



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101238528 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 07

(21) 申请号 200680026939. 9

C09C 3/08(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 07. 03

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1335899 A, 2002. 02. 13, 全文.

60/695, 929 2005. 07. 01 US

WO 2005/025787 A1, 2005. 03. 24, 权利要求 1, 3, 8-9, 说明书第 1 段, 第 5 段第 7-11 行, 第 21 段第 9-10 行, 第 22 段第 4-6 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2008. 01. 23

WO 2005/025787 A1, 2005. 03. 24, 权利要求 1, 3, 8-9, 说明书第 1 段, 第 5 段第 7-11 行, 第 21 段第 9-10 行, 第 22 段第 4-6 行.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/IB2006/001829 2006. 07. 03

WO 2005/025787 A1, 2005. 03. 24, 权利要求 1, 3, 8-9, 说明书第 1 段, 第 5 段第 7-11 行, 第 21 段第 9-10 行, 第 22 段第 4-6 行.

(87) PCT 申请的公布数据

W02007/004033 EN 2007. 01. 11

CN 1573543 A, 2005. 02. 02, 说明书第 2 页最后 1 行至第 3 页第 12 行, 第 4 页第 15-20 行, 第 7 页第 6-15 行.

(73) 专利权人 新加坡国立大学

地址 新加坡新加坡市

CN 1573543 A, 2005. 02. 02, 说明书第 2 页最后 1 行至第 3 页第 12 行, 第 4 页第 15-20 行, 第 7 页第 6-15 行.

(72) 发明人 彼得·基安-胡恩·霍 莱-莱·查

桑卡莱恩·西瓦拉马克里希南

佩凯-琼·嘉

CN 1355541 A, 2002. 06. 26, 全文.

CN 1573543 A, 2005. 02. 02, 说明书第 2 页最后 1 行至第 3 页第 12 行, 第 4 页第 15-20 行, 第 7 页第 6-15 行.

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郑立 林月俊

审查员 汤文

(51) Int. Cl.

H01B 1/22(2006. 01)

C09C 1/62(2006. 01)

H05K 1/09(2006. 01)

B22F 9/24(2006. 01)

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 7 页

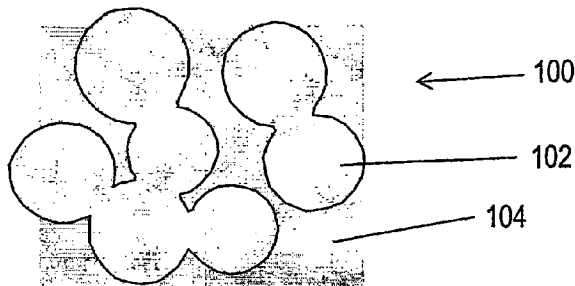
(54) 发明名称

导电复合材料及制备方法、包括导电复合材料的存储器件

烷基链或芳族部分在一端用能够结合于被保护的金属纳米粒子的基团 X 官能化, 并且在另一端用能够在非有机溶剂中溶剂化的基团 Y 官能化, 使得 X 和 Y 之间的距离大于 10 埃。

(57) 摘要

一种导电复合材料, 包括悬浮基体 (如导电聚合物基体) 和悬浮在悬浮基体中的金属纳米粒子, 导电复合材料具有大于  $10^4 S \cdot cm^{-1}$  的电导率。一种制备金属复合纳米粒子的方法, 包括: 将保护性单层材料 (如  $\omega$ -羧基或  $\omega$ -羟基官能化的烷基硫醇, 如 11-巯基-1-十一烷醇或 16-巯基十六烷酸) 与金属盐 (如四氯金酸氢)、还原剂 (如硼氢化钠) 和相转移剂 (如溴化四辛基铵) 混合, 从混合物中提取被保护的金属纳米粒子, 保护性单层材料包括一个或多个烷基链或芳族部分,



1. 一种导电复合材料,包括:  
聚合物悬浮基体,和  
悬浮在所述聚合物悬浮基体中的金属纳米粒子,  
其中所述导电复合材料具有大于  $10^4 \text{S cm}^{-1}$  的电导率,并且  
其中所述导电复合材料包括在相邻金属纳米粒子之间的核-核聚结和 / 或渗流路径。
2. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,  
其中所述导电复合材料具有至少  $200^\circ\text{C}$  的热耐受限度。
3. 根据权利要求 2 所述的导电复合材料,其中所述热耐受限度为至少  $250^\circ\text{C}$ 。
4. 根据权利要求 2 所述的导电复合材料,其中所述热耐受限度为至少  $300^\circ\text{C}$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其中所述金属纳米粒子的平均直径小于  $20\text{nm}$ 。
6. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其中所述金属纳米粒子的平均直径小于  $5\text{nm}$ 。
7. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其中所述金属纳米粒子是惰性金属纳米粒子。
8. 根据权利要求 7 所述的导电复合材料,其中所述惰性金属选自金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 和 / 或其任意组合。
9. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其中所述聚合物悬浮基体是导电聚合物悬浮基体。
10. 根据权利要求 9 所述的导电复合材料,其中所述导电聚合物是聚电解质配合物。
11. 根据权利要求 10 所述的导电复合材料,其中所述导电聚合物选自聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩) (PEDT), 聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩)- 聚苯乙烯磺酸盐 (PEDT:PSS), 和聚 (3,4- 乙撑二氧噻吩)- 全氟磺酸聚合物组成的组。
12. 根据权利要求 1 所述的导电复合材料,其中所述聚合物悬浮基体与所述金属纳米粒子的体积分数在  $80 : 20$  和  $20 : 80$  之间。
13. 一种制备导电复合材料的方法,包括如下步骤:  
提供具有保护性单层的金属纳米粒子,  
将被保护的金属纳米粒子和聚合物分散在溶剂中,以形成复合材料分散体,  
将所述复合材料分散体沉积到衬底上以形成复合材料膜,  
从所述复合材料膜中蒸发所述溶剂以形成未退火的复合材料,以及  
对所述未退火复合材料进行退火,以形成所述导电复合材料,  
其中在所述退火的步骤之后,所述导电复合材料具有大于  $10^4 \text{Scm}^{-1}$  的电导率,并且  
其中在所述退火的步骤之后,所述导电复合材料包括在相邻金属纳米粒子之间的核-核聚结和渗流路径。
14. 根据权利要求 13 所述的方法,其中根据包括如下步骤的方法来制备所述金属纳米粒子,  
将保护性单层材料与金属盐、还原剂和相转移剂混合,  
从该混合物中提取被保护的金属纳米粒子,  
其中所述保护性单层材料包括:(a) 一个或多个烷基链或芳族分子,所述烷基链或芳族分子在一端用能够结合于被保护的金属纳米粒子的基团 X 官能化,并且在另一端用能够

在非有机溶剂中溶剂化的基团 Y 官能化 ; 和 / 或 (b) 聚合物, 该聚合物包括能够结合于被保护的金属纳米粒子的基团 X 和沿着所述至少一个聚合物的链长度方向能够在非有机溶剂中溶剂化的基团 Y。

15. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中所述基团 Y 是从羟基、胺、酯、酰胺、酸、铵、季铵和乙二醇片段中选择的, 基团 X 是从硫醇、胺、磷化氢、异腈、腈、硅烷、羟基和酸基团中选择的。

16. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中所述聚合物是导电聚合物。

17. 根据权利要求 13 所述的方法, 其中退火包括 : 在 180-250°C 的温度范围之间对所述未退火的复合材料进行加热。

18. 一种存储器件, 包括 :

根据权利要求 1 所述的导电复合材料或者根据权利要求 13 所述的方法制备的复合材料, 所述存储器件包括至少两个电极阵列, 其关于聚合物悬浮基体正交排列, 以形成存储单元的矩阵, 其中通过施加电压脉冲, 选择的存储单元中的所述导电复合材料的平均电导率能够永久提高至少一个数量级。

19. 根据权利要求 18 所述的存储器件, 其中用于提高所述导电复合材料的平均电导率的所述电压脉冲对应于大于  $0.5 \text{ MV cm}^{-1}$  的电场。

## 导电复合材料及制备方法、包括导电复合材料的存储器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及导电复合材料,特别是不仅仅涉及金属纳米粒子悬浮基体复合材料,制备导电复合材料的方法,和并入了导电复合材料的存储器件。

### 背景技术

[0002] 在微电子领域中需要使导电元件在组件内和在组件之间。微电子产生了对于通过溶液加工,在器件水平和集成电路(IC)水平下可获得高品质组件的需求,以利用潜在的廉价方式在大区域上以及在非平面和/或非刚性介质上“印刷”组件。

[0003] 应该将材料体系设计成具有所需电(和光电)性质,该材料体系在适当制剂中是可溶液处理的,并且可以将该材料体系进一步与适当溶剂和热特性一起集成到制备方案(manufacturing scheme)中。

[0004] 半导体材料体系的功能及其器件结构根据预期用途而广泛不同。例如,如在WO 90/13148中公开的发光二极管,场效应晶体管,如在WO 96/16449中公开的光电二极管,如在US 5523555中公开的光电导体,存储器等,都具有广泛不同的结构。例如,在发光二极管技术中,半导体材料必须能够通过电子-空穴的复合而发光。在场效应晶体管中,半导体材料必须能够场效应传导。

[0005] 但是,在所有情况中,存在对导电元件的需求。要求导电元件不仅在IC水平下作为互联线和通孔触点以电线连接并且传递适当的能量和信号到各种电路组件,而且在组件水平下作为器件的电极接头(例如,作为发光二极管和光电二极管的阴极和阳极,并且作为场发射晶体管 and 隧道-电介质基电可程序存储器件的源极、漏极和栅极)。在一些情况中,需要具有由基本上相同导体材料体系制备的电路互联和器件电极。

