



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102971805 B

(45)授权公告日 2016.08.24

(21)申请号 201180021313.X

(22)申请日 2011.02.25

(30)优先权数据

61/308,894 2010.02.27 US

61/311,396 2010.03.08 US

61/311,395 2010.03.08 US

61/408,773 2010.11.01 US

61/409,116 2010.11.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2012.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/026362 2011.02.25

(87)PCT国际申请的公布数据

W02011/106730 EN 2011.09.01

(73)专利权人 苏州诺菲纳米科技有限公司

地址 215300 江苏省苏州市苏州工业园区

杏林街78号新兴产业工业坊5#-B-1

(72)发明人 亚历山大·周·米塔尔

阿尔琼·丹尼尔·斯里尼瓦斯

马修·R·罗宾逊

迈克尔·尤金·扬

(74)专利代理机构 苏州威世朋知识产权代理事
务所(普通合伙) 32235

代理人 杨林洁

(51)Int.Cl.

H01B 5/14(2006.01)

(56)对比文件

CN 101589473 A,2009.11.25,

CN 101589473 A,2009.11.25,

US 2007/0298253 A1,2007.12.27,

CN 101582303 A,2009.11.18,

CN 101427357 A,2009.05.06,

US 2007/0275230 A1,2007.11.29,

CN 101292362 A,2008.10.22,

审查员 穆小川

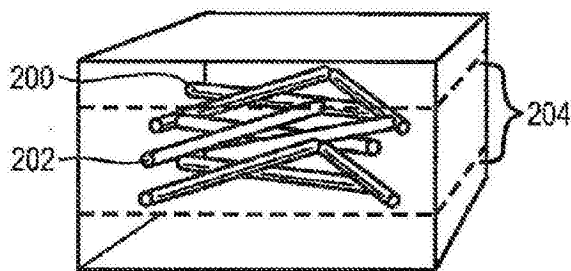
权利要求书1页 说明书35页 附图21页

(54)发明名称

表面嵌入添加剂的结构和相关制造方法

(57)摘要

将导电或半导体添加剂嵌入用于多种应用和装置中的主体材料的表面中。得到的表面嵌入结构因其组成和制造工艺而展现出改进的性能以及成本效益。



1. 一种表面嵌入结构,其包含:
主体材料,其具有嵌入表面;和
金属纳米线,其至少部分嵌入所述主体材料中,并定位于邻近所述嵌入表面的嵌入区内,其中所述嵌入区的厚度小于所述主体材料的总厚度,
其中所述主体材料对应于涂层,并且所述金属纳米线至少部分嵌入所述涂层中,
其进一步包含衬底,并且其中将所述涂层安置于所述衬底上,且所述嵌入表面背向所述衬底;
其中所述表面嵌入结构具有至少 85% 的透光率以及不大于 $100 \Omega / \text{sq}$ 的薄层电阻,
其中至少一个数量的所述金属纳米线延伸到所述嵌入表面之外 1nm 到 50nm,且
其中所述嵌入表面被所述金属纳米线覆盖的面积覆盖率达 10%。
2. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述嵌入区的厚度不大于所述主体材料的总厚度的 50%。
3. 根据权利要求 2 所述的表面嵌入结构,其中所述嵌入区的厚度不大于所述主体材料的总厚度的 20%。
4. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述金属纳米线具有在 1nm 至 100nm 范围内的平均直径,并且所述嵌入区的厚度不大于所述平均直径的 5 倍。
5. 根据权利要求 4 所述的表面嵌入结构,其中所述嵌入区的厚度不大于所述平均直径的 2 倍。
6. 根据权利要求 4 所述的表面嵌入结构,其中至少一个数量的所述金属纳米线嵌入所述主体材料中,达到不超过所述平均直径的 100% 的程度。
7. 根据权利要求 4 所述的表面嵌入结构,其中至少一个数量的所述金属纳米线嵌入所述主体材料中,达到超过所述平均直径的 100% 的程度,但邻近所述嵌入表面定位。
8. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中相邻的金属纳米线熔合在一起。
9. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述涂层包括聚合物和陶瓷中至少一者。
10. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述涂层是第一涂层,并且所述表面嵌入结构进一步包含安置在所述第一涂层上并与所述金属纳米线电耦合的第二涂层,且所述第二涂层包括导电材料。
11. 根据权利要求 10 所述的表面嵌入结构,其中所述导电材料是透明的。
12. 根据权利要求 11 所述的表面嵌入结构,其中所述导电材料包括经掺杂金属氧化物和导电聚合物中至少一者。
13. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述主体材料中所述金属纳米线的装载量高于电渗流阈值。
14. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述金属纳米线包括银纳米线。
15. 根据权利要求 1 所述的表面嵌入结构,其中所述薄层电阻不大于 $25 \Omega / \text{sq}$ 。
16. 根据权利要求 4 所述的表面嵌入结构,其中所述嵌入区的厚度至少为所述平均直径的 0.1 倍。

表面嵌入添加剂的结构和相关制造方法

[0001] 相关申请案的交叉参考

[0002] 本申请案主张以下申请案的权益：2010年2月27日申请的美国临时申请案第61/308,894号、2010年3月8日申请的美国临时申请案第61/311,395号、2010年3月8日申请的美国临时申请案第61/311,396号、2010年11月1日申请的美国临时申请案第61/408,773号以及2010年11月2日申请的美国临时申请案第61/409,116号，这些申请案的揭示内容以全文引用的方式并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明大体上涉及嵌入添加剂的结构。更具体说来，本发明涉及赋予例如导电性等功能性的表面嵌入添加剂的结构。

背景技术

[0004] 透明导电电极（“TCE”）在为电流流过包括TCE的装置提供导电通路的同时，还允许光透过。传统上，TCE是由例如氧化铟锡（“ITO”）等经掺杂金属氧化物的涂层安置在玻璃衬底的顶部上而形成。ITO是常规TCE中最广泛使用的材料，因为其达到太阳通量加权的透光率 $T_{\text{太阳}}$ 与薄层电阻 R 特征之间的平衡，在太阳通量加权的透光率 $T_{\text{太阳}} \geq 85\%$ 下，达到 $R \leq 10 \Omega/\text{sq}$ 的性能水平。

[0005] 然而，ITO涂层有很多不足。具体说来，ITO涂层通常是在能量密集的高温 and 真空环境下经由溅镀和退火来制造，并且在制造期间使用的蚀刻剂可具有腐蚀性，而且会危害环境。此外，得到的ITO涂层易碎或易发生破裂，并且也可对酸和碱敏感。另外，铟是一种非常稀有的材料，并且其价格在过去约10年里上涨了超过100倍。除高透明度和高导电性的传统要求外，未来还需要具有坚固、轻质和柔性特征的装置和其组件，包括TCE，而这些特征是使用常规ITO涂层难以达到的。同样，出于商业目的，压低制造成本也很重要，因此TCE应能使用高度可缩放且高效的制造工艺，在环境温度和压力或接近环境温度和压力下以较短的固化时间制造。

[0006] 针对此背景，需要研究本文所述的表面嵌入结构和相关制造方法。

发明内容

[0007] 本发明的实施例涉及导电或半导体添加剂，其被嵌入的主体材料的嵌入表面中，用于多种应用和装置中，包括坚固的不透明导电电极、TCE（例如，太阳能电池、显示器和发光装置中所用）、触摸屏、智能窗、电子纸、电磁干扰/射频屏蔽、电磁脉冲防护装置、防静电屏蔽、防尘屏蔽、特异材料（metamaterial）、光电子装置、等离子体装置、天线、晶体管（例如，p-n结装置、薄膜晶体管和场效应晶体管）、二极管、发光二极管、有机发光二极管（“OLED”）、传感器、制动器、结构材料、建筑材料、电子外壳、消费装置、记忆存储装置、储能装置（例如，蓄电池、电容器和超级电容器）、太阳能发生装置、压电能量发生装置、射频识别装置、热导体/冷却/加热装置、互连、混合型装置（hybrid device）、频率选择表面和装

置等等。

[0008] 表面嵌入结构的实施例展现出改进的性能（例如，较高的导电性和导热性、较高的透光率以及较高的电磁场屏蔽或吸收），以及由其组成和制造工艺引起的成本效益。这些结构可通过例如表面嵌入工艺制造，在所述工艺中，将添加剂以物理方式嵌入主体材料中，同时保持所需的主体材料特征（例如透明度），并赋予所得的表面嵌入结构额外的所需特征（例如导电性）。

[0009] 也预期本发明的其它方面和实施例。前述发明内容和以下实施方式不打算将本发明局限于任何特定实施例，而仅仅打算描述本发明的一些实施例。

附图说明

[0010] 为了更好地理解本发明一些实施例的性质和目的，应结合附图来参阅以下实施方式。

[0011] 图 1A 说明在整个衬底中混合有添加剂的结构。

[0012] 图 1B 说明在位于衬底顶部上的整个涂层中混合有添加剂的结构。

[0013] 图 1C 说明在衬底顶部上表层地或表面沉积添加剂的结构。

[0014] 图 1D 到图 1H 说明根据本发明实施例实施的各种表面嵌入结构。

[0015] 图 2A 到图 2G 说明根据本发明实施例实施的其它表面嵌入结构。

[0016] 图 3 是根据本发明一个实施例，电阻相对于添加剂装载水平的对数坐标图。

[0017] 图 4A 到图 4C 说明根据本发明一个实施例的用于形成表面嵌入结构的制造方法。

[0018] 图 5A 说明根据本发明一个实施例的 LCD。

[0019] 图 5B 说明用于根据本发明一个实施例的 LCD 中的滤色片。

[0020] 图 6 说明根据本发明一个实施例的薄膜太阳能电池。

[0021] 图 7 说明根据本发明一个实施例的投射电容式触摸屏装置。

[0022] 图 8 说明根据本发明一个实施例的 OLED 发光装置。

[0023] 图 9 说明根据本发明一个实施例的电子纸 (e-paper)。

[0024] 图 10 说明根据本发明一个实施例的智能窗。

[0025] 图 11 说明根据本发明一个实施例，经表面嵌入聚碳酸酯膜和丙烯酸系物中的银纳米线网络的透光率与相应薄层电阻（在恒定的直流导电率与光学导电率比率下）的取舍曲线 (tradeoff curve)。

[0026] 图 12 是根据本发明一个实施例，所收集的经由沉积和嵌入两步法制造的样品的透明度和薄层电阻数据的表，直接比较了沉积后与表面嵌入后的数据。

[0027] 图 13 是概述根据本发明一个实施例，有关用表面嵌入添加剂制造 TCE 的不同方法的典型、平均薄层电阻和透明度数据的表。

[0028] 图 14 描绘根据本发明一个实施例，添加剂浓度相对于主体材料的嵌入表面的各种配置。

具体实施方式

[0029] 定义

[0030] 以下定义适用于关于本发明一些实施例描述的一些要素。这些定义同样可以在本

文得到详述。

[0031] 除非上下文另作清楚规定,否则本文使用的单数形式“一个(种)”和“所述”包括多个(种)参考物。因此,例如,除非上下文另作清楚规定,否则提到一个物体可包括多个物体。

[0032] 本文使用的术语“组(set)”是指一个或一个以上物体的集合。因此,例如,一组物体可包括单一物体或多个物体。一个组的物体也可以指所述组的成员。一个组的物体可以是相同或不同的。在一些情形中,一个组的物体可以共有—个或一个以上共同特征。

[0033] 本文使用的术语“邻近”是指接近或邻接。邻近的物体可彼此间隔分开,或者可彼此实际或直接接触。在一些情形中,邻近的物体可彼此连接,或者可彼此整体地形成。

[0034] 本文使用的术语“连接”是指操作性耦接或链接。连接的物体可彼此直接耦接,或者可例如经由另一组物体彼此间接耦接。

[0035] 本文使用的术语“实质上”和“实质”是指相当大的程度或范围。当结合某一事件或情况使用时,这些术语可以指所述事件或情况准确地发生的情形以及所述事件或情况即将发生的情形,例如解释本文所述的制造方法的典型宽容度(tolerance level)。

[0036] 本文使用的术语“任选的”和“任选地”是指随后描述的事件或情况可能发生或可能不发生,并且这一描述包括所述事件或情况发生的情形以及所述事件或情况不发生的情形。

[0037] 本文使用的相对的术语,例如“里面的(inner)”、“内部(interior)”、“外面的(outer)”、“外部(exterior)”、“顶部”、“底部”、“上部”、“向上地”、“下部”、“向下地”、“垂直”、“垂直地”、“横向”、“横向地”、“在……之上(above)”及“在……之下(below)”是指例如根据图式,一组物体关于彼此的定向,但在制造或使用期间不需要这些物体的特殊定向。

[0038] 本文使用的术语“亚纳米范围”或“亚 nm 范围”是指小于约 1nm 的尺寸范围,例如从约 0.1nm 到约 1nm。

[0039] 本文使用的术语“纳米范围”或“nm 范围”是指约 1 纳米到约 1 微米(“ μm ”)的尺寸范围。nm 范围包括“较低 nm 范围”,指的是从约 1nm 到约 10nm 的尺寸范围;“中间 nm 范围”,指的是从约 10nm 到约 100nm 的尺寸范围;以及“较高 nm 范围”,指的是从约 100nm 到约 1 μm 的尺寸范围。

[0040] 本文使用的术语“微米范围”或“ μm 范围”是指从约 1 μm 到约 1mm 的尺寸范围。 μm 范围包括“较低 μm 范围”,指的是从约 1 μm 到约 10 μm 的尺寸范围;“中间 μm 范围”,指的是从约 10 μm 到约 100 μm 的尺寸范围;以及“较高 μm 范围”,指的是从约 100 μm 到约 1mm 的尺寸范围。

[0041] 本文使用的术语“纵横比”是指一个物体的最大尺寸或范围与所述物体的其余尺寸或范围的平均值的比率,其中所述其余尺寸关于彼此且关于最大尺寸正交。在一些情形中,一个物体的其余尺寸可实质上相同,且所述其余尺寸的平均值可实质上对应于所述其余尺寸中的任一者。举例来说,一个圆柱体的纵横比是指圆柱体的长度与圆柱体截面直径的比率。作为另一个实例,椭球体的纵横比是指椭球体的长轴与椭球体的短轴的比率。

[0042] 本文使用的术语“纳米级添加剂”是指具有至少一个在 nm 范围内的尺寸的添加剂。纳米级添加剂可具有多种形状,并且可由多种材料形成。纳米级添加剂的实例包括纳米线、纳米管和纳米粒子。

[0043] 本文使用的术语“纳米线”是指伸长的纳米级添加剂,其实质上为实心的。通常,纳米线具有在 nm 范围内的横向尺寸(例如,呈宽度、直径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或直径形式的截面尺寸)、在 μm 范围内的纵向尺寸(例如长度)以及约 3 或更高的纵横比。

[0044] 本文使用的术语“纳米管”是指伸长的中空纳米级添加剂。通常,纳米管具有在 nm 范围内的横向尺寸(例如,呈宽度、外径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或外径形式的截面尺寸)、在 μm 范围内的纵向尺寸(例如长度)以及约 3 或更高的纵横比。

[0045] 本文使用的术语“纳米粒子”是指椭球形的纳米级添加剂。通常,纳米粒子的各尺寸(例如,呈宽度、直径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或直径形式的截面尺寸)在 nm 范围内,并且纳米粒子的纵横比小于约 3,例如为约 1。

[0046] 本文使用的术语“微米级添加剂”是指具有至少一个在 μm 范围内的尺寸的添加剂。通常,微米级添加剂的各尺寸在 μm 范围内或超出 μm 范围。微米级添加剂可具有多种形状,并且可由多种材料形成。微米级添加剂的实例包括微米线、微米管和微米粒子。

[0047] 本文使用的术语“微米线”是指伸长的微米级添加剂,其实质上为实心的。通常,微米线具有在 μm 范围内的横向尺寸(例如,呈宽度、直径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或直径形式的截面尺寸)以及约 3 或更高的纵横比。

[0048] 本文使用的术语“微米管”是指伸长的中空微米级添加剂。通常,微米管具有在 μm 范围内的横向尺寸(例如,呈宽度、外径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或外径形式的截面尺寸)以及约 3 或更高的纵横比。

[0049] 本文使用的术语“微米粒子”是指椭球形的微米级添加剂。通常,微米粒子的各尺寸(例如,呈宽度、直径或者表示所有正交方向的平均值的宽度或直径形式的截面尺寸)在 μm 范围内,并且微米粒子的纵横比小于约 3,例如为约 1。

[0050] 表面嵌入添加剂的结构

[0051] 本文所述的表面嵌入结构不同于试图通过并入导电性添加剂来获得导电性的其它可能方法。图 1A 到图 1C 中说明了三种其它方法,并且与参照图 1D 到图 1H 以及图 2A 到图 2G 说明和描述的改进型表面嵌入结构形成对比。

[0052] 图 1A 描绘在整个衬底 104 中混合有添加剂 102 的结构 100。图 1B 描绘在整个涂层 110 中混合有添加剂 108 的结构 106,涂层 110(连同添加剂 108)是安置在衬底 112 的顶部上。图 1C 描绘在衬底 118 的顶部上表层地或表面沉积添加剂 116 的结构 114,此种配置具有不良的表面(即,沉积的添加剂 116 与衬底 118)粘着性。

[0053] 相比之下,图 1D 到图 1H 描绘根据本发明实施例实施的各种表面嵌入结构 120、122、124、126 和 128。图 1D 是表面嵌入添加剂 130 的示意图,表面嵌入添加剂 130 形成一种网络,所述网络部分暴露且部分埋入对应于衬底的主体材料 132 的顶部嵌入表面 134 中。如图 1D 中所说明,添加剂 130 的网络是邻近于嵌入表面 134 且在主体材料 132 的嵌入区 138 内定位,且主体材料 132 的其余部分基本上不含添加剂 130。在所说明的实施例中,嵌入区 138 相对较薄(例如,厚度小于或远小于主体材料 132 的总厚度,或厚度与添加剂 130 的特征尺寸相当),并因此可称为“平面”或“类平面”。通过适当选择主体材料 132,例如某些聚合物或含聚合物的复合材料,衬底可为透明和柔性以及轻质的。然而,可实施其它实施例,其中衬底无需如所标示的一般为透明或柔性的。表面嵌入结构 120(以及本文所述的其

它表面嵌入结构)可比常规结构光滑得多。高光滑度(例如,低粗糙度)可为用于例如太阳能电池和显示器中的TCE所需的,因为粗糙度可导致穿透到邻近装置层中并且导致其它不合需要的作用。

[0054] 图1E是表面嵌入添加剂136的示意图,表面嵌入添加剂136形成一种网络,所述网络完全嵌入对应于衬底的主体材料142的顶部嵌入表面140中。如图1E中所说明,添加剂136的网络是邻近于嵌入表面140且在主体材料142的嵌入区144内定位,且主体材料142的其余部分基本上不含添加剂136。在所说明的实施例中,嵌入区144相对较薄(例如,厚度小于或远小于主体材料142的总厚度,或厚度与添加剂136的特征尺寸相当),并因此可称为“平面”或“类平面”。以此方式,添加剂136的网络可保持实质上平面配置,尽管其完全嵌入于嵌入表面140之下某一相对一致的距离。通过适当选择主体材料142,例如某些聚合物或含聚合物的复合材料,衬底可为透明和柔性以及轻质的。然而,可实施其它实施例,其中衬底无需如所标示的一般为透明或柔性的。

[0055] 图1F是表面嵌入添加剂146的示意图,表面嵌入添加剂146形成一种网络,所述网络完全嵌入对应于衬底的主体材料150的顶部嵌入表面148中。如图1F中所说明,添加剂146的网络是邻近于嵌入表面148且在主体材料150的嵌入区152内定位,且主体材料150的其余部分基本上不含添加剂146。在所说明的实施例中,嵌入区152的厚度大于添加剂146的特征尺寸(例如,一个独立添加剂146的截面直径,或所有添加剂146的平均截面直径),但仍小于(或远小于)主体材料150的总厚度。添加剂146可以多层形式分布或布置于嵌入区152内,其中一个特定层的添加剂146保持实质上平面配置,尽管其完全嵌入于嵌入表面148之下。应注意,尽管图1F中未说明,但另一实施方案将类似于图1F,不过添加剂146的网络在主体材料150的嵌入表面148处部分暴露。

