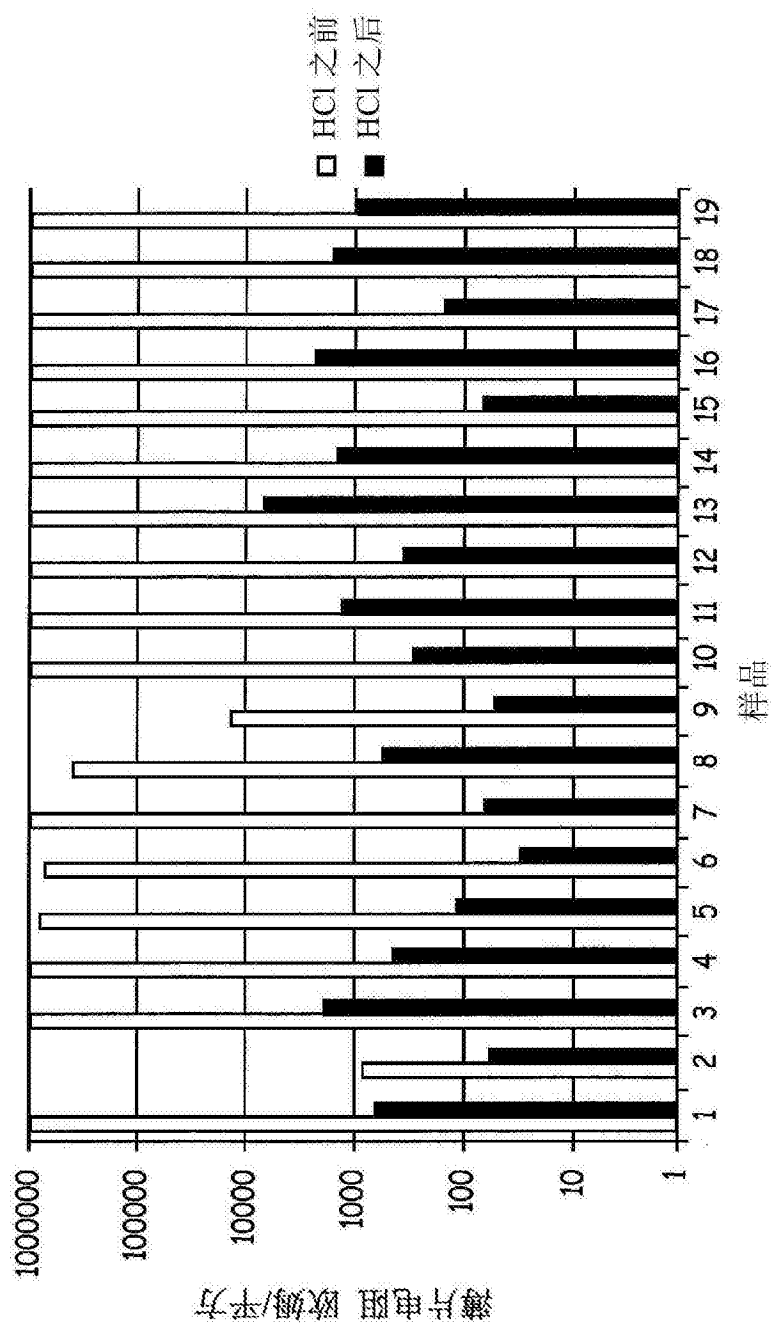


图2

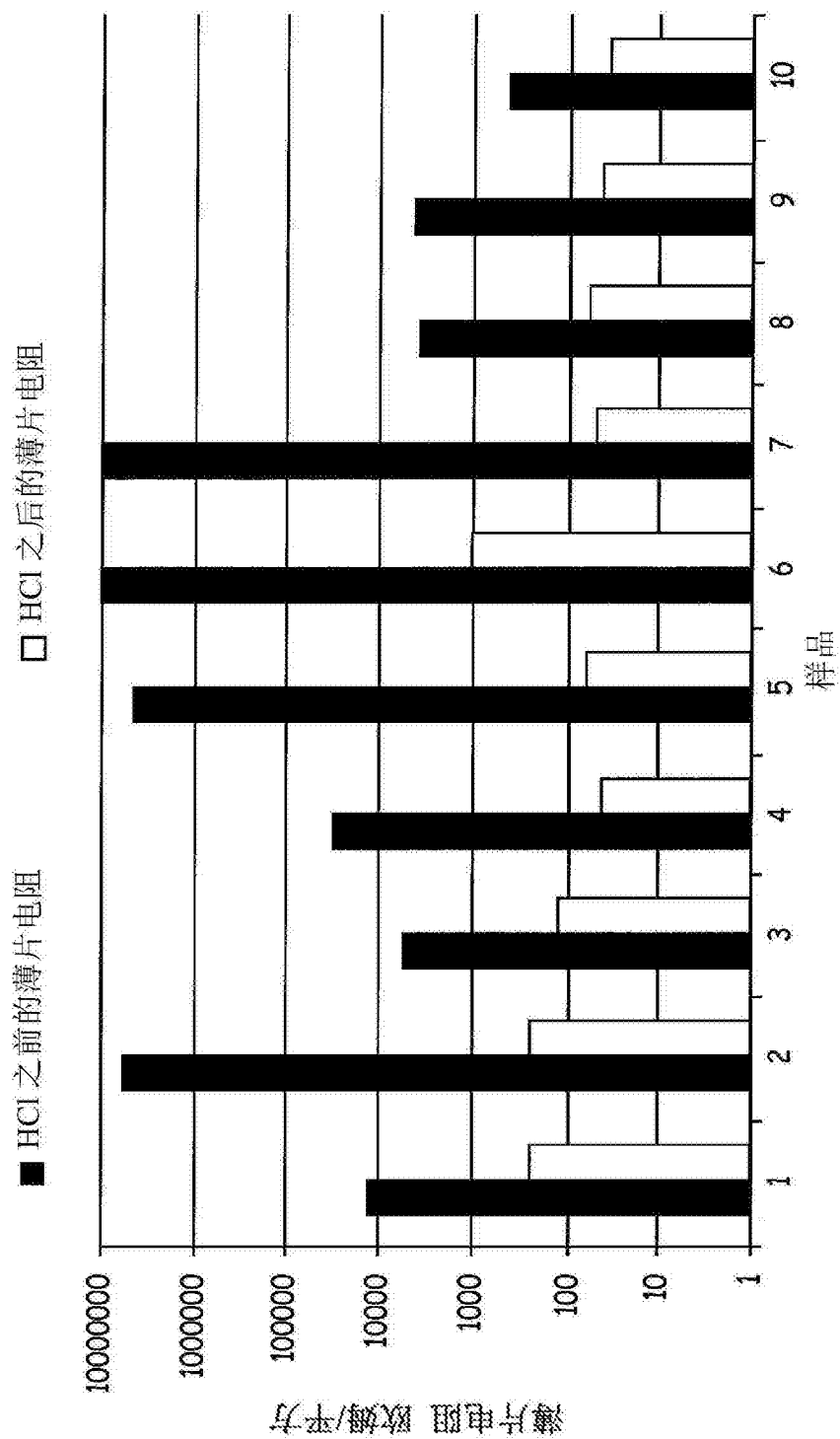


