



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I556456 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：104111825

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 04 月 18 日

(51)Int. Cl. : H01L31/0224(2006.01)

B82Y30/00 (2011.01)

B82Y40/00 (2011.01)

H01B13/00 (2006.01)

(30)優先權：2007/04/20 美國

60/913,231

(71)申請人：坎畢歐科技公司 (美國) CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP. (US)

美國

(72)發明人：瓊斯 大衛 JONES, DAVID (US)；波史考特卡 佛羅倫 PSCHENITZKA, FLORIAN (DE)；寬 希納 QUAN, XINA (US)；史派德 麥可 A SPAID, MICHAEL A. (US)；沃克 傑佛瑞 WOLK, JEFFREY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200625368A

WO 2007/022226A2

審查人員：羅佳凌

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：9 共 36 頁

(54)名稱

複合透明導體及形成其之方法

COMPOSITE TRANSPARENT CONDUCTORS AND METHODS OF FORMING THE SAME

(57)摘要

本發明描述複合透明導體，其包含基於金屬奈米線或金屬奈米管之主要導電介質，及基於不同類型之奈米結構或連續導電膜之次要導電介質。

Composite transparent conductors are described, which comprise a primary conductive medium based on metal nanowires or metal nanotubes and a secondary conductive medium based on a different type of nanostructures or a continuous conductive film.

指定代表圖：

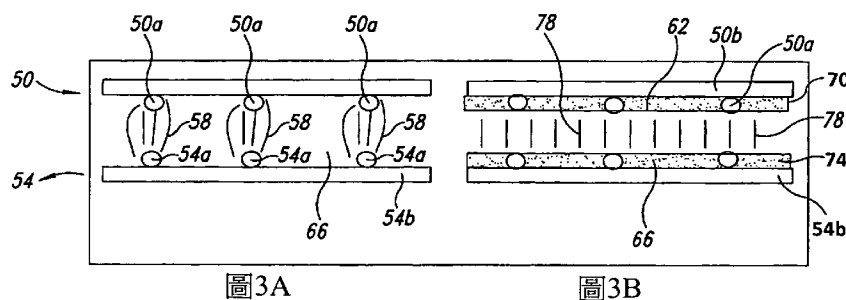


圖3A

圖3B

符號簡單說明：

50a . . . 奈米線

50b . . . 基板

54b . . . 基板

62 . . . 線間隔

66 . . . 線間隔

70 . . . 連續膜

74 . . . 連續膜

78 . . . 線

公告本

發明摘要

※ 申請案號：(0411885(由97114413分割))

※ 申請日：97.4.18

※IPC 分類：H01L 31/0224 (2006.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

H01B 13/00 (2006.01)

【發明名稱】

複合透明導體及形成其之方法

COMPOSITE TRANSPARENT CONDUCTORS AND METHODS
OF FORMING THE SAME

【中文】

本發明描述複合透明導體，其包含基於金屬奈米線或金屬奈米管之主要導電介質，及基於不同類型之奈米結構或連續導電膜之次要導電介質。

【英文】

Composite transparent conductors are described, which comprise a primary conductive medium based on metal nanowires or metal nanotubes and a secondary conductive medium based on a different type of nanostructures or a continuous conductive film.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3B ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

50a	奈米線
50b	基板
54b	基板
62	線間隔
66	線間隔
70	連續膜
74	連續膜
78	線

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

（無）

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

複合透明導體及形成其之方法

COMPOSITE TRANSPARENT CONDUCTORS AND METHODS
OF FORMING THE SAME

【技術領域】

本揭示案係關於基於導電奈米結構之複合透明導體及形成其之方法。

【先前技術】

透明導體係指光學上透明之薄導電膜。其廣泛用作諸如液晶顯示器、電漿顯示器、觸摸面板、電致發光裝置及薄膜光電電池之平板電致變色顯示器中之透明電極，用作抗靜電層及電磁波屏蔽層。

習知透明導體包括真空沈積之金屬氧化物，諸如氧化銦錫(ITO)。然而，金屬氧化物膜製造成本昂貴，因為其需要真空室、高沈積溫度及/或高退火溫度以達到高導電性。甚至當經受微小實體應力(諸如彎曲)時，金屬氧化物膜亦易碎且易於損壞。

導電聚合物亦已用作光學上透明之電導體。然而，與金屬氧化物膜相比，其通常具有較低電導率值及較高光學吸收(尤其在可見波長下)，且缺乏化學穩定性及長期穩定性。

導電奈米結構由於其次微米級尺寸可形成光學上透明之導電膜。同在申請中且共同擁有之美國專利申請案第11/504,822號、美國專利申請案第11/871,767號及美國專利申請案第11/871,721號描述由網狀各向異性導電奈米結構(諸如金屬奈米線)形成之透明導體。如同ITO膜，基於奈米結構之透明導體尤其適用作可在諸如平板顯示器及

觸摸式顯示幕之電致變色顯示器中與薄膜電晶體耦接之電極。此外，基於奈米結構之透明導體亦適合作為濾色器及偏光器(如偏光鏡)等之塗層。上述同在申請中之申請案以全文引用的方式併入本文中。

需要提供具成本效益且高效能之基於奈米結構之透明導體以滿足對高品質顯示器系統之不斷增加的需求。

【發明內容】

本發明描述複合透明導體及其應用。

一實施例描述包含以下物質之複合透明導體：包括複數個金屬奈米線或複數個金屬奈米管之主要導電介質；及與主要導電介質耦接之次要導電介質，該次要導電介質包括第二類型的奈米結構或連續導電膜。

另一實施例描述包含複合透明導體之裝置，該導體包括：包括複數個金屬奈米線或複數個金屬奈米管之主要導電介質；及與主要導電介質耦接之次要導電介質，該次要導電介質為連續導電膜。

另一實施例描述液晶顯示單元，其包含：第一電極；及第二電極，其中第一電極與第二電極之間的垂直距離界定單元間隙；其中第一電極為包括主要導電介質及次要導電介質之複合透明導體，且其中主要導電介質包括具有約為單元間隙之網目尺寸的金屬奈米線或金屬奈米管；且其中次要導電介質為連續導電膜或具有為單元間隙之約1/5至1/100之網目尺寸的奈米結構之導電網路。

【圖式簡單說明】

圖1顯示在電滲透位準以上之金屬奈米線之薄膜。

圖2A顯示在電滲透位準以下之金屬奈米線之薄膜。

圖2B顯示包含在電滲透位準以下之金屬奈米線且與連續導電膜組合之複合透明導體。

圖2C顯示包含在電滲透位準以下之金屬奈米線，且與第二類型

的各向異性奈米結構組合之複合透明導體。

圖3A顯示位於相鄰金屬奈米線之間的不均勻電場。

圖3B顯示在連續導電膜存在下之均勻電場。

圖4A-4C顯示基於金屬奈米線及碳奈米管之複合透明導體之實施例。

圖5顯示具有尺寸不同之兩種不同類型之金屬奈米線之複合透明導體。

圖6A-6B顯示基於金屬奈米線及金屬氧化物膜之複合透明導體之實施例。

圖6C示意地顯示一對並聯電阻。

圖7A-7B顯示基於金屬奈米線及導電聚合物膜之複合透明導體之實施例。

圖8示意地說明定位於兩個透明電極之間的液晶材料。

圖9顯示併入有複合透明導體之裝置。

【實施方式】

在圖中，相同元件符號標識類似元件或作用。圖式中不一定按比例繪製元件之尺寸及相對位置。舉例而言，各元件之形狀及角度並未按比例繪製，且任意放大且定位一些該等元件以改良圖式可讀性。此外，如所繪製之元件之特定形狀並不意欲傳達任何關於該等特定元件之實際形狀的資訊，而僅被選擇以便於在圖中識別。

一般而言，複合透明導體為由至少兩種類型之透明導電介質形成之導電膜。更特定言之，複合透明導體包括作為主要導電介質之金屬各向異性奈米結構(如本文所述)及與該主要導電介質耦接之次要導電介質。次要導電介質通常為第二類型導電奈米結構之導電網路或由導電聚合物或金屬氧化物形成之連續導電膜。