[0056] 图1G是表面嵌入添加剂154的示意图,表面嵌入添加剂154形成一种网络,所述网络部分暴露且部分埋入主体材料158的顶部嵌入表面156中,主体材料158对应于涂层或其它二级材料(例如,浆液或糊浆),其安置于衬底160的顶部上。如图1G中所说明,添加剂154的网络是邻近于嵌入表面156且在主体材料158的嵌入区162内定位,且主体材料158的其余部分基本上不含添加剂154。也预期添加剂154可分布遍及主体材料158内的较大体积分数,例如在厚度与添加剂154的特征尺寸相当的相对较薄涂层的情况中。在所说明的实施例中,嵌入区162相对较薄,并因此可称为“平面”或“类平面”。应注意,尽管图1G中未说明,但另一实施方案将类似于图1G,不过添加剂154的网络完全嵌入主体材料158的嵌入表面156之下。

[0057] 图1H是表面嵌入添加剂164的示意图,表面嵌入添加剂164形成一种网络,所述网络横过主体材料166定位,由此形成有序的模式。添加剂164的网络可部分嵌入顶部嵌入表面168中,并且定位于主体材料166的嵌入区162内(例如,类似于图1D和图1G)、完全嵌入于嵌入表面168之下(例如,类似于图1E和图1F)或其组合,但所述网络不是横过主体材料166均匀地定位,而是形成图案。应注意,尽管图1H中说明了网格图案,但一般来说,图案可包括非周期性(或无周期的,随机的)图案以及周期性图案,例如菱形图案、方形图案、矩形图案、三角形图案、各种多边形图案、波纹状图案、棱角状图案、互连图案(例如,在电子装置、显示器、太阳能电池板、储能装置(例如蓄电池或超级电容器)中的电路形式),或其任何组合。图1I说明,尽管形成图案,但所述图案的“线”部分的放大图揭露,个

别“线”部分的配置包括与图 1D 到图 1G 以及下文的图 2 中所说明的配置中的任一者或组合类似的表面嵌入添加剂。添加剂 164(以及图 1D 到图 1G 和下文的图 2 中所说明的添加剂)合意地包括金属纳米线,例如银(或 Ag)纳米线、铜(或 Cu)纳米线或其组合,具有平均起来比图案的特征长度(例如,个别“线”部分的长度)短的纵向尺寸、平均起来比图案的特征宽度(例如,个别“线”部分的宽度)长的纵向尺寸,或二者。其它类型添加剂以及其它添加剂组合也可代替或组合例如纳米粒子(包括金属纳米粒子,如银纳米粒子)等金属纳米线使用。在一些实施例中,添加剂 164 可经烧结或以其它方式熔合而形成实心线,其可充当互连或互连网格,用于例如触摸屏装置和智能窗等装置中。这些实施例提供许多优于常规方法的优势,包括耐久性增强以及允许省略可能倾向于分层以及可能抑制导电性或增加电阻的涂层或其它结合材料。

[0058] 图 2A 到图 2G 中说明表面嵌入结构的其它配置。图 2A 到图 2G 中所说明的表面嵌入结构的某些方面可按与以上图 1D 到图 1H 中所说明和描述类似地方式实施,并且这些方面在下文不作重复。

[0059] 图 2A 是形成网络的表面嵌入添加剂的示意图,其中所述网络包括呈不同类型纳米线、不同类型纳米管或其组合形式的至少两种不同类型的添加剂 200 和 202。一般说来,添加剂 200 与 202 可例如在其尺寸、形状、材料组成或其组合方面不同。如图 2A 中所说明,添加剂 200 和 202 是以特定布置(例如分层布置)定位于嵌入区 204 内。每一层可主要包括个别不同类型的添加剂,不过不同类型的添加剂也混杂于各层之间。添加剂 200 和 202 的这种分层布置也可依据不同嵌入区进行描述,其中每一不同类型的添加剂是定位于个别嵌入区内。尽管添加剂 200 和 202 是以完全嵌入的形式说明,但预期添加剂 200 和 202 中至少有一些可为部分嵌入且表面暴露的。图 2B 是类似于图 2A 的示意图,但具有呈不同类型纳米粒子形式的至少两种不同类型的添加剂 206 和 208。也预期可包括纳米粒子与纳米线和纳米管中任一者或两者的组合。进一步预期本文中依据一种特定类型添加剂描述的其它实施例可用不同类型的添加剂实施。尽管添加剂 206 和 208 是以完全嵌入的形式说明,但预期添加剂 206 和 208 中至少有一些可为部分嵌入且表面暴露的。

[0060] 图 2C 是表面嵌入添加剂 210 的示意图,表面嵌入添加剂 210 部分嵌入对应于衬底的主体材料 212 中,并且其中涂层 214 填充于添加剂 210 周围的至少一层中,完全覆盖添加剂 210 或使其部分暴露,如图 2C 中所说明。涂层 214 可具有与主体材料 212(或本文所述的其它主体材料)相同或类似的组成,或者可具有不同组成以提供附加的或改良的功能性,例如当使用导电材料或半导体(例如 ITO、ZnO(i)、ZnO:Al、ZnO:B、SnO₂:F、Cd₂SnO₄、CdS、ZnS、其它经掺杂金属氧化物、导电或半导体聚合物、基于富勒烯(fullerene)的涂层(例如基于碳纳米管的涂层)或另一透明导电材料)实施时充当缓冲层以调整功函数(在用于太阳能电池的 TCE 情况下),或为电流的流动提供导电通路,代替或组合由表面嵌入添加剂 210 所提供的导电通路。在 ITO 的情况下,例如,表面嵌入添加剂 210 的存在可通过允许使用减少的量的 ITO,并因此允许减小的厚度的涂层 214(相对于添加剂 210 不存在的情形),例如小于约 100nm,例如不大于约 75nm、不大于约 50nm、不大于约 40nm、不大于约 30nm、不大于约 20nm、不大于约 10nm 且下至约 5nm 或更低的厚度,来节省成本。此外,表面嵌入添加剂 210 的存在可允许溶液沉积 ITO(代替溅镀)并以低温固化。所得导电性相对较低的 ITO 层仍能满足功函数匹配,同时添加剂 210 可减少在无高温固化情况下由溶液沉积的 ITO

所展现的导电性降低。预期添加剂 210 可布置成图案形式（例如，网格图案或任何其它图案，例如以上关于图 1H 所述），并且形成的涂层 214 可具有实质上相配的图案（例如，相配的网格图案或任何其它相配的图案，如以上关于图 1H 所述），由此完全覆盖添加剂 210 或使其部分暴露。

[0061] 图 2D 是类似于图 1D 的示意图，但其中纳米粒子 216 组合纳米线 218（或其它高纵横比添加剂）一起嵌入表面并且定位于“平面”或“类平面”的嵌入区 222 内。尽管未图示，但纳米粒子 216 和纳米线 218 中任一者或两者可完全在顶部嵌入表面 220 之下（例如，类似于图 1E 或图 1F 中所说明的配置）。

[0062] 图 2E 是类似于图 1D 的示意图，但具有呈不同类型纳米线、不同类型纳米管或纳米线与纳米管的组合形式的至少两种不同类型的添加剂 224 和 226。尽管未图示，但不同类型添加剂 224 和 226 中任一者或两者可完全在顶部嵌入表面 228 之下（例如，类似于图 1E 或图 1F 中所说明的配置）。

[0063] 图 2F 是例如呈膜形式的主体材料 230 的示意图，并且其中主体材料 230 在主体材料 230 的任一侧上嵌入有添加剂。具体说来，添加剂 232 至少部分嵌入主体材料 230 的顶部嵌入表面 236 中，并且邻近于顶部嵌入表面 236 且在主体材料 230 的嵌入区 240 内定位，而添加剂 234 至少部分嵌入主体材料 230 的底部嵌入表面 238 中，并且邻近于底部嵌入表面 238 且在主体材料 230 的嵌入区 242 内定位。预期对于主体材料 230 的任何特定侧面，可以与如上文及下文随后描述类似的方式实施主体材料 230 中添加剂的嵌入程度或包括不同类型的添加剂。进一步预期添加剂可嵌入主体材料 230 的其它表面中，例如主体材料 230 的任一个或一个以上横向表面。

[0064] 图 2F 中所说明的表面嵌入结构可适用于例如储能装置，其中主体材料 230 包括固体聚合物电解质材料，并且添加剂 232 和 234 充当一对电极或集电器，且包括呈纳米粒子、微米粒子、纳米线、微米线、纳米管、微米管形式或其它形式或者这些形式的组合的导电材料，例如碳、金属、金属氧化物、碳黑、石墨烯或其组合。图 2F 中所说明的表面嵌入结构也可适用于例如触摸屏装置，其中添加剂 232 和 234 充当一对电极，并且在添加剂 232 与 234 中间的主体材料 230 区域充当薄膜隔板。

[0065] 图 2G 是类似于图 2C 的示意图，但其中表面嵌入添加剂 244 部分嵌入主体材料 246 中，主体材料 246 对应于安置于衬底 248 顶部上的涂层，且其中另一涂层 250 填充于添加剂 244 周围的至少一层中并与添加剂 244 电耦联，使其部分暴露或完全覆盖添加剂 244，如图 2G 中所说明。通过完全覆盖添加剂 244，所得涂层 250 的表面相当光滑（例如，光滑度或粗糙度实质上相当于在添加剂 244 不存在下涂层 250 的固有光滑度或粗糙度）。涂层 250 可具有与主体材料 246（或本文所述的其它主体材料）相同或类似的组成，或者可具有不同组成以提供附加的或改良的功能性，例如当使用导电材料或半导体（例如 IT0、ZnO(i)、ZnO:Al、ZnO:B、SnO₂:F、Cd₂SnO₄、CdS、ZnS、其它经掺杂金属氧化物、导电或半导体聚合物、基于富勒烯的涂层（例如基于碳纳米管的涂层）或另一透明导电材料）实施时充当缓冲层以调整功函数（在用于太阳能电池的 TCE 情况下），或为电流的流动提供导电通路，代替或组合由表面嵌入添加剂 244 所提供的导电通路。在 IT0 的情况下，例如，表面嵌入添加剂 244 的存在可通过允许使用减少的量的 IT0，并因此允许减小的厚度的涂层 250（相对于添加剂 244 不存在的情形），例如小于约 100nm，例如不大于约 75nm、不大于约 50nm、不大于约 40nm、不大

于约 30nm、不大于约 20nm、不大于约 10nm 且下至约 5nm 或更低的厚度,来节省成本。此外,表面嵌入添加剂 244 的存在可允许溶液沉积 ITO(代替溅镀)并以低温固化。所得导电性相对较低的 ITO 层仍能满足功函数匹配,同时添加剂 244 可减少在无高温固化情况下由溶液沉积的 ITO 所展现的导电性降低。预期添加剂 244 可布置成图案形式(例如,网格图案或任何其它图案,例如以上关于图 1H 所述),并且形成的涂层 250 可具有实质上相配的图案(例如,相配的网格图案或任何其它相配的图案,如以上关于图 1H 所述),由此完全覆盖添加剂 244 或使其部分暴露。

[0066] 本文所述的某些表面嵌入结构一方面在主体材料中提供垂直添加剂浓度梯度,即,这一梯度是沿主体材料的厚度方向。整体并入(Bulk incorporation)(例如,如图 1A 中所说明)旨在于整个主体材料中提供均匀的垂直添加剂浓度梯度,但在实践中,凝聚作用和其它作用可能会阻止此种均匀梯度的达成。对于常规涂布实施方案(例如,如图 1B 中所说明),垂直添加剂浓度梯度可存在于涂层与底层衬底之间;然而,且类似于整体并入,常规涂布实施方案旨在于整个涂层中提供均匀的垂直添加剂浓度梯度。相比之下,根据添加剂在主体材料嵌入区内的定位,表面嵌入结构允许可变、可控制的垂直添加剂浓度梯度。对于某些实施方案,添加剂在嵌入区内的定位范围应使得至少大部分(以重量、体积或数量密度计)添加剂被包括在嵌入区内,因此包括至少 60%(以重量、体积或数量密度计)添加剂,因此包括至少 70%(以重量、体积或数量密度计)添加剂,因此包括至少 80%(以重量、体积或数量密度计)添加剂,或因此包括至少 90%(以重量、体积或数量密度计)添加剂,或因此包括至少 95%(以重量、体积或数量密度计)添加剂。举例来说,实质上所有的添加剂都可定位于嵌入区内,以致主体材料的其余部分实质上不含添加剂。

[0067] 一般说来,添加剂可包括导电材料、半导体或其组合,其可呈纳米级添加剂、微米级添加剂以及大小在亚 nm 范围内的添加剂。举例来说,至少一种添加剂可具有在约 0.1nm 到约 1mm 范围内的截面尺寸(或添加剂群体可具有平均截面尺寸)。在一些实施例中,所述截面尺寸(或平均截面尺寸)在约 1nm 到约 100nm、约 1nm 到约 20nm、约 20nm 到约 100nm、约 1nm 到约 50 微米、约 100nm 到约 1 微米、约 1nm 到约 100 微米或约 500nm 到约 50 微米范围内。在一些实施例中,实质上所有添加剂都具有在约 0.1nm 到约 1mm 或约 0.1nm 到约 100 微米范围内的截面尺寸。

[0068] 导电材料的实例包括金属(例如,银、铜和金)、金属合金、基于碳的导体(例如,碳纳米管、石墨烯和巴克球)、任选经掺杂的金属氧化物(例如,ITO、ZnO(i)、ZnO:A1、ZnO:B、SnO₂:F、Cd₂SnO₄、CdS、ZnS 和其它经掺杂金属氧化物)、导电聚合物和其任何组合。半导体材料的实例包括半导体聚合物、第 IVB 族元素(例如,碳(或 C)、硅(或 Si)和锗(或 Ge))、第 IVB-IVB 族二元合金(例如,碳化硅(或 SiC)和锗化硅(或 SiGe))、第 IIB-VIB 族二元合金(例如,硒化镉(或 CdSe)、硫化镉(或 CdS)、碲化镉(或 CdTe)、氧化锌(或 ZnO)、硒化锌(或 ZnSe)、碲化锌(或 ZnTe)和硫化锌(或 ZnS))、第 IIB-VIB 族三元合金(例如,碲化镉(或 CdZnTe)、碲化镉汞(或 HgCdTe)、碲化镉汞(或 HgZnTe)和硒化镉汞(或 HgZnSe))、第 IIIB-VB 族二元合金(例如,铟化铝(或 AlSb)、砷化铝(或 AlAs)、氮化铝(或 AlN)、磷化铝(或 AlP)、氮化硼(或 BN)、磷化硼(或 BP)、砷化硼(或 BAs)、铟化镓(或 GaSb)、砷化镓(或 GaAs)、氮化镓(或 GaN)、磷化镓(或 GaP)、铟化铟(或 InSb)、砷化铟(或 InAs)、氮化铟(或 InN)和磷化铟(或 InP))、第 IIIB-VB 族三元合金(例如,砷化镓铝

(或 AlGaAs 或 $Al_xGa_{1-x}As$)、砷化镓铟 (或 InGaAs 或 $In_xGa_{1-x}As$)、磷化镓铟 (或 InGaP)、砷化铟铝 (或 AlInAs)、铟化铟铝 (或 AlInSb)、氮砷化镓 (或 GaAsN)、磷砷化镓 (或 GaAsP)、氮化镓铝 (或 AlGaN)、磷化镓铝 (或 AlGaP)、氮化镓铟 (或 InGaN)、铟砷化铟 (或 InAsSb) 和铟化镓铟 (或 InGaSb)、第 IIIB-VB 族四元合金 (例如, 磷化铟镓铝 (或 AlGaInP)、磷砷化镓铝 (或 AlGaAsP)、磷砷化镓铟 (或 InGaAsP)、磷砷化铟铝 (或 AlInAsP)、氮砷化镓铝 (或 AlGaAsN)、氮砷化镓铟 (或 InGaAsN)、氮砷化铝铟 (或 InAlAsN) 和氮铟砷化镓 (或 GaAsSbN)) 以及第 IIIB-VB 族五元合金 (例如, 铟砷氮化铟镓 (或 GaInNAsSb) 和磷铟砷化铟镓 (或 GaInAsSbP))、第 IB-VIIB 族二元合金 (例如, 氯化亚铜 (或 CuCl))、第 IVB-VIB 族二元合金 (例如, 硒化铅 (或 PbSe)、硫化铅 (或 PbS)、碲化铅 (或 PbTe)、硫化锡 (或 SnS) 和碲化锡 (或 SnTe))、第 IVB-VIB 族三元合金 (例如, 碲化锡铅 (或 PbSnTe)、碲化锡铟 (或 Tl_2SnTe_3) 和碲化锗铟 (或 Tl_2GeTe_3))、第 VB-VIB 族二元合金 (例如, 碲化铋 (或 Bi_2Te_3))、第 IIB-VB 族二元合金 (例如, 磷化镉 (或 Cd_3P_2)、砷化镉 (或 Cd_3As_2)、铟化镉 (或 Cd_3Sb_2)、磷化锌 (或 Zn_3P_2)、砷化锌 (或 Zn_3As_2) 和铟化锌 (或 Zn_3Sb_2))、以及第 IB 族 (或第 11 族) 元素、第 IIB 族 (或第 12 族) 元素、第 IIIB 族 (或第 13 族) 元素、第 IVB 族 (或第 14 族) 元素、第 VB 族 (或第 15 族) 元素、第 VIB 族 (或第 16 族) 元素以及第 VIIB 族 (或第 17 族) 元素的其它二元、三元、四元或更高级合金, 例如硒化镓铟铜 (或 CIGS), 以及其任何组合。

[0069] 添加剂可包括例如纳米粒子、纳米线、纳米管 (例如多壁纳米管 (“MWNT”)、单壁纳米管 (“SWNT”)、双壁纳米管 (“DWNT”)、石墨化或改良的纳米管)、富勒烯、巴克球、石墨烯、微米粒子、微米线、微米管、芯-壳纳米粒子或微米粒子、芯-多壳纳米粒子或微米粒子、芯-壳纳米线, 以及形状实质上呈管状、立方形、球形或锥状且特征为非晶形、结晶、正方晶系、六方晶系、三角晶系、斜方晶系、单斜晶系或三斜晶系的其它添加剂, 或其任何组合。

[0070] 芯-壳粒子和芯-壳纳米线的实例包括具有铁磁芯 (例如, 铁、钴、镍、锰以及其氧化物和与这些元素中的一者或一者以上形成的合金) 以及由金属、金属合金、金属氧化物、碳或其任何组合 (例如, 银、铜、金、铂、ZnO、ZnO(i)、ZnO:Al、ZnO:B、SnO₂:F、Cd₂SnO₄、CdS、ZnS、TiO₂、ITO、石墨烯以及本文作为适合添加剂列出的其它材料) 形成的壳者。芯-壳纳米线的一个特定实例是具有 Ag 芯和 Au 壳 (或者铂壳或另一类型的壳) 者, 所述 Au 壳包围银芯以减少或防止银芯氧化。

[0071] 添加剂也可包括例如功能性试剂 (例如特异材料), 代替或组合导电材料和半导体。具有独特电磁特性的特异材料和相关人工复合结构可包括例如开口环谐振器、环形谐振器、隐形装置 (cloaking device)、纳米结构化抗反射层、高吸收层、理想透镜、集线器、微型集线器、电磁能聚焦器、耦合器等。添加剂也可包括例如反射、吸收或散射电磁辐射 (例如红外辐射、紫外辐射和 x 射线辐射中任一种或一种以上) 的材料。这些材料包括例如 Au、Ge、TiO₂、Si、Al₂O₃、CaF₂、ZnS、GaAs、ZnSe、KCl、ITO、氧化锡、ZnO、MgO、CaCO₃、二苯甲酮、苯并三唑、受阻胺光稳定剂、氰基丙烯酸酯、水杨基型化合物、Ni、Pb、Pd、Bi、Ba、BaSO₄、铜、U、Hg、金属氧化物或其任何组合。用于添加剂的材料的其他实例包括 PbSO₄、SnO₂、Ru、As、Te、In、Pt、Se、Cd、S、Sn、Zn、二硒化铟铜 (“CIS”)、Cr、Ir、Nd、Y、陶瓷 (例如玻璃)、二氧化硅、有机荧光染料, 或其任何组合。