[0006] 达到此目的的一种方法是光刻图案化金属,如金、铜和铝。由于成本或集成问题,这在许多情况下在有机器件技术中是不现实的。

[0007] 可替代的途径是使用可印刷的金属。基于在溶解于有机溶剂中的聚合物粘结剂中的大金属性金或银粒子的悬浮液的可印刷的金或银涂料已经为人知道了很长一段时间。随着有机溶剂蒸发,所述金属性的金或银粒子接触以提供所需的导电性。类似地,悬浮在醇溶剂中的导电石墨粒子的导电石墨浆料也是已知的。这些材料体系的一个特征是在所述制剂中存在显著分数的大于50微米直径的大粒子。这可能不特别适用于有机器件技术的未来应用。另外,在现有技术中所使用的聚合物粘结剂(如聚甲基丙烯酸、聚乙烯醇和环氧化物)可能不与有机半导体技术相匹配。粒度大意味着不能实现在高性能半导体器件中所需的精细特征。这些聚合物粘结剂的存在导致半导体材料本身的污染问题,以及由于再溶解问题而产生的对多级集成的可能性的限制。最后,这种导电浆料不能耐受高于200°C的温度,该温度在有机器件和电路的运行中可能发生(暂时地)。例子是导电油墨40-3920,其由RhodeIsland的Epoxies Etc...销售。

[0008] 作为选择,已经提出导电聚合物用于在有机半导体器件技术中的互联和电极[F.J. Touwslager, NP. Willard 和 D.M. de Leeuw, "1-linolithography of poly(3,

4-ethylenedioxythiophene) electrodes and application in all-polymer integrated circuits", Applied Physics Letter, 81(2002) pp. 4556-4558]。迄今为止,基于聚(3,4-乙撑二氧噻吩)-聚(苯乙烯磺酸盐)体系,可以由这种材料提供的最佳电导率约为  $1\text{Scm}^{-1}$ ,通过掺杂高沸点多羟基增塑剂可以扩展到  $100\text{Scm}^{-1}$ 。这样的电导率对于多数应用还不够。由于对器件性能的潜在有害影响,还很需要开发不含高沸点多羟基增塑剂的体系。

[0009] 已经开发了金纳米粒子用于这种应用 [D. Huang, F. Liao, S. Molesa, D. Redinger 和 V. Subramanian, "Plastic-compatible low resistance printable gold nanoparticle conductors for flexible electronics", Journal of the Electrochemical Society, 150(2003) 第 G412-417 页; Fuller, S. B., Wilhelm, E. J., Jacobson, J. M. Ink-jet printed nanoparticle microelectromechanical systems. Journal of microelectromechanical systems 11, 54-60(2002).]。这些体系基于使用烷基硫醇保护的 1-5nm 大小的金团簇和胶体。这种金属纳米粒子展示出 200-300°C 的低表面熔化温度,该温度被认为比块状金的 1064°C 熔化温度低很多。在该文献中公开的材料可溶于甲苯和其它芳香烃,但不溶于水和所述醇。来自这种芳香烃溶剂的膜和图案的沉积由于膨胀和再溶解,可能会干扰在前面步骤中形成的结构的完整性。另外,在沉积过程中,特别是在将它转变成导电材料所必需的热退火过程中,发生了显著的体积收缩。在膜内的差的内聚性导致了微裂缝的发生。这种缺陷的存在可以通过沉积厚膜来克服,这限制了可获得的极限临界尺寸。另外,该方法没有表现出能够产生对所述基底的良好粘合,这是因为无论是金还是烷基硫醇单层保护都不能产生所需的粘合强度,以通过例如标准透明胶带剥离试验。

[0010] 理想的是,不将所述金属纳米粒子限制于芳香烃和相关溶剂。已经报导了很多途径来制备可分散在如水和醇的极性溶剂中的金属纳米粒子。所有这些途径都基于选择水溶性聚合物或水溶性分子作为用于所述纳米粒子的保护层。这些包括在单相和双相类 Brust 工艺中使用羧基和羟基官能化的短链芳族和烷基硫醇。一个例子是通过使用带有胺和羧基的小芳香硫醇,如巯基苯酚,和采用单相 Brust 工艺 [Johnson, S. R., Evans. S. D. 和 Brydson, R., "Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant stabilized gold nanoparticles", Langmuir 14(1998) 第 6639-6647 页]。这些可溶于甲醇,但易于聚集。在使用巯基琥珀酸 [Chen S. 和 Kimura K., "Synthesis and characterization of carboxylate-modified gold nanoparticle powders dispersible in water", Langmuir 15(1999) 第 1075-1082 页] 的情况下,开发了水可分散性金团簇体系。不幸的是,通过这种途径制备的金属纳米粒子的溶解度似乎相当有限。在所引用的文献中,例如,1nm 直径的金团簇的溶解度只有  $2\text{mg/mL}$ ,并且对于更大的粒子,溶解度也许甚至更低。对于通过印刷的实际溶液工艺,由于这些材料的高质量密度,需要至少  $10\text{mg/mL}$  (优选  $50\text{mg/mL}$ ) 的浓度。另外,在所引用的文献中制备的材料还似乎对聚集非常敏感,因而在制备后的数天中,金纳米粒子聚集得到了大于 500nm 的粒子。

## 发明内容

[0011] 根据本发明的第一方面,提供了导电复合材料,该导电复合材料包括:

[0012] 悬浮基体,

- [0013] 悬浮在所述悬浮基体中的金属纳米粒子，
- [0014] 其中所述导电复合材料具有大于  $10^4 \text{Scm}^{-1}$  的电导率。
- [0015] 根据本发明的第二方面，提供了导电复合材料，该导电复合材料包括：
- [0016] 悬浮基体，
- [0017] 悬浮在所述悬浮基体中的金属纳米粒子，
- [0018] 其中所述导电复合材料具有至少  $200^\circ\text{C}$  的热耐受限度。
- [0019] 所述热耐受阈值可以为至少  $250^\circ\text{C}$ 。
- [0020] 所述热耐受阈值可以为至少  $300^\circ\text{C}$ 。
- [0021] 所述导电复合材料可以耐受溶剂，而没有显著的机械变形或电性能的退化。
- [0022] 所述导电复合材料的电导率可以大于  $10^4 \text{Scm}^{-1}$ 。
- [0023] 所述导电复合材料的电导率可以为  $10^{-6}$  至  $10^5 \text{Scm}^{-1}$ 。
- [0024] 所述金属纳米粒子的平均直径可以为小于  $20\text{nm}$ 。
- [0025] 所述金属纳米粒子的平均直径可以为小于  $5\text{nm}$ 。
- [0026] 所述金属纳米粒子是惰性金属纳米粒子。
- [0027] 所述惰性金属可以选自金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 和 / 或其任意组合。
- [0028] 所述悬浮基体可以是聚合物基体。
- [0029] 所述悬浮基体可以是导电聚合物基体。
- [0030] 所述导电聚合物可以选自聚乙撑二氧噻吩 (PEDT)，聚电解质配合物聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐 PEDT : PSS, 和聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-Nafion。
- [0031] 所述悬浮基体的体积分数可以为小于  $70\%$ 。
- [0032] 所述悬浮基体的体积分数可以为大于  $20\%$ 。
- [0033] 所述导电复合材料可以具有小于  $50 \mu\text{m}$  的厚度。
- [0034] 根据本发明的第三方面，提供了制备金属复合纳米粒子的方法，所述方法包括：
- [0035] 将保护性单层材料与金属盐、还原剂和相转移剂混合，
- [0036] 从该混合物中提取被保护的金属纳米粒子，
- [0037] 其中所述保护性单层材料包括一个或多个烷基链或芳族部分，所述烷基链或芳族部分在一端用能够结合于被保护的金属纳米粒子的基团 (X) 官能化，并且在另一端用能够在非有机溶剂中溶剂化的基团 (Y) 官能化，使得 X 和 Y 之间的距离大于  $10$  埃。
- [0038] 所述被保护的金属纳米粒子的溶解度可以大于  $10\text{mg mL}^{-1}$ 。
- [0039] 所述被保护的金属纳米粒子的溶解度可以大于  $50\text{mg mL}^{-1}$ 。
- [0040] 所述被保护的金属纳米粒子的溶解度可以大于  $75\text{mg mL}^{-1}$ 。
- [0041] 所述被保护的金属纳米粒子可以是非聚集的簇或胶体。
- [0042] 所述被保护的金属纳米粒子可以是多分散的，其具有以数目计大于  $20\%$  显著分数的直径小于  $3\text{nm}$  的小粒度纳米粒子。
- [0043] 所述金属纳米粒子可以是惰性金属纳米粒子。
- [0044] 所述惰性金属可以选自金 (Au)、银 (Ag)、铂 (Pt)、钯 (Pd) 和 / 或其任意组合。
- [0045] 可以使用 2 相有机-水体系来提取所述被保护的金属纳米粒子。
- [0046] 根据本发明的第四方面，提供了制备导电复合材料的方法，所述方法包括：将具有保护性单层的金属纳米粒子和悬浮材料分散在溶剂中，以形成复合材料分散体。

- [0047] 可以根据任意以上说明来制备所述金属纳米粒子。
- [0048] 所述悬浮材料可以是聚合物。
- [0049] 所述悬浮材料可以是导电聚合物。
- [0050] 如果所述悬浮材料是聚阳离子,那么所述保护性单层材料可以在所述金属纳米粒子上产生正电荷信号,或者如果所述悬浮材料是聚阴离子,那么所述保护性单层材料可以在所述金属纳米粒子上产生负电荷信号。
- [0051] 所述方法可以进一步包括:沉积所述复合材料分散体以形成复合材料膜。
- [0052] 所述方法可以进一步包括:从所述复合材料膜中蒸发溶剂以形成未退火复合材料。
- [0053] 所述方法可以进一步包括:在转变温度下退火所述未退火复合材料,以形成所述导电复合材料。
- [0054] 退火可以包括:将所述未退火复合材料加热到 300°C 的转变温度以上。
- [0055] 退火可以包括:将所述未退火复合材料加热到 200°C 的转变温度以上。
- [0056] 所述方法可以进一步包括:测量所述电导率以确定所述转变温度。
- [0057] 所述方法可以进一步包括:在退火后向所述导电复合材料施加电压脉冲。
- [0058] 根据本发明的第五方面,提供了存储器件,所述存储器件包括:
- [0059] 悬浮基体,
- [0060] 悬浮在所述悬浮基体中的金属纳米粒子,和
- [0061] 至少两个电极阵列,其关于所述悬浮基体正交排列,以形成存储单元的基体;每个存储单元形成于各自的电极阵列的交叉点。
- [0062] 所述悬浮基体和所述金属纳米粒子一起形成导电复合材料,其中所述导电复合材料包括如在任意以上说明中所述的导电复合材料。
- [0063] 通过施加电压脉冲,所述导电复合材料的平均电导率可以永久提高至少一个数量级。
- [0064] 用于提高所述导电复合材料的平均电导率的所述电压脉冲可以对应于大于  $0.5\text{MVcm}^{-1}$  的电场。
- [0065] 所述电极阵列可以由金属制备。
- [0066] 所述电极阵列可以由金、铂、银、钯、铝和 / 或其任意组合制备。