複合透明導體之電及光學特性由諸如組份導電介質之幾何形

狀、電導率、光學特性、分布及填充量(*loading level*)之因素來確定。

在某些實施例中，複合透明導體為離散導電膜之層狀結構。在其他實施例中，複合透明導體為內聚結構，其中兩種或兩種以上類型之導電介質(例如，兩種或兩種以上類型之導電奈米結構)完全整合。與結構組態無關，經由審慎選擇組份導電介質，複合透明導體可展示該等組份導電介質之單純疊加效應以外之特性。

導電奈米結構

在某些實施例中，複合透明導體包含至少兩種類型奈米結構，其中之一者係指金屬各向異性奈米結構。如本文所用，"奈米結構"或"導電奈米結構"通常係指奈米尺寸之結構，其至少一尺寸小於500 nm、更佳小於250 nm、100 nm、50 nm或25 nm。

奈米結構可具有任何形狀或幾何形狀。在某些實施例中，奈米結構為各向同性形狀(亦即，縱橫比=1)。典型各向同性奈米結構包括奈米粒子。在較佳實施例中，奈米結構為各向異性形狀(亦即，縱橫比 $\neq$ 1)。如本文所用，縱橫比係指奈米結構之長度與寬度(或直徑)之間的比率。各向異性奈米結構通常具有沿其長度之縱向軸。如本文所定義，例示性各向異性奈米結構包括奈米線及奈米管。

奈米結構可為實心或中空的。實心奈米結構包括(例如)奈米粒子及奈米線。如本文所定義，"奈米線"係指實心的各向異性奈米結構。通常，各奈米線具有大於10，較佳大於50且更佳大於100之縱橫比(長度:直徑)。通常，奈米線在長度上大於500 nm，或大於1 μ m，或大於10 μ m。

中空奈米結構包括(例如)奈米管。如本文所定義，"奈米管"係指中空各向異性奈米結構。通常，奈米管具有大於10，較佳大於50且更佳大於100之縱橫比(長度:直徑)。通常，奈米管在長度上大於500 nm，或大於1 μ m，或大於10 μ m。

奈米結構可由任何導電材料形成。導電材料最通常為金屬的。金屬材料可為元素金屬(例如，過渡金屬)或金屬化合物(例如，金屬氧化物)。金屬材料亦可為金屬合金或雙金屬材料，其包含兩種或兩種以上類型之金屬。合適金屬包括(但不限於)銀、金、銅、鎳、鍍金銀、鉑及鈀。導電材料亦可為非金屬的，諸如碳或石墨(碳之同素異形體)。

如上所述，將金屬各向異性奈米結構用作複合透明導體中之主要導電介質。較佳類型之各向異性金屬奈米結構包括金屬奈米線。金屬奈米線為由金屬、金屬合金、電鍍金屬或金屬氧化物形成之奈米線。合適之金屬奈米線包括(但不限於)銀奈米線、金奈米線、銅奈米線、鎳奈米線、鍍金銀奈米線、鉑奈米線及鈀奈米線。同在申請中且共同擁有之美國申請案第11/766,552號、美國申請案第11/504,822號、美國申請案第11/871,767號及美國申請案第11/871,721號描述製備金屬奈米線(例如，銀奈米線)之方法及形成及圖案化基於金屬奈米線之透明導體之方法，其說明以全文引用的方式併入本文中。

用於主要導電介質之另一較佳類型之各向異性金屬奈米結構包括金屬奈米管。同在申請中且共同擁有之2008年2月26日申請之美國專利申請案第61/031,643號描述製備金屬奈米管(例如，金奈米管)之方法及形成及圖案化基於金屬奈米管之透明導體之方法，其說明以全文引用的方式併入本文中。

如將在本文中更詳細論述，諸如奈米線及奈米管之金屬各向異性奈米結構可與由不同類型之導電奈米結構形成之次要導電介質相組合。次要導電介質可為任何以下奈米結構，其包括(但不限於)碳奈米管、不同於形成主要導電介質之金屬奈米線(或奈米管)之金屬奈米線(或奈米管)、導電奈米粒子及其類似物。

在某些特定實施例中，形成次要導電介質之導電奈米結構為碳

奈米管。碳奈米管亦為導電各向異性奈米結構。更特定言之，"碳奈米管"係指捲起之石墨烯薄層之圓筒或管。各石墨烯薄層包含 sp^2 雜化碳原子。碳奈米管可呈單壁結構或多壁結構或兩者之混合物的形式。單壁碳奈米管(SWNT)由單片捲起之石墨烯薄層形成。多壁碳奈米管(MWNT)為彼此嵌套之兩個或兩個以上同軸排列之SWNT。已知SWNT與MWNT顯示金屬及導電特徵。

碳奈米管通常為具有高縱橫比之剛性結構。SWNT及MWNT之長度通常遠遠超過 $1\text{ }\mu\text{m}$ 且直徑在約 1 nm (對於SWNT)至約 50 nm (對於MWNT)之範圍內。通常，碳奈米管之縱橫比在約10-100,000之範圍內。更通常地，縱橫比在約1,000-10,000之範圍內。SWNT可自Sigma-Aldrich(St. Louis, MO)購得。

可將碳奈米管視情況表面處理以防止凝集。舉例而言，可將親水性官能基併入表面，以更佳地分散於水性介質中。表面處理之各種方法描述於Peng H.等人，Sidewall Carboxylic Acid Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Am. Chem. Soc.* 125, 15174-15182, 2003及Liu J.等人Fullerene Pipes, *Science*, 280, 1253-1256, 1998中。

在其他實施例中，導電奈米結構為導電奈米粒子，其包括諸如銀、金、銅及鎳奈米粒子之金屬奈米粒子，及諸如氧化銻錫之金屬氧化物奈米粒子及經摻雜氧化鋅奈米粒子。非金屬導電奈米粒子包括碳黑、石墨烯薄層及其類似物。該等導電奈米粒子已在此項技術中熟知。

導電奈米結構可經由連續實體接觸以及由一奈米結構穿隧至另一奈米結構的電荷而達成導電性。

主要導電介質

金屬奈米線或金屬奈米管形成主要導電介質。合適之金屬奈米

線為由金屬、金屬合金、電鍍金屬或金屬氧化物形成之奈米線。合適之金屬奈米線包括(但不限於)銀奈米線、金奈米線、銅奈米線、鎳奈米線、鍍金銀奈米線、鉑奈米線及鈮奈米線。合適之金屬奈米管包括金奈米管及同在申請中之美國臨時申請案第61/031,643號中所描述之彼等奈米管。

在各種實施例中，金屬奈米線長度約為5-100 μm 且直徑(或橫截面)為5-100 nm。在某些實施例中，金屬奈米線長度約為5-30 μm 且直徑為20-80 nm。在一較佳實施例中，金屬奈米線(例如，銀奈米線)長度約為20 μm 且直徑為50 nm。

合適之金屬奈米管具有與針對金屬奈米線所述之彼等尺寸類似之尺寸。對於奈米管而言，直徑係指奈米管之外徑。

奈米結構經由滲透法形成導電網路。當經由互連奈米結構形成導電路徑時可建立滲透導電性。必須存在充足奈米結構以達到電滲透臨限值且導電。因此電滲透臨限值為與奈米結構之裝填密度或濃度相關之臨界值，在該值以上時可達成遠程連接性。通常，裝填密度係指每區域中奈米結構之數量，其可由"數量/ μm^2 "表示。

如同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中所述，奈米結構之縱橫比(長度:直徑)愈高，則需要愈少奈米結構以達成滲透電導率。對於諸如奈米線之各向異性奈米結構而言，電滲透臨限值或裝填密度與奈米線之長度的平方逆相關。以全文引用的方式併入本文中之同在申請中且共同擁有之申請案11/871,053詳細描述在滲透臨限值處奈米線之尺寸/形狀與表面裝填密度之間的理論以及經驗關係。