[0072] 添加剂也可包括例如含聚合物纳米管、含聚合物纳米粒子、含聚合物纳米线、半导

电纳米管、绝缘纳米管、纳米天线、由铁磁材料形成的添加剂、由铁磁芯和高导电性壳形成的添加剂、有机金属纳米管、金属纳米粒子或微米粒子、由压电材料形成的添加剂、由量子点形成的添加剂、具有掺杂剂的添加剂、聚光和陷光结构、光学硅整流二极管、纳米级薄片、纳米共轴结构、波导结构、金属纳米晶体、半导体纳米晶体,以及由以下各物形成的添加剂:多色性试剂 (multichromic agent)、氧化物、化学变色试剂、合金、压色试剂、热变色试剂、光致变色试剂、辐射变色试剂、电致变色试剂;特异材料、硝酸银、磁致变色试剂、毒素中和剂、芳香族物质、催化剂、润湿剂、盐、气体、液体、胶体、悬浮液、乳液、增塑剂、抗 UV 剂、发光剂、抗细菌剂、抗静电剂、山嵛基三甲基氯化铵、椰油酰胺丙基甜菜碱、磷酸酯、聚乙二醇酯、多元醇、二壬基萘磺酸、钌金属有机染料、氧化钛、耐磨剂、石墨烯、酞菁铜、耐指纹剂、防雾剂、抗 UV 剂、着色剂、抗反射剂、抗红外线剂、高反射率试剂、滤光剂、香料、除臭剂、树脂、润滑剂、增溶剂、稳定剂、表面活性剂、荧光剂、活性炭、调色剂、电路元件、绝缘体、导体、导电流体、磁性添加剂、电子添加剂、等离子体添加剂、电介质添加剂、谐振添加剂、发光分子、荧光分子、谐振腔 (cavity)、透镜、冷阴极、电极、纳米锥 (nanopyramid)、谐振器、传感器、制动器、换能器、晶体管、激光、振荡器、光电检测器、光子晶体、共轭聚合物、非线性元件、复合物、多层、化学惰性试剂、移相结构、放大器、调节器、开关、光生伏打电池、发光二极管、耦合器、防结块剂和防滑剂 (例如硅藻土、滑石、碳酸钙、二氧化硅和硅酸盐);增滑剂和润滑剂 (例如脂肪酸酰胺、芥酸酰胺、油酰胺、脂肪酸酯、金属硬脂酸盐、蜡和酰胺掺合物)、抗氧化剂 (例如,胺类、酚类、有机磷酸酯类、硫酯类和钝化剂类)、抗静电剂 (例如,阳离子型抗静电剂、季铵盐和化合物、膦盐、铊、阴离子型科斯塔特抗静电剂 (anionic counterstat)、导电聚合物、胺类和脂肪酸酯类)、生物杀灭剂 (例如,10,10'-氧基双吩恶砒 (或 OBPA)、胺中和的磷酸酯、2-巯基吡啶-1-氧化锌 (或锌-OMADINE)、2-正辛基-4-异噻唑啉-3-酮、DCOIT、TRICLOSAN、CAPTAN 和 FOLPET)、光稳定剂 (例如,紫外光吸收剂、二苯甲酮、苯并三唑、苯甲酸酯、水杨酸酯、镍有机络合物、受阻胺光稳定剂 (或 HALS) 和含镍化合物)、导电聚合物 (例如,聚苯胺、聚(乙炔)、聚(吡咯)、聚(噻吩)、聚(对亚苯基硫醚)、聚(对苯乙炔) (或 PPV)、聚(3-烷基噻吩)、聚吡啶、聚茈、聚吡唑、聚甘菊环、聚氮杂卓、聚(芴)、聚萘、黑色素、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩) (或 PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸酯) (或 PSS)、PEDOT-PS、PEDOT-聚甲基丙烯酸 (或 PEDOT-PMA)、聚(3-己基噻吩) (或 P3HT)、聚(3-辛基噻吩) (或 P3OT)、聚(C-61-丁酸甲酯) (或 PCBM) 和聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-苯乙炔] (或 MEH-PPV)), 本文作为适合主体材料列出的任何材料,或其任何组合。

[0073] 对于某些实施方案,需要例如呈纳米线、纳米管和其组合形式的高纵横比添加剂。举例来说,合意的添加剂包括由碳或其它材料形成的纳米管 (例如 MWNT、SWNT、石墨化 MWNT、石墨化 SWNT、改良的 MWNT、改良的 SWNT 和含聚合物的纳米管);由金属、金属氧化物、金属合金或其它材料形成的纳米线 (例如 Ag 纳米线、Cu 纳米线、氧化锌纳米线 (未掺杂,或掺杂有例如铝、硼、氟等)、氧化锡纳米线 (未掺杂,或掺杂有例如氟)、氧化锡镉纳米线、ITO 纳米线、含聚合物的纳米线和 Au 纳米线),以及具有多种形状 (无论是球形、锥形还是其它形状) 的其它导电或半导体材料。添加剂的其它实例包括由活性碳、石墨烯、碳黑、科琴碳黑 (ketjen black) 形成的添加剂,以及由金属、金属氧化物、金属合金或其它材料形成的纳米粒子 (例如,Ag 纳米粒子、Cu 纳米粒子、氧化锌纳米粒子、ITO 纳米粒子和 Au 纳米粒子)。

[0074] 一般说来,主体材料可具有多种形状和大小,可为透明、半透明或不透明的,可为柔性、可弯曲、可折叠或刚性的,可为电磁不透明或电磁透明的,并且可为导电、半导体或绝缘的。主体材料可呈衬底形式,或可呈安置于衬底或另一材料的顶部上的一个涂层或多涂层形式。适合主体材料的实例包括有机材料、无机材料以及混杂有机-无机材料。举例来说,主体材料可包括热塑性聚合物、热固性聚合物、弹性体,或者其共聚物或其它组合,例如选自聚烯烃、聚乙烯(或PE)、聚丙烯(或PP)、聚丙烯酸酯、聚酯、聚砜、聚酰胺、聚酰亚胺、聚氨基甲酸酯、聚乙烯基、氟聚合物、聚碳酸酯(或PC)、聚砜、聚乳酸、基于烯丙基二甘醇碳酸酯的聚合物、基于腈的聚合物、丙烯腈丁二烯苯乙烯(或ABS)、基于苯氧基的聚合物、亚苯基醚/氧化物、塑料溶胶、有机溶胶、聚乙乳酸纤维材料(plastarch material)、聚缩醛、芳香族聚酰胺、聚酰胺-酰亚胺、聚芳基醚、聚醚酰亚胺、聚芳基砜、聚丁烯、聚碳酸酯、聚酮、聚甲基戊烯、聚亚苯基、聚苯乙烯、高冲击强度聚苯乙烯、基于苯乙烯顺丁烯二酸酐的聚合物、基于聚烯丙基二甘醇碳酸酯单体的聚合物、基于双顺丁烯二酰亚胺的聚合物、聚邻苯二甲酸烯丙基酯、热塑性聚氨基甲酸酯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、共聚酯(例如可以商标 Tritan™得到)、聚氯乙烯(或PVC)、基于丙烯酸的聚合物、聚对苯二甲酸乙二醇酯(或PETG)、聚对苯二甲酸乙二酯(或PET)、环氧树脂、含环氧基的树脂、基于三聚氰胺的聚合物、硅酮和其它含硅聚合物(例如,聚硅烷和聚倍半硅氧烷)、基于乙酸酯的聚合物、聚(反丁烯二酸丙二酯)、聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)、聚3-羟基丁酸酯聚酯、聚酰胺、聚己内酯、聚乙醇酸(或PGA)、聚乙交酯、聚乳酸(或PLA)、聚丙交酯酸塑料(poly lactide acid plastics)、聚苯乙炔、导电聚合物(例如,聚苯胺、聚(乙炔)、聚(吡咯)、聚(噻吩)、聚(对亚苯基硫醚)、聚(对苯乙炔)(或PPV)、聚(3-烷基噻吩)、聚吡咯、聚芘、聚咪唑、聚甘菊环、聚氮杂卓、聚(芴)、聚萘、黑色素、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)(或PEDOT)、聚(苯乙烯磺酸酯)(或PSS)、PEDOT-PSS、PEDOT-聚甲基丙烯酸(或PEDOT-PMA)、聚(3-己基噻吩)(或P3HT)、聚(3-辛基噻吩)(或P3OT)、聚(C-61-丁酸甲酯)(或PCBM)和聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基-己氧基)-1,4-苯乙炔](或MEH-PPV)、聚烯烃、液晶聚合物、聚氨基甲酸酯、聚酯、共聚酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)共聚物、基于四氟乙烯的聚合物、磺酸化四氟乙烯共聚物、离聚物、氟化离聚物、对应于或包括于聚合物电解质膜中的聚合物、基于乙烷磺酰基氟的聚合物、基于2-[1-[二氟-[(三氟乙基)氧基]甲基]-1,2,2,2-四氟乙氧基]-1,1,2,2-四氟-的聚合物(与四氟乙烯、四氟乙烯-全氟-3,6-二氧杂-4-甲基-7-辛烷磺酸的共聚物)、聚丙烯、聚丁烯、聚异丁烯、聚异戊二烯、聚苯乙烯、聚乳酸、聚乙交酯、聚乙醇酸、聚己内酯、基于偏二氟乙烯的聚合物、基于三氟乙烯的聚合物、聚(偏二氟乙烯-三氟乙烯)、聚苯乙炔、基于酞菁铜的聚合物、石墨烯、聚(反丁烯二酸丙二酯)、赛璐玢(cellophane)、基于铜铵的聚合物、螺萦(rayon),以及生物聚合物(例如乙酸纤维素(或CA)、乙酸丁酸纤维素(或CAB)、乙酸丙酸纤维素(或CAP)、丙酸纤维素(或CP)、基于尿素的聚合物、木材、胶原蛋白、角蛋白、弹性蛋白、硝基纤维素、聚乙乳酸纤维、赛璐珞(celloid)、竹子、生物源性聚乙烯、碳化二亚胺、软骨、硝酸纤维素、纤维素、几丁质、壳聚糖、结缔组织、酞菁铜、棉纤维素、弹性蛋白、葡糖胺聚糖、亚麻布、透明质酸、硝基纤维素、纸、羊皮纸(parchment)、聚乙乳酸纤维、淀粉、基于淀粉的塑料、偏二氟乙烯和粘胶纤维(viscose)),或其任何单体、共聚物、掺合物或其它组合。适合主体材料的其它实例包括陶瓷(例如,基于SiO₂的玻璃;基于SiO_x的玻璃;基于TiO_x的玻璃;基于SiO_x玻璃的其它钛、

铈、镁类似物；旋涂式玻璃；由溶胶-凝胶加工形成的玻璃、硅烷前驱物、硅氧烷前驱物、硅酸盐前驱物、原硅酸四乙酯、硅烷、硅氧烷、磷硅酸盐、旋涂式玻璃、硅酸盐、硅酸钠、硅酸钾、玻璃前驱物、陶瓷前驱物、倍半硅氧烷、金属倍半硅氧烷 (metallasilsesquioxane)、多面体低聚倍半硅氧烷、卤代硅烷、聚酰亚胺、PMMA 光致抗蚀剂、溶胶-凝胶、硅-氧化物、硅酮、锡氧烷、硅硫烷、硅氮烷、聚硅氮烷、茂金属、二氯二茂钛、二氯二茂钒；以及其它类型玻璃)、陶瓷前驱物、聚合物-陶瓷复合物、聚合物-木材复合物、聚合物-碳复合物(例如,由科琴碳黑、活性碳、碳黑、石墨烯以及其它形式的碳形成)、聚合物-金属复合物、聚合物-氧化物,或其任何组合。

[0075] 主体材料可为例如 n 掺杂、p 掺杂或未掺杂的。嵌入的添加剂可为例如 n 掺杂、p 掺杂或未掺杂的。如果主体材料为导电或半导电的,那么可以使用经 n 掺杂、p 掺杂或两者的添加剂来形成 p-n 结装置、晶体管、二极管、发光二极管、传感器、记忆体装置、太阳能转电能装置等等。

[0076] 图 1A 的配置与本文所述的某些表面嵌入结构(例如,如图 1D 到图 1H 以及图 2A 到图 2G 中所说明)之间的至少一个差异在于整体并入特征,即图 1A 的衬底 104 具有添加剂 102 随机且相对均匀地分布于整个衬底 104 中。相比之下,在本文所述的表面嵌入结构中,添加剂可主要限制于主体材料的“平面”或“类平面”的嵌入区,使得添加剂的拓扑无序减少,并且使添加剂之间结形成的发生增加,由此改进导电性。尽管嵌入区有时被称为“平面”,但应理解,所述嵌入区通常不严格地为二维的,因为添加剂本身通常是三维的。而“平面”可以相对的含义使用,其中添加剂在主体材料某一区域内具有相对较薄、平板状(或分层)的局部浓度,且其中添加剂基本上不存在于主体材料其余部分中。还应理解,嵌入区可称为“平面”,即使这一嵌入区可具有大于(例如数倍于)添加剂的特征尺寸的厚度,例如在图 1F、图 2A 和图 2B 中。嵌入区可邻近于主体材料的一侧、邻近于主体材料的中部或邻近于沿主体材料厚度方向的任何任意位置定位,并且多个嵌入区可邻近于彼此定位或在主体材料内彼此间隔分开。每一嵌入区可包括一种或一种以上类型的添加剂,并且这些嵌入区(其定位于同一主体材料中)可包括不同类型的添加剂。通过将添加剂限制于主体材料的一组“平面”嵌入区(与随机分布于整个主体材料中相对),每单位面积指定量的添加剂可以达到较高的导电性。未限制于嵌入区的任何添加剂表示过量的添加剂,可以忽略。

[0077] 图 1B 的配置与本文所述的某些表面嵌入结构(例如,如图 1D 到图 1H 以及图 2A 到图 2G 中所说明)之间的至少一个差异在于常规涂布特征,即图 1B 的涂层 110 具有添加剂 108 混合于整个涂层 110 中,涂层 110 是安置在衬底 112 的顶部上。参看涂层 110 本身,涂层 110 的特征在于类似于图 1A 中所示配置(整体并入的情形)的配置,其中添加剂 108 随机且相对均匀地分布于整个涂层 110 中。相比之下,在本文所述的某些表面嵌入结构中,添加剂不是均匀地定位于整个涂层中,而是可基本上限制于衬底的“平面”或“类平面”的嵌入区,无需任何涂层或其它二级材料来将添加剂结合于衬底,而在其它表面嵌入结构(例如,如图 1G 和图 2G 中所说明),添加剂可基本上限制于涂层的“平面”或“类平面”的嵌入区,而不是均匀地定位于整个涂层中。添加剂限制于“平面”或“类平面”的嵌入区使得添加剂的拓扑无序减少并且使添加剂之间结形成的发生增加,由此改进导电性。另外,图 1B 的涂层 110 易受破坏,因为涂层 110 顶部上的暴露材料可容易地用透明胶带、粘性力或磨削力,或者其它力去除,并且可具有自表面移开的倾向。含有添加剂 108 的涂层 110 也可分层、破裂、

剥落、起泡或经历其它变形,这可通过本文所述的某些表面嵌入结构克服,在所述表面嵌入结构中,添加剂是直接嵌入衬底中,无需任何涂层或其它二级材料来达到结合目的。另外,涂层 110 的表面可相当粗糙(例如,由添加剂 108 的拓扑无序所引起,其中一些添加剂 108 延伸到涂层 110 的表面之外),这会引发电短路(electrical short)并阻止与邻近装置层的紧密接触。这与本文所述的可具有耐久、光滑表面特征的表面嵌入结构形成对比。在添加剂实质上或完全嵌入主体材料中(例如,如图 1E 和图 1F 中所说明)的情形下,所得表面嵌入结构的嵌入表面相当光滑(例如,光滑度或粗糙度与在经嵌入添加剂不存在下主体材料的光滑度或粗糙度实质上相当),且嵌入表面的表面积都没有、不大于约 1%、不大于约 5%、不大于约 10%、不大于约 25%或不大于约 50%被暴露的添加剂占据(例如,如通过取得嵌入表面的顶视图或嵌入表面的其它二维表示法,并确定由暴露的添加剂引起的表面积覆盖百分比来测量)。

[0078] 图 1C 的配置与本文所述的某些表面嵌入结构(例如,如图 1D 到图 1H 以及图 2A 到图 2G 中所说明)之间的至少一个差异在于表面沉积特征,即添加剂 116 安置于衬底 118 的顶部上,未将任何添加剂 116 嵌入衬底 118 中。图 1C 的表面沉积结构 114 易受破坏,因为衬底 118 顶部上沉积的材料可容易地用透明胶带、粘性力或磨削力,或者其它力去除,并且可具有自表面移开的倾向。另外,表面沉积结构 114 的表面相当多孔(例如,由表面沉积的添加剂 116 之间的间隙、添加剂 116 堆叠于彼此顶部上或二者引起),这可在实现涂布于或以其它方式施加于表面沉积的添加剂 116 顶部上的另一材料的适当渗透方面产生问题,由此产生孔隙或其它界面缺陷。此外,表面沉积结构 114 的表面可相当粗糙,这可引起电短路并阻止与邻近装置层的紧密接触。这与本文所述的可具有耐久、相对无孔的光滑表面特征的表面嵌入结构形成对比。在添加剂实质上或完全嵌入主体材料中(例如,如图 1E 和图 1F 中所说明)的情形下,所得表面嵌入结构的嵌入表面相当光滑(例如,光滑度或粗糙度与在嵌入的添加剂不存在下主体材料的光滑度或粗糙度实质上相当),且嵌入表面的表面积都没有、不大于约 1%、不大于约 5%、不大于约 10%、不大于约 25%或不大于约 50%被暴露的添加剂占据(例如,如通过取得嵌入表面的顶视图或嵌入表面的其它二维表示法,并确定由暴露的添加剂引起的表面积覆盖百分比来测量)。此外,与本文所述的表面嵌入结构相比,表面沉积结构 114 可具有较高的薄层电阻或较低的导电性。

[0079] 在一些实施例中,表面嵌入结构可具有嵌入主体材料中的添加剂,约 10 体积%(或更低,例如约 0.1 体积%)嵌入于嵌入表面中且高达约 100 体积%嵌入于嵌入表面中,并且可具有以不同的表面积覆盖率,例如以约 0.1%(或更低)表面积覆盖率到高达约 99.9%(或更高)表面积覆盖率暴露的添加剂。举例来说,就相对于添加剂总体积的嵌入于嵌入表面之下的添加剂体积来说,至少一种添加剂可具有在约 10%到约 100%,例如约 10%到约 50%,或约 50%到约 100%范围内的嵌入体积百分比(或添加剂群体可具有平均嵌入体积百分比)。

[0080] 在一些实施例中,表面嵌入结构可具有厚度大于所用添加剂的特征尺寸(例如,对于纳米线,大于个别纳米线的直径或所有纳米线的平均直径)的嵌入区,并且添加剂基本上限制于厚度小于主体材料总厚度的嵌入区中。举例来说,嵌入区的厚度可为主体材料总厚度的不大于约 80%,例如所述总厚度的不大于约 50%、不大于约 40%、不大于约 30%、不大于约 20%、不大于约 10%或不大于约 5%。