#### 附图说明

- [0067] 参考附图将更具体描述一个或多个实施方式,其中:
- [0068] 图 1 示出了根据本发明第一实施方式的导电复合材料的结构。
- [0069] 图 2a-2h 示出了制备工艺的光学显微照片。
- [0070] 图 3A 和 3B 示出了导电电极的光学显微照片。
- [0071] 图 4 示出了制备导电复合材料的方法。
- [0072] 图 5A 示出了在制备导电复合材料的方法过程中复合材料分散体结构的变化。图 5B 示出了透射光谱。
- [0073] 图 6 示出了作为退火温度函数的膜电导率。
- [0074] 图 7A 和 7B 分别示出了 23nm 和 60nm (70 : 30 体积分数) 厚的未退火复合材料的

透射光谱。

[0075] 图 8A 和 8B 示出了电流 - 电压特性。对于 (A) 设置电流依从 (current compliance) 为 15mA, 和对于 (B) 为 40mA。

### 具体实施方式

[0076] 参考图 1, 根据本发明的第一实施方式, 导电复合材料 100 以横截面的形式被示出。该复合材料可以被沉积在聚合物或有机电子器件中, 以提供组件之间的电连接、或在组件中被用作电极或成为组件中的功能层。

[0077] 所述复合材料通常包括悬浮在悬浮基体 104 中的金属纳米粒子 102。在所有应用中, 需要的是, 对在所述器件内的基底和其它层有足够的粘合性, 和内聚性。所述复合材料对于在加工中的应用和 / 或使用在微电子应用中的使用应该是坚固的。例如, 所述复合材料可以在有机半导体器件中用作互连和 / 或电极。在这种情况下, 所述复合材料应该能耐受随后的溶剂 (有机和无机溶剂) 和热处理。

[0078] 金属, 特别是贵金属, 通常具有大于  $10^5 \text{Scm}^{-1}$  的电导率。通常所述复合材料应该具有至少  $10^4 \text{Scm}^{-1}$  的电导率。 $10^4 \text{Scm}^{-1}$  对于大多数微电子应用是足够的电导率水平, 以运载电流, 而没有遭受显著的加热和 / 或电压降。或者  $10^{-6} - 10^5 \text{Scm}^{-1}$  的电导率使得例如  $1 \Omega - 10^7 \Omega$  的实际电阻器可被容易制造。因此, 电导率水平的灵活性提供了广泛的应用范围。

[0079] 在微电子应用中, 所述复合材料应该具有至少  $200^\circ\text{C}$  例如  $250^\circ\text{C}$  或  $300^\circ\text{C}$  的热耐受限度。所述热耐受限度是最高的可使用温度, 在该温度下将不会发生显著的机械变形或电性能的任何退化。

[0080] 金属纳米粒子

[0081] 将所述金属纳米粒子转变或者被足够紧密放置, 以提供具有足够电子迁移率的渗流路径 (percolated path), 以运行作为有效的导体。

[0082] 所述金属纳米粒子可以是惰性金属纳米粒子。例如, 所述惰性金属纳米粒子可以是贵金属纳米粒子。典型的贵金属纳米粒子包括但不限于金 (Au)、银 (Ag) 和铂 (Pt)、钯 (Pd) 以及其任意合金组合。

[0083] 纳米粒子通常至少一个维度小于 200nm。所述金属纳米粒子可以小于 20nm。例如, 所述导电纳米粒子的平均直径可以小于 5nm 并且大于 1nm。

[0084] 所述金属纳米粒子材料应该具有低的表面熔化温度, 使得可以通过例如低于  $300^\circ\text{C}$  的快速热退火实现到高导电金属态的转变。这允许在适度低温下将所述纳米粒子转变成具有高电导率的转变 / 煅烧 / 聚结态。

[0085] 悬浮基体

[0086] 如图 1 所示, 金属纳米粒子 102 悬浮在悬浮基体 104 中。悬浮基体 104 有效地防止该粒子聚集成大块导电物质。从而由所述金属纳米粒子和所述悬浮基体形成的复合材料 100 实现了内聚 (在沉积和退火二者的过程中) 和粘合到相邻的元件。

[0087] 悬浮基体 104 可以是聚合物基材料。例如, 可以使用导电聚合物材料, 如聚合物聚乙撑二氧噻吩 (PEDT)、聚电介质配合物聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐 PEDT : PSS 和聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-Nafion。其它基体材料, 包括聚电解质 (聚苯乙烯磺酸和聚苯乙烯磺酸盐) 和其它有机导电分子和低聚物的聚电解质配合物, 也是可能的材

料。还可以使用介电材料,例如介电聚合物(PVP)。

[0088] 根据第一实施方式的复合材料示出了比单独的纳米粒子膜更好的膜内聚性和粘合性,特别是对于 100nm 和更小的膜。在所实施的实验中,高达 300°C 也没有观察到微裂缝的证据。此外,所述样品通过了在 3-氨基丙基处理表面上和在羧基处理表面上的透明胶带剥离试验。另外,根据本发明制备的金纳米粒子示出了比现有技术中的那些金纳米粒子更好的对所述基底的粘合性。

[0089] 根据第一实施方式的复合材料示出了比单独的纳米粒子膜更大的热稳定性。参考图 2,示出了在亲水熔融氧化硅基底上的一系列光学显微照片,比较了纳米粒子膜和经受了各种温度水平的复合材料。在图 2(a)中,示出了在室温下的 0.5 μm 厚的 Au(33 埃)膜。在图 2(b)中,示出了在氮气气氛中 180°C 下退火 5 分钟后的纳米粒子膜。在图 2(c)中,所示出的纳米粒子膜已经经受了在 240°C 下退火,和在图 2(d)中,在 280°C 下退火。

[0090] 在图 2(e)中,示出了在室温下的 0.5 μm 厚 70 : 30Au(33 埃)-PEDT 复合材料。在图 2(f)中,示出了在 280°C 下退火后的复合材料。

[0091] 图 2(g)示出了在 240°C 下退火后的纳米粒子膜的 AFM 图像。图 2(g)示出了在 240°C 下退火后的复合材料的 AFM 图像。对于所述纳米粒子膜,在 200°C 以上,初始黑膜掺杂了金团簇,和对于所述复合材料,在 210°C 以上,初始黑膜掺杂了金团簇。甚至在相对低的退火温度下,也在纳米粒子膜中发现了微观裂缝,但是在复合材料中却没有。在高于 250°C 的升高的温度下,由于体积收缩和原子的高迁移率,在纳米粒子膜中打开了空洞,出现了巨大的裂缝。另一方面,所述复合材料保持平滑,并且延续到高达至少 300°C。

[0092] 甚至在相对低的温度下,在所述纳米粒子膜中形成了微裂缝,这是由于去除了保护性配体壳所带来的严重的体积减小,该体积减小对于包覆在 5 埃配体壳中的 33 埃 Au 核来说等于 50%。另外,所获得的超薄纳米粒子膜不是热稳定的,并且在 250°C 以上开始显示出破碎的征兆(由于 Au 原子的高表面迁移率)。在所述复合材料中的悬浮基体起到粘结剂的作用,以在沉积和随后的退火过程中均显著改善膜的内聚性,从而防止微裂缝和去湿。

[0093] 体积分数

[0094] 所述体积分数应该在 80 : 20(20%)到 20 : 80(80%)之间,例如 60 : 40(40%)。其为,在退火前相对于所述复合材料的总体积,悬浮基体为 40vol. %。已经研究了下降到 30 : 70v/v 的体积分数,并且发现仍可以发生渗流转变(percolative transformation),但是最大  $\sigma_{ac}$  减小(对于 50 : 50v/v,减小到  $2 \times 10^3 \text{Scm}^{-1}$  并且对于 30 : 70,减小到  $6 \times 10^1 \text{Scm}^{-1}$ )。这表明了体积渗流阈值( $V_c$ )在 0.315 附近。甚至采用介电聚合物(PVP)作为基体,所述膜仍示出了所述渗流转变。因此,所述纳米 Au 的体积分数和直径一起提供了将最终膜电导率调节到  $10^{-3}$ - $10^5 \text{Scm}^{-1}$  的非常宽的限度的方法。这是公知的金属陶瓷的有机类似物,并且允许通过印刷制造实际电阻器  $1$ - $10^7 \Omega$ 。

[0095] 应用

[0096] 例如,聚合物有机 p-FET 通过如下方式制备:首先采用皮升移液管从 Au(33 埃)-PEDT 溶液印刷互连和源-漏电极,然后微切割通道(长  $L = 30 \mu\text{m}$ ,宽  $w = 400 \mu\text{m}$ )并且退火至导电态,然后沉积半导体(聚(9,9-二辛基芴-共聚-(亚苯基-(N-4-仲丁基苯基)-亚氨基亚苯基))(TFB)(50nm 厚),然后沉积门-介电二乙烯基四甲基二硅氧烷-二(苯并环丁烯)(BCB)(130nm 厚),并且通过快速热退火交联,和最后沉积表面活性剂离子交

换的 PEDT : PSS 门电极。图 3A 和 3B 示出了所述器件的光学显微照片和横截面示意图。

[0097] 一个或多个实施方式可以被用作互连 ;通孔触头 ;场效应晶体管的源、漏、门电极 ;以及基于这种晶体管的存储器件 ;二极管的阳极和阴极触头,所述二极管包括光电二极管、发光二极管和光电导器件 ;电容器的电极板、电阻器的电极引线 ;电阻性元件 (在预或部分金属态) ;RF 天线 ;数据线和总线 ;静电屏 ;和 / 或电荷损耗层。本领域普通技术人员将意识到在不背离本发明的精神的情况下,存在本文所描述的实施方式的进一步可能应用和改变。