圖1示意地顯示在電滲透臨限值以上的由奈米線20形成之導電網路10。導電路徑由互連奈米線形成(例如，路徑可經由連接奈米線由網路之一端上溯至另一端)。因此可使電流穿過奈米線網路10。

如本文所用，"導電網路"或"網路"係指由在電滲透臨限值以上之

導電奈米結構形成之互連網路。通常，導電網路表面電阻率(或"薄層電阻")不高於 10^8 歐姆/平方(亦稱為" $\Omega/\square$ ")。較佳地，表面電阻率不高於 $10^4 \Omega/\square$ 、 $3,000 \Omega/\square$ 、 $1,000 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 。通常，由金屬奈米線形成之導電網路之表面電阻率在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

圖1中亦顯示網路奈米線界定線間隔30。在滲透臨限值以上時，線間隔之尺寸(亦稱為"網目尺寸")與網路之電導率有關。通常，較小網目尺寸意謂更稠密分布之奈米線，其又與較高電導率相對應。

網目尺寸亦可用作表面填充量之指示。舉例而言，對於給定長度之奈米線而言，較低表面填充將導致較大網目尺寸。當網目尺寸高於某個臨限值時，奈米線可能過於分開以使得不再可能滲透且有效地使線間隔成為絕緣體。圖2A顯示其中奈米線20的密度不足以形成完整網路的薄膜12。線間隔30變得絕緣。換言之，由於與圖1中相比奈米線之密度較低，故網目尺寸已擴大且奈米線之間的電導率已破壞。

作為填充物之次要導電介質

在複合透明導體中，即使金屬奈米線處於在電滲透臨限值以下之填充量，但仍可在次要導電介質存在下達成電導率。在各種實施例中，當主要導電介質之金屬奈米線可滲透或不可滲透時，次要導電介質之存在於複合透明導體中提供意外或協同特性。

在某些實施例中，次要導電介質包括材料、尺寸、幾何形狀或結構不同於形成主要導電介質之金屬奈米線之彼等特性的奈米結構。舉例而言，次要導電介質可包括(但不限於)不同尺寸或材料之碳奈米管、金屬奈米管、奈米粒子及金屬奈米線。

在其他實施例中，次要導電介質可為連續導電膜。如本文所用，"連續導電"係指穿過薄層(例如，穿過表面或平面內)之連續及均

勻之導電路徑，其中導電性由導電介質之連續實體接觸來建立。連續導電膜之實例包括(但不限於)濺鍍或沈積之金屬氧化物膜、導電聚合物膜及其類似物。

在一方面，次要導電介質用以填充奈米線膜之線間隔。圖2B顯示複合透明導體34，其中將連續導電膜40添加至圖2A之奈米線20中。連續導電膜填充絕緣間隔30且有效地消除網目尺寸。

圖2C顯示另一複合透明導體44，其中亦存在複數個第二類型的各向異性奈米結構48。各向異性奈米結構48被顯示為與奈米線20相比具有更高之縱橫比。如所示，因較長奈米結構48之更有效之連接性，故有效地減少線間隔30。

如圖2B及2C中所示，奈米線及次要導電介質之組合效應建立導電性，即使主要導電介質不一定達到電滲透臨限值。

在另一方面，填充線間隔之次要導電介質之存在亦用以均衡給定透明導體中之電位分布。此外，當兩電極隔開且施加電位時，在兩電極之間隙之間產生電場。將複合透明導體用作電極可用以增強電場之均勻性。圖3A顯示頂部導電膜50與底部導電膜54之間的電場線。導電膜50與54僅基於奈米線。頂部導電膜50包含分布於頂部基板50b上之奈米線50a(顯示於橫截面圖中)。同樣，底部導電膜54包含分布於底部基板54b上之奈米線54a(亦顯示於橫截面圖中)。電場(示意地顯示為線58)開始於(例如)奈米線50a且終止於54a。由於各電極中奈米線之間的線間隔(例如，62及66)，線58集中在相對導線附近。圖3B顯示次要導電介質，(例如)連續膜70及74分別填充於線間隔62及66中。因此，由線78所表示之電場更均勻分布。

作為主要導電介質，在複合透明導體中高導電性金屬奈米線通常帶有大多數電流。次要導電介質，雖然不負責載運電流，但仍可形成導電層以填充金屬奈米線之間的間隔。為此說明之目的，次要導電

介質形成具有不高於 10^8 歐姆/平方(亦稱為" $\Omega/\square$ ")之表面電阻率(或"薄層電阻")之導電層。較佳地，表面電阻率不高於 $10^4 \Omega/\square$ 、 $3,000 \Omega/\square$ 、 $1,000 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 。通常，連續導電膜之薄層電阻在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

如本文所定義，在各種實施例中，由次要導電介質形成之導電層為光學上清晰的。此外，次要導電介質之存在可導致光散射之總體降低。金屬奈米線為反射性結構，其可因光散射及反射而導致消偏振。消偏振為有助於降低透明導體膜中對比率之主要因素中之一者，其通常在顯示器裝置(例如，平板顯示器)之光路中。較低對比率傾向於不利地影響顯示器裝置之圖像品質。參見(例如)同在申請中之美國臨時申請案第61/031,643號。在僅由奈米線形成之透明導體膜中，奈米線數目之減少可導致光散射降低，但可能以電導率損失為代價。由於由次要導電介質所提供之補充連接性，根據此實施例之複合膜可允許藉由使用較少奈米線使反射率降低而不一定導致電導率降低。

此外，藉由選擇適當材料(例如，較小反射性或非反射性)、特定尺寸(例如，具有較小直徑或橫截面之奈米結構導致較少光散射)、特定幾何形狀(例如，與同一外徑之奈米線相比奈米管導致較少光散射)之奈米結構，可能定製具有最佳化光學特性之複合透明導體。

通常，在各種實施例中，由次要導電介質形成之導電層為約100 nm至200 nm之厚度，或50 nm至100 nm之厚度，或150 nm至200 nm之厚度。

複合透明導體

因此，複合透明導體包含作為主要導電介質之金屬奈米線及與主要導電介質耦接之次要導電介質。如本文所用，"耦接"係指兩種導

電介質之間的接近關聯，且包括實體接觸、電連接等。

與個別導電介質之和相比，複合物中之經組合導電介質提供出乎意料之屬性或增強之特性。如將在本文中更詳細地描述，複合透明導體之協同改良包括(但不限於)複合透明導體中更均衡之電位、由複合透明導體形成之兩個電極之間的更均勻之電場、較高電導率、更佳耐用性、較高對比率等。此外，當使奈米線與審慎選擇之次要導電介質組合時，可降低總體造價而不損害複合透明導體之效能標準。

以下特定實施例描述基於作為主要導電介質及各種次要導電介質之金屬奈米線之複合透明導體。

1. 作為次要導電介質之碳奈米管膜

在另一實施例中，複合透明導體包含複數個與次要導電介質組合之金屬奈米線，其中次要導電介質為由碳奈米管(CNT)形成之連續導電膜。

圖4A顯示包括奈米線層144及形成於基板152上之底層CNT層148之複合透明導體140。CNT在奈米線層下形成導電膜。圖4B顯示具有組份膜之反向排列之複合透明導體150，其中奈米線層144在CNT層148之下。在圖4A與4B中，可順序沈積組份膜。或者，亦可同時共沈積奈米線及CNT且形成充分整合之導電膜。圖4C顯示具有導電層164之複合透明導體160，奈米線168及CNT 172充分整合以得到內聚結構。

圖4A-4C中所示之複合膜提供依賴於承載電流之高導電金屬奈米線之補充特性及導電CNT膜之填充效應的遠程連接性。因為在給定之填充量下，CNT與金屬奈米線(對於銀奈米線為約 10.5 g/cm^3)相比具有更低之比重(約 $1.7\text{-}1.9 \text{ g/cm}^3$)，故CNT可形成與金屬奈米線相比具有較小網目尺寸之導電膜。因此，當與電源連接時，具有CNT層之複合透明導體亦可改良複合膜電位之均勻性。