[0081] 在一些实施例中,添加剂可嵌入主体材料中,相对于所用添加剂的特征尺寸达到不同程度(例如,对于纳米线,相对于个别纳米线的直径或所有纳米线的平均直径)。举例来说,就在嵌入表面之下的添加剂上最远的嵌入点的距离来说,至少一种添加剂可嵌入达到超过约100%的特征尺寸的程度,或可嵌入达到不超过约100%的特征尺寸的程度,例如特征尺寸的至少约5%或约10%且最多约80%、最多到约50%或最多约25%。作为另一实例,添加剂群体平均起来可嵌入达到超过约100%的特征尺寸的程度,或可嵌入达到不超过约100%的特征尺寸的程度,例如特征尺寸的至少约5%或约10%且最多约80%、最多约50%或最多约25%。应理解,添加剂嵌入主体材料中所达到的程度可影响嵌入表面的粗糙度,例如当作为整个嵌入表面的高度变化程度(例如,相对于平均高度的标准偏差)测量时。比较例如图1D与图C,图1D的表面嵌入结构120的粗糙度小于部分嵌入的添加剂130的特征尺寸,而图1C的结构114的粗糙度至少为表层地沉积的添加剂116的特征尺寸并且可为所述特征尺寸的约2倍(或更高)(例如,由添加剂116堆叠于彼此的顶部上所致)。

[0082] 在一些实施例中,至少一种添加剂可延伸到主体材料的嵌入表面之外约0.1nm到约1cm,例如约1nm到约50nm、约50nm到100nm或约100nm到约100 μ m。在其它实施例中,添加剂群体平均起来可延伸到主体材料的嵌入表面之外约0.1nm到约1cm,例如约1nm到约50nm、约50nm到100nm或约100nm到约100 μ m。在其它实施例中,主体材料实质上所有表面积(例如,嵌入表面的面积)都被添加剂占据。在其它实施例中,最多约100%或最多约75%的表面积被添加剂占据,例如最多约50%表面积、最多约25%表面积、最多约10%、最多约5%、最多约3%表面积,或最多约1%表面积被添加剂占据。添加剂无需延伸到主体材料的嵌入表面外,并且可完全定位于嵌入表面之下。对于表面嵌入结构,添加剂的嵌入程度和表面覆盖率可根据特定装置或应用进行选择。举例来说,根据表面嵌入结构上的电容操作的装置可指定较深的添加剂嵌入程度和较低的表面覆盖率,而根据经过或横过表面嵌入结构的电流的流量操作的装置可指定较浅的添加剂嵌入程度和较高的表面覆盖率。

[0083] 在一些实施例中,如果使用纳米线作为添加剂,那么可影响导电性的特征包括例如纳米线的密度或装载水平、表面积覆盖率、纳米线的长度、纳米线的直径、纳米线的均匀性、材料类型和纯度。在一些实施例中,具有低结电阻和低体电阻的纳米线可为优选的。为了获得较高导电性,同时保持高透明度,可以使用直径较小、长度较长的纳米线(例如,具有相对较大纵横比以促进纳米线结形成,并且在约50到约2,000的范围内,例如约50到约1,000,或约100到约800),并且可使用金属纳米线,例如Ag、Cu和Au纳米线。使用纳米线作为添加剂来形成纳米线网络,例如Ag纳米线网络,可为一些实施例所需的。也可使用其它金属纳米线、非金属纳米线,例如ZnO、ZnO(i)、ZnO:Al、ZnO:B、SnO₂:F、Cd₂SnO₄、CdS、ZnS、TiO₂、ITO,以及其它氧化物纳米线。可以使用由带隙超出可见光谱能量范围(例如,<1.8eV且>3.1eV)或者大致接近或超出此范围的半导体构成的添加剂来产生具有高光学透明度的TCE,因为可见光通常不会被能带或被其中的界面陷阱吸收。可使用各种掺杂剂来调节前述这些半导体的导电性,需考虑经由莫斯-布尔斯坦效应(Moss-Burstein effect)而转变的费米能级(Fermi level)和带缘。就尺寸(例如直径和长度)来说,纳米线可为基本上均匀或单分散的,例如同样的在约5%(例如,相对于平均直径或长度的标准偏差)内、同样的在约10%内、同样的在约15%内或同样的在约20%内。纯度可为例如至少约50%、至少约75%、至少约85%、至少约90%、至少约95%、至少约99%、至少约99.9%或至少约

99.99%。纳米线的表面积覆盖率可为例如最多约 100%、小于约 100%、最多约 75%、最多约 50%、最多约 25%、最多约 10%、最多约 5%、最多约 3% 或最多约 1%。Ag 纳米线特别适于某些实施例,因为可因氧化作用而在 Ag 纳米线表面上形成(或可被形成)的氧化银具有导电性。另外,芯-壳纳米线(例如,银芯及 Au 或铂壳)也可降低结电阻。

[0084] 在一些实施例中,如果使用纳米管作为添加剂(无论是由碳、金属、金属合金、金属氧化物还是另一材料形成),那么可影响导电性的特征包括例如纳米管的密度或装载水平、表面积覆盖率、纳米管的长度、纳米管的内径、纳米管的外径、使用单壁还是多壁纳米管、纳米管的均匀性、材料类型和纯度。在一些实施例中,具有低结电阻的纳米管可为优选的。为了减少散射,在例如显示器等某些装置的情形中,可使用纳米管(例如碳纳米管)来形成纳米管网络。或者,或组合,可使用直径较小的纳米线来达到相对于使用纳米管类似的散射减少。就尺寸(例如,外径、内径和长度)来说,纳米管可为基本上均匀或单分散的,例如同样的在约 5%(例如,相对于平均外径/内径或长度的标准偏差)内、同样的在约 10% 内、同样的在约 15% 内或同样的在约 20% 内。纯度可为例如至少约 50%、至少约 75%、至少约 85%、至少约 90%、至少约 95%、至少约 99%、至少约 99.9% 或至少约 99.99%。纳米管的表面积覆盖率可为例如最多约 100%、小于约 100%、最多约 75%、最多约 50%、最多约 25%、最多约 10%、最多约 5%、最多约 3% 或最多约 1%。

[0085] 应理解,对于指定的装置或应用,可改变添加剂类型的数量。举例来说,可使用 Ag 纳米线、Cu 纳米线和 Au 纳米线中任一者或组合连同 ITO 纳米粒子一起得到高光学透明度和高导电性。类似的组合包括例如 Ag 纳米线、Cu 纳米线和 Au 纳米线中任一者或组合连同 ITO 纳米线、ZnO 纳米线、ZnO 纳米粒子、Ag 纳米粒子、Au 纳米粒子、SWNT、MWNT、基于富勒烯的材料(例如,碳纳米管和巴克球)和 ITO 纳米粒子中的任一者或一者以上。使用 ITO 纳米粒子或纳米线可提供附加的功能性,例如通过充当缓冲层以调整功函数(在用于太阳能电池的 TCE 情况下),或为电流的流动提供导电通路,代替或组合由其它添加剂提供的导电通路。实际上许多不同类型的添加剂都可嵌入主体材料中。

[0086] 在一些实施例中,最初将添加剂作为离散物体提供。在嵌入主体材料中时,主体材料可包封或包围添加剂,由此使添加剂变得排列或以其它方式布置于“平面”或“类平面”的嵌入区内。在有关添加剂(例如纳米线、纳米管、微米线、微米管或其它纵横比大于 1 的添加剂)情形的一些实施例中,添加剂变得排列,由此其纵长或纵轴基本上限制于相对于水平面或者对应于或平行于嵌入表面的平面的另一平面成一定角度的范围内。举例来说,添加剂可经排列以使其纵长或尺寸最长的轴平均起来限制于相对于水平面成约 -45° 到约 $+45^\circ$ 的范围内,例如约 -35° 到约 $+35^\circ$ 、约 -25° 到约 $+25^\circ$ 、约 -15° 到约 $+15^\circ$ 、约 -5° 到约 $+5^\circ$ 或约 -1° 到约 $+1^\circ$ 。在此实例中,极少或实质上没有添加剂的纵长或纵轴可定向超出相对于水平面成约 -45° 到约 $+45^\circ$ 的范围。在一些实施例中,在嵌入区内,相邻添加剂可彼此接触。此接触可使用较长纵横比的添加剂改进,同时维持相对较低的表面积覆盖率以获得所需透明度。在一些实施例中,可通过烧结或退火,例如在约 50°C 、约 125°C 、约 150°C 、约 175°C 或约 200°C ,或者在约 50°C 到约 125°C 、约 100°C 到约 125°C 、约 125°C 到约 150°C 、约 150°C 到约 175°C 或约 175°C 到约 200°C 范围内的温度下进行低温烧结;快速烧结;通过使用氧化还原反应进行烧结以在添加剂上产生沉积物将添加剂生长和熔合在一起;或其任何组合,来增加例如纳米线、纳米粒子、微米线和微米粒子等添加剂之间的接触。举例

来说,在 Ag 或 Au 添加剂的情况下,可将 Ag 离子或 Au 离子沉积到添加剂上以使添加剂与相邻添加剂熔合。也涵盖在约 200°C 或高于约 200°C 温度下进行的高温烧结。也预期某些应用和装置需要极少或不需要接触,例如对于防尘屏蔽、防静电屏蔽、电磁干扰/射频屏蔽,其中电荷隧穿或跳跃在实际接触不存在下提供足够的导电性,或其中主体材料或在主体材料顶部上的涂层本身可具有导电性。这些应用和装置可在高达约 $10^6 \Omega/\text{sq}$ 或更高薄层电阻下操作。个别添加剂可通过电屏障和量子屏障分隔以供电子转移。

[0087] 以下提供本文所述表面嵌入结构相对于图 1A 到图 1C 中所说明的配置的额外优势。与图 1A 的配置不同,无需添加剂均匀分布遍及全部主体材料来获得所需的特征。事实上,在至少一些实施例中,添加剂优选基本上限制于主体材料的“平面”或“类平面”的嵌入区中。在实践中,由于添加剂的不均匀混合以及凝聚和聚集,可能很难实际上获得如图 1A 中所描绘的均匀分布。与图 1B 的配置不同,添加剂可嵌入主体材料中,而不是混合于整个涂层中以及施加于主体材料的顶部上。在以此方式嵌入添加剂时,所得表面嵌入结构可具有较高耐久性。另外,类似于与整体并入有关的问题,常规涂层易于发生不均匀混合凝聚,这可以用本文所述的表面嵌入结构避免或减少。此外,常规涂层可能相当粗糙,特别是在纳米和微米水平上。相比之下,且例如由于主体材料内添加剂的嵌入和添加剂的排列,表面嵌入结构相比常规涂层可具有减小的粗糙度,由此用于避免或减少装置故障的情形(例如,避免纳米线穿透装置)。与图 1C 的配置不同,添加剂是部分或完全嵌入主体材料中,而不是表层地安置于表面的顶部上,产生相比表层地沉积的添加剂减小的粗糙度以及较高的耐久性和导电性。在一些实施例中,当嵌入纳米线时,主体材料的聚合物链可将纳米线固持在一起,将其拉得更近并增加导电性。

[0088] 表面嵌入结构可相当耐久。在一些实施例中,此耐久性与刚性和坚固性组合,并且在其它实施例中,此耐久性与折曲、卷绕、弯曲、折叠和其它物理活动的的能力组合,具有透光率的例如不大于约 50%、不大于约 20%、不大于约 15%、不大于约 10%、不大于约 5%、不大于约 3% 降低或实质上不降低,以及电阻的不大于约 50%、不大于约 20%、不大于约 15%、不大于约 10%、不大于约 5%、不大于约 3% 增加或实质上不增加。在一些实施例中,表面嵌入结构基本上不受常规涂层耐久性问题影响,并且可经受住涂料工业中所用的标准透明胶带测试,且得到实质上不降低,或不大于约 5% 降低、不大于约 10% 降低、不大于约 15% 降低或不大于约 50% 降低的观测透光率,且得到实质上不增加,或不大于约 5% 增加、不大于约 10% 增加、不大于约 15% 增加或不大于约 50% 增加的观测电阻。在一些实施例中,表面嵌入结构也可经受住摩擦、刮擦、折曲、物理磨损、热循环、化学暴露和湿度循环,且观测透光率实质上不降低、不大于约 50% 降低、不大于约 20% 降低、不大于约 15% 降低、不大于约 10% 降低、不大于约 5% 降低或不大于约 3% 降低,并且观测电阻实质上不增加、不大于约 50% 增加、不大于约 20% 增加、不大于约 15% 增加、不大于约 10% 增加、不大于约 5% 增加或不大于约 3% 增加。此耐久性增强可使添加剂嵌入主体材料内,由此通过主体材料的分子链或其它组分将添加剂以物理方式或化学方式固持于主体材料内部。在一些情况下,可以观测到折曲或挤压以增加导电性。

[0089] 表面嵌入结构的另一优势在于,使用较低量的添加剂就可达到电渗流阈值。换句话说,可使用较少的添加剂材料获得导电性,由此节省添加剂材料以及相关成本并增加透明度。应理解,当存在足量添加剂使电荷从一种添加剂逾渗到另一添加剂中,由此提供横

过至少一部分添加剂网络的导电通路时,通常达到电渗流阈值。在一些实施例中,可经由如图 3A 中所说明的电阻相对于添加剂装载水平的对数坐标图的斜率改变来观测电渗流阈值。由于添加剂基本上限制于“平面”或“类平面”的嵌入区中,由此使拓扑无序大幅减少,并引起比图 1A 到图 1C 的配置高的添加剂间(例如,纳米线间或纳米管间)结形成可能性,故可使用较少量的添加剂。换句话说,由于添加剂被限制于主体材料中较薄的嵌入区内,与分散穿过主体材料的厚度相对,故可大幅增加添加剂将互连并形成结的可能性。在一些实施例中,可在范围为约 $0.001 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ (或更高),例如约 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、约 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、约 $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $0.4 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、约 $0.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 或约 $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 到约 $3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 的添加剂装载水平下(对于某些添加剂,例如银纳米线),达到电渗流阈值。这些装载水平可根据添加剂的尺寸、材料类型、空间分散和其它特征而变化。

[0090] 此外,可使用较少量的添加剂(例如,如通过嵌入区的厚度所证实)来实现网络向块体的转变,其为表示薄层从展现稀疏的二维导电网络的有效材料特性转变成展现有效的三维导电块体材料特性的薄层的参数。通过将添加剂(例如,Ag 纳米线、Cu 纳米线、多壁碳纳米管(“MWCNT”)、单壁碳纳米管(“SWCNT”)或其任何组合)限制于“平面”或“类平面”的嵌入区,可在特定的太阳通量加权的透光率水平下获得较低的薄层电阻。此外,在一些实施例中,利用所述表面嵌入结构,由于与混入添加剂的单独涂层或其它二级材料有关的界面缺陷减少或消除,可使载流子复合减少。

[0091] 为了进一步阐明这些优势,可通过拓扑无序和通过接触电阻来表征添加剂网络。从拓扑学上看,高于添加剂的临界密度且高于添加剂-添加剂(例如,纳米线-纳米线、纳米管-纳米管或纳米管-纳米线)结的临界密度,电流可容易地从源极流到漏极。添加剂的“平面”或“类平面”网络可以相对于添加剂的特征尺寸(例如,对于纳米线,相对于个别纳米线的直径或全部纳米线的平均直径)减小的厚度,达到网络向块体的转变。举例来说,嵌入区的厚度可为所述特征尺寸的最多约 5 倍(或更高),例如为所述特征尺寸的最多约 4 倍、最多约 3 倍或最多约 2 倍且下至所述特征尺寸的约 0.05 或约 1 倍,使装置更薄,同时增加光学透明度和导电性。因此,在一些实施例中,本文所述的表面嵌入结构提供厚度为最多约 $n \times d$ (以 nm 来说)的嵌入区,在所述范围内,定位的添加剂具有特征尺寸 d (以 nm 来说),其中 $n = 2, 3, 4, 5$ 或更高。

[0092] 所述表面嵌入结构的又一优势在于,对于指定的导电性水平,这些结构可得到较高透明度。这是因为鉴于在指定的添加剂装载水平下添加剂-添加剂结的高效形成,使得可使用较少的添加剂材料来达到所述导电性水平。应理解,薄导电材料(例如,呈膜形式)的透光率可表示为其薄层电阻 $R_{\text{薄层}}$ 和光波长的函数,如以下关于薄膜的近似关系所示:

$$T(\lambda) = \left(1 + \frac{188.5 \sigma_{\text{op}}(\lambda)}{R_{\text{薄层}} \sigma_{\text{DC}}} \right)^{-2} \quad (1)$$

[0094] 其中 σ_{op} 和 σ_{DC} 分别是材料的光学导电率和直流导电率。在一些实施例中,表面嵌入柔性透明衬底中的 Ag 纳米线网络可具有低至约 $3.2 \Omega/\text{sq}$ 或约 $0.2 \Omega/\text{sq}$ 或甚至更低的薄层电阻。在其它实施例中,适于太阳能电池的透明表面嵌入结构可达到高达约 85% (或更高) 的太阳通量加权的透光率 $T_{\text{太阳}}$ 以及低至约 $20 \Omega/\text{sq}$ (或以下) 的薄层电阻。在其它

实施例中,利用所述表面嵌入结构,可在 $\geq 85\%$ (例如,至少约85%、至少约90%或至少约95%且最多约97%、约98%或更高)的太阳通量加权的透光率下,获得 $\leq 10 \Omega/\text{sq}$ 的薄层电阻。应理解,透光率可相对于其它光波长范围进行测量,例如在指定的550nm波长下的透光率、人类视觉或光度加权的透光率(例如,约350nm到约700nm)、太阳通量加权的透光率、在红外线范围内的指定波长或波长范围下的透光率以及在紫外线范围内的指定波长或波长范围下的透光率。还应理解,透光率可相对于衬底(如果存在的话)进行测量(例如,考虑在表面嵌入添加剂的主体材料之下的底层衬底),或者可相对于空气进行测量(例如,不考虑底层衬底)。除非本文另作详细说明,否则透光率值是相对于衬底(如果存在的话)指定,不过,当相对于空气测量时,也预期类似的透光率值(虽然具有略微较高的值)。对于一些实施例,表面嵌入结构的直流导电率与光学导电率比率可为至少约100、至少约115、至少约300、至少约400、至少约500且高达约600、高达约800或更高。

[0095] 某些表面嵌入结构可包括平均直径在约1nm到约100nm、约10nm到约80nm、约20nm到约80nm或约40nm到约60nm范围中且平均长度在约50nm到约1,000 μm 、约50nm到约500 μm 、约100nm到约100 μm 、约500nm到50 μm 、约5 μm 到约50 μm 、约20 μm 到约150 μm 、约5 μm 到约35 μm 、约25 μm 到约80 μm 、约25 μm 到约50 μm 或约25 μm 到约40 μm 范围中的Ag纳米线的添加剂。嵌入区的顶部可定位于主体材料的顶部嵌入表面之下约0.0001nm到约100 μm ,例如在嵌入表面之下约0.01nm到约100 μm 、约0.1nm到100 μm ,在嵌入表面之下约0.1nm到约5 μm ,在嵌入表面之下约0.1nm到约3 μm ,在嵌入表面之下约0.1nm到约1 μm ,或在嵌入表面之下约0.1nm到约500nm。嵌入主体材料中的纳米线可从嵌入表面突出从约0体积%且高达约90体积%、高达约95体积%或高达约99体积%。举例来说,就暴露于嵌入表面之上的纳米线相对于纳米线的总体积的体积来说,至少一个纳米线可具有高达约1%、高达约5%、高达约20%、高达约50%或高达约75%或约95%的暴露体积百分比(或一群纳米线可具有如上平均暴露体积百分比)。在约85%或更大的透光率(例如太阳通量加权的透光率或在另一光波长范围下测量的透光率)下,薄层电阻可为不大于约500 Ω/sq 、不大于约400 Ω/sq 、不大于约350 Ω/sq 、不大于约300 Ω/sq 、不大于约200 Ω/sq 、不大于约100 Ω/sq 、不大于约75 Ω/sq 、不大于约50 Ω/sq 、不大于约25 Ω/sq 、不大于约10 Ω/sq 且下到约1 Ω/sq 或约0.1 Ω/sq 或更小。在约90%或更大的透光率下,薄层电阻可为不大于约500 Ω/sq 、不大于约400 Ω/sq 、不大于约350 Ω/sq 、不大于约300 Ω/sq 、不大于约200 Ω/sq 、不大于约100 Ω/sq 、不大于约75 Ω/sq 、不大于约50 Ω/sq 、不大于约25 Ω/sq 、不大于约10 Ω/sq 且下到约1 Ω/sq 或更小。在一些实施例中,主体材料对应于具有表面嵌入纳米线的衬底,且主体材料可为透明的或不透明的,可为柔性的或刚性的,且可由例如PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、基于丙烯酸的聚合物、ABS、陶瓷、玻璃或其任何组合构成。在其它实施例中,衬底可为透明的或不透明的,可为柔性的或刚性的,且可由例如PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、基于丙烯酸的聚合物、ABS、陶瓷、玻璃或其任何组合构成,其中衬底以导电材料、绝缘体或半导体(例如上文列出的经掺杂金属氧化物或导电聚合物)涂布且有纳米线嵌入涂层中。