图3

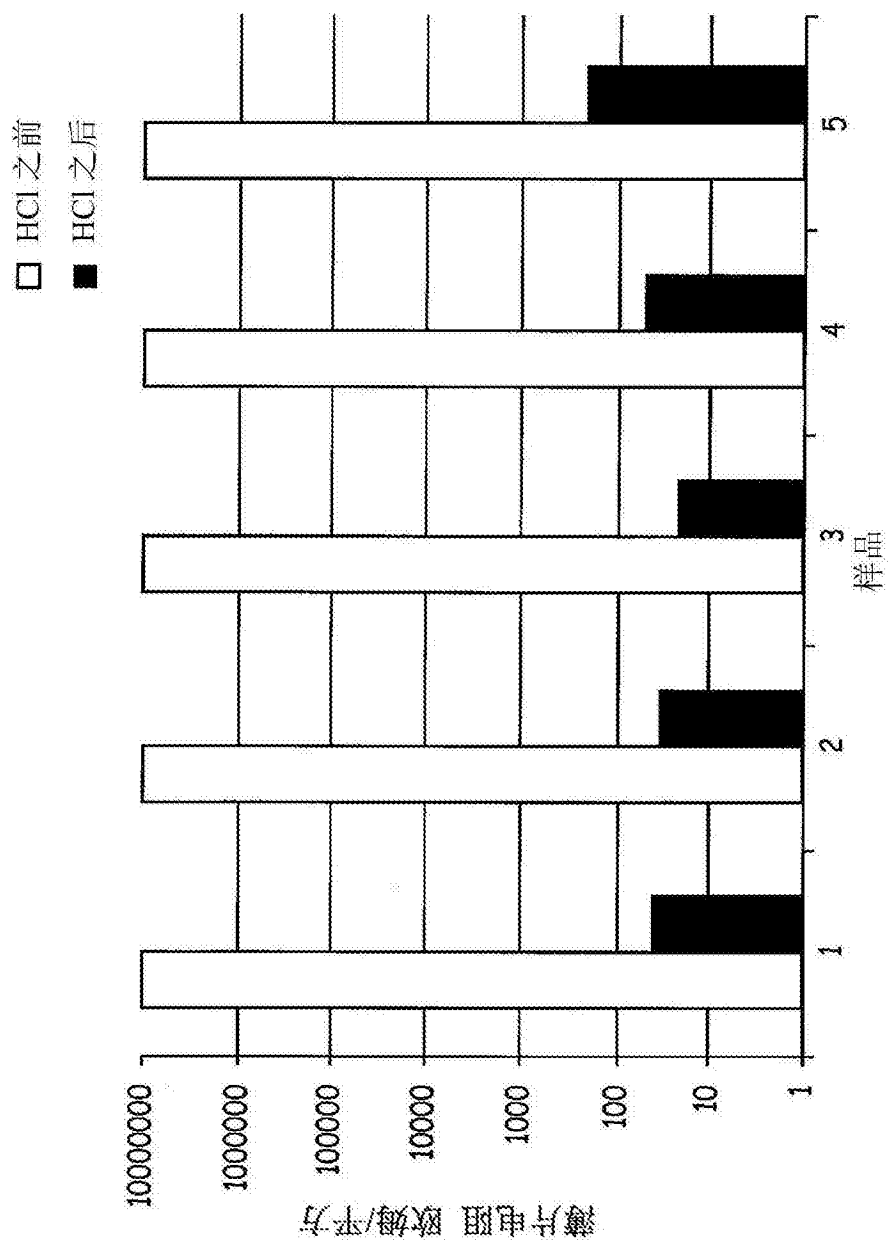


图4

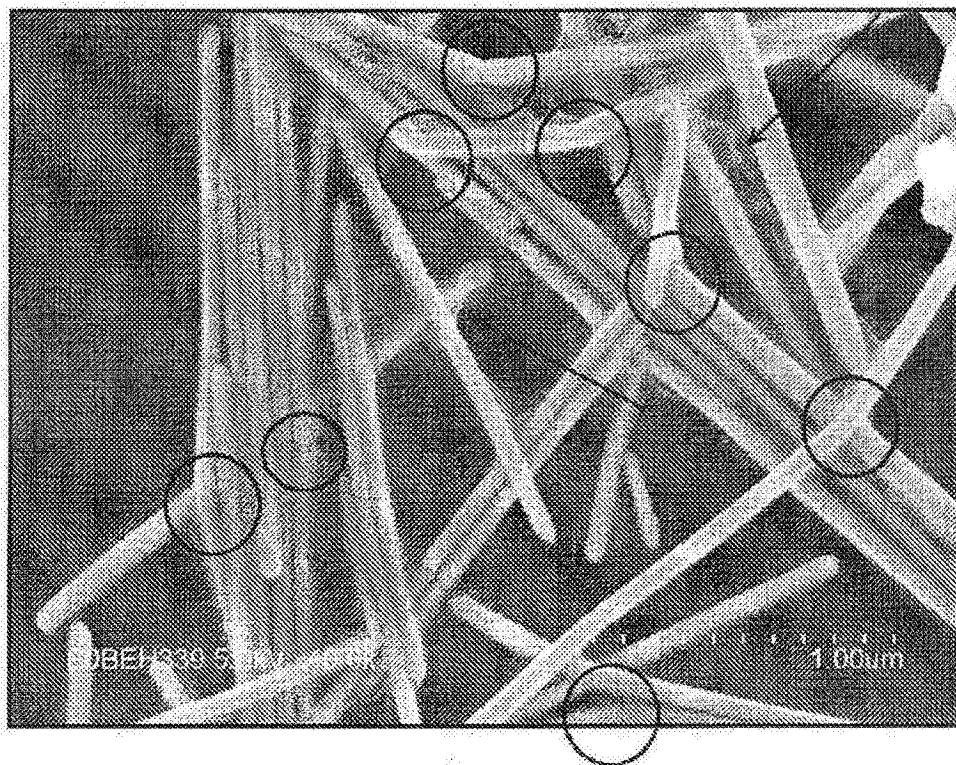