[0098] 制备导电复合材料的方法

[0099] 根据另一方面,本发明提供了制备导电复合材料的方法。图 4 示出了该方法 400。

[0100] 根据步骤 402-404 制备了金属纳米粒子 414。步骤 402 包括混合金属盐、还原剂和相转移剂。步骤 404 包括 :从得自步骤 402 的混合物提取被保护的金属纳米粒子 414。被保护的金属纳米粒子 414 具有围绕该纳米粒子的保护性单层。

[0101] 根据步骤 406 制备了复合材料分散体 416。步骤 406 包括 :将聚合物和溶剂加入到被保护的金属纳米粒子 414 中。

[0102] 根据步骤 408-412 在基底上形成了导电复合材料 422。步骤 408 包括 :将复合材料分散体 416 沉积到基底上以形成复合材料膜 418。在步骤 410 中,使溶剂从复合材料膜 418 蒸发以形成未退火复合材料 420。在步骤 412 中,将未退火复合材料 420 进行热退火。现在将更详细地描述每个步骤。

[0103] 制备惰性金属纳米粒子的方法

[0104] 使用修正的 Brust 工艺 (Brust, M., Walker, M, Bethell, D. Schiffrin, D., Whyman, R. Synthesis of thiol derivatised gold nanoparticles in a twophase liquid-liquid system. J. Cem. Soc, Chem. Commun., 801-802 (1994).), 以制备惰性金属纳米粒子 414。在图 4 中通过步骤 402 和 404 示出了被保护的金属纳米粒子的制备。必需的是所制备的纳米粒子是可溶的并且对于实际的印刷和其它溶液沉积工艺是稳定的。具体地,所述惰性金属纳米粒子可溶于非有机溶液。例如,所述纳米粒子可溶于水溶液,如水和含水醇。为了例示的目的,将关于金 (Au) 纳米粒子描述制备纳米粒子的方法。

[0105] 为了本发明的目的,修正了 Brust 工艺。通常,该工艺的步骤包括 :将金离子混合到合适的两相有机-水体系中并将  $\omega$ -羧基和  $\omega$ -羟基官能化的烷基硫醇和相转移剂添加到该混合物中。所述烷基硫醇将形成所述纳米粒子的保护性单层。所述两相有机-水体系的有机相可以是甲苯。用于这些体系的有机溶剂的其它例子包括环己烷、四氢萘、苯等。所述水相可以是水。所述金离子可以是  $\text{AuCl}_4^-$  的形式。例如,可从四氯金酸氢的水溶液获得金离子。如果要获得不同于金的其它金属纳米粒子,那么可以使用该金属配合物的任意稳定氧化形式。例如,在 Ag 的情况中,可以使用硝酸银。可以使用的合适的  $\omega$ -羧基和  $\omega$ -羟基官能化的烷基硫醇的例子包括但不限于 11-巯基-1-十一烷醇和 / 或 16-巯基十六烷酸。例如,可以以 10 : 1 的摩尔比添加 11-巯基-1-十一烷醇和 / 或 16-巯基十六烷酸。但是,11-巯基十一烷酸也可以被用于该步骤。如果使用 11-巯基十一烷酸,那么将反应混合物加热到 40°C。可以使用的相转移剂的例子包括溴化四辛基铵、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$ 。任意合适的季铵盐都可以被用作相转移剂。一些例子包括卤化四丁基铵、卤化四辛基铵、氯化十六烷基三甲基铵。磷基盐,例如氯化四丁基磷,也可以被用作相转移剂。

[0106] 将所述混合物剧烈搅拌并且然后将其静置一段时间,从而金离子能够转移到有机相。通常将该混合物静置数分钟。在水中的  $\text{HAuCl}_4$  溶液在颜色上为浅黄色。但是,在金离子已经被转移到有机相后,黄颜色从水相中消失。这表明完成了金离子从水相到有机相的转移。然后,添加还原剂以将金离子还原为 Au 态。所述还原剂可以为硼氢化钠  $\text{NaBH}_4$ 。但是,可以使用任何其它合适的还原剂,如在六甲基磷酰胺 (HMPA) 中的氰基硼氢化钠 ( $\text{NaCNBH}_3$ ), 并且还可以使用在  $\text{AlCl}_3$  存在下的三(三甲基甲硅烷基)硅烷、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Et}_3\text{SiH}$ 。所述混合物再次被允许静置至少两个小时。为了获得被保护的金属纳米粒子,在步骤 404 进行了提取。具体地,将有机相分离,用水清洗,并且蒸发,以获得被保护的金属纳米粒子 414。

[0107] 如果要获得其它惰性金属的纳米粒子,那么用于步骤 402 和 404 的反应剂可以和上述的那些一样,除了金属离子源。

[0108] 作为具体的例子,将四氯金酸氢的水溶液 (0.05M, 10mL) 形式的金离子与在甲苯中的溴化四辛基铵溶液 (0.030M, 25mL) 混合。采用甲苯和水混合物的两相有机-水体系。在持续搅拌下,将 10 : 1 摩尔比的 11-巯基-1-十一烷醇和 16-巯基十六烷酸加入混合物中。剧烈搅拌该混合物,直到所有的  $\text{AuCl}_4^-$  被转移到甲苯中。然后,在剧烈搅拌下,加入新制备的硼氢化钠溶液 (0.5M, 7.5mL), 以使有机层变深褐色。将有机相蒸发至干以得到黑色固体,将该黑色固体被溶解在甲醇 (MeOH) 中,并且通过在  $\text{H}_2\text{O}$ -MeOH 混合物中反复提取而被纯化。在一些情况中,金属纳米粒子的提取物完全溶于  $\text{H}_2\text{O}$  中。

[0109] 在 1 : 1、1 : 5 和 1 : 10 的烷基硫醇 : Au 摩尔比被用于制备各种直径的被保护的纳米粒子的情况下,重复以上步骤 402 和 404。获得了具有 22-42 埃的各种平均直径的、被约 5 埃厚保护性单层 (通过 TEM) 保护的金属纳米粒子 414。

[0110] 所述被保护的纳米粒子的平均直径可以为 1-20nm。优选地,具有保护性单层的纳米粒子的平均直径为 1-5nm。从上述的工艺中获得了通过扫描电子显微镜观察的 22 埃 (12 埃)、33 埃 (12 埃)、42 埃 (15 埃) 的平均直径 (标准偏差) 的纳米粒子 414。通过 X 射线光电子能谱分析被保护的纳米粒子 414。Br、Cl、Na、N、B 杂质低于检测极限 (0.1at. %) : 通常 (以 at. % 计) 20% 的 Au、77% 的 C 和 3% 的 S。

[0111] 所述导电纳米粒子可以包括胶体或团簇。所述胶体或团簇可以单分散的、双峰的或多分散的。所述多分散的胶体或团簇可以有显著部分的小粒度金属簇。具体地,所述被保护的金属纳米粒子是多分散的,其具有以数目计大于 20% 显著分数的直径小于 3nm 的小粒度纳米粒子。

[0112] 作为合适的保护性单层的结果,提高了被保护的金属纳米粒子 414 的溶解度。具体地,用于在方法 400 的步骤 402 和 404 中形成保护性单层的烷基硫醇具有羟基和羧基的组合。这种基团可以形成与水和其它非有机醇溶剂结合的氢键。纳米粒子 414 在水溶剂中的溶解度至少为  $30\text{mg mL}^{-1}$ 。具体地,所述溶解度至少为  $50\text{mg mL}^{-1}$ 。甚至更具体地,所述溶解度至少为  $75\text{mg mL}^{-1}$ 。

[0113] 在没有超声作用的情况下,被保护的导电纳米粒子 414 可以再分散在水中和含水醇中。例如,高达  $75\text{mg mL}^{-1}$  的 22 埃的 Au 纳米粒子溶解在甲醇 (MeOH) 中。所述被保护的金属纳米粒子也是稳定的。具体地,在室温下溶液态的纳米粒子在长达至少 1 年的时间内不聚集。

[0114] 高溶解度和稳定性对于实际的印刷和其它溶液沉积工艺是必需的。因此,得自方

法 400 的步骤 402 和 404 的被保护的金属纳米粒子 414 对于这种工艺可能是合适的。

[0115] 保护性单层

[0116] 在所述金属纳米粒子上形成的保护性单层包括分子和 / 或聚合物。如果所述保护性单层包括分子,那么保护性单层包括一个或多个烷基链或芳族部分,所述烷基链或芳族部分在一端用能够结合于所述被保护的金属纳米粒子的基团 (X) 官能化,并且在另一端用能够在溶剂中溶剂化和 / 或当被应用到基底时用于粘合目的的基团 (Y) 官能化。

[0117] 基团 X 的例子包括但不限于硫醇、胺、膦、异腈、腈、硅烷、羟基和酸基团。Y 的例子包括但不限于羟基、胺、酯、酰胺、酸 (例如羧酸、磺酸、磷酸)、铵、季铵、乙二醇片段、乙烯基。还可以使用烷烃链 (即 Y = 甲基)。在应用到基底上之前并且为了适当粘合于所述基底,可以使用一种或一种以上的官能团 (例如混合的羟基和羧酸基团) 以获得所述纳米粒子在所述溶剂中所需的溶解度。所述烷烃链适当的链长为 3-18 个碳原子。