[0096] 某些表面嵌入结构可包括平均外径在约1nm到约100nm、约1nm到约10nm、约10nm到约50nm、约10nm到约80nm、约20nm到约80nm或约40nm到约60nm范围中且平均长度在约50nm到约100 μm 、约100nm到约100 μm 、约500nm到50 μm 、约5 μm 到约50 μm 、约

5 μm 到约 35 μm 、约 25 μm 到约 80 μm 、约 25 μm 到约 50 μm 或约 25 μm 到约 40 μm 范围中的 MWCNT 和 SWCNT 任一者或两者的添加剂。嵌入区的顶部可定位于主体材料的顶部嵌入表面之下约 0.01nm 到约 100 μm ，例如在嵌入表面之下约 0.1nm 到 100 μm ，在嵌入表面之下约 0.1nm 到约 5 μm ，在嵌入表面之下约 0.1nm 到约 3 μm ，在嵌入表面之下约 0.1nm 到约 1 μm ，或在嵌入表面之下约 0.1nm 到约 500nm。嵌入主体材料中的纳米管可从嵌入表面突出从约 0 体积% 且高达约 90 体积%、高达约 95 体积% 或高达约 99 体积%。举例来说，就暴露于嵌入表面之上的纳米管相对于纳米管的总体积（例如，如定义为相对于纳米管的外径）的体积来说，至少一个纳米管可具有高达约 1%、高达约 5%、高达约 20%、高达约 50% 或高达约 75% 或约 95% 的暴露体积百分比（或一群纳米管可具有如上平均暴露体积百分比）。在约 85% 或更大的透光率（例如太阳通量加权的透光率或在另一光波长范围下测量的透光率）下，薄层电阻可为不大于约 500 Ω/sq 、不大于约 400 Ω/sq 、不大于约 350 Ω/sq 、不大于约 300 Ω/sq 、不大于约 200 Ω/sq 、不大于约 100 Ω/sq 、不大于约 75 Ω/sq 、不大于约 50 Ω/sq 、不大于约 25 Ω/sq 、不大于约 10 Ω/sq 且下到约 1 Ω/sq 或更小。在约 90% 或更大的透光率下，薄层电阻可为不大于约 500 Ω/sq 、不大于约 400 Ω/sq 、不大于约 350 Ω/sq 、不大于约 300 Ω/sq 、不大于约 200 Ω/sq 、不大于约 100 Ω/sq 、不大于约 75 Ω/sq 、不大于约 50 Ω/sq 、不大于约 25 Ω/sq 、不大于约 10 Ω/sq 且下到约 1 Ω/sq 或约 0.1 Ω/sq 或更小。在一些实施例中，主体材料对应于具有表面嵌入纳米管的衬底，且主体材料可为透明的或不透明的，可为柔性的或刚性的，且可由例如 PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、PMMA、玻璃、聚酰亚胺、环氧基、基于丙烯酸的聚合物、ABS、陶瓷、玻璃或其任何组合构成。在其它实施例中，衬底可为透明的或不透明的，可为柔性的或刚性的，且可由例如 PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、基于丙烯酸的聚合物、ABS、陶瓷、玻璃或其任何组合构成，其中衬底以导电材料、绝缘体或半导体（例如上文列出的经掺杂金属氧化物或导电聚合物）涂布且有纳米管嵌入涂层中。

[0097] 表面嵌入结构所获得的数据展现出人意料的发现。具体说来，先前推测，表层地沉积于表面顶部的添加剂可产生比实体地嵌入主体材料中的添加剂更大的导电性，这是因为推测主体材料（为绝缘体）抑制添加剂的导电能力。然而且意外地，在表面嵌入结构中观测到改进的导电性，证实通过将添加剂嵌入到主体材料内而赋予有利结形成和网络向块体的转变的观念。

[0098] 包括表面嵌入结构的装置

[0099] 本文所述的表面嵌入结构可用作多种装置（包括使用呈经掺杂金属氧化物涂层形式的 TCE 的任何装置）中的电极。适合装置的实例包括太阳能电池（例如薄膜太阳能电池和晶硅太阳能电池）、显示装置（例如平板显示器、液晶显示器（“LCD”）、等离子体显示器、有机发光二极管（“OLED”）显示器、电子纸（“e-paper”）、量子点显示器和柔性显示器）、固态发光装置（例如 OLED 发光装置）、触摸屏装置（例如投射电容式触摸屏装置和电阻式触摸屏装置）、智能窗（或其它窗）、挡风屏蔽、航空透明件、电磁干扰屏蔽、电荷消散屏蔽和防静电屏蔽以及其它电子、光学、光电、量子、光伏和等离子体装置。

[0100] 在一些实施例中，表面嵌入结构可用作 LCD 中的电极。图 5A 说明根据本发明一个实施例的 LCD 500。背光模组 502 透射光穿过薄膜晶体管（“TFT”）衬底 506 和底部偏振器 504，所述底部偏振器邻近于 TFT 衬底 506 的底部表面安置。TFT 508、像素电极 510 和存储电容器 512 邻近于 TFT 衬底 506 的顶部表面安置于 TFT 衬底 506 与第一对准层 514 之

间。在第一对准层 514 与第二对准层 520 之间提供密封件 516 和间隔件 518, 其将液晶 522 夹在中间。共用电极 524 和彩色矩阵 526 邻近于滤色片衬底 528 的底部表面安置于滤色片衬底 528 与第二对准层 520 之间。如图 5 中所说明, 顶部偏振器 530 邻近于滤色片衬底 528 的顶部表面安置。电极 510 和 524 任一者或两者宜使用本文所述的表面嵌入结构来实施。

[0101] 在一些实施例中, 表面嵌入结构可用作滤色片板中的常见电极, 所述滤色片板用于 LCD 中。图 5B 说明用于根据本发明一个实施例的 LCD 中的滤色片 540。共用电极 541 邻近于外涂层 / 保护层 542 安置, 所述外涂层 / 保护层邻近于红色、绿色和蓝色 (“RGB”) 彩色矩阵 543 沉积, 所述彩色矩阵邻近于黑色矩阵 544, 所述矩阵都安置于玻璃衬底 545 上。外涂层 / 保护层 542 可包括例如丙烯酸树脂、聚酰亚胺树脂、聚氨基甲酸酯树脂、环氧基或其任何组合, 且可用来平坦化 RGB 彩色矩阵 543 和黑色矩阵 544 的表面形状。在其它实施例中, 外涂层 / 保护层 542 可符合 RGB 彩色矩阵 543 和黑色矩阵 544 的拓扑。在其它实施例中, 可省略外涂层 / 保护层 542。在一些实施例中, 黑色矩阵 544 可变得导电, 且可与共用电极 541 形成电接点; 在所述实施例中, 黑色矩阵 544 可被看作共用电极 541 的汇电条。共用电极 541 宜使用本文所述的表面嵌入结构来实施。

[0102] 在其它实施例中, 表面嵌入结构可用作太阳能电池中的电极。在太阳能电池操作期间, 光由光敏材料吸收以产生呈电子 - 空穴对形式的电荷载体。电子穿过一个电极离开光敏材料, 而空穴穿过另一个电极离开光敏材料。净效应为穿过由入射光驱动的太阳能电池的电流的流动, 所述电流可传递到外部负载以执行有用的工作。太阳能电池 (或显示器) 的 TCE 可由玻璃、PMMA、聚碳酸酯或 PET 的主体材料构成。另外, 基于 PMMA 的薄膜可涂布于玻璃上, 其中银纳米线表面嵌入到 PMMA 中。或者, 薄硅烷、硅氧烷、硅酸盐或其它陶瓷前驱物可涂布于 PMMA 衬底上, 其中银纳米线表面嵌入到基于硅烷的薄涂层中。与用于银纳米线的纯玻璃主体材料相比, 基于玻璃的涂层于塑料上的此组成提供以下益处: 增强的坚固性、耐刮痕性、柔性、加工便利性、较低重量、较高韧性、弹性、耐裂痕性、较低成本等等。在另一实施例中, 由任何主体材料构成的嵌入 TCE 的特征还可以在于一或多个抗反射涂层或表面改良, 来增加透明度或减少材料的一或多个界面上的反射。

[0103] 图 6 说明根据本发明一个实施例的薄膜太阳能电池 600、602 和 604。具体说来, 薄膜太阳能电池 600 对应于薄膜硅太阳能电池, 其中由硅形成的光敏层 606 安置于 TCE 608 与背面电极 610 之间。参考图 6, 薄膜太阳能电池 602 对应于 CdTe 太阳能电池, 其中由 CdTe 形成的光敏层 612 安置于 TCE 614 与背面电极 618 之间, 且屏障层 616 安置于光敏层 612 与 TCE 614 之间。且, 薄膜太阳能电池 604 对应于 CIGS 太阳能电池, 其中由 CIGS 形成的光敏层 620 安置于 TCE 626 与背面电极 624 之间, 且屏障层 628 安置于光敏层 620 与 TCE 626 之间。薄膜太阳能电池 604 的各个层安置于衬底 622 的顶部上, 所述衬底可为刚性的。TCE 608、614 和 626 宜使用本文所述的表面嵌入结构 (例如如图 2C 和图 2G 中所示的表面嵌入结构) 来实施。还预期背面电极 610、618 和 624 可使用表面嵌入结构来实施。另外预期, 使用表面嵌入结构实施的 TCE 可用于结晶、多晶、单晶或非晶硅太阳能电池中。另外预期, 通过使用由使用本文所论述的表面嵌入结构实施的 TCE, 可使用更少、更薄、更宽间隔的汇电条或其组合, 这可以通过例如减少由汇电条阻断的光的量来提高太阳能电池的性能。在另一实施例中, 本文所述的表面嵌入结构可用以通过例如增加太阳能电池可获得的光的量、增加到太阳能电池中的光的吸收或其组合来帮助增强太阳能电池的性能。

[0104] 在其它实施例中,表面嵌入结构可用作触摸屏装置中的电极。触摸屏装置典型地作为与显示器一体化的交互的输入装置实施,其允许用户通过接触触摸屏而提供输入。触摸屏典型地为透明的以允许光和图像传输通过。

[0105] 图 7 说明根据本发明一个实施例的投射电容式触摸屏装置 700。触摸屏装置 700 包括安置于一对 TCE 702 与 706 之间的薄膜分离器 704,以及邻近于 TCE 708 的顶部表面安置的刚性触摸屏 708。当用户接触触摸屏 708 时,出现电容变化,且控制器(未说明)感觉到变化并解析用户接触的坐标。TCE 702 和 706 任一者或两者宜使用本文所述的表面嵌入结构(例如如图 1H 中所示的表面嵌入结构)来实施。还预期表面嵌入结构可包括于电阻式触摸屏装置(例如 4 线、5 线和 8 线电阻式触摸屏装置)中,所述电阻式触摸屏装置包括柔性触摸屏且当用户按压柔性触摸屏时基于一对 TCE 之间的电接点操作。

[0106] 在其它实施例中,表面嵌入结构可用作固态发光装置中的电极。图 8 说明根据本发明一个实施例的 OLED 发光装置 800。OLED 装置 800 包括有机电致发光膜 806,其包括空穴传输层(“HTL”)808、发射层(“EML”)810 和电子传输层(“ETL”)812。两个电极(即阳极 802 和阴极 804)安置于膜 806 的任一侧上。当向电极 802 和 804 施加电压时,电子(来自阴极 804)和空穴(来自阳极 802)进入到膜 806 中(阶段 1)。电子和空穴在 EML 810 内的发光分子存在下重组(阶段 2),且光被发射(阶段 3)并穿过阴极 804 离开。电极 802 和 804 任一者或两者宜使用本文所述的表面嵌入结构来实施。还预期表面嵌入结构可包括于 OLED 显示器中,其可以与图 8 中所说明类似的方式来实施。

[0107] 在其它实施例中,表面嵌入结构可用作电子纸中的电极。图 8 说明根据本发明一个实施例的电子纸 900。e 纸 900 包括 TCE 902 和底部电极 904,在其之间为分散于载体介质 906 中的带正电荷的白色颜料 908 和带负电荷的黑色颜料 910。当施加“负的”电场时,黑色颜料 910 向底部电极 904 移动,而白色颜料 908 向顶部透明导电电极 902 移动,从而使所述部分的电子纸 900 呈现白色。当将电场颠倒时,黑色颜料 910 向顶部透明导电电极 902 移动,从而使所述部分的 e 纸 900 呈现为暗的。电极 902 和 904 任一者或两者宜使用本文所述的表面嵌入结构来实施。

[0108] 在又其它实施例中,表面嵌入结构可用作智能窗中的电极。图 10 说明根据本发明一个实施例的智能窗 1000。智能窗 1000 包括一对 TCE 1002 和 1006,在其之间为控制光通过智能窗 1000 的活动层 1004。在所说明的实施例中,活动层 1004 包括液晶,但活动层 1004 还可使用悬浮的颗粒或电铬材料来实施。当施加电场时,液晶通过根据电场对准来作出反应,从而允许光通过。当不存在电场时,液晶变得随机地定向,从而抑制光通过。智能窗 1000 可以所述方式呈现为透明的或半透明的。电极 1002 和 1006 任一者或两者宜使用本文所述的导电结构来实施。另外,预期与其它常规结构相比,使用本文所述的表面嵌入结构实施的 TCE 的增加了的光滑度(例如归因于将添加剂定位到“平面的”嵌入区中)可降低混浊度。

[0109] 表面嵌入结构的制造方法

[0110] 本文揭示以高度可缩放、快速且低成本的方式形成表面嵌入结构的制造方法,其中添加剂是耐久地且表面嵌入到多种主体材料中,牢固地将添加剂掘穴进入到主体材料中。

[0111] 制造方法的一些实施例可大体上分为两种类别:(1) 将添加剂表面嵌入到干燥组

合物中以产生具有表面嵌入添加剂的主体材料；和(2)将添加剂表面嵌入到湿润组合物中以产生具有表面嵌入添加剂的主体材料。应理解，所述分类是为了便于陈述，且“干燥”和“湿润”可看作相对术语（例如具有不同干燥或湿润程度），且制造方法可适用于跨越完全“干燥”与完全“湿润”之间的连续区。因此，针对一种类别（例如干燥组合物）所描述的加工条件和材料也可适用于另一种类别（例如湿润组合物），且反之亦然。还应理解，涵盖两种类别的混合或组合，例如其中将湿润组合物干燥为或以其它方式转化为干燥组合物，接着将添加剂表面嵌入到干燥组合物中以产生具有表面嵌入添加剂的主体材料。另外应理解，尽管“干燥”和“湿润”有时可指代水含量水准或溶剂含量水准，但在其它情况下“干燥”和“湿润”还可指代组合物的另一种特征，例如交联或聚合程度。

[0112] 首先参照图 4A 和图 4B，其说明根据本发明的实施例将添加剂表面嵌入到干燥组合物中的制造方法。

[0113] 概括地说，所说明的实施例包括施加嵌入流体以允许将添加剂嵌入到干燥组合物（例如包括聚合物、陶瓷、陶瓷前驱物或其组合的干燥组合物）中。一般来说，嵌入流体用以通过（例如）溶解、反应、软化、溶剂化、膨胀或其任何组合来可逆地改变干燥组合物的状态，从而促进将添加剂嵌入到干燥组合物中。举例来说，嵌入流体可经特别配制以充当聚合物的有效溶剂，但还可能用稳定剂（例如分散剂）改良以帮助将添加剂悬浮于嵌入流体中。嵌入流体还可经特别配制以减少或消除溶剂/聚合物相互作用的问题，例如混浊、裂痕和雾浊 (blushing)。嵌入流体可包括溶剂或溶剂混合物，其经优化为低成本的，无挥发性有机化合物（“VOC”）的、免除 VOC 的或低 VOC 的，无有害空气污染物（“HAP”）的，无耗臭氧物质（“无 ODS”）的，低或非挥发性的，且低危害的或无害的。作为另一实例，干燥组合物可包括呈凝胶或半固体形式的陶瓷或陶瓷前驱物，且施加嵌入流体可通过用流体填充孔隙、通过延长部分未缩合的寡聚或聚合链或通过以上两种方式来使凝胶膨胀。作为另一实例，干燥组合物可包括呈离子聚合物形式的陶瓷或陶瓷前驱物（例如硅酸钠或另一种碱金属硅酸盐），且施加嵌入流体可使至少一部分离子聚合物溶解以允许添加剂嵌入。然后嵌入添加剂，接着使软化的或膨胀的组合物硬化或发生其它状态变化改变，来产生嵌入有添加剂的主体材料。举例来说，软化的或膨胀的组合物可通过暴露到环境条件或通过冷却软化的或膨胀的组合物来进行硬化。在其它实施例中，软化的或膨胀的组合物通过蒸发或以其它方式去除至少一部分嵌入流体（或存在的其它液体或液相）、施加气流、施加真空或其任何组合来进行硬化。在陶瓷前驱物的情况下，可在嵌入之后进行固化以使得陶瓷前驱物转化为玻璃。可视特定应用而省略固化。视特定陶瓷前驱物（例如硅烷）而定，可包括或多或少的热量以实现不同固化程度或转化为完全反应的或完全成形的玻璃。

[0114] 表面嵌入的作用机制可为了帮助概念化且为了便于陈述而被分解为数个阶段。然而，这些阶段可经组合或可实质上同时出现。这些阶段包括：(a) 嵌入流体与表面（此处，例如为聚合物表面）交互作用，(b) 添加剂穿透表面，和 (c) 嵌入流体离开表面。

[0115] 在阶段 (a) 中且在嵌入流体冲击表面时，由于膨胀与溶剂化的组合（其使聚合物链松开），因此干燥组合物的聚合物链解开且向上且在表面之上延伸且占用较大体积。膨胀的聚合物的区域在干燥组合物的原始表面之上和之下延伸。此效应发生历经几秒或更少的时间间隔，鉴于典型溶剂/聚合物溶解程序论数小时和数天来进行，其出人意料地快。与整体相比，聚合物表面具有更高浓度的低分子量链、链端和较高表面能功能性，这可以提高表

面处膨胀或溶解的速率。

[0116] 在阶段 (b) 中且一旦聚合物表面膨胀后,在嵌入流体冲击表面时,通过嵌入流体和添加剂的动量(或通过添加剂或嵌入流体的速度的其它应用)且通过扩散/混合过程来将添加剂施放到聚合物链之间的此区域中。在一些实施例中,嵌入可在不具有嵌入流体和添加剂的动量的情况下实现。可影响此膨胀/分散过程的另一个因素为冲击能量,如果添加剂冲击表面,那么高度定位的区域中的添加剂的动量转移可以向表面赋予能量输入,这可以加热表面以增加聚合物的溶解度,从而促进将添加剂牢固嵌入、表面浸渍或部分沉没到聚合物中。

[0117] 在阶段 (c) 中且在嵌入流体蒸发或以其它方式去除时,聚合物链与彼此且围绕添加剂重形成。已在原始表面之上延伸并超出原始表面的聚合物链可捕获并吸收添加剂,且将其拉到表面中,使其牢固且耐久地嵌入到其中。因嵌入的颗粒所致的结构扰动可为相对较小的,且所得主体材料和其包封的添加剂可实质上保持其原始光学透明度和表面形态。