此外，CNT為黑色且具有極窄之尺寸(亦即，其直徑或橫截面積通常小於2 nm)，其為降低光散射且改良對比率之所需條件。因此，在所給電導率下，基於CNT及金屬奈米線之經組合導電介質降低總體反射率。

此外，基於CNT及奈米線之複合膜尤其適合作為通道接觸區。如本文所用之"通道"係指兩導體之間的通常經由介電層之連接。如所論述，因為與金屬奈米線相比CNT具有更低之比重，故與相同重量之金屬奈米線相比每單位面積中CNT之裝填密度可更高。此可有利地應用於負責在限定區域(約5-10微米)內支援高電流密度之通道接觸區。較高密度之CNT可有效地承載額外電流且防止對金屬奈米線之潛在損壞。

在某些實施例中，可另外將第三導電介質併入複合透明導體中。如本文所用之"第二類型奈米結構"及"第三類型奈米結構"特定係指彼此不同以及在至少一方面，諸如奈米結構之材料、尺寸、形狀或幾何形狀上不同於形成主要導電介質之金屬奈米線或金屬奈米管之奈米結構。

合適之第三導電介質包括諸如導電奈米粒子之導電奈米結構，材料、尺寸或幾何形狀不同於主要導電介質之金屬奈米線之導電奈米結構。舉例而言，導電奈米粒子可為金屬奈米粒子、金屬氧化物奈米粒子、碳黑及其組合。導電奈米結構可為不同金屬之奈米線、奈米管或具有較高縱橫比或較小橫截面之奈米線。分布於整個複合透明導體中之第三類型之導電奈米結構可補充CNT之填充效應且有助於形成複合透明導體上更平衡的電位。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體具有至少50%，至少60%，至少70%，或至少80%，或至少85%，或至少90%或至少95%(使用空氣作為參考)之光透射率。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體視該複合透明導體之最終應用而定具有 $1-10^8 \Omega/\square$ 範圍內之薄層電阻。更通常地，薄層電阻在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

在較佳實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $1000 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體具有高於95%之光透射率及小於 $500 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體具有高於90%之光透射率及小於 $100 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及CNT膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $50 \Omega/\square$ 之薄層電阻。

2. 作為次要導電介質之其他類型奈米結構

除CNT外之奈米結構亦適合作為次要導電介質。在某些實施例中，導電奈米結構為材料或尺寸不同於形成主要導電介質之金屬奈米線之金屬奈米線。舉例而言，由較差反射性金屬形成或具有較差反射性氧化物外鞘之奈米線可用以降低光散射而不損害複合透明導體之總體電導率。此外，與主要導電介質之金屬奈米線相比，具有較小直徑(亦即，橫截面積)之奈米線亦可降低光散射。

圖5顯示包含作為主要導電介質之第一類型奈米線174及第二類型奈米線178之複合透明導體170。與第一類型奈米線174相比，第二類型奈米線178具有更小之直徑。因此，次要導電介質不僅藉由填充線間隔182而促進複合透明導體之電導率，而且由於其窄尺寸大體上並無助於光散射。

在各種其他實施例中，第二類型奈米結構可為金屬奈米管、導電奈米粒子(諸如碳黑及金屬或金屬氧化物奈米粒子)及其類似物。

3. 作為次要導電介質之金屬氧化物膜

在一實施例中，複合透明導體包含複數個與次要導電介質組合之金屬奈米線，其中次要導電介質為導電金屬氧化物膜。在此項技術中熟知諸如氧化銦錫(ITO)之導電金屬氧化物。通常將濺鍍之ITO膜應用於使用透明導體之裝置。然而，由於ITO膜之脆性及低耐壓性，使其應用受限。甚至ITO膜之微小破裂仍可導致電導率之快速損失。

將基於金屬奈米線之薄膜及ITO膜組合可提供具有協同優點之複合膜。圖6A顯示複合膜186，其包含於基板110(例如，玻璃)上之ITO膜188及定位於ITO膜188頂部之奈米線膜192，奈米線膜192包含奈米線194。

在一實施例中，奈米線194之裝填密度在電滲透臨限值以下。然而，可在複合膜186中藉由奈米線及底層ITO膜188之組合來建立表面導電性。如所論述，ITO膜能夠填充奈米線之間的任何絕緣間隙。

圖6B顯示複合膜196，其具有交替排列之基於奈米線之薄膜及ITO膜。如所示，奈米線膜192首先沈積於基板110上。將ITO膜188濺鍍於奈米線膜192之頂部。如圖6A中，奈米線194本身不一定形成導電網路。然而，可在複合膜196中藉由奈米線及上覆ITO膜188之組合來建立平面內導電性。

如所示，包括表面及平面內電導率之整個複合膜之電導率可能優於任一單獨組份膜，亦即基於奈米線之薄膜及ITO膜之電導率。有利地，組份膜彼此互補以協同地提供超過組份膜之單純疊加效應之特性。舉例而言，由於連續ITO膜之存在，故當與電壓源連接時，與單獨的基於奈米線之透明導體(亦參見圖2B)相比複合膜具有更均勻之電位。另一方面，奈米線可使複合膜有一定程度之彎曲而不導致電導率

損失。舉例而言，奈米線可橋接大部分ITO膜內之微小破裂且維持電導率，因此當處於實體應力中時防止複合膜之潛在失效。

此外，由於奈米線之高電導率，故在相同厚度下與純ITO膜相比複合膜之電導率可更高。因此可產生具有與純ITO膜相比較薄之ITO膜作為組份之複合膜，然而能夠達到與純的較厚ITO膜相同位準之電導率。降低ITO膜之厚度可直接導致造價減少，且產生較不易於破裂之ITO膜。

此外，雖然圖6A及6B之組份膜以類似兩個並聯電阻器的方式排列，但觀察到可使複合膜之電阻率低於並聯電阻器所預期之電阻率(亦參見實例4)。圖6C示意地顯示兩個並聯電阻器198(電阻率 R_1)及199(電阻率 R_2)。如已知，一組並聯電阻器之總電阻率 R 為：

$$R = (R_1 \times R_2) / (R_1 + R_2)。$$

實例4量測由具有250 $\Omega/\square$ 之電阻率的ITO膜及具有約250 $\Omega/\square$ 之電阻率的基於奈米線之薄膜形成之複合膜的電阻率。若該等兩個組份膜僅為並聯電阻器，則總電阻率將為約125 $\Omega/\square$ 。然而，觀察到複合膜之電阻率在約50-80 $\Omega/\square$ 之範圍內，其與作為並聯電阻器之ITO膜(250 $\Omega/\square$)及奈米線膜(250 $\Omega/\square$)之預期電阻率相比更低。

光學上，在給定之電導率水準下，與單獨的基於奈米線之薄膜相比，複合膜可具有較差反射性。如所論述，在僅由奈米線形成之透明導體膜中，奈米線數目之減少可導致透明導體中光散射降低，但可能以電導率損失為代價。由於由ITO膜所提供之補充連接性，根據此實施例之複合膜可允許藉由使用較少奈米線使光散射降低而不一定導致電導率降低。

可使用其他金屬氧化物膜替代圖6A及6B之ITO膜。例示性金屬氧化物膜包括經摻雜之氧化鋅膜、摻雜氟之氧化錫膜、摻雜鋁之氧化鋅膜、 Zn_2SnO_4 、 $ZnSnO_3$ 、 $MgIn_2O_4$ 、 $GaInO_3$ 、 $(Ga_2In)_2O_3$ 、 $Zn_2In_2O_5$ 、

$\text{In}_4\text{Sn}_3\text{O}_{12}$ 等。Crawford, G. P., Flexible Flat Panel Display(John Wiley and Sons, 2005)。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體具有至少50%，至少60%，至少70%，或至少80%，或至少85%，或至少90%或至少95%(使用空氣作為參考)之光透射率。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體視該複合透明導體之最終應用而定具有 $1-10^8 \Omega/\square$ 範圍內之薄層電阻。更通常地，薄層電阻在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