[0118] 如果所述保护性单层包括聚合物,那么为了如上所述的类似原因,所述聚合物沿着该聚合物的链长应该还包括例如基团 X 和 Y 的基团。

[0119] 另外,所述保护性单层必须能够从所述纳米粒子的表面分离,并且优选在所述纳米粒子的表面熔化温度下挥发。

[0120] 将溶剂和聚合物添加到被保护的金属纳米粒子

[0121] 在制备导电复合材料的方法 400 中,如在步骤 406 中所见的,将溶解在相容性溶剂的合适聚合物添加到所述被保护的金属纳米粒子 414 中,以形成复合材料分散体 416。所述聚合物必须与所使用的溶剂以及与所述纳米粒子相容。关于所使用的溶剂,通过所述被保护的金属纳米粒子 414 和所述聚合物的类似的溶解度性质来测量相容性。所述聚合物与所述纳米粒子的相容性指具有类似的总电荷的聚合物和纳米粒子。例如,如果所述聚合物是聚阳离子,那么纳米粒子 414 应该还具有中性或阳离子性的表面电荷。相反,如果所述聚合物是聚阴离子,那么纳米粒子 414 应该具有中性或阴离子性的表面电荷。具体地,正是纳米粒子 414 的保护性单层决定了所述聚合物和所述纳米粒子的相容性。

[0122] 以上已经描述了可以用于步骤 406 的合适聚合物。所述聚合物可以为导电聚合物。导电聚合物的例子包括聚电解质配合物,例如聚乙撑二氧噻吩 (PEDT)、聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDT : PSS) 和聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-Nafion。可以用于本发明的其它聚合物包括聚电解质,例如聚苯乙烯磺酸和聚苯乙烯磺酸盐以及其它有机导电分子和低聚物的聚电解质配合物。

[0123] 可以在步骤 406 中用于混合所述聚合物和所述被保护的金属纳米粒子 414 的溶剂是极性溶剂。极性溶剂的例子包括水和醇,如甲醇、乙醇、丙醇和异丙醇。还可以使用包括六氟异丙醇的氟化溶剂以及包括二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、N-甲基吡咯烷酮的极性疏质子溶剂。具体地,所述溶剂为甲醇和 / 或水。如果使用中性聚合物,还可以使用有机溶剂。对于所述溶剂,有利的是具有高沸点和适合于印刷技术。

[0124] 具体地,被保护的纳米粒子 414 当与市售的聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐溶液 (PEDT : PSS) 混合时,溶解于浓度为  $1.2\text{mg mL}^{-1}$  的甲醇中,以形成  $33\text{mg mL}^{-1}$  的浓度。发现在宽的组分范围中混合良好,没有相分离。

[0125] 被保护的金属纳米粒子 414 还给出了均匀分散体,该均匀分散体具有 90 : 10 体积 / 体积 (%) MeOH-H<sub>2</sub>O 溶液聚 (3,4-乙撑二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸盐 (PEDT : PSS) 和具有

在高达 80vol% 的宽组分范围内的聚(乙撑苯酚)(PVP)。据观察,复合材料分散体 416 是稳定的,一年以上也没有被观察到相分离。因此,该复合材料分散体可以被印刷或旋涂在各种基底上,以得到可以被退火至高导电率状态的膜。

[0126] 所形成的复合材料分散体 416 在固态时是稳定的。这是由于在所述聚合物和所述纳米粒子的 OH<sup>-</sup> 和 COOH 封端的保护性单层之间的有利的氢键。氢键的结果是避免了在所述纳米粒子团簇和 / 或胶体之间的相分离,因此使得所述复合材料溶液是稳定的。

[0127] 沉积到基底上和热退火

[0128] 所制备的复合材料分散体 416 可以被进一步处理,以制备合适的导电复合材料。例如,所述导电复合材料可以被用于制造电路互连和通孔连接。还可以制造使用这种可印刷的金属导电复合材料的器件电极。

[0129] 任何合适的基底都可以用于所述制造工艺。基底的例子包括但不限于柔性塑料基底,例如聚对苯二甲酸乙酯,二聚酰亚胺,玻璃和具有热生长二氧化硅的硅。

[0130] 所述基底的表面任选被修整 (primed), 以提供具有高表面能和 / 或与惰性金属纳米粒子的保护性单层的 Y 基团发生指定相互作用的表面,其中所述修整通过用适当的电晕放电、氧等离子体处理所述基底表面,或更优选适当的表面修整剂 (priming agent) 表面衍生化来进行。所述修整剂确保复合材料分散体 416 对所述基底的良好粘合。这种试剂包括例如胺、羧酸和 / 或羟基。

[0131] 通过喷墨印刷、刮浆涂覆或其它这种溶液图案处理方法将复合材料分散体 416 沉积到所述基底上,以在互连或电极的所需图案的所需位置上,如在步骤 408 中所示,形成复合材料膜 418。

[0132] 然后使所述溶剂从复合材料膜 418 蒸发掉,如步骤 410 所示,以留下 10nm 至 1 μ m 厚的未退火复合材料 420。更优选地,未退火复合材料 420 的厚度为 50 至 500nm。因此,蒸发步骤 410 所需的时间依赖于所需的未退火复合材料的厚度。

[0133] 然后,将复合材料膜 418 经历快速热退火,强光或红外辐射或激光退火,如步骤 412 所示,处理时间为从数秒到数分钟,在动态惰性气氛或真空中以引起所述导电金属纳米粒子的保护性单层的表面熔化,使得所述复合材料可以聚结和会聚在一起,以将它们转变成大块连续完全金属性膜。具体地,将未退火复合材料 420 在 180-250°C 的温度范围内经历退火约 2-5 分钟时间。温度影响所形成的导电复合材料 422 的最终电导率。导致去除所述保护性单层的纳米粒子的表面熔化是不可逆过程。这发生的温度还依赖于所述被保护的纳米粒子的粒度和所述保护性单层的厚度。该温度被称为“转变温度”。该温度可以通过测量作为所述退火或辐射条件的函数的所述混合物薄膜的四探针直流电导率来确定。所述转变温度是在电导率上有急剧增加时的温度。使用四探针技术确定所述电导率。在该技术中,将未退火复合材料沉积到 4 条平行线上,其中每条线的末端在连接到探针的粘结垫中。两个外部的探针确定在电路中的电流,和两个内部的探针确定两条内部线之间的电势差。这被用于确定未退火复合材料 420 的电阻和随后的其电导率。

[0134] 因此,获得了导电复合材料 422。作为所述退火的结果形成的导电图案具有高电导率。例如,导电复合材料 422 的电导率大于 100,000Scm<sup>-1</sup>,使得高 50nm、宽 50 μ m 和长 10cm 的线在运载 10mA 电流时,遭受到小于 40mV 的寄生电压降。

[0135] 图 A5A 和 5B 中示出了在复合材料分散体 416 中变化的例子。具体地,图 5B 示出

了在退火步骤的不同阶段金纳米粒子的计算的透射光谱。

[0136] 用以下方式计算透射光谱。首先,为了对电子散射的尺寸效应,采用下式修正 Au 核的复介电常数  $\epsilon_{r,nano}$  :

$$[0137] \quad \epsilon_{r,nano} = \epsilon_{r,bulk} + \frac{\omega_p^2}{\omega_2 + i\omega\gamma_{bulk}} - \frac{\omega_p^2}{\omega_2 + i\omega\gamma_{nano}}$$

[0138] 其中  $\gamma_{nano} = \gamma_{bulk} + C \frac{V_F}{r}$ , C 是电子散射常数,  $V_F$  是费米速度, r 是粒子半径 (Scaffardi LB 等, 2005)。C = 2.0 最好地描述了所沉积的复合材料膜 418,但是在 160°C 下退火后它下降到 0.75,表明了粒子内电子散射的减少和 Au 核的松弛。这被等离子体带 (plasmon band) 的变窄和加强所证明。然后,考虑具有配体分子的热吸收的保护性单层的降低的厚度,计算被保护的纳米粒子 414 的可极化性 (Van de Hulst, 1957),

$$[0139] \quad \alpha = 3 \frac{(\epsilon_r^{shell} - \epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} + 2\epsilon_r^{shell}) + q^3(2\epsilon_r^{shell} + \epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} - \epsilon_r^{shell})}{(\epsilon_r^{shell} + 2\epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} + 2\epsilon_r^{shell}) + q^3(2\epsilon_r^{shell} - 2\epsilon_r^m)(\epsilon_r^{Au} - \epsilon_r^{shell})}$$

[0140] 其中 q 是被保护的纳米粒子直径和金纳米粒子直径之比,和  $\epsilon_r^m$  是其中将所述纳米粒子嵌入的聚合物 (在这个情况中为 PEDT : PSS) 的介电常数,以及  $\epsilon_r^{shell}$  和  $\epsilon_r^{Au}$  分别是保护性单层和 Au 核的介电常数。

[0141] 所述纳米粒子的平均直径为 33 埃,同时所述保护性单层的厚度为 5 埃。在绝缘体-金属转变之前,所述被保护的纳米粒子保存在未退火复合材料 420 中 (见图 5AA),并且使用 Maxwell-Garnet 有效介质近似 (MG-EMA) 计算该膜的光学性质 ( $\bar{\epsilon}_r^{MG}$ ),

$$[0142] \quad \bar{\epsilon}_r^{MG} = \epsilon_r^m \left(1 + \frac{2}{3} f\alpha\right) / \left(1 - \frac{1}{3} f\alpha\right)$$

[0143] 其中 f 是所述被保护的纳米粒子的体积分数。通常认为只在粒子的体积分数非常低的情况下应用 MG-EMA (Granqvist C G 和 Hunderi O, 1977)。但是,它甚至在高粒子浓度的情况下运行良好,这可能是近零局域场修正的缘故 (Aspnes DE, 1982)。在转变之后,所述纳米结构的极限形式被认为是 Au 和聚合物的双连续互穿网络。采用 Bruggemann 近似 (Br-EMA) 计算这种膜的光学性能 ( $\bar{\epsilon}_r^{Br}$ ),

$$[0144] \quad f \frac{\epsilon_r^{Au} - \bar{\epsilon}_r^{Br}}{\epsilon_r^{Au} + 2\bar{\epsilon}_r^{Br}} + (1-f) \frac{\epsilon_r^m - \bar{\epsilon}_r^{Br}}{\epsilon_r^m + 2\bar{\epsilon}_r^{Br}} = 0$$