[0118] 参考图 4A,以衬底形式提供干燥组合物 400。干燥组合物 400 可对应于主体材料,且具体说来,可包括先前作为适合主体材料列出的任何材料,例如聚合物、陶瓷或其任何组合。还预期干燥组合物 400 可对应于主体材料前驱物,其可通过适合加工(例如干燥、固化、交联、聚合或其任何组合)而转化为主体材料。在一些实施例中,干燥组合物 400 可包括具有固相以及液相的材料,或可包括至少部分为固体或具有类似于固体性质的性质的材料,例如为半固体、凝胶和其类似物。随后且参考图 4A,向干燥组合物 400 施加添加剂 402 和嵌入流体 404。添加剂 402 可呈溶解状态或以其它方式分散于嵌入流体 404 中,且可经由一步骤嵌入同时施放到干燥组合物 400 中。或者,添加剂 402 可在嵌入流体 404 处理干燥组合物 400 之前、期间或之后单独地施放到干燥组合物 400 中。单独施加添加剂 402 可称为两步骤嵌入。随后,所得主体材料 406 具有部分或充分地嵌入到主体材料 406 的表面中的至少一些添加剂 402。视情况可进行适合加工以将软化的或膨胀的组合物 400 转化为主体材料 406。

[0119] 图 4B 为类似于图 4A 的过程流程,但其中干燥组合物 408 是以安置于衬底 410 的顶部上的涂层形式提供。干燥组合物 408 可对应于主体材料,或可对应于主体材料前驱物,其可通过适合加工(例如干燥、固化、交联、聚合或其任何组合)而转化为主体材料。干燥组合物 408 的其它特征可类似于上文参考图 4A 所述的特征,且下文不再重复。参考图 4B,衬底可为透明的或不透明的,可为柔性的或刚性的,且可由例如 PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、基于丙烯酸酯的聚合物、ABS、陶瓷、玻璃或其任何组合以及先前作为适合主体材料列出的任何其它材料构成。随后,向干燥组合物 408 施加添加剂 412 和嵌入流体 414。添加剂 412 可呈溶解状态或以其它方式分散于嵌入流体 414 中,且可经由一步骤嵌入同时施放到干燥组合物 408 中。或者,添加剂 412 可在嵌入流体 414 处理干燥组合物 408 之前、期间或之后单独地施放到干燥组合物 408 中。如上文所示,单独施加添加剂 412 可称为两步骤嵌入。随后,所得主体材料 416(其安置于衬底 410 的顶部上)具有部分或充分地嵌入到主体材料 416 的表面中的至少一些添加剂 412。视情况可进行适合加工以将软化的或膨胀的组合物 408 转化为主体材料 416。

[0120] 在一些实施例中,添加剂分散于嵌入流体中,或分散于单独载体流体中且单独地施放到干燥组合物中。分散可通过混合、声处理、振荡、振动、流动、化学改良添加剂的表面、

化学改良流体、添加分散或悬浮剂到流体中或以其它方式加工添加剂以实现所要分散来实现。分散可为均一的或不均一的。载体流体可充当嵌入流体（例如另一种嵌入流体），或可具有与嵌入流体类似的特征。在其它实施例中，载体流体可充当运载或输送添加剂的传输介质，但在其它方面关于添加剂和干燥组合物实质上惰性。

[0121] 流体（例如嵌入流体和载体流体）可包括液体、气体或超临界流体。不同类型的流体的组合也适合。流体可包括一或多种溶剂。举例来说，流体可包括水；离子型或含离子的溶液；有机溶剂（例如极性有机溶剂；非极性有机溶剂；非质子性溶剂；质子性溶剂；极性非质子性溶剂；或极性质子性溶剂）；无机溶剂；或其任何组合。油也可认为是适合流体。盐、表面活性剂、分散剂、稳定剂或粘合剂也可以包括于流体中。

[0122] 适合有机溶剂的实例包括 2-甲基四氢呋喃、氯代烃、氟代烃、酮、石蜡、乙醛、乙酸、乙酸酐、丙酮、乙腈、炔烃、烯烃、苯胺、苯、苯甲腈、苯甲醇、苯甲醚、丁醇、丁酮、乙酸丁酯、丁醚、甲酸丁酯、丁醛、丁酸、丁腈、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯丁烷、氯仿、环脂族烃、环己烷、环己醇、环己酮、环戊酮、环戊基甲醚、双丙酮醇、二氯乙烷、二氯甲烷、碳酸二乙酯、乙醚、二乙二醇、二乙二醇二甲醚、二异丙胺、二甲氧基乙烷、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、二甲胺、二甲基丁烷、二甲醚、二甲基甲酰胺、二甲基戊烷、二甲亚砜、二噁烷、十二氟-1-庚醇、乙醇、乙酸乙酯、乙醚、甲酸乙酯、丙酸乙酯、二氯化乙烯、乙二醇、甲酰胺、甲酸、甘油、庚烷、六氟异丙醇、六甲基磷酰胺、六甲基磷三酰胺、己烷、己酮、过氧化氢、次氯酸盐、乙酸异丁酯、异丁醇、甲酸异丁酯、异丁胺、异辛烷、乙酸异丙酯、异丙醚、异丙醇、异丙胺、过氧化酮、甲醇与氯化钙溶液、甲醇、甲氧基乙醇、乙酸甲酯、甲基乙基酮（或 MEK）、甲酸甲酯、正丁酸甲酯、甲基正丙基酮、甲基叔丁醚、二氯甲烷、亚甲基、甲基己烷、甲基戊烷、矿物油、间二甲苯、正丁醇、正癸烷、正己烷、硝基苯、硝基乙烷、硝基甲烷、硝基丙烷、2-N-甲基-2-吡咯烷酮、正丙醇、八氟-1-戊醇、辛烷、戊烷、戊酮、石油醚、苯酚、丙醇、丙醛、丙酸、丙腈、乙酸丙酯、丙醚、甲酸丙酯、丙胺、对二甲苯、吡啶、吡咯烷、叔丁醇（t-butanol）、叔丁醇（t-butyl alcohol）、叔丁基甲醚、四氯乙烷、四氟丙醇、四氢呋喃、四氢萘、甲苯、三乙胺、三氟乙酸、三氟乙醇、三氟丙醇、三甲基丁烷、三甲基己烷、三甲基戊烷、戊腈、二甲苯、二甲苯酚或其任何组合。

[0123] 适合无机溶剂包括例如水、氨、氢氧化钠、二氧化硫、硫酰氯、硫酰氯氟、磷酰氯、三溴化磷、四氧化二氮、三氯化铋、五氟化溴、氟化氢或其任何组合。

[0124] 适合离子溶液包括例如氯化胆碱、尿素、丙二酸、苯酚、甘油、1-烷基-3-甲基咪唑鎓、1-烷基吡啶鎓、N-甲基-N-烷基吡咯烷鎓、1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、铵、胆碱、咪唑鎓、磷、吡唑鎓、吡啶鎓、吡咯烷鎓、铈、1-乙基-1-甲基哌啶鎓甲基碳酸盐、4-乙基-4-甲基吗啉鎓甲基碳酸盐或其任何组合。可认为其它甲基咪唑鎓溶液适合，包括 1-乙基-3-甲基咪唑鎓乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-正丁基-3-甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-正丁基-3-甲基咪唑鎓六氟磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑鎓 1, 1, 1-三氟-N-[(三氟甲基)磺酰基]甲烷磺酰胺、1-丁基-3-甲基咪唑鎓双[(三氟甲磺酰基)酰亚胺]和 1-丁基-3-甲基咪唑鎓双[(三氟甲磺酰基)酰亚胺]或其任何组合。

[0125] 其它适合流体包括卤化化合物、酰亚胺和酰胺，例如双[(三氟甲基)磺酰基]酰亚胺 N-乙基-N,N-双(1-甲基乙基)-1-庚胺、1, 1, 1-三氟-N-[(三氟甲基)磺酰基]

基] 甲烷磺酰胺乙基庚基 - 二 - (1- 甲基乙基) 铵、双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺乙基庚基 - 二 - (1- 甲基乙基) 铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺乙基庚基 - 二 - (1- 甲基乙基) 铵或其任何组合。流体还可以包括双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺乙基庚基 - 二 - (1- 甲基乙基) 铵、三氟甲烷磺酸 N_5N_5N - 三丁基 -1- 辛铵、三氟甲磺酸三丁基辛基铵、三氟甲烷磺酸三丁基辛基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N, N, N - 三丁基 -1- 己铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺三丁基己基铵、双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺三丁基己基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺三丁基己基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺三丁基己基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N, N, N - 三丁基 -1- 庚铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺三丁基庚基铵、双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺三丁基庚基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺三丁基庚基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺三丁基庚基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N, N, N - 三丁基 -1- 辛铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺三丁基辛基铵、双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺三丁基辛基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺三丁基辛基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺三丁基辛基铵、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓三氟乙酸盐、1- 甲基 -1- 丙基吡咯烷鎓 1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺、1- 甲基 -1- 丙基吡咯烷鎓双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺、1- 甲基 -1- 丙基吡咯烷鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺、1- 甲基 -1- 丙基吡咯烷鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺、1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓 1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺、1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺、1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺、1- 丁基 -1- 甲基吡咯烷鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺、1- 丁基吡啶鎓 1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺、1- 丁基吡啶鎓双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺、1- 丁基吡啶鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺、1- 丁基吡啶鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺、1- 丁基 -3- 甲基咪唑鎓双 (全氟乙基磺酰基) 酰亚胺、双 (三氟甲基磺酰基) 酰亚胺丁基三甲基铵、1- 辛基 -3- 甲基咪唑鎓 1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺、1- 辛基 -3- 甲基咪唑鎓双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺、1- 辛基 -3- 甲基咪唑鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺、1- 辛基 -3- 甲基咪唑鎓双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓四氟硼酸盐、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N_5N_5N - 三甲基 -1- 己铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺己基三甲基铵、双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺己基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺己基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺己基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N, N, N - 三甲基 -1- 庚铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺庚基三甲基铵、双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺庚基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺庚基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺庚基三甲基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺 N, N, N - 三甲基 -1- 辛铵、1, 1, 1- 三氟 - N -[(三氟甲基) 磺酰基] 甲烷磺酰胺三甲基辛基铵、双 (三氟甲磺酰基) 酰亚胺三甲基辛基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰胺三甲基辛基铵、双 [(三氟甲基) 磺酰基] 酰亚胺三甲基辛基铵、1- 乙基 -3- 甲基咪唑鎓乙基硫酸盐或其任何组合。

[0126] 控制添加剂的表面嵌入可经由适当平衡膨胀 - 分散 - 蒸发 - 施加阶段来实现。此平衡可通过例如溶剂 - 主体材料交互作用参数、添加剂尺寸、嵌入流体的反应性和挥发性、撞击添加剂动量或速度、温度、湿度、压力和其他因素来控制。更具体说来, 在本发明的一些

实施例中,表面嵌入的相关加工参数列举如下:

[0127] 嵌入流体选择:

[0128] ● 嵌入流体与表面的相容性(例如匹配或比较希尔德布兰德(Hildebrand)和汉森(Hansen)溶解度参数、介电常数、分配系数、pKa等)

[0129] ● 嵌入流体的蒸发速率、沸点、蒸气压、汽化焓

[0130] ● 嵌入流体向表面中的扩散:热力学和动力学考虑

[0131] ● 嵌入流体的粘度

[0132] ● 嵌入流体的表面张力、灯芯作用和毛细管效应

[0133] ● 与其它流体共沸、混溶和其它交互作用施加条件:

[0134] ● 流体-表面暴露的持续时间

[0135] ● 温度

[0136] ● 湿度

[0137] ● 施加方法(例如喷雾、印刷、辊涂、凹板印刷式涂布、狭缝型挤压式涂布(slot-die)、杯涂、刮涂、喷刷、浸没、浸涂等)

[0138] ● 添加剂向表面上的冲击强度/动量/速度(例如可影响嵌入深度或程度)

[0139] ● 后加工条件(例如加热、蒸发、流体去除、风干等)主体材料:

[0140] ● 表面能

[0141] ● 粗糙度和表面积

[0142] ● 预处理(例如紫外线臭氧化、基底蚀刻、清洁、溶剂充装等)

[0143] ● 在嵌入之前将添加剂分散/悬浮于流体中(例如添加剂可经由物理搅拌、化学/覆盖稳定化、空间稳定化而保持分散于溶液或固有地溶解)

[0144] ● 减轻不当效应(例如混浊、裂痕、雾浊、主体材料的不可逆损坏、不均匀润湿、粗糙度等)

[0145] 可改变或选择前述参数中的一些或全部以调节添加剂嵌入到给定主体材料中的深度。举例来说,嵌入到主体材料表面中的较高深度程度可通过提高嵌入流体与主体材料交互作用的溶解能力、精密地匹配嵌入流体-衬底的汉森溶解度参数、延长嵌入流体与主体材料接触的暴露持续时间、增加嵌入流体与主体材料接触的量、升高系统温度、增加撞击到主体材料上的添加剂的动量、增加嵌入流体和添加剂任一者或两者于主体材料中的扩散或其任何组合来实现。

[0146] 以下表1提供适用于将添加剂嵌入到由根据本发明一个实施例的特定聚合物构成的干燥组合物中的一些嵌入流体的实例。在使用上文给出的加工参数的情况下,应理解,可选择其它嵌入流体用于这些特定聚合物以及其它类型的聚合物、陶瓷和陶瓷先驱物。

[0147] 表1

[0148]

聚合物	嵌入流体
丙烯腈丁二烯苯乙烯 (或 ABS)	丙酮、二氯甲烷、二氯甲烷/油精 80/20 体积%、乙酸甲酯、甲基乙基酮、四氢呋喃、乳酸乙酯、环己酮、甲苯、四氟丙醇、三氟乙醇、六氟异丙醇或其任何组合
聚碳酸酯	环己酮、二氯甲烷、60 体积%乙酸甲酯/20 体积%乙酸乙酯/20 体积%环己酮、四氢呋喃、甲苯、四氟丙醇、三氟乙醇、六氟异丙醇、甲基乙基酮、丙酮、其它纯酮或其任何组合
丙烯酸-聚丙烯酸酯、 聚甲基丙烯酸甲酯(或 PMMA)	二氯甲烷、甲基乙基酮、四氟丙醇、三氟乙醇、六氟异丙醇、松油醇、1-丁醇、异丙醇、四氢呋喃、松油醇、三氟乙醇/异丙醇、其它氟化醇或其任何组合
聚苯乙烯	丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃、甲苯、50 体积%丙酮/50 体积%四氢呋喃或其任何组合
聚氯乙烯(或 PVC)	四氢呋喃、50%丙酮/50%四氢呋喃或其任何组合

[0149] 流体（例如嵌入流体和载体流体）还可以包括盐、表面活性剂、稳定剂和适用于向流体授予一组特定特征的其它试剂。稳定剂可基于其至少部分地抑制添加剂间凝聚的能力而包括在内。其它稳定剂可基于其保持添加剂的功能性的能力而被选择。其它试剂可用来调节流变性质、蒸发速率和其它特征。

[0150] 可施加流体和添加剂以致相对于干燥组合物的表面基本上静止。在其它实施例中，施加是例如通过将流体喷雾于表面上、通过经由流体降帘输送干燥组合物或通过经由流体池或浴输送干燥组合物在相对移动的情况下进行。施加流体和添加剂可通过喷刷、雾化、喷洒、喷雾、静电喷雾、浇注、滚动、帘涂、拭涂、自旋浇铸、滴注、浸渍、漆涂、流涂、刷涂、浸没、图案化（例如冲压、喷墨印刷、受控喷雾、受控超声波喷雾等等）、流动涂布方法（例如狭缝型挤压式涂布、毛细管涂布、迈尔棒涂 (meyer rod)、杯涂、刮样 (draw down) 和其类似方法）或其任何组合来实现。在一些实施例中，添加剂例如通过喷雾器推进到表面上，从而通过与表面的冲击强度而促进嵌入。在其它实施例中，向流体、添加剂或两者施加梯度。适合梯度包括磁场和电场。梯度可用来将流体、添加剂或两者施加、分散或推进到表面上。在一些实施例中，梯度用来操纵添加剂以便控制嵌入程度。所施加的梯度可为常量或变量。可在干燥组合物软化或膨胀之前、在干燥组合物正软化或膨胀时或在干燥组合物软化或膨胀之后施加梯度。预期可加热干燥组合物以实现软化，且可加热流体和添加剂任一者或两者以促进嵌入。

[0151] 可空间上控制施加流体和添加剂和嵌入添加剂以产生图案。在一些实施例中，空间的控制可用物理掩模来实现，其可放置于施料器与表面之间以阻断所施加的添加剂区段接触表面，导致对添加剂嵌入进行受控图案化。在其它实施例中，空间的控制可用光掩模来实现。正或负光掩模可放置于光源与表面之间，其可对应于光阻。经由光掩模的非不透明部分传输的光可选择性地影响光阻的暴露部分的溶解度，且光阻的所得空间受控可溶区域可准许添加剂受控嵌入。在其它实施例中，空间的控制可经由使用电梯度、磁场梯度、电磁

场、热梯度、压力或机械梯度、表面能梯度（例如液体-固体-气体界面、粘着力-内聚力和毛细管效应）或其任何组合来实现。施加上覆涂层（例如图 2C 和图 2G 中分别说明的涂层 214 和 250）可以类似方式进行。举例来说，在 ITO 或另一种透明金属氧化物的情况下，可将导电材料溅射于具有表面暴露、表面嵌入添加剂的组合物上。在导电聚合物、基于碳的涂层和其它类型的涂层的情况下，可通过涂布、喷雾、流动涂布等等来施加导电材料。

[0152] 如上文所示，添加剂可分散于嵌入流体中，且经由一步骤嵌入连同嵌入流体一起施加到干燥组合物中。添加剂还可经由两步骤嵌入与嵌入流体分开地施加到干燥组合物中。在后一种情形下，添加剂可例如通过分散于载体流体中或通过分散于相同嵌入流体或不同嵌入流体中以湿润形式施加。仍在后一种情形下，添加剂可以干燥形式（例如以气溶胶化粉末形式）施加。还预期添加剂可例如通过将添加剂分散于挥发性载体流体（例如甲醇、另一低沸点醇或另一低沸点有机溶剂）中以半干燥形式施加，所述载体流体在冲击干燥组合物之前实质上汽化。

[0153] 举例来说，一个实施例包括将纳米线或其它导电添加剂分散于适当载体流体中的溶液喷雾、喷刷或以其它方式雾化于干燥组合物上。

[0154] 作为另一实例，一个实施例包括通过喷雾或以其它方式使嵌入流体与干燥组合物接触，且然后在经过时间 t_1 之后，以一定速度喷雾或喷刷纳米线或其它导电添加剂，以使得暂时软化的干燥组合物与撞击纳米线的速度的组合允许纳米线快速且耐久地表面嵌入，来预处理干燥组合物。 t_1 可例如在约 0 纳秒到约 24 小时、例如约 1 纳秒到约 24 小时、约 1 纳秒到约 1 小时或约 1 秒到约 1 小时的范围内。可使两个喷雾嘴同时或依序活动，其中一个喷嘴分配嵌入流体，且另一个喷嘴以一定速度将分散于载体流体中的雾化的纳米线分配到干燥组合物。可视情况包括空气固化或较高温度退火。

[0155] 作为另一实例，一个实施例包括将纳米线或其它导电添加剂分散于载体流体中的溶液喷雾、喷刷或以其它方式雾化于干燥组合物上。在经过时间 t_2 之后，使用第二喷雾、喷刷或雾化操作以施加嵌入流体以便准许纳米线有效表面嵌入。 t_2 可例如在约 0 纳秒到约 24 小时、例如约 1 纳秒到约 24 小时、约 1 纳秒到约 1 小时或约 1 秒到约 1 小时的范围内。可使两个喷雾嘴同时或依序活动，其中一个喷嘴分配嵌入流体，且另一个喷嘴以一定速度将分散于载体流体中的雾化的纳米线分配到干燥组合物。可视情况包括空气固化或较高温度退火。

[0156] 作为另一实例，一个实施例包括将纳米线或其它导电添加剂施加到由硅酸钠或另一种碱金属硅酸盐或其它固体玻璃构成的干燥组合物上。同时或以单独操作形式，在室温或高温下以液体或蒸气形式将由热的碱性水构成的嵌入流体施加到硅酸钠，这使得硅酸钠至少部分地溶解，从而准许纳米线进入到溶解的硅酸钠中。水被蒸发或以其它方式去除，导致硅酸钠与硅酸钠内嵌入的纳米线重凝固。可视情况包括空气固化或较高温度退火。