在較佳實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $1000 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體具有高於95%之光透射率及小於 $500 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體具有高於90%之光透射率及小於 $100 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及金屬氧化物膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $50 \Omega/\square$ 之薄層電阻。

4. 作為次要導電介質之導電聚合物膜

在另一實施例中，複合透明導體包含複數個與次要導電介質組合之金屬奈米線，其中該次要導電介質為連續聚合物膜。

由於連續重疊軌道之共軛主鏈上之電子非定域作用，某些聚合物為導電的。舉例而言，由交替之單及雙碳-碳鍵形成之聚合物可提供電子可佔據之重疊 p 軌道之連續路徑。

常見類別之有機導電聚合物包括(且限於)聚(乙炔)、聚(吡咯)、聚(噻吩)、聚(苯胺)、聚(萘)、聚(3-烷基噻吩)、聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(亦稱為PEDOT)、聚四硫富瓦烯、聚萘、聚對苯、聚(對苯硫醚)及聚(對苯伸乙烯基)。

雖然單獨的導電聚合物膜通常不導電或實體上足夠穩固以在顯示器裝置中用作透明導體，但可將導電聚合物膜與金屬奈米線組合或摻雜以形成複合透明導體。複合透明導體可依賴於作為主載電流介質之金屬奈米線及作為使電場平坦之填充物之導電聚合物膜。此外，金屬奈米線亦可增強及加強導電聚合物膜之機械特性。

光學上，導電聚合物膜亦可調節組合物膜之吸收特性。

圖7A顯示複合膜200，其包含於基板110(例如，玻璃)上之導電聚合物膜204及位於導電聚合物膜204頂部之奈米線膜220。

圖7B顯示複合膜230，其具有交替排列之基於奈米線之薄膜及導電聚合物膜。如所示，奈米線膜220首先沈積於基板110上。將導電聚合物膜204沈積於奈米線膜220頂部。如圖6A中，奈米線224本身不一定形成導電網路。然而，可在複合膜230中藉由奈米線及上覆導電聚合物膜204之組合來建立平面內導電性。

在一替代實施例中，首先將金屬奈米線沈積於基板上且形成導電網路。可使用金屬奈米線網路作為電極就地形成導電聚合物膜。可就地形成之合適導電聚合物之實例為聚吡咯。更特定言之，使用基於奈米線之導電網路作為電極(亦即，陽極)，吡咯單體可用電化學方法聚合且於導電網路上形成塗層。亦可在氧化劑存在下根據此項技術中已知之方法化學地形成導電聚合物膜。所得複合透明導體以嵌入導電聚合物膜中之奈米線為特徵。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體具有至少50%，至少60%，至少70%，或至少80%，

或至少85%，或至少90%或至少95%(使用空氣作為參考)之光透射率。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體視該複合透明導體之末端應用而定具有 $1-10^8 \Omega/\square$ 範圍內之薄層電阻。更通常地，薄層電阻在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

在較佳實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $1000 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體具有高於95%之光透射及小於 $500 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體具有高於90%之光透射及小於 $100 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及導電聚合物膜之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射及小於 $50 \Omega/\square$ 之薄層電阻。

電及光學特性

如本文所論述，與個別導電介質之和相比，複合透明導體物中之經組合導電介質提供出乎意料之屬性或增強之特性。複合透明導體之該等協同改良包括(但不限於)更均勻之電位(當與電源連接時)、較高電導率、更佳耐用性、較高對比率等。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體具有至少50%，至少60%，至少70%，或至少80%，或至少85%，或至少90%或至少95%(使用空氣作為參考)之光透射率。混濁度為光散射指數。其係指在透射期間與入射光分離且散射之光的量之百分比(亦即，透射混濁度)。不同於主要為介質之特性之光透射

率，混濁度通常與生產有關且通常由表面粗糙度及介質中所嵌入之顆粒或組成不勻性所引起。在各種實施例中，透明導體之混濁度不超過10%，不超過8%，不超過5%，不超過3%或不超過1%。

通常，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體視該複合透明導體之末端應用而定具有 $1-10^8 \Omega/\square$ 範圍內之薄層電阻。更通常地，薄層電阻在 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 、 $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ ，或 $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 、 $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之範圍內。

在較佳實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於 $1000 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體具有高於95%之光透射及小於 $500 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體具有高於90%之光透射及小於 $100 \Omega/\square$ 之薄層電阻。在其他實施例中，基於金屬奈米線(例如，銀奈米線)及次要導電介質之組合的複合透明導體具有高於85%之光透射及小於 $50 \Omega/\square$ 之薄層電阻。

適合作為平板顯示器中之電極之本文所述複合透明導體可具有電及光學特性。平板顯示器中透明電極之薄層電阻之典型範圍為約 $10-100 \Omega/\square$ ，且層之透射率高於87%(當使用玻璃作為參考時)或高於95%(當使用空氣作為參考時)。

此外，當用作電極時，複合透明導體提供在液晶顯示器(LCD)中尤其有利之均勻電場。圖8示意地顯示LCD配置250，其中像素電極254及對立電極260隔開約 $3-5 \mu\text{m}$ ，此亦稱為"單元間隙"。液晶單元270定位於兩電極之間。簡單地說明，當限制於單元中的液晶分子響

應於兩電極之間產生之施加電場而改變其構形時，LCD操作。

在所要之電導率及光透射率位準下，使用僅由奈米線形成之透明導體電極，可使奈米線之間的間隔與液晶單元間隙(亦即，"單元間隙")相當。因此，可能並非單元中之所有液晶分子將由相同電場(量值與方向)驅動，從而導致單元之光學特性之不當的局部不均勻性。

然而，使用複合透明導體作為電極有效地降低或消除奈米線之間的間隔。通常，奈米線之間的網目尺寸應小於液晶單元間隙之 $1/5$ 。更通常地，網目尺寸應小於單元間隙之 $1/10$ 或 $1/100$ 。次要導電介質之存在使均勻電極電場能夠被施加在液晶單元上，從而導致液晶分子均勻定向且因此之均勻光學響應。

如所示，若LCD單元中之電極僅包含奈米線，則提供 $1/5$ - $1/100$ 單元間隙之網目尺寸的表面填充量將產生不良光學特性，包括高混濁度及低對比率。然而，當將複合透明導體用作電極時，主要導電介質之金屬奈米線(或金屬奈米管)可維持約為單元間隙之網目尺寸，而如在連續導電膜之情況下，次要導電介質將網目尺寸有效地降低至單元間隙之約 $1/5$ - $1/100$ 或消除網目尺寸。所得LCD單元將具有改良之單元效能，此係因為電極之光學特性改良。

因此，一實施例提供液晶單元，其包含第一電極及第二電極，其中第一電極與第二電極之間的垂直距離界定單元間隙；其中第一電極為包括主要導電介質及次要導電介質之複合透明導體，且其中主要導電介質包括具有約為單元間隙之網目尺寸的金屬奈米線或金屬奈米管；且其中次要導電介質為連續導電膜或具有約 $1/5$ 至 $1/100$ 單元間隙之網目尺寸的奈米結構之導電網路。

通常，單元間隙為約 $3\text{-}5\text{ }\mu\text{m}$ 。在某些實施例中，奈米結構之導電網路具有約 $1/5$ 至 $1/10$ 單元間隙或約 $1/10$ 至 $1/100$ 單元間隙之網目尺寸。

任何上述複合透明導體可用作液晶單元之第一電極。舉例而言，在各種實施例中，主要導電介質可為金屬奈米線(例如，銀奈米線)或金屬奈米管(例如，金奈米管)。在較佳實施例中，金屬奈米線或金屬奈米管之直徑(奈米管之外徑)為20-80 nm且長度為5-30 μm 。