图5

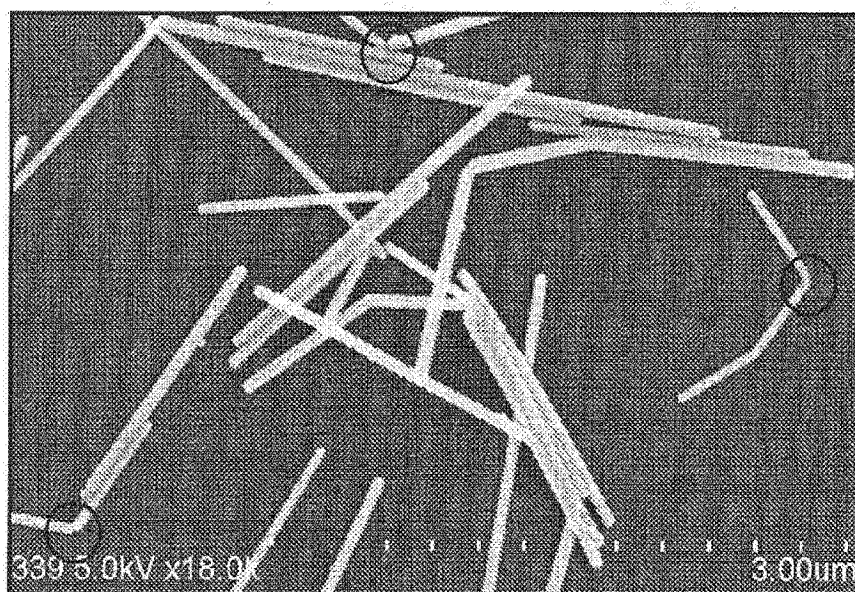


图6