[0145] 对于在这两个极限之间的实际纳米粒子,采用两种极限形式的 Bruggemann EMA 计算其光学性质。采用考虑到反射损失和多光束干涉的标准 Fresnel 转移基体方法,从这些光学性质计算透射光谱。所有其它输入参数 (如组件的光学常数、保护性单层的厚度以及体积分数) 被测量或是通过现有技术已知。从未退火复合材料 420 的结构可知自由参数,如图 5A 中所示。

[0146] 图 5A 示出了在上述方法的过程中未退火复合材料 420 的结构演化的示意性轮廓。(i) 示出了未退火复合材料 420。当退火开始时,在复合材料 420 中的纳米粒子开始经历一些转变,如 (ii) 所示。随后,随着退火继续,在复合材料 420 中的被保护的纳米粒子开始损失它的保护性单层 (iii 至 iv)。例如,所述保护性单层的厚度从约 4 埃减小到约 0.2 埃。但是,复合材料 420 的核结构仍然保持着。进一步的退火 (v 至 vii) 使得达到转变温度,导致在所述基体中相邻纳米粒子之间的核-核聚结。该核-核聚结导致在复合材料 420

中纳米粒子的延长。经过达到条件 (viii) 的时间,形成了导电复合材料 422。

[0147] 然后,用与上述的方式类似的方式可以制备导电复合材料 422 的层和 / 或阵列。因此,根据本领域中用于形成电极等的已知方法,可以在导电复合材料 422 上形成电路层的阵列。

[0148] 或者,针对适当表面处理的第一电极,“印刷”可印刷的金属导电复合材料 422 的液滴,导致去湿分离,使得所印刷的液滴形成第二高导电电极,并且从亚微米的第一支通道宽度分离。所述表面处理可以包括用全氟烷基链或烷基链或两者的混合物来处理。

[0149] 未退火的复合材料 420 具有略高的初始  $\sigma_{dc} \approx 10^{-6}-10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ 。复合材料分散体 416 的 PEDT 是能在氮气中承受高达  $300^{\circ}\text{C}$  的坚固导电聚合物,具有  $\sigma_{dc} \approx 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ , 该  $\sigma_{dc}$  值设定了复合材料 420 的本底电导率。根据未退火复合材料 420 的组成,  $\sigma_{dc}$  在  $160-200^{\circ}\text{C}$  下提高到  $10^{-5}-10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 。70 : 30v/v 的具有 22-33 埃 Au 的未退火的复合材料 420 在  $210-230^{\circ}\text{C}$  之间转变成高导电态。复合材料分散体 416 的 PEDT 显现出将转变温度 ( $T_p$ ) 少量地仅延迟  $15-20^{\circ}\text{C}$ , 并且对具有约 0.7 的高 Au 体积分数和 33 埃或更小的小 Au 粒度的膜的最终  $\sigma_{dc}$  无害。这证明了未退火的复合材料 420 是均匀的。甚至在固态时,也没有发生相分离,这可能是由于在所述聚合物和所述纳米粒子的 OH 和 COOH 封端的保护性单层之间相互作用 (氢键) 的缘故,避免了相分离,该相分离是纳米粒子 - 聚合物体系的普遍特征。对于更大的纳米粒子,  $T_p$  被进一步被延迟, 并且可获得的  $\sigma_{dc}$  减小。这不是意外的,因为具有较大 Au 粒度的未退火复合材料 418 具有按比例更大的 Au 内间距,该间距减小了电子跃迁率 (Abeles B 等, Adv Phys, 24 :406-461, 1975)。这在图 6 中示出。

[0150] 在未退火的复合材料 420 中的金纳米粒子在约  $240^{\circ}\text{C}$  下表现出表面熔化转变。当通过所述阈值温度时,未退火的复合材料 420 在电导率上表现出大于  $10^{10}$  倍的增长,达到约  $4 \times 10^5 \text{Scm}^{-1}$ 。与 PEDT : PSS 一起配成制剂的未退火复合材料 420, 对于在 95% 金到 30% 金范围内的金和 PEDT 的不同体积分数,也具有在  $240-270^{\circ}\text{C}$  的相同范围。随着所述聚合物体积分数的增加,所述阈值温度升高。对于大于或等于 40% 的聚合物体积分数的,不能形成大块连续金属态。

[0151] 线性场效应空穴迁移率被确定为  $4 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , 该值比在光刻图案化 Au 源 - 漏阵列上制备的相应器件略大。这表明了本文所述的导电复合材料 422 能够将空穴注入到 TFB 中,并且对晶体管性能无害。

[0152] 已经发现穿越绝缘体 - 金属边界的这些未退火的复合材料 420 的结构演化可以从它们的光谱中推导出来。由于纳米 Au 粒子的高数量密度,这里通过横截面 TEM 的直接成像是不可可能的。为了比较,分别在图 7A 和 7B 中示出了纳米 Au 膜和 Au- 聚合物膜的透射光谱。在  $T_p$  以下,未退火的复合材料 420 示出了振子强度增加以及从 540nm 红移到 575nm 的清晰等离子体带。在  $T_p$  处,所述等离子体特征突然消失成从红外和近红外扩展的 Drude 尾,表明了 3D 渗流结构的形成。但是,所述复合材料仍为纳米结构并且不同于大块 Au,这是因为所述复合材料仍然在间隙空间中并入了显著分数的有机物,如通过保留在 650nm 处的弱等离子体残留所证实的。

[0153] 还在导电复合材料 422 中发现了类似特征,除了  $T_p$  延迟  $15-20^{\circ}\text{C}$  以及在最终导电复合材料 422 中存在 30v/v% 聚合物。这使得可以在增量步骤中穿越绝缘体 - 金属边界并且获得所述转变的更详细光谱。从光谱学中,所述 Drude 尾的出现表明了  $215-230^{\circ}\text{C}$  中

出现绝缘体 - 金属转变,这与  $\sigma_{dc}$  测量完全符合。光和电转变一起发生。

[0154] 应用作为存储器件

[0155] 还可以电引发未退火的复合材料 420 的转变。这是存储器件的基础。实现所述转变所需的电场可以为几个  $\text{MV cm}^{-1}$  的范围。图 8A 和 8B 图示了该转变。用 1 : 1 的 Au(33 埃)-PEDT 制备垂直十字线单元 (vertical cross-wire cell) 结构,以形成所述复合材料分散体。通过简单三层工艺制备了存储器件。第一步包括:蒸发 50nm 厚和 0.1mm 宽的平行金线。通过旋涂,在该层上沉积 1 : 1 的 Au(33 埃)-PEDT 复合材料分散体,以得到约 100nm 厚的复合材料膜。最后的步骤是在垂直于底层的方向上蒸发金线,以得到具有每个单元或存储元件的垂直十字线单元结构,所述每个单元或存储元件具有  $10^{-4}\text{cm}^2$  的横截面积和约 100nm 的厚度。顶和底电极可以是其它金属,如铝、铜或银,代替金。在低电压下,该单元给出了所期望的 Au-PEDT 的非欧姆 IV 特性,和在 0V 时所期望的  $20\text{k}\Omega$  的电阻 (对应于  $\sigma_{dc} \approx 5 \times 10^{-6}\text{Scm}^{-1}$ )。当所应用的电压达到 40V 时,所述单元电阻减小至  $300\Omega$ ,并且 IV 特性变为欧姆性 ( $10^{-3}\text{Scm}^{-1}$ )。清楚的是所述绝缘体 - 金属转变没有遍及整块 Au-PEDT,而可能受限于丝状路径。当退火 (另一个单元) 至  $220^\circ\text{C}$  时,由于达到热引发转变的启动,它的电阻从  $20\text{k}\Omega$  降至  $650\Omega$  ( $4 \times 10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ )。在随后的电压扫描过程中,当电压达到 25V 时,电阻进一步降至  $40\Omega$  ( $10^{-2}\text{Scm}^{-1}$ )。现在所需的电压比以前更低。与已经被热引发的初生的导电路径的存在相一致,完全渗流这些路径所需的电场更小。一旦形成,电流导电路径是稳定的。这表明了对于这些可印刷的复合材料可能的非挥发性存储应用。从表面上看,这类似于回溯到 1971 年在“介电聚合物薄膜 (dielectric polymer thin films)”中已经报导的电开关行为。例如,所述复合材料可能适用于电流丝型存储器件。以上的优点是所需电场大大减小,并且由于所述电流丝必须通过所述纳米粒子,那么它的性质,例如退火前的体积分数和粒度,提供了定制所需单元的特性的方法。