次要導電介質可包括碳奈米管之導電網路、不同於主要導電介質之金屬奈米線之金屬奈米線或不同於主要導電介質之金屬奈米管之金屬奈米管。

或者，次要導電介質可為連續導電膜，諸如金屬氧化物膜(例如，ITO薄膜)或導電聚合物膜(例如，PEDOT膜)。

在另一實施例中，第二電極亦可為如本文所述之複合透明導體。

在某些實施例中，第一電極具有80-95%之光透射率。

如所論述，可設計複合透明導體以減少通常與金屬奈米線有關之不良散射程度。因為次要導電介質承載電流，需要較少奈米線以達到給定電導率。此外，此處所述之次要導電介質通常為非反射性、低反射性或包含具有小散射橫截面之奈米結構；因此由於存在較少奈米線，故總散射減少。

額外層

在另一實施例中，可沈積外塗層之惰性層以穩定化且保護複合透明導體。外塗層亦可提供有利之光學特性，諸如防眩光及抗反射特性，其用以進一步降低奈米粒子之反射率。

因此，外塗層可為硬塗層、抗反射層、保護膜、障壁層及其類似物中之一或多者，其中所有廣泛論述於同在申請中之申請案第11/871,767及11/504,822號中。

合適硬塗層之實例包括合成聚合物，諸如聚丙烯酸酯、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、聚矽烷、聚矽氧、聚(矽-丙烯酸系)等。合適防眩

光材料在此項技術中所熟知，包括(但不限於)矽氧烷、聚苯乙烯/PMMA摻合物、漆(例如，乙酸丁酯/硝化纖維/蠟/醇酸樹脂)、聚噻吩、聚吡咯、聚胺基甲酸酯、硝化纖維素及丙烯酸酯，其中所有可包含諸如膠狀或煙霧狀二氧化矽之光漫射材料。保護膜之實例包括(但不限於)：聚酯、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯酸系樹脂、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯、三乙酸酯(TAC)、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇縮丁醛、金屬離子交聯之乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚胺基甲酸酯、塞璐芬(cellophane)、聚烯烴或其類似物；尤其較佳為PET、PC、PMMA或TAC。

圖案化

可取決於本文所述之複合透明導體之末端用途將其圖案化。可使用任何在此項技術中已知之方法及共同擁有且同在申請中之美國專利申請案11/504,822、11/871,767中所述之所有圖案化方法以圖案化複合透明導體。

複合透明導體之應用

本文所述之複合透明導體可用作功能性薄膜，諸如包括當前使用金屬氧化物膜(例如，ITO)之所有裝置之多種裝置中之透明電極、偏光器、濾色器。圖9示意地顯示裝置280，其包括外殼288中之複合透明導體284。複合透明導體可為主要導電介質(亦即，複數個金屬奈米線)及次要導電介質(亦即，連續導電膜)之任何上述組態或組合。

合適裝置之實例包括平板顯示器(諸如LCD、電漿顯示面板(PDP))、用於著色平板顯示器之濾色器上之塗層、觸摸式顯示幕、電磁干擾、電磁遮蔽、功能玻璃(例如，用於電致變色窗)、包括EL燈及光電電池之光電子裝置及其類似物。此外，本文之透明導體可用於可撓性裝置中，諸如可撓性顯示器及觸摸式顯示幕。參見同在申請中之

申請案第11/871,767號。

實例

實例1

銀奈米線之合成

藉由在聚(乙烯吡咯啉酮)(PVP)存在下還原溶解於乙二醇中之硝酸銀來合成銀奈米線。該方法描述於(例如)Y. Sun、B. Gates、B. Mayers及Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", *Nanolett*, (2002), 2(2) 165-168中。可藉由離心或其他已知方法選擇性地分離均勻銀奈米線。

或者，可藉由將合適離子型添加劑(例如，四丁基氯化銨)添加至以上反應混合物中直接合成均勻銀奈米線。因此所產生之銀奈米線可在無尺寸選擇之單獨步驟的情況下直接使用。此合成更詳細地描述於在Cambrios Technologies Corporation(本申請案之受讓人)之名義下美國臨時申請案第60/815,627號中，該申請案以全文引用的方式併入本文中。

在以下實例中，使用寬度為70 nm至80 nm且長度為約8 μm -25 μm 之銀奈米線。通常，用較高縱橫比(亦即較長且較細)之導線可達到更佳光學特性(較高透射率及較低混濁度)。

實例2

複合透明導體之製備

可將金屬奈米線調配至墨水組合物中，之後沈積於基板或諸如ITO膜之連續導電膜及導電聚合物膜上。

可將ITO膜直接濺鍍於基板上，接著沈積奈米線層。或者，可首先將奈米線層沈積於基板上，接著於奈米線層上直接濺鍍ITO膜。

若次要導電介質包括碳奈米管，則可將碳奈米管與金屬奈米線一起調配至同一墨水組合物中以用於共沈積。或者，可在金屬奈米線

沈積之前或之後將碳奈米管調配至單獨墨水組合物中以用於連續沈積。

通常，墨水組合物包含促進奈米結構分散及/或奈米結構固定於基板上之製劑。該等製劑包括界面活性劑、黏度改質劑及其類似物。可在同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中發現調配墨水組合物之詳細說明，該案以全文引用的方式併入本文中。

用於沈積金屬奈米線之典型墨水組合物包含0.0025重量%至0.1重量%之界面活性劑(例如，對於Zonyl® FSO-100較佳範圍為0.0025重量%至0.05重量%)、0.02重量%至4重量%之黏度改質劑(例如，對於羥丙基甲基纖維素或HPMC較佳範圍為0.02重量%至0.5重量%)、94.5重量%至99.0重量%之溶劑及0.05重量%到1.4重量%之金屬奈米線。合適界面活性劑之代表性實例包括Zonyl® FSN、Zonyl® FSO、Zonyl® FSH、Triton(×100、×114、×45)、Dynol(604，607)、正十二烷基b-D-麥芽糖苷及Novek。合適黏度改質劑之實例包括羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素、三仙膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素。合適溶劑之實例包括水及異丙醇。

可基於奈米線之所要濃度製備墨水組合物，該濃度為形成於基板上之最終導電膜之裝填密度的指數。

基板可為其上沈積奈米線之任何材料。該基板可為剛性或可撓性的。較佳地，基板亦為光學上澄清的，亦即，在可見光區(400 nm-700 nm)中材料之光透射率為至少80%。

剛性基板之實例包括玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸酯及其類似物。詳言之，可使用諸如無鹼玻璃(例如，硼矽酸鹽)、低鹼玻璃及零膨脹係數玻璃陶瓷之特種玻璃。特種玻璃尤其適合於薄平板顯示器系統，包括液晶顯示器(LCD)。

可撓性基板之實例包括(但不限於)：聚酯(例如，聚對苯二甲酸

乙二醇酯(PET)、聚酯萘二甲酸酯及聚碳酸酯)、聚烯烴(例如，直鏈、支鏈及環狀聚烯烴)、聚乙烯(例如，聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、聚乙烯醇縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯及其類似物)、纖維素酯基質(例如，三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、諸如聚醚磺之聚磺、聚醯亞胺、聚矽氧及其他習知聚合膜。

可根據(例如)同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中所述之方法將墨水組合物沈積於基板上。

作為特定實例，首先製備銀奈米線之水性分散液，亦即墨水組合物。該等銀奈米線之寬度為約35 nm至45 nm且長度為10 μm左右。墨水組合物包含0.2重量%之銀奈米線、0.4重量%之HPMC及0.025重量% Triton × 100。隨後墨水將以500 rpm之速度旋塗於玻璃上歷時60秒，接著在50℃下後烘焙90秒且在180℃下後烘焙90秒。經塗佈之薄膜具有約20歐姆/平方之電阻率，96%之透射率(使用玻璃作為參考)及3.3%之混濁度。

如熟習此項技術者所瞭解，可使用其他沈積技術，例如由窄通道量測之沈積流、模流動、斜坡上之流動、隙縫塗覆、凹板印刷式塗覆、微凹板印刷式塗覆、液滴塗覆、浸塗、狹縫式塗覆及其類似物。印刷技術亦可在有或沒有圖案化之情況下用以將墨水組合物直接印刷於基板上。舉例而言，可使用噴墨、柔版印刷及絲網印刷。