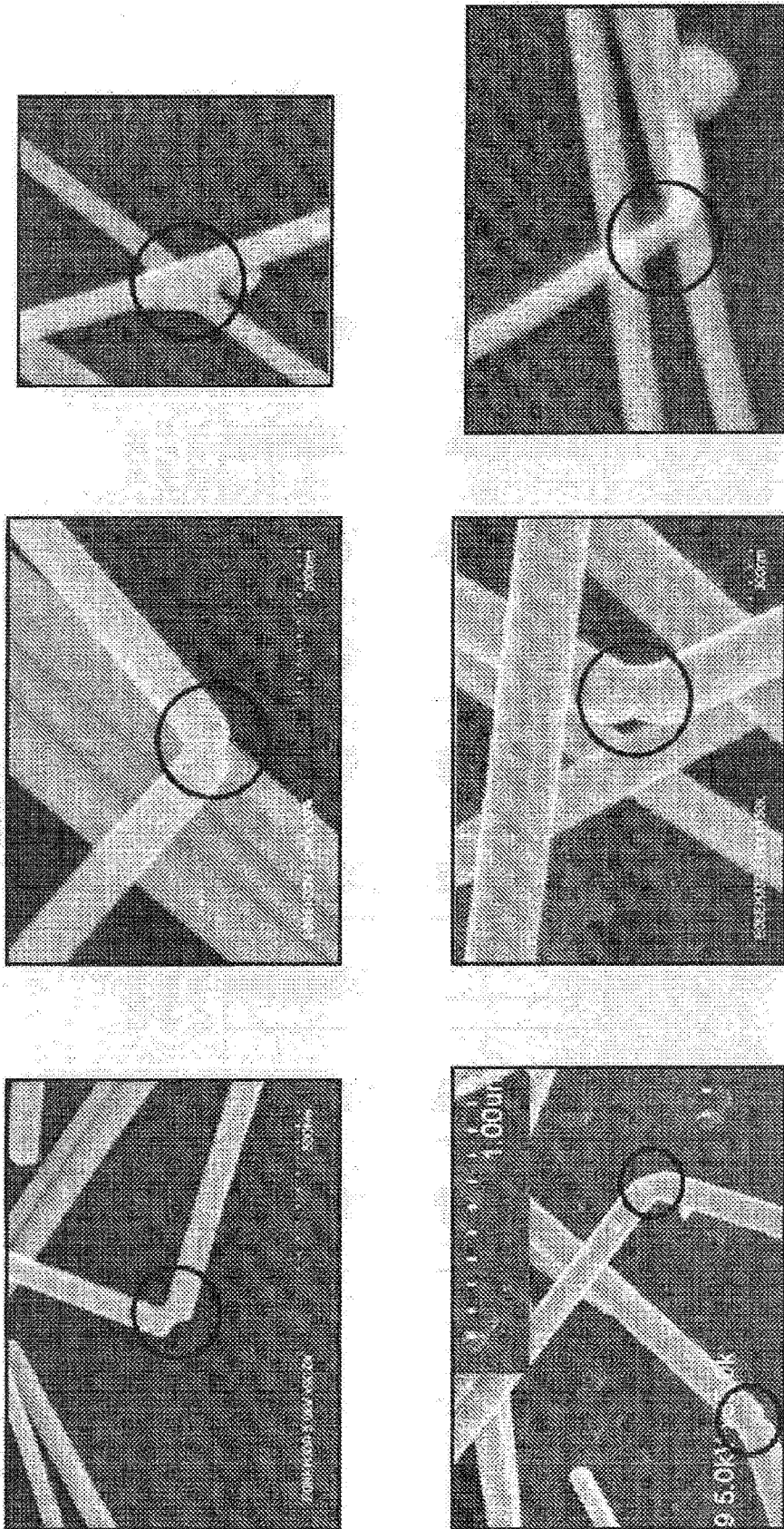


图7

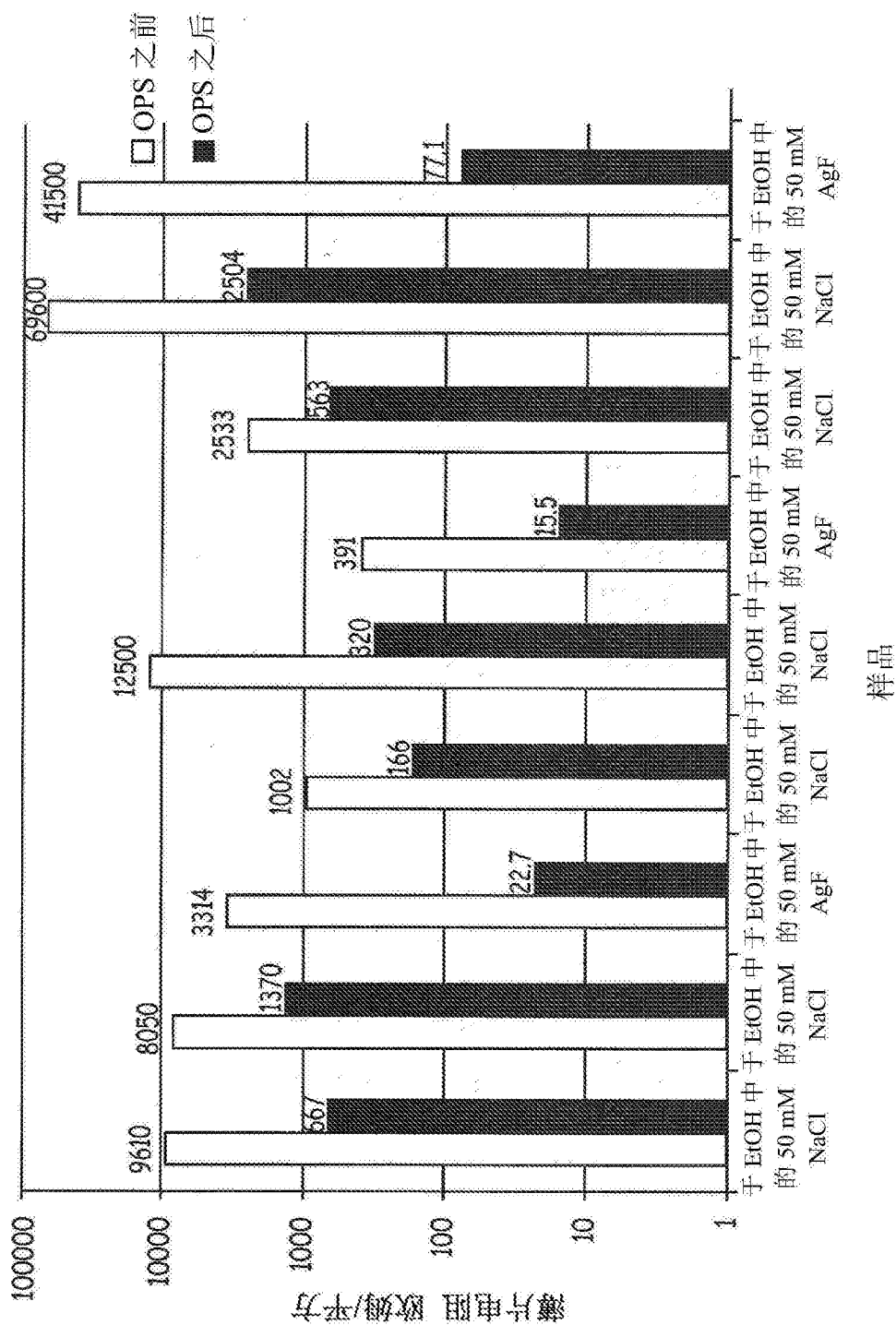


图8