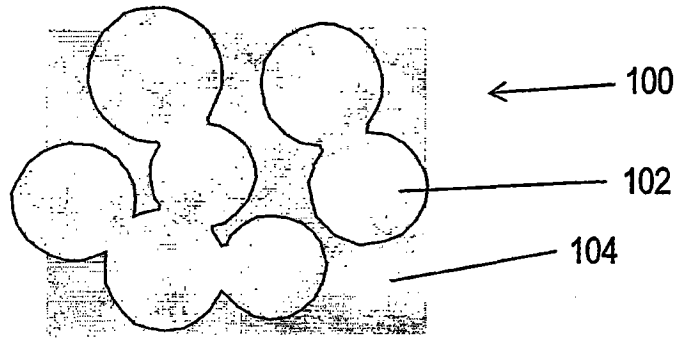


图1

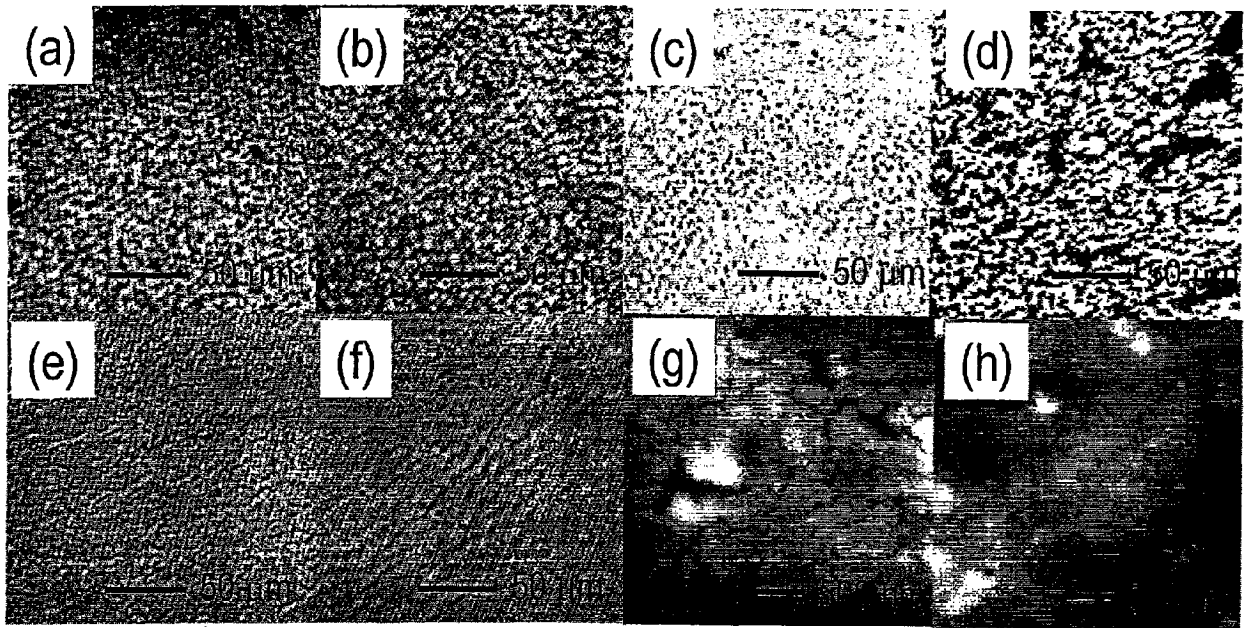


图2

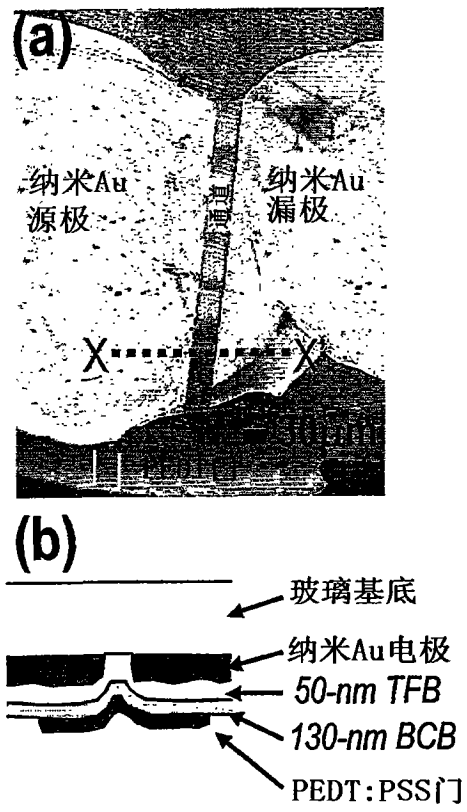


图3

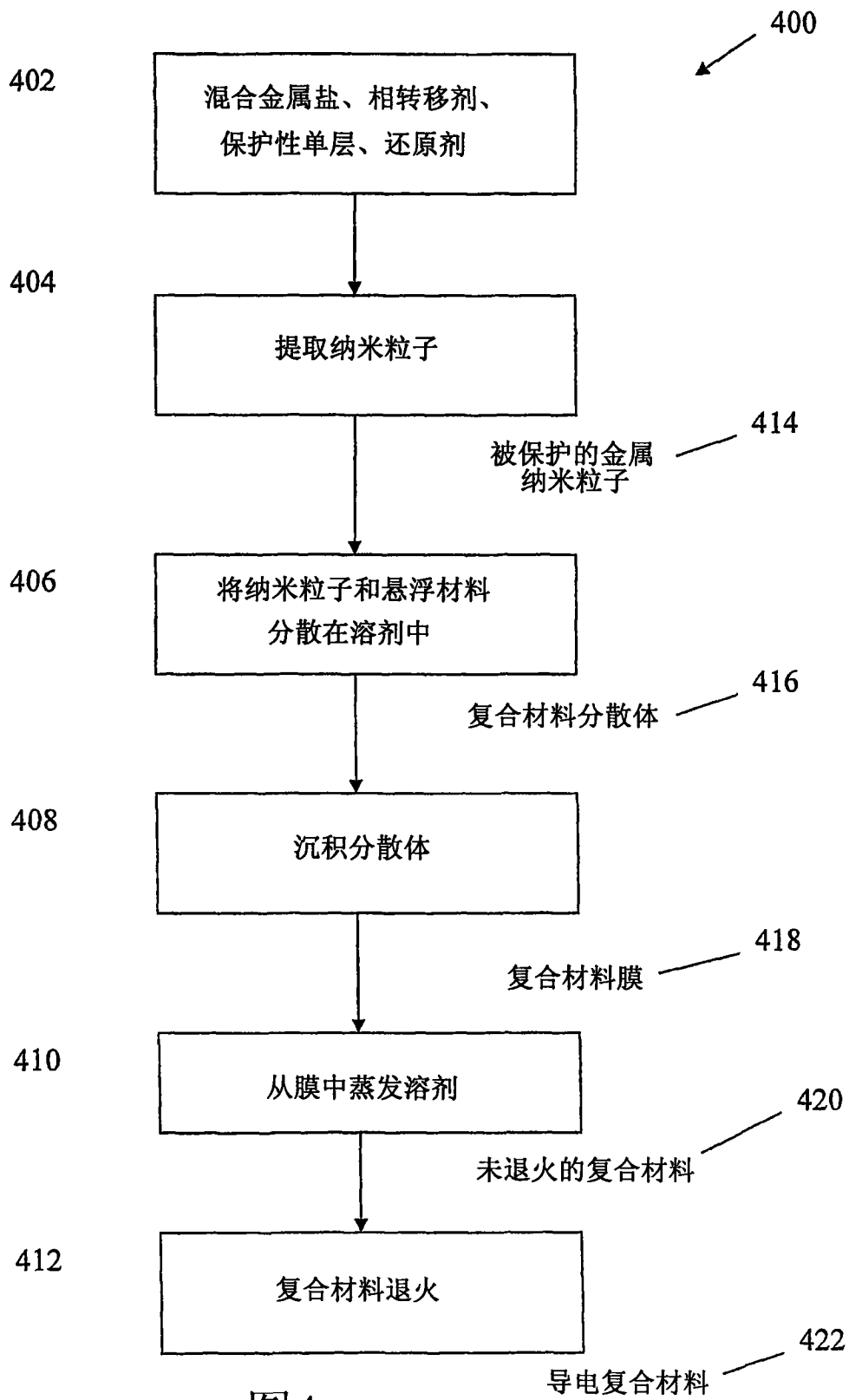


图4