[0157] 随后将注意转到图 4C，其说明根据本发明一个实施例将添加剂 422 表面嵌入到湿润组合物 418 中的制造方法。参考图 4C，湿润组合物 418 是以安置于衬底 420 的顶部上的涂层形式施加到衬底 420。湿润组合物 418 可对应于主体材料的溶解形式，且具体说来，可包括先前作为适合主体材料列出的任何材料（例如聚合物、陶瓷、陶瓷前驱物或其任何组合）的溶解形式。还预期湿润组合物 418 可对应于主体材料前驱物，其可通过适合加工（例如干燥、固化、交联、聚合或其任何组合）而转化为主体材料。举例来说，湿润涂层组合物 418 可

为不充分固化或凝结的涂层、不充分交联的可交联涂层,其可随后使用适合聚合引发剂或交联剂来固化或交联;或为单体、寡聚物或单体与寡聚物的组合的涂层,其可随后使用适合聚合引发剂或交联剂来聚合。在一些实施例中,湿润组合物 418 可包括具有液相以及固相的材料,或可包括至少部分地为液体或具有类似于液体性质的性质的材料,例如为半固体、凝胶和其类似物。衬底 420 可为透明的或不透明的,可为柔性的或刚性的,且可由例如 PE、PET、PETG、聚碳酸酯、PVC、PP、基于丙烯酸的聚合物、ABS、陶瓷或其任何组合以及先前作为适合主体材料列出的任何其它材料构成。

[0158] 随后,根据图 4C 左侧上的选项,添加剂 422 在湿润组合物 418 干燥之前或在其保持准许添加剂 422 嵌入到湿润组合物 418 内的状态时施加入到湿润组合物中。在一些实施例中,施加添加剂 422 是经由流动涂布方法(例如狭缝型挤压式涂布、毛细管涂布、迈尔棒涂、杯涂、刮样和其类似方法)。尽管未在左侧说明,但预期嵌入流体可同时或单独地施加入到湿润组合物 418 中以促进添加剂 422 嵌入。随后,所得主体材料 424 具有部分或充分地嵌入到主体材料 424 的表面中的至少一些添加剂 422。可进行适合加工以将湿润组合物 418 转化为主体材料 424。

[0159] 关于图 4C 中施加添加剂 422 和嵌入添加剂 422 的某些方面可使用与上文关于图 4A 和图 4B 所述类似的加工条件和材料来进行,且那些方面不需在下文重复。以下提供与陶瓷和陶瓷前驱物相关的实施例的额外细节。

[0160] 在一些实施例中,添加剂是嵌入到呈液体陶瓷前驱物的涂层形式的湿润组合物中,所述液体陶瓷前驱物包括溶剂和一组反应性物质。嵌入是在溶剂充分干燥之前进行,接着进行固化或以其它方式将陶瓷前驱物转化为充分冷凝或重构的玻璃的选项。陶瓷前驱物反应性物质的实例包括旋涂式玻璃、硅烷(例如 $\text{Si}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')(\text{R}''')$)、 $\text{Si}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{R}'')(\text{R}''')$ 和 $\text{Si}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{R}'')(\text{R}''')$,其中 R、R'、R'' 和 R''' 独立地选自烷基、烯基、炔基和芳基)、硅烷的钛类似物、硅烷的铈类似物、硅烷的镁类似物、硅烷的锆类似物、硅氧烷(例如 $\text{Si}(\text{OR})(\text{OR}')(\text{OR}'')(\text{OR}''')$,其中 R、R'、R'' 和 R''' 独立地选自烷基、烯基、炔基和芳基)、硅氧烷的钛类似物、硅氧烷的铈类似物、硅氧烷的镁类似物、硅氧烷的锆类似物、碱金属硅酸盐(例如硅酸钠和硅酸钾)或其任何组合。作为更特定实例,陶瓷前驱物反应性物质可为硅氧烷(例如四甲氧基硅烷(或 TMOS)、四乙氧基硅烷(或 TEOS)、四(异丙氧基)硅烷)、其钛类似物、其铈类似物、其镁类似物、其锆类似物或其任何组合。

[0161] 在一些实施例中,反应性物质在添加剂嵌入之前至少部分地反应。反应可通过例如在酸和催化剂存在下水解且接着缩合来进行,从而产生寡聚或聚合链。举例来说,硅烷和硅氧烷可经历部分缩合以产生具有 Si-O-Si 键和对应于 (OR) 或 (R) 的至少一些侧基的寡聚或聚合链。

[0162] 在一些实施例中,液体陶瓷前驱物包括至少两种不同类型的反应性物质。如由 TEOS、TMOS、四(异丙氧基)硅烷例示,不同类型的物质可与彼此反应,且宜选择以便控制蒸发速率和预固化的膜形态。具有较大侧基(例如在四(异丙氧基)硅烷的情况下为异丙氧基,而在 TMOS 的情况下为甲氧基)的反应性物质在转化为凝胶时可产生较大孔隙尺寸,所述较大孔隙尺寸可在嵌入流体存在下促进膨胀。另外,在水解时,较大侧基可转化为具有较低挥发性的相应醇,例如在四(异丙氧基)硅烷的情况下为异丙醇而在 TMOS 的情况下为甲醇,这会减缓干燥速率。在其它实施例中,不同类型的物质不大可能反应,例如硅酸钠与四

(异丙氧基)硅烷。这可以提供形成的基质整体通过干燥硅酸盐而便利地固化的性质,同时保持一些量的延迟缩合以允许添加剂嵌入。

[0163] 在一些实施例中,反应性物质在反应之前或在反应之后可包括一些量的 Si-C 或 Si-C-Si 键,所述键可赋予韧性、孔隙度或其它所需特征例如以允许截留溶剂,来减缓干燥速率或在嵌入流体存在下促进膨胀。

[0164] 在一些实施例中,反应性物质在反应之前或在反应之后可包括 Si-OR 基团(其中 R 为具有低挥发性的长链侧基)以减缓液体陶瓷前驱物的涂层的干燥速率。在其它实施例中,反应性物质可包括 Si-R' 基团(其中 R 为具有低挥发性的长链侧基)以减缓液体陶瓷前驱物的涂层的干燥速率。R 和 R' 任一者或两者也可以具有交互作用并保持溶剂的特征,从而减缓干燥过程。举例来说,R 和 R' 可具有极性、非极性、脂族特征或匹配溶剂特征的其他特征。

[0165] 在一些实施例中,液体陶瓷前驱物中包括的溶剂可包括水、醇、二甲基甲酰胺、二甲亚砜、另一种极性溶剂、另一种非极性溶剂、上文列出的任何其它适合流体或其任何组合。举例来说,溶剂可为非极性的,且可在水解期间不同类地使用水,其中完全缩合在干燥陶瓷前驱物的涂层之后发生。作为另一实例,可选择溶剂的组合,以使得主要组分具有高挥发性以便运载、润湿或均衡反应性物质,而次要组分具有低挥发性以延迟涂层干燥。还预期反应性物质可形成相对较小分数的总涂层体积以减缓干燥。

[0166] 在一些实施例中,液体陶瓷前驱物可使用多种涂布方法(例如卷轴式过程、辊涂、凹板印刷式涂布、狭缝型挤压式涂布、刮刀涂布和旋涂)施加到衬底。举例来说,液体陶瓷前驱物可通过旋涂来施加,且添加剂可在开始旋涂时或在开始旋涂后但在所得涂层在旋转器上干燥之前沉积。

[0167] 在一些实施例中,添加剂可分散于载体流体中,且然后以湿润形式施加到液体陶瓷前驱物中。载体流体可包括与液体陶瓷前驱物的低挥发性组分相同的溶剂(或具有类似特征的另一溶剂)以便减少或避免冲击时的不利交互作用。还预期载体流体可为挥发性的(例如为甲醇或另一种低沸点醇),其在冲击之前实质上汽化。适合载体流体的另一实例为水。

[0168] 在一些实施例中,固化可在嵌入之后进行以使得液体陶瓷前驱物转化为玻璃。举例来说,固化可包括在氮气(视情况含有水汽(可能为饱和的))中加热到约 400°C 到约 500°C 范围中的温度,加热高达足以去除残余溶剂的温度(例如约 100°C 到约 150°C),或加热到约 800°C 到约 900°C 范围中的温度以形成充分冷凝的玻璃。可省略固化,例如在硅酸钠(或另一种碱金属硅酸盐)的情况下,其可在环境条件下干燥为坚固的“透明涂层”。在一些实施例中,固化还可以充当嵌入的纳米线或其它添加剂的熔结/退火操作。

[0169] 回到图 4C 且参考右侧上的选项,湿润组合物 418 最初通过适合加工(例如通过至少部分地干燥、固化、交联、聚合或其任何组合)而转化为干燥组合物 426。随后,添加剂 422 和嵌入流体 428 施加到干燥组合物 426 中。添加剂 422 可呈溶解状态或以其它方式分散于嵌入流体 428 中,且可经由一步骤嵌入同时施加到干燥组合物 426 中。或者,添加剂 422 可在嵌入流体 428 处理干燥组合物 426 之前、期间或之后单独地施加到干燥组合物 426 中。如上文所示,单独施加添加剂 422 可称为两步骤嵌入。随后,所得主体材料 424 具有部分或充分地嵌入到主体材料 424 的表面中的至少一些添加剂 422。视情况可进行适合加工(例如

通过额外干燥、固化、交联、聚合或其任何组合) 以将干燥组合物 426 转化为主体材料 424。图 4C 中说明的随便什么制造阶段都可以在适合流体(例如嵌入流体或其它适合流体)的蒸气环境存在下进行,来促进添加剂 422 嵌入、减缓湿润组合物 418 干燥或具有以上两种作用。

[0170] 关于图 4C 中施加添加剂 422 和嵌入流体 428 和嵌入添加剂 422 的某些方面可使用与上文关于图 4A 和图 4B 所述类似的加工条件和材料来进行,且那些方面不需在下文重复。具体说来,且在至少某些方面,将添加剂 422 嵌入到图 4C 的干燥组合物 426 中的加工条件可看作基本上与当将添加剂 412 嵌入到图 4B 的干燥组合物 408 中时所用的加工条件相似。以下提供与陶瓷和陶瓷前驱物相关的实施例的更多细节。

[0171] 在一些实施例中,添加剂是嵌入到呈未固化的(或不充分固化的)陶瓷前驱物的涂层形式的干燥组合物中,其最初干燥但稍后因嵌入流体而膨胀。这之后是干燥嵌入流体、使涂层基质围绕添加剂收缩。在一些情况下,嵌入流体可包括与干燥前的陶瓷前驱物的溶剂相同的溶剂(或具有类似特征的另一种溶剂),在所述情况下,加工条件可看作基本上与当将添加剂嵌入到湿润组合物中时所用的加工条件相似。嵌入添加剂,接着进行固化或以其它方式将陶瓷前驱物转化为充分冷凝或重构的玻璃的选项。

[0172] 在一些实施例中,反应性物质选择为最初在水解和缩合之前为寡聚的或聚合的(例如与类单体 TEOS 或 TMOS 相对)。所述寡聚或聚合形式的反应性物质可在嵌入流体存在下促进膨胀。实例包括可以甲基 51(Methyl 51)、乙基 50(Ethyl 50)、乙基 40(Ethyl 40)和其类似物的名称获得的反应性物质。在其它实施例中,寡聚或聚合反应性物质可通过例如经由水解和缩合使单体反应性物质反应以达到所需分子量来形成。寡聚或聚合反应性物质可与单体反应性物质、与可混溶、可部分地混溶或基本上不可混溶的不同物质组合。所述寡聚或聚合反应性物质还可以根据图 4C 的左侧选项,即通过将所述寡聚或聚合反应性物质包括于液体陶瓷前驱物的涂层中且在干燥之前视情况在嵌入流体存在下将添加剂嵌入到涂层中来使用。

[0173] 在一些实施例中,反应性物质可包括具有高达两个反应性位点的单体,例如为硅酮、倍半硅氧烷和其类似物。在反应时,所述反应性物质可形成具有可控制量的交联的聚合物链,从而在嵌入流体存在下促进膨胀且促进添加剂嵌入。举例来说,反应性物质可包括 $\text{Si}(\text{OR})_2\text{R}'_2$ (例如 $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3)_2$),所述反应性物质典型地在低于约 400°C 下不交联,可在嵌入流体存在下因其聚合性质而膨胀,且可随后通过加热到高于 400°C 而交联为玻璃。所述聚合反应性物质还可以根据图 4C 的左侧选项,即通过将所述聚合反应性物质包括于液体陶瓷前驱物的涂层中且在干燥之前视情况在嵌入流体存在下将添加剂嵌入到涂层中来使用。

[0174] 实例

[0175] 以下实例描述本发明的一些实施例的特定方面,来向本领域普通技术人员说明并提供描述。因为实例仅提供适用于理解并实践本发明的一些实施例的特定方法,所以实例不应视为限制本发明。

[0176] 实例 1

[0177] 经由一步骤嵌入形成透明导电电极

[0178] 将银纳米线(直径 = 90nm 且长度 = 60 μm) 涡旋 5 秒并以 5mg/ml 的浓度分散于

异丙醇 (50 体积%) 和 2, 2, 2- 三氟乙醇 (50 体积%) (阿法埃莎 (Alfa Aesar), 99%+) 的溶液中。在 20°C 和 23% 湿度下用与透明丙烯酸 (聚甲基丙烯酸甲酯, 辛玛特公司 (Sign Mart, Inc.)) 的扁平薄片分隔 1 密耳且以 3 英寸 / 秒的速度牵引的刀片, 来将含银纳米线的溶液杯涂于丙烯酸薄片上。0.5ml 的含纳米线溶液充分地覆盖半平方英尺的丙烯酸薄片。此配制和程序产生有效溶剂嵌入的银纳米线, 以使得纳米线部分地暴露于丙烯酸薄片的表面, 如通过詹威 (Jenway) UV 可见分光光度计和 SP4- 吉时利 (Keithley) 四点探测系统所测量, 展现包括丙烯酸薄片为 86.6% 的透光率 T 和 $29 \pm 6 \Omega / \text{sq}$ (标准差) 的薄层电阻 R。嵌入纳米线的丙烯酸薄片进行透明胶带粘着力测试且显示透光率、薄层电阻和其它性质没有可观测的变化, 证实嵌入的纳米线的耐久性。

[0179] 实例 2

[0180] 经由两步骤嵌入形成透明导电电极

[0181] 将银纳米线 (直径 = 90nm 且长度 = 60 μm) 以 2.5mg/ml 的浓度分散于异丙醇中, 且然后用具有 20 密耳的线分隔距离且以 2.5 英寸 / 秒的速度牵引的迈尔棒 (加尔公司 (Gard Co.)), 来将其施加于透明丙烯酸 (聚甲基丙烯酸甲酯, 辛玛特公司) 的表面上。在涂布之后, 通过将纳米线网络面向下倒转于在底部含有 40ml 的四氢呋喃 (J. T. 贝克 (J. T. Baker), 99.5%, 用 BHT 稳定的) 的直径 100mm \times 20mm 的圆形截面容器上, 将所得纳米线网络和丙烯酸衬底暴露于四氢呋喃的蒸气 40 分钟。此配制和程序产生有效溶剂嵌入到丙烯酸衬底的表面中的银纳米线, 展现包括丙烯酸衬底为 74.3% 的透光率 T 和 $31 \pm 2 \Omega / \text{sq}$ (标准差) 的薄层电阻 R。嵌入纳米线的丙烯酸衬底进行透明胶带粘着力测试且显示透光率、薄层电阻和其它性质没有可观测的变化, 证实嵌入的纳米线的耐久性。

[0182] 实例 3

[0183] 经由两步骤嵌入形成透明导电电极

[0184] 将银纳米线 (直径 = 90nm 且长度 = 60 μm) 以 1mg/ml 的浓度分散于甲醇 (西格马奥德里奇 (Sigma Aldrich), 99%+) 中, 且然后在 20°C 和 30% 湿度下经由在 20 磅 / 平方英寸入口压力下操作、与衬底分隔 9 英寸的岩田 (Iwata) LPH400HVLP 喷枪, 来将其施加于聚碳酸酯衬底 (模克隆 (Makrolon)®) 上。甲醇的蒸发速率连同从喷嘴分配极精细雾化的圆锥图案的喷枪设置一起, 在从喷嘴喷射的甲醇达到离衬底 9 英寸之前产生实质上汽化的喷雾。甲醇用来有效悬浮纳米线, 且甲醇和雾化气压充当将纳米线向衬底输送的推进剂。然而, 甲醇实质上汽化且不润湿衬底表面, 从而避免或减少衬底表面的不均匀润湿, 所述不均匀润湿可造成沉积的纳米线网络的迁移、凝聚、咖啡环污点效应 (coffee-stain ring effect)、贝纳德胞 (Bénard cell) 和其它空间非均一性。然后将粘着于衬底的所得干燥纳米线网络面向下倒转于在底部含有 40ml 的丙酮 (西格马奥德里奇, >99.9%) 的直径 100mm \times 20mm 的圆形截面容器上, 将纳米线网络暴露于丙酮的蒸气 10 分钟, 来准许将纳米线网络溶剂辅助地嵌入到衬底中。此配制和程序产生有效溶剂嵌入到衬底的表面中的银纳米线, 展现包括聚碳酸酯衬底为 74.4% 的透光率 T 和 $23 \Omega / \text{sq}$ 的薄层电阻 R。嵌入纳米线的聚碳酸酯衬底进行透明胶带粘着力测试且显示透光率、薄层电阻和其它性质没有可观测的变化, 证实嵌入的纳米线的耐久性。

[0185] 实例 4

[0186] 经由一步骤嵌入形成嵌入衬底

[0187] 将银-二氧化硅(5微米)的粉末以6.4mg/ml的浓度悬浮于乙酸甲酯(60体积%)/乙酸乙酯(20体积%)/环己酮(20体积%)的溶液中,搅拌,且然后在20℃和40%湿度下使用在20磅/平方英寸入口压力下操作、具有1.3mm针尺寸且与衬底分隔8英寸的岩田LPH101HVLP喷枪,来将其喷涂于透明聚碳酸酯的衬底上。在含纳米线溶液暴露于衬底数秒之后,溶剂系统在环境室温条件下挥发且将颗粒耐久地嵌入到软化的聚碳酸酯表面中。

[0188] 实例5

[0189] 在玻璃上形成透明导电电极

[0190] 向40mL闪烁瓶中加入18.5mL的200普鲁夫(proof)无水乙醇(CAS号67-17-5)、0.075mL含于去离子("DI")水($18 \times 10^6 \Omega$)中的1M盐酸和0.92mL的额外去离子水。搅拌此混合物直到均质为止。向此混合物中加入5.6mL的四乙氧基硅烷(TEOS,CAS号78-10-4,也称为四正硅酸酯, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)同时快速搅拌。继续搅拌直到所得溶液为均质为止(约15分钟),且在60℃下存储溶液2天以便经由缩合部分地聚合。

[0191] 使用干净的海绵经由机械搅拌相继用2体积% Micro90溶液和两个去离子水冲洗浴和流动去离子水来清洁玻璃衬底。将玻璃衬底保持于去离子水浴中(不超过3小时)等待下一个阶段。从水浴中移出玻璃衬底,将其转移到异丙醇(IPA,也称为2-丙醇)浴中,接着用流动的IPA(喷瓶)冲洗,且使用HVLP喷枪用气刀干燥步骤进行最后加工。临沉积TEOS溶液之前,将玻璃衬底放置于UVO腔室(UVOCS公司(UVOCS Corp.),T10X10)中20分钟,来进行表面制备。

[0192] 通过在1,250转/分钟下自旋浇铸60秒将TEOS溶液沉积于玻璃衬底上。在含有1滴1M盐酸的腔室中在室温下固化10分钟之后,使用具有1.3mm针且在45磅/平方英寸源头处气压下操作的岩田LPH400 HVLP喷枪,将0.3mL含于3:1甲醇:IPA中的2.5mg/mL银纳米线喷涂于表面上。