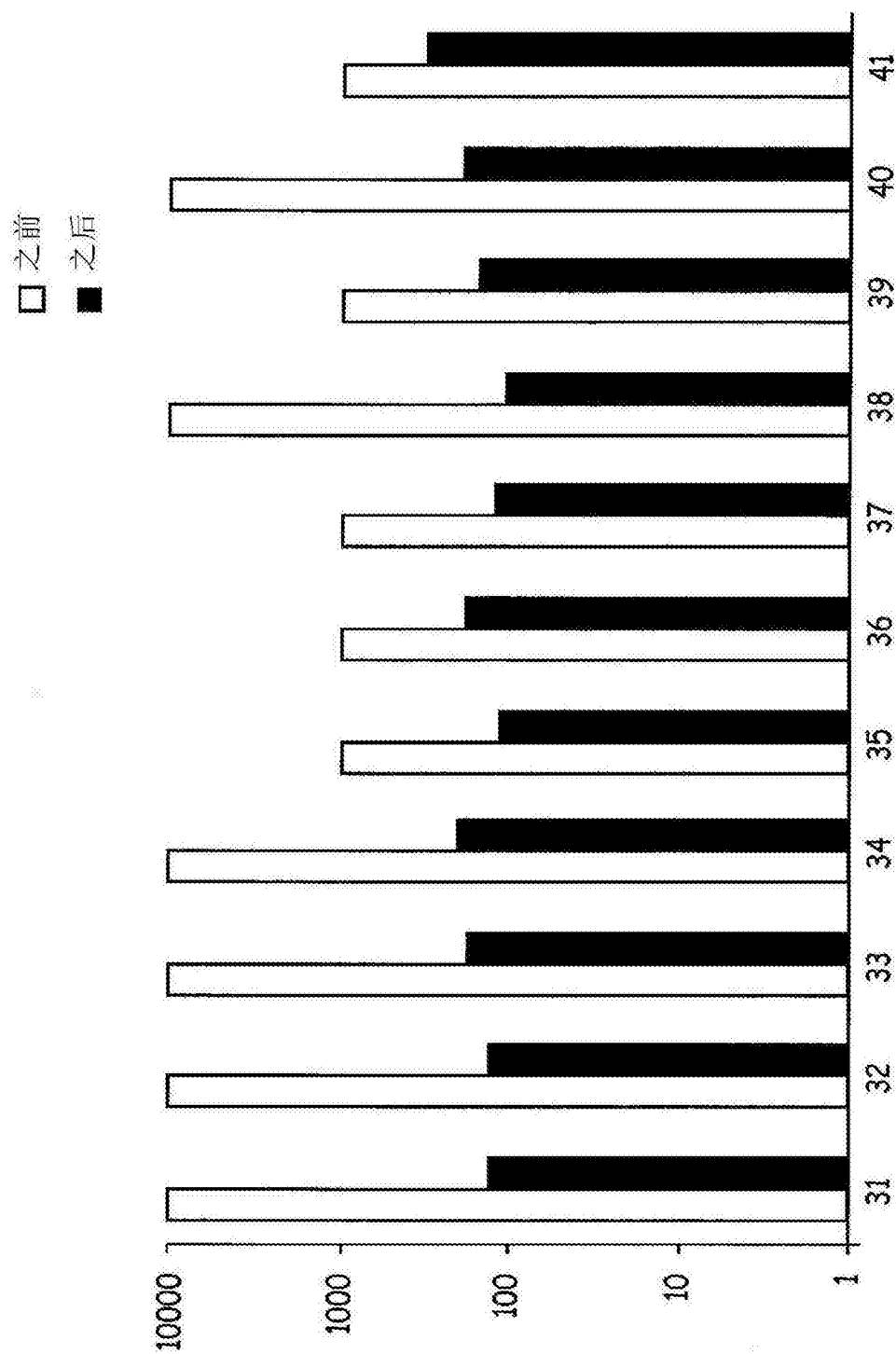


图9

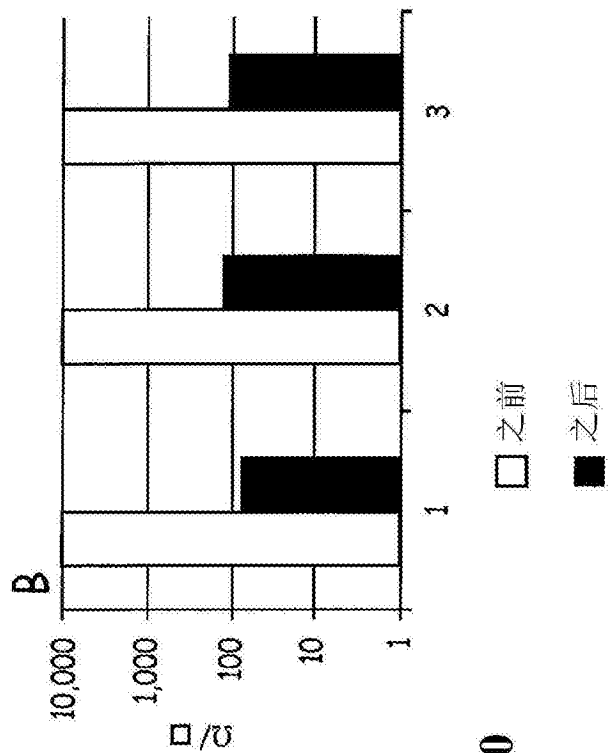