應進一步瞭解流體之黏度及剪切行為以及奈米線之間的相互作用可影響所沈積之奈米線之分布及互連性。

實例3

透明導體之光學及電特性之評估

評估根據本文所述之方法製備之複合透明導體以確定其光學及電特性。

根據 ASTM D1003 中之方法獲得光透射率數據。使用 BYK

Gardner Haze-gard Plus量測混濁度。使用Fluke 175 True RMS萬用錶或無觸點電阻計、Delcom型717B電導監測器量測表面電阻率。更典型裝置為用於量測電阻之4點探針系統(例如，由Keithley Instruments出品)。

亦可在光學或掃描電子顯微鏡下觀察到奈米線之互連性及基板之覆蓋區域。

實例4

複合透明導體之電阻率之評估

首先將ITO膜濺鍍於玻璃基板上。ITO膜為約250 $\Omega/\square$ 。將銀奈米線膜塗佈於ITO膜上。銀奈米線膜係基於製備薄層電阻約300-500 $\Omega/\square$ 之導電膜之墨水組合物。

若僅將複合透明導體處理為一對並聯電阻器，則薄層電阻將具有約135-170 $\Omega/\square$ 之預期值。然而，所得複合膜顯示50-80 $\Omega/\square$ 範圍內之薄層電阻，其比預期值相比導電性高約100%。因此，與單純個別導電介質之疊加效應相比，組合之導電介質展示較高電導率。

本說明書中所提及及/或列於申請案資料表中之所有以上美國專利、美國專利申請公開案、美國專利申請案、國外專利、國外專利申請案及非專利出版物皆以全文引用的方式併入本文中。

自先前描述應瞭解，雖然已為說明之目的於本文中描述了本發明之特定實施例，但可在不脫離本發明之精神及範疇的情況下進行各種修改。因此，本發明除由附加申請專利範圍限制之外不受其他限制。

【符號說明】

10	導電網路
12	薄膜
20	奈米線

30	線間隔
34	複合透明導體
40	連續導電膜
44	複合透明導體
48	奈米結構
50	導電膜
50a	奈米線
50b	基板
54	導電膜
54a	奈米線
54b	基板
58	線
62	線間隔
66	線間隔
70	連續膜
74	連續膜
78	線
110	基板
140	複合透明導體
144	奈米線層
148	CNT層
150	複合透明導體
152	基板
160	複合透明導體
164	導電層
168	奈米線

170	複合透明導體
172	CNT
174	奈米線
178	奈米線
182	線間隔
186	複合膜
188	ITO膜
192	奈米線膜
194	奈米線
196	複合膜
198	並聯電阻器
199	並聯電阻器
200	複合膜
204	導電聚合物膜
220	奈米線膜
224	奈米線
230	複合膜
250	LCD配置
254	像素電極
260	對立電極
270	液晶單元
280	裝置
284	複合透明導體
288	外殼

申請專利範圍

1. 一種複合透明導體，其包含：
包括複數個金屬奈米線或複數個金屬奈米管之主要導電介質；及
與該主要導電介質耦接之次要導電介質，該次要導電介質為第二類型之金屬奈米線。
2. 如請求項1之複合透明導體，其中該主要導電介質在該次要導電介質之下。
3. 如請求項1之複合透明導體，其中該主要導電介質與該次要導電介質係整合為一體者。
4. 如請求項1之複合透明導體，其中該主要導電介質與該次要導電介質係經電耦接者。
5. 如請求項1之複合透明導體，其具有高於85%之光透射率及小於 $1000\ \Omega/\square$ 之薄層電阻。
6. 如請求項1之複合透明導體，其中該等金屬奈米線為銀奈米線。
7. 如請求項1之複合透明導體，其進一步包含第三類型導電奈米結構。
8. 如請求項7之複合透明導體，其中該第三類型導電奈米結構為金屬奈米粒子、金屬氧化物奈米粒子、金屬奈米線、碳黑或其組合。
9. 如請求項1之複合透明導體，其中該等金屬奈米管為金奈米管。
10. 一種裝置，其包含如請求項1之複合透明導體，其中該裝置為平板顯示器、觸摸式顯示幕、電磁遮蔽、電磁干擾裝置、電致發光裝置或光電電池。
11. 如請求項10之裝置，其中該複合透明導體形成第一透明電極。

12. 如請求項11之裝置，其進一步包含形成與該第一透明電極相對之第二透明電極之第二複合透明導體。
13. 如請求項10之裝置，其中該複合透明導體具有高於85%之光透射率及小於1000 $\Omega/\square$ 之薄層電阻。