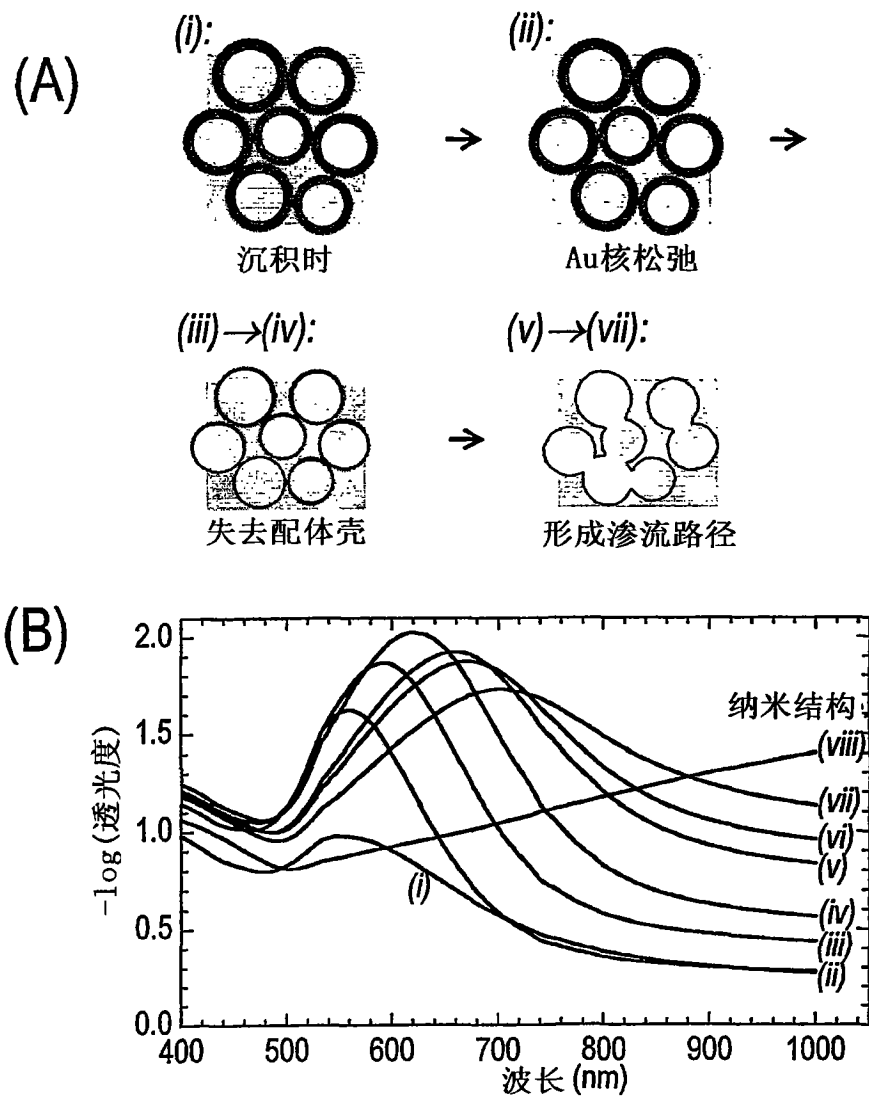


图5

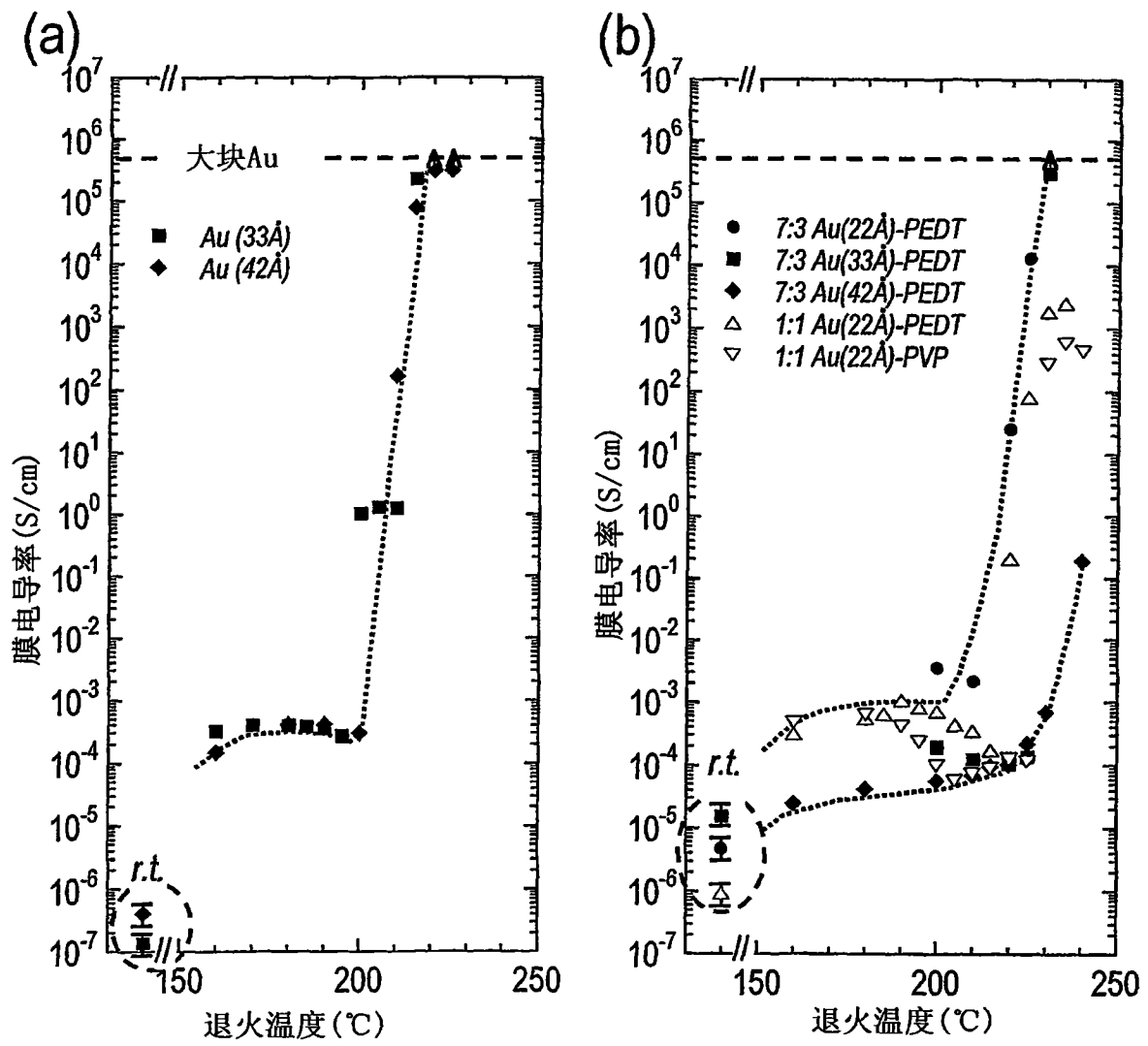


图6

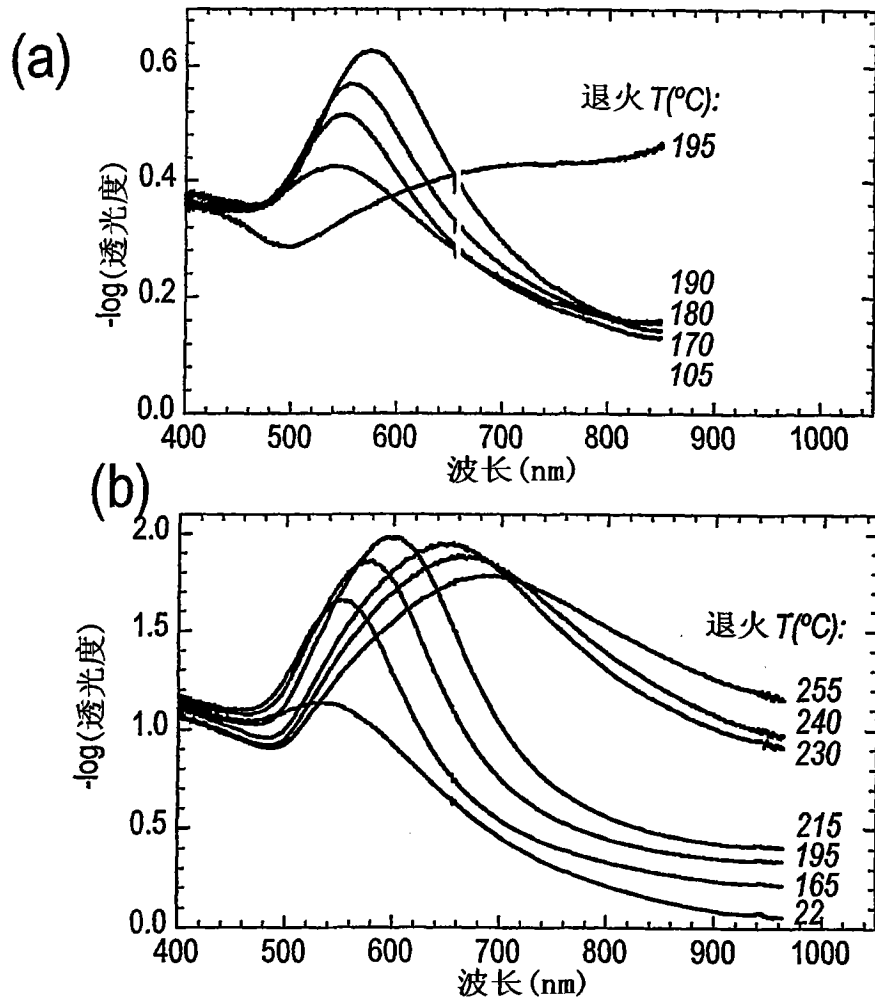


图7

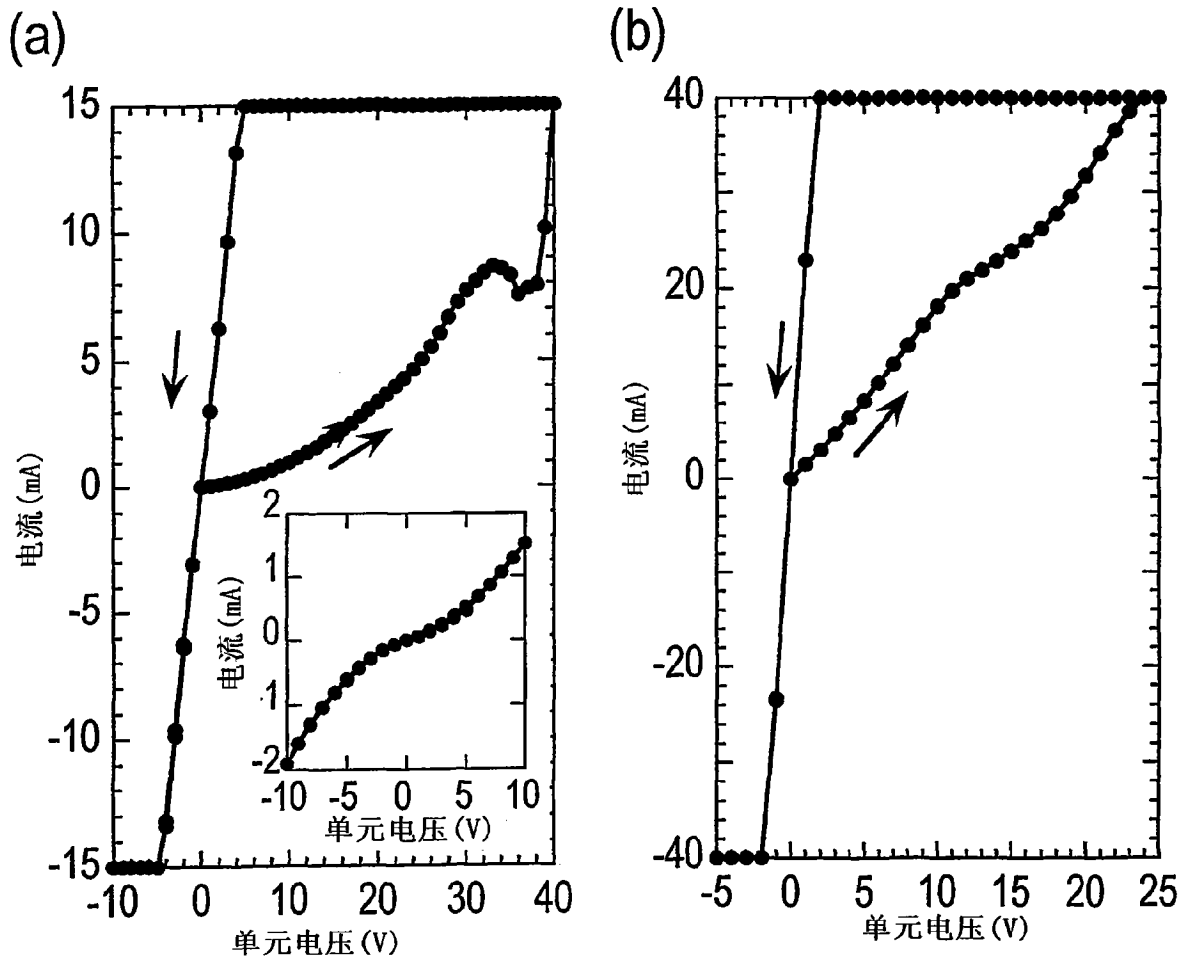


图8