图 10

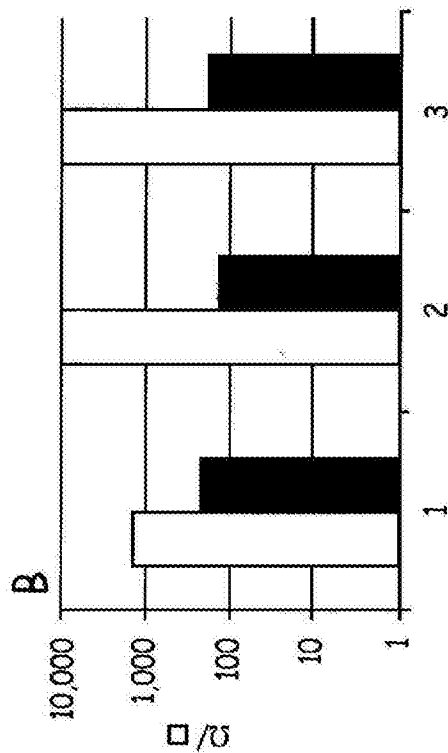


图 11

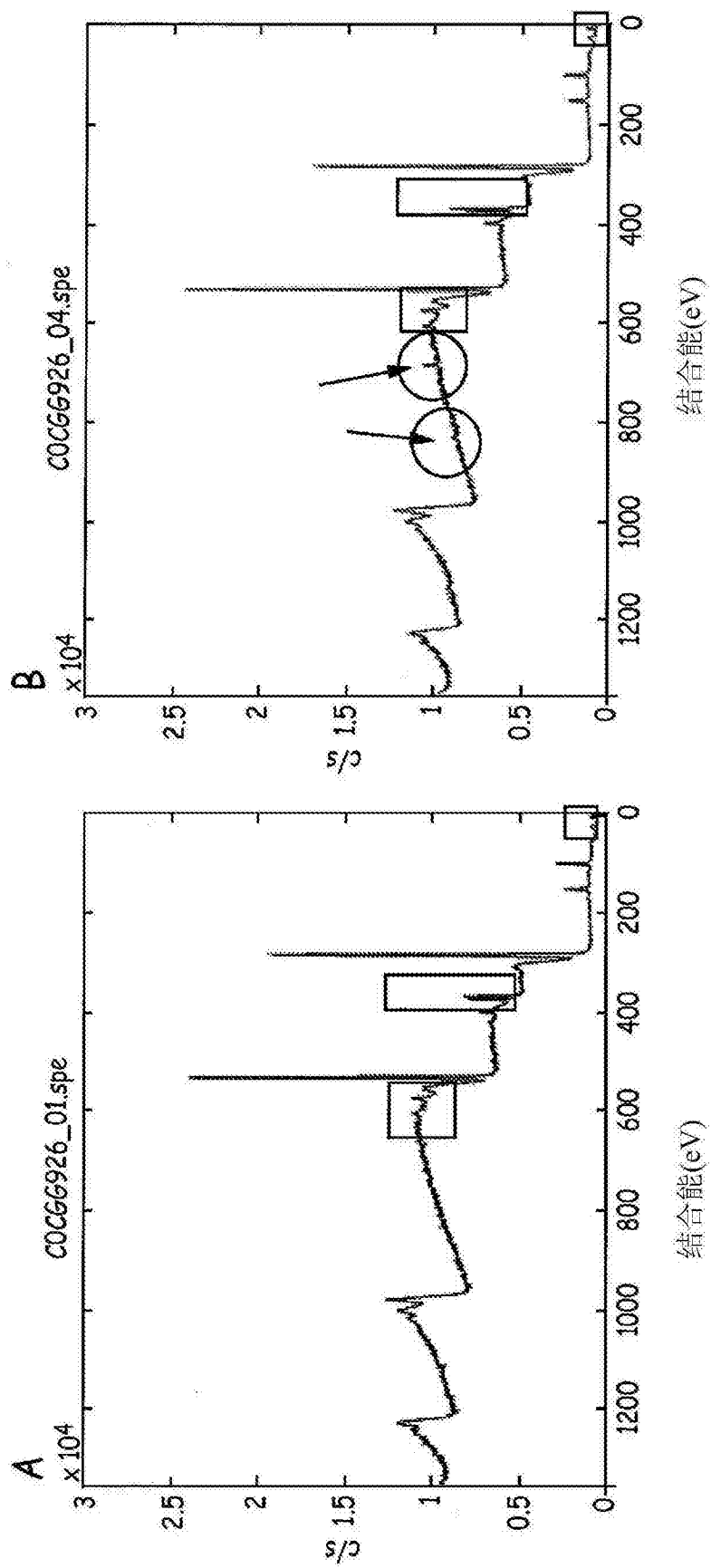