圖式

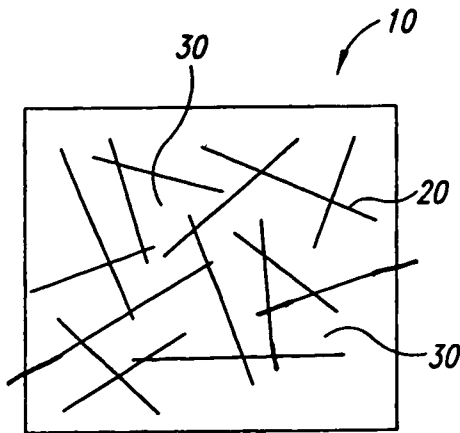


圖1

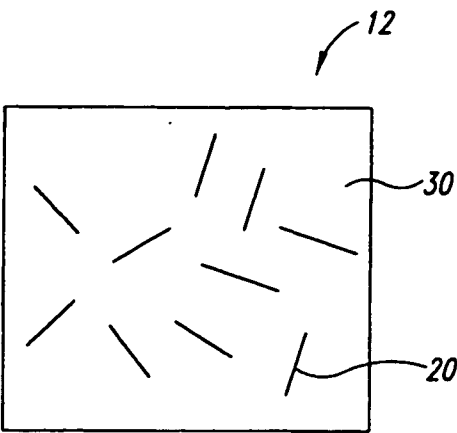


圖2A

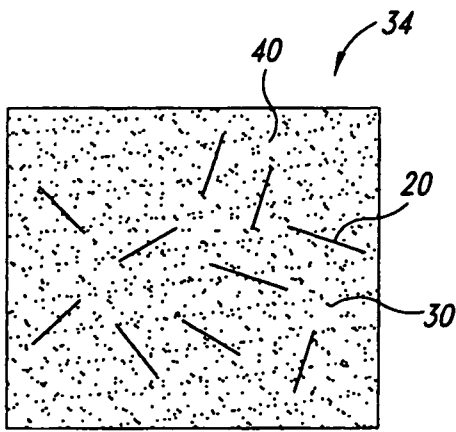


圖2B

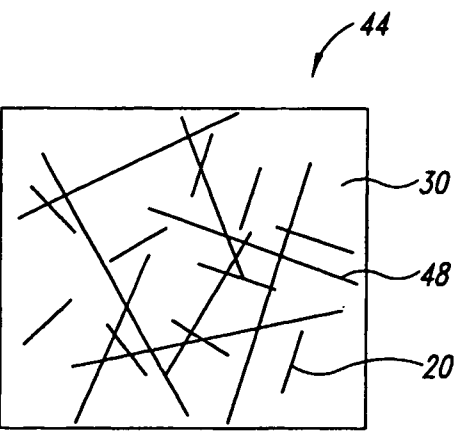


圖2C

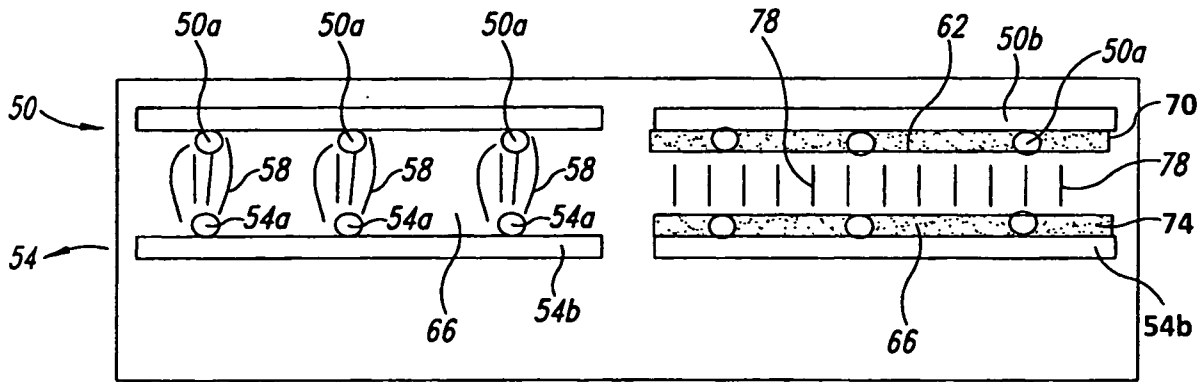


圖3A

圖3B

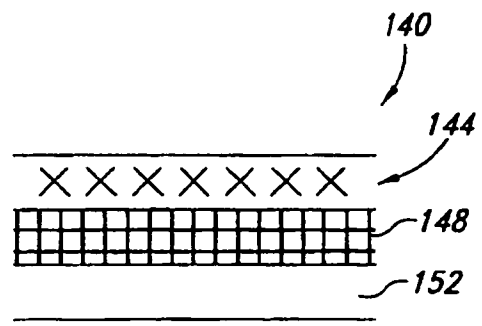


圖4A

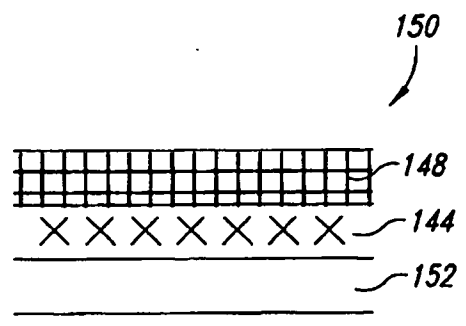


圖4B

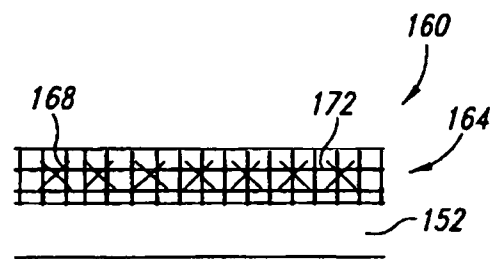


圖4C

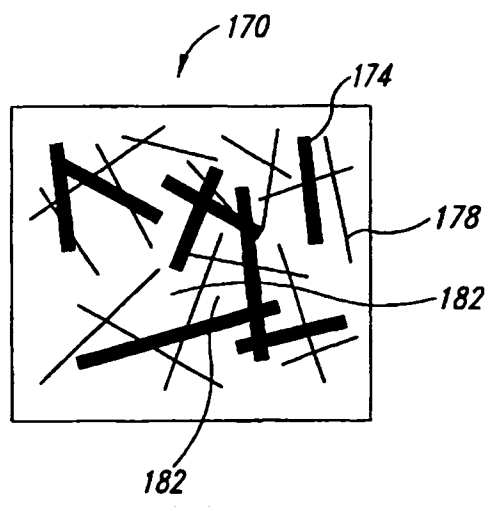


圖5

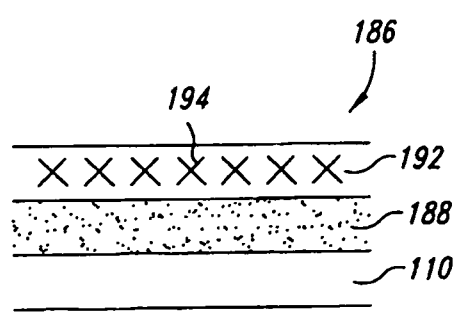


圖6A

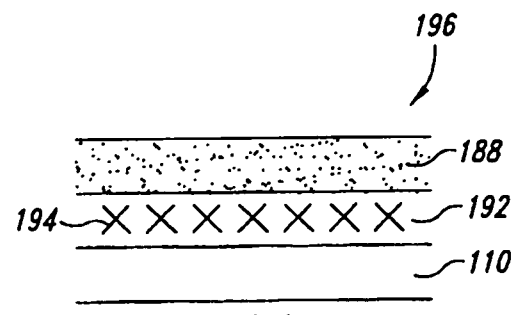


圖6B

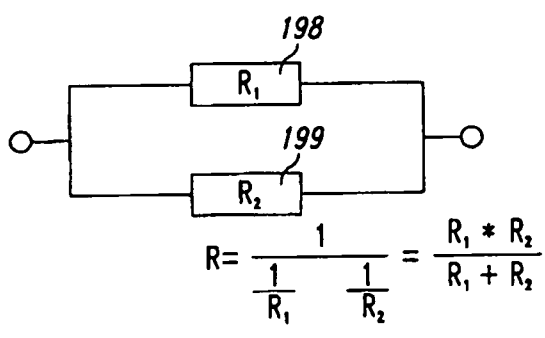


圖6C

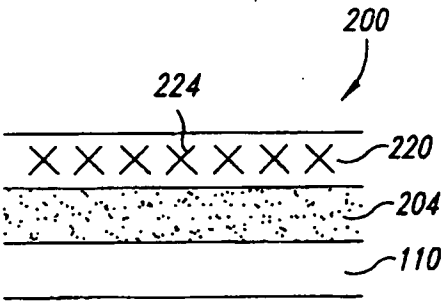


圖7A

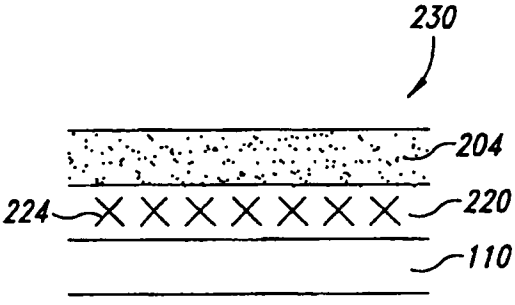


圖7B

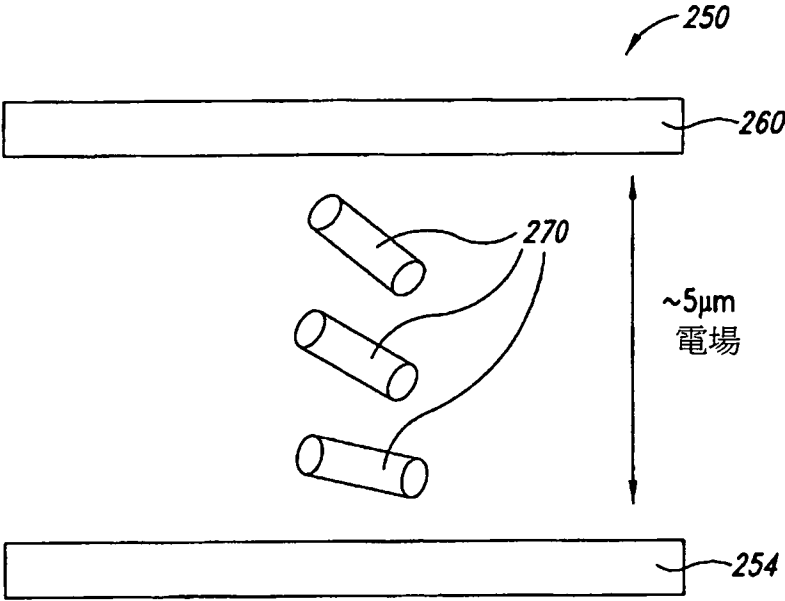


圖8

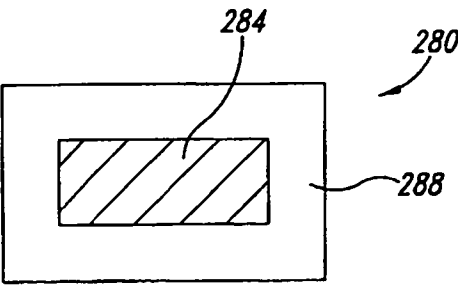


圖9