图12

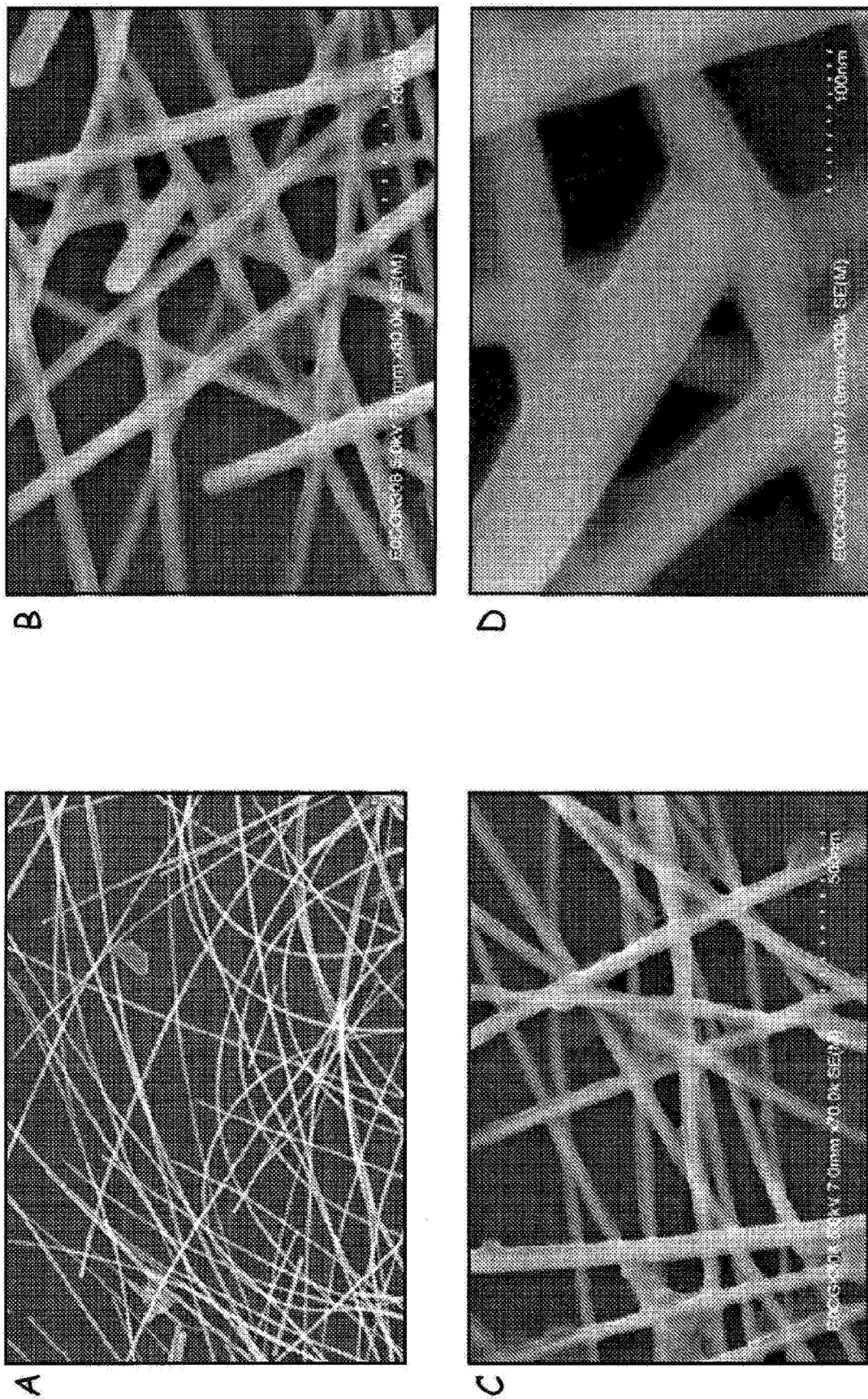


图13

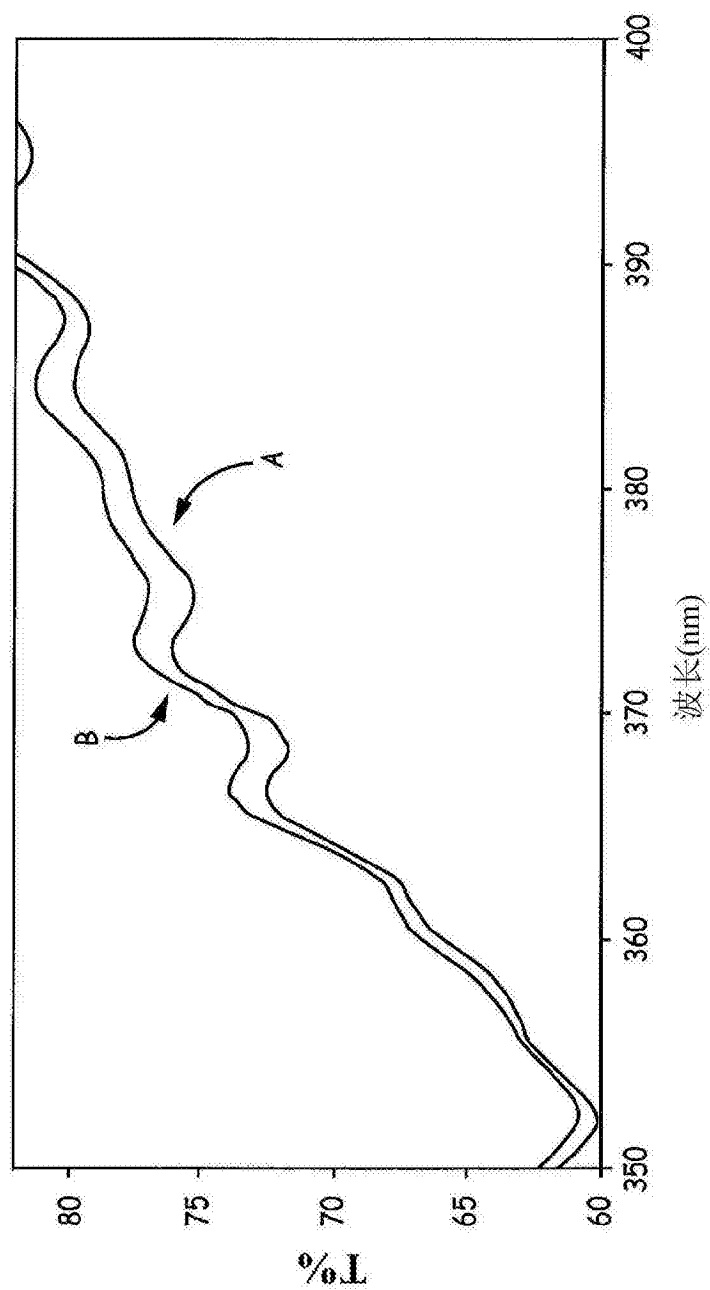


图14

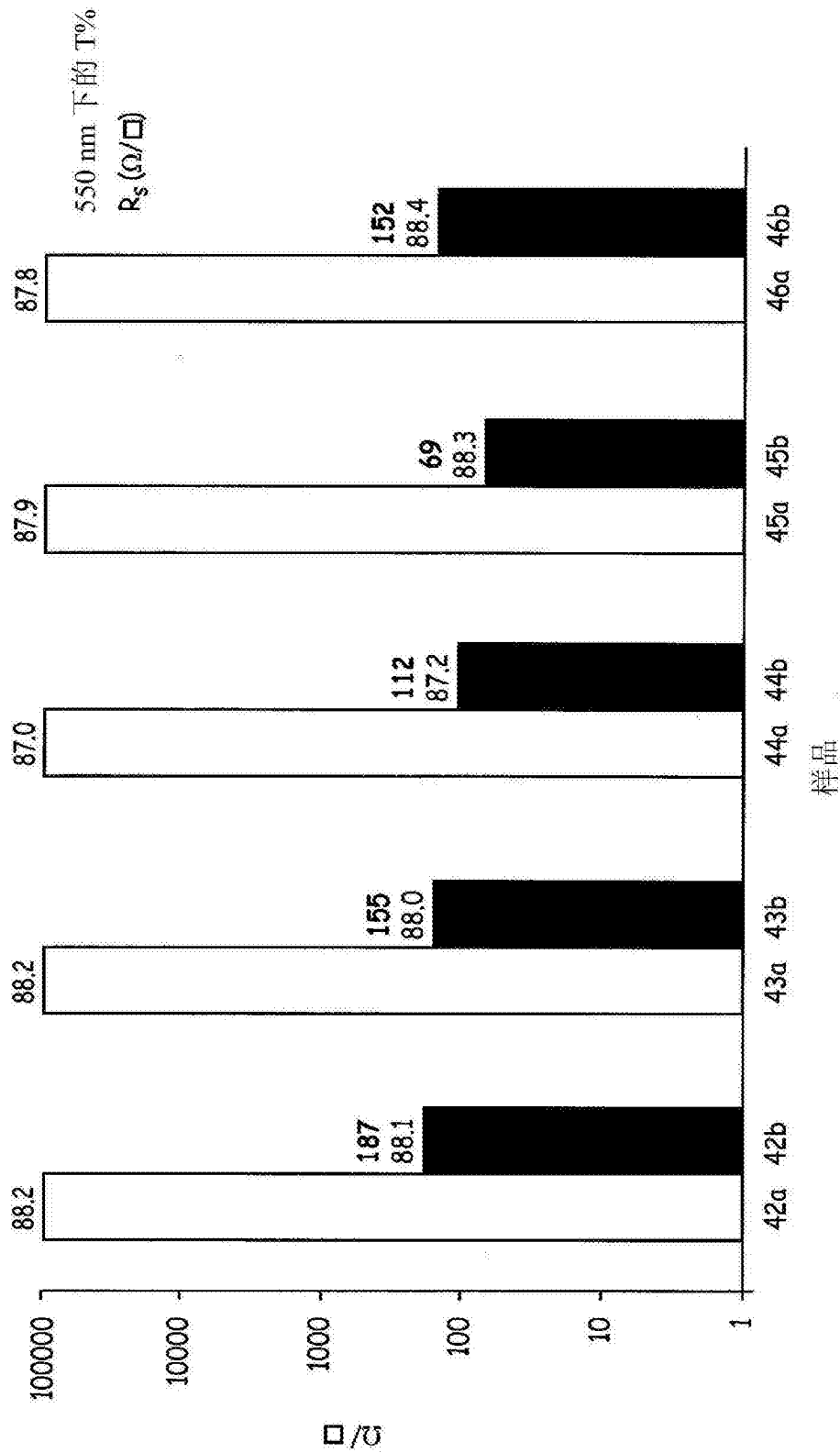


图15