[0193] 实例6

[0194] 在TEOS玻璃上形成透明导电电极

[0195] 使用干净的海绵经由机械搅拌相继用2体积% Micro90溶液和两个去离子水冲洗浴和流动去离子水来清洁玻璃衬底。将玻璃衬底保持于去离子水浴中(不超过3小时)等待下一个阶段。从水浴中移出玻璃衬底,将其转移到异丙醇(IPA,也称为2-丙醇)浴中,接着用流动的IPA(喷瓶)冲洗,且使用HVLP喷枪用气刀干燥步骤进行最后加工。临沉积TEOS溶液之前,将玻璃衬底放置于UVO腔室(UVOCS公司,T10X10)中20分钟,来进行表面制备。

[0196] 以原样使用旋涂式玻璃(膜电子公司(Filmtronics Inc.),SOG 20B)且通过在2,000转/分钟下自旋浇铸5秒将其沉积于玻璃衬底上,产生约300nm厚度的粘性膜。在沉积旋涂式玻璃后在75℃下固化20分钟之后,使用在20磅/平方英寸源头处气压下操作的岩田HPTH气刷和通过逆时针转动针调节旋钮180°而设定的流速,来将5mL含于9:1甲醇:IPA中的1.0mg/mL银纳米线离10英寸地喷涂于表面上。此配制和程序产生包括玻璃衬底为79.1%的透光率T和3,000 Ω /sq的薄层电阻R。

[0197] 实例7

[0198] 形成透明导电电极

[0199] 使用干净的海绵经由机械搅拌相继用 2 体积% Micro90 溶液和两个去离子水冲洗浴和流动去离子水来清洁玻璃衬底。将玻璃衬底保持于去离子水浴中（不超过 3 小时）等待下一个阶段。从水浴中移出玻璃衬底，将其转移到异丙醇（IPA，也称为 2-丙醇）浴中，接着用流动的 IPA（喷瓶）冲洗，且使用 HVLP 喷枪用气刀干燥步骤进行最后加工。临沉积 TEOS 溶液之前，将玻璃衬底放置于 UVO 腔室（UVOCS 公司，T10X10）中 20 分钟，来进行表面制备。

[0200] 以原样使用旋涂式玻璃（膜电子公司，SOG 20B）且通过在 2,000 转/分钟下自旋浇铸 30 秒将其沉积于玻璃衬底上。在开始自旋浇铸旋涂式玻璃（同时仍自旋）之后，立即使用在 40 磅/平方英寸源头处气压下操作的岩田 HP-C5 气刷，将 0.5mL 含于 1:1 甲醇:IPA 中的 5.0mg/mL 银纳米线离 10 英寸地喷涂于表面上。在旋涂式玻璃和纳米线沉积之后，在 75°C 下固化涂布的衬底 20 分钟。此配制和程序产生包括玻璃衬底为 57.1% 的透光率 T 和 39 Ω /sq 的薄层电阻 R。

[0201] 实例 8

[0202] 形成并表征透明导电电极

[0203] 形成透明导电电极，特征为银纳米线网络于聚碳酸酯中的平面嵌入区。沉积四个导电衬垫来测量四点探测导电性，其展示至少一个样品的薄层电阻 R 为 3.2 Ω /sq。此电阻值为优于用于硅太阳能电池中的透明导电电极的典型薄层电阻值（30 到 100 Ω /sq）和优于用于显示器中的透明导电电极的典型薄层电阻值（100-350 Ω /sq）的改进。使用 UV 可见光谱测定法测定透光率值，且使用四点探测方法测定薄层电阻值且与范德堡（Van-der Pauw）方法和两点探测方法交叉检查。用这些值导出直流导电率与光学导电率比率。表面嵌入到基板中的纳米线网络展现比其非嵌入（表层地沉积）的对应物更高的直流导电率与光学导电率比率。纳米线网络在嵌入时保持完整，极少或不抑制电渗流。同时，纳米线网络的嵌入性质产生耐久的透明导电电极，其中薄层电阻值经多个透明胶带耐久性应力测试和物理磨损后实质上不变。

[0204] 实例 9

[0205] 表征透明导电电极

[0206] 图 11 说明经表面嵌入聚碳酸酯膜和丙烯酸系物中的银纳米线网络的透光率与相应薄层电阻（在恒定的直流导电率与光学导电率比率下）的取舍曲线，其中水平线表示给定表面上薄层电阻的标准差。

[0207] 实例 10

[0208] 表征透明导电电极

[0209] 图 12 是所收集的经由沉积和嵌入两步骤方法制造的样品的透明度和薄层电阻数据的表，直接比较了沉积后与表面嵌入后的数据。制造丙烯酸航空透明件的试片以比较具有表层地沉积的纳米线的丙烯酸和具有表面嵌入的纳米线的丙烯酸之间的差异。大多数具有表层地沉积的纳米线的试片在简单耐久性应力测试（透明胶带方法）之前和之后展示不可探测地高、超过所用四点探测工具（吉时利数字万用表）的 10M Ω 极限的薄层电阻值，而表面嵌入试片通过应力测试展示基本上不变的低薄层电阻。

[0210] 图 13 是概述用表面嵌入添加剂制造 TCE 的不同方法的典型、平均薄层电阻和透明度数据的表。

[0211] 图 14 描绘添加剂浓度相对于主体材料的嵌入表面的各种配置,其中有限添加剂浓度表示嵌入区。在图 14 的所有曲线中,主体材料被限制在 0 与 10 的 x 轴值之间,由浅色表示。如果存在涂层,那么其是沉积于主体材料的顶部上,且定位于 $x = -2$ 与 $x = 0$ 之间,以浅灰色表示。x 轴表示主体材料距嵌入表面的深度/厚度。第一个曲线是已被在整个全部衬底整体中混合的添加剂整体并入或复合的衬底。其添加剂浓度描绘为 $y = 0.2$ 浓度处占据的暗灰色阴影的均一分布。如图 14(a) 中所描绘,表面嵌入添加剂可以作为距主体材料的嵌入表面的厚度或深度的函数的离散步骤 (discrete step) 或 δ 函数来定位。或者,添加剂可基本上定位于嵌入表面处,但如图 14(b) 更深地进入嵌入表面或如图 14(e) 离嵌入表面更近时具有浓度减小。添加剂可以图 14(c) 的方式充分地表面嵌入到嵌入表面之下,其中在离散深度下存在最大添加剂浓度,接着添加剂浓度从嵌入表面以下的所述离散深度向两个方向减小。多个添加剂嵌入深度可通过调节参数以调节嵌入深度来实现,且可在衬底上进行多个操作以准许获得如图 14(d) 和图 14(f) 中所俘获的此多层的嵌入几何结构。如图 14(g)、(h) 和 (i) 中所示,类似几何结构可通过经由前述方法但在已经整体并入的衬底上(或在衬底中)表面嵌入来实现。如图 14(j)、(k) 和 (l) 中所描绘者,类似几何结构可通过不仅在衬底材料上而且在涂布的材料涂层中表面嵌入来实现。

[0212] 实例 11

[0213] 表征透明导电电极

[0214] 将银纳米线(平均长度 = $7 \mu\text{m}$, 平均直径 = 70nm) 嵌入到透明聚碳酸酯中到表面之下的深度,得到 80% 或高于 80% 的透光率值和 $100 \Omega/\text{sq}$ 或低于 $100 \Omega/\text{sq}$ 的薄层电阻值。在进一步优化下,可获得低于 $10 \Omega/\text{sq}$ (例如低到 $3 \Omega/\text{sq}$) 的薄层电阻值。使用具有聚焦离子束的扫描电子显微镜图像来展现单片主体材料(例如在不存在涂层或界面的情况下)和表面之下嵌入的银纳米线的平面区的截面。

[0215] 实例 12

[0216] 表征透明导电电极

[0217] 将银纳米线(平均长度 = $7 \mu\text{m}$, 平均直径 = 70nm) 嵌入到透明聚碳酸酯中到小于纳米线直径的 100% 的深度,得到约 90% 的透光率值和约 $100 \Omega/\text{sq}$ 的薄层电阻值。在进一步优化下,可获得低于 $10 \Omega/\text{sq}$ (例如低到 $3 \Omega/\text{sq}$) 的薄层电阻值。

[0218] 实例 13

[0219] 形成透明导电电极

[0220] 将银纳米线(平均长度 = $7 \mu\text{m}$, 平均直径 = 70nm) 和 ITO 纳米粒子(直径 $< 100\text{nm}$) 嵌入到透明聚碳酸酯中到小于纳米线直径的 100% 且小于纳米粒子直径的 100% 的深度。

[0221] 虽然本发明已参考其特定实施例进行了描述,但本领域的普通技术人员应理解,可在不背离如所附权利要求书定义的本发明的真实精神和范围的情况下进行多种改变且替换等效物。另外,可进行多种修改以使特定情形、材料、物质组成、方法或过程适应于本发明的目标、精神和范围。所有所述修改都打算属于在此所附权利要求书的范围内。具体说来,虽然本文揭示的方法已参考以特定顺序进行的特定操作进行了描述,但应理解,这些操作可在不背离本发明的教导的情况下进行组合、再分或重排序以形成等效方法。因此,除非本文明确指定,否则操作的顺序和分组不限制本发明。

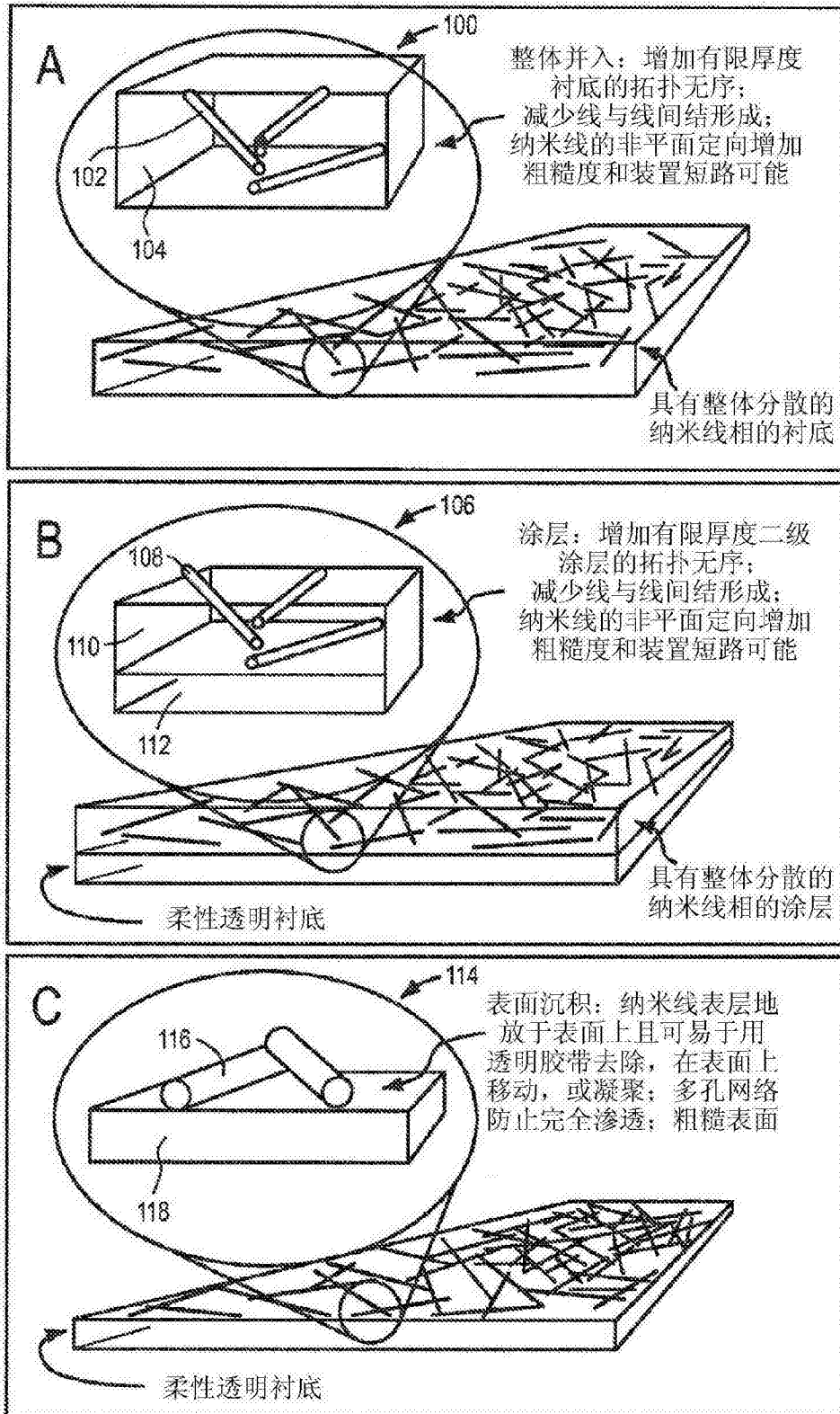


图 1

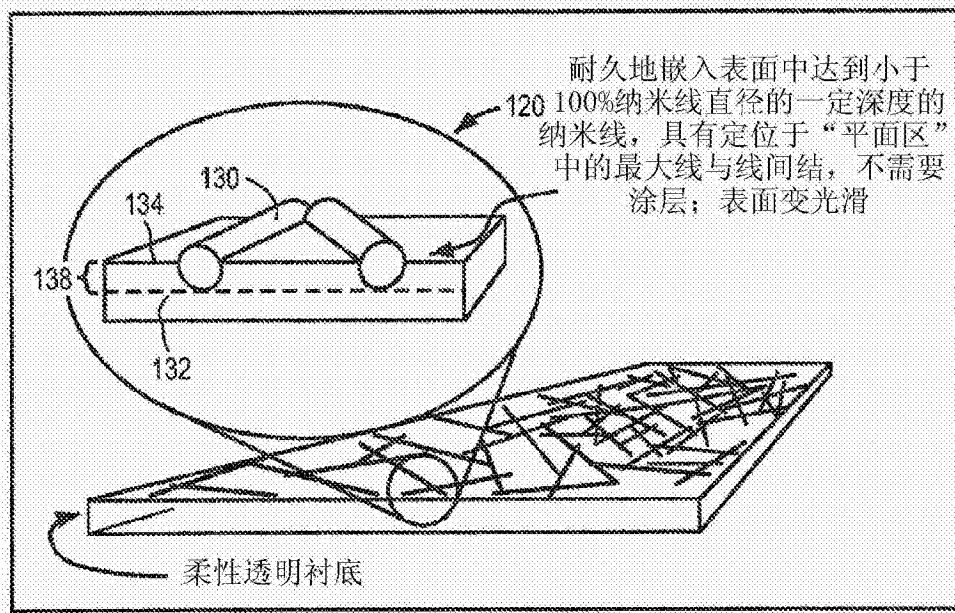


图 1D

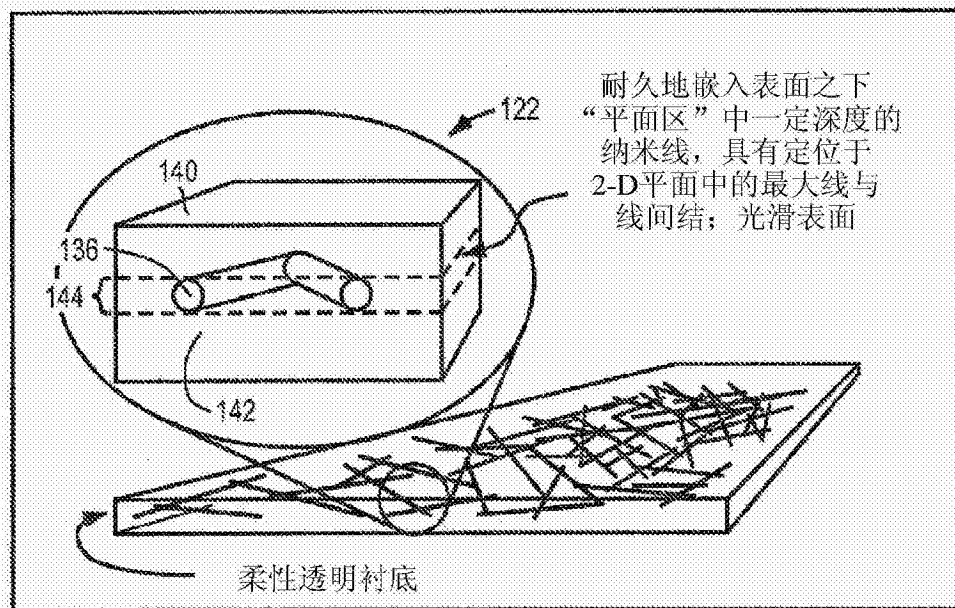


图 1E

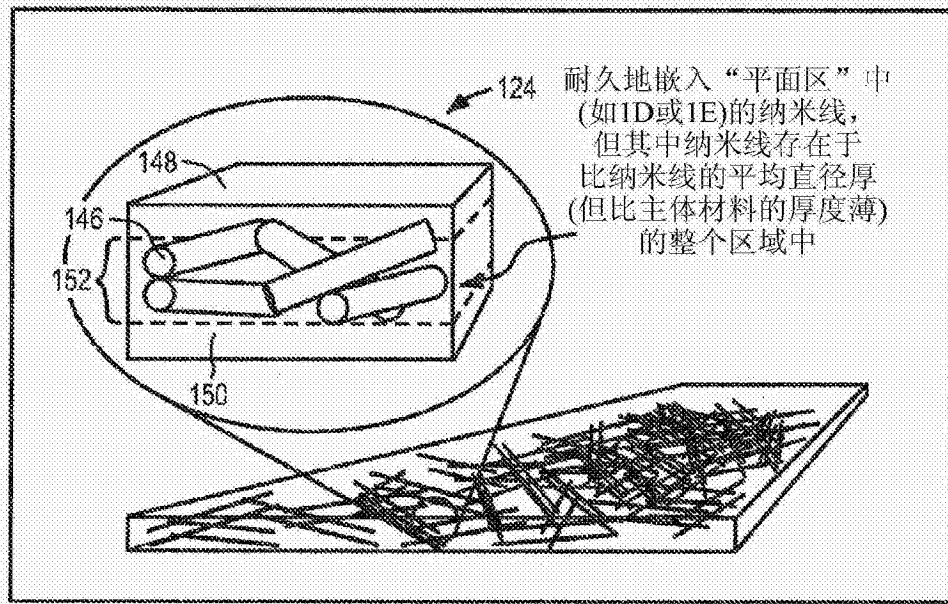


图 1F

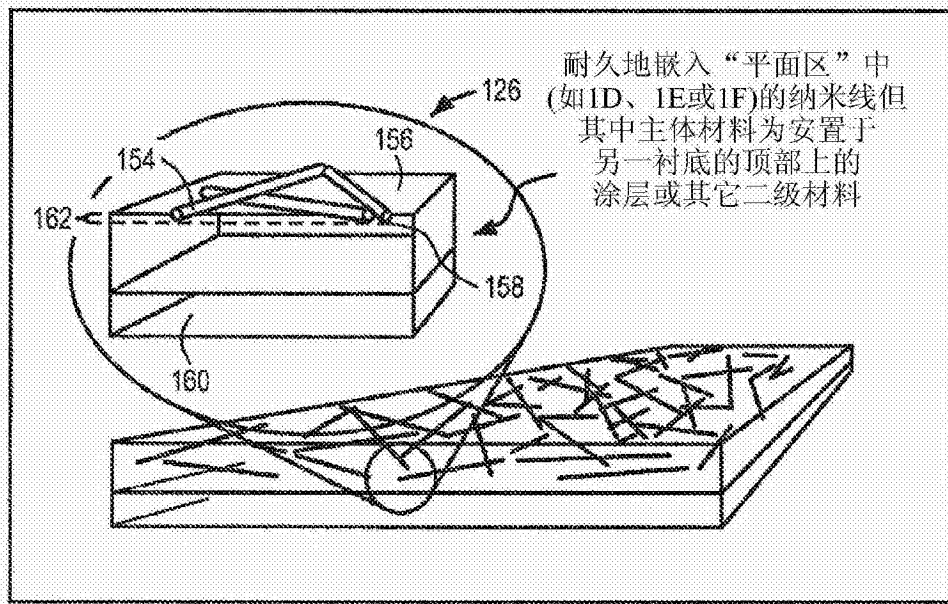


图 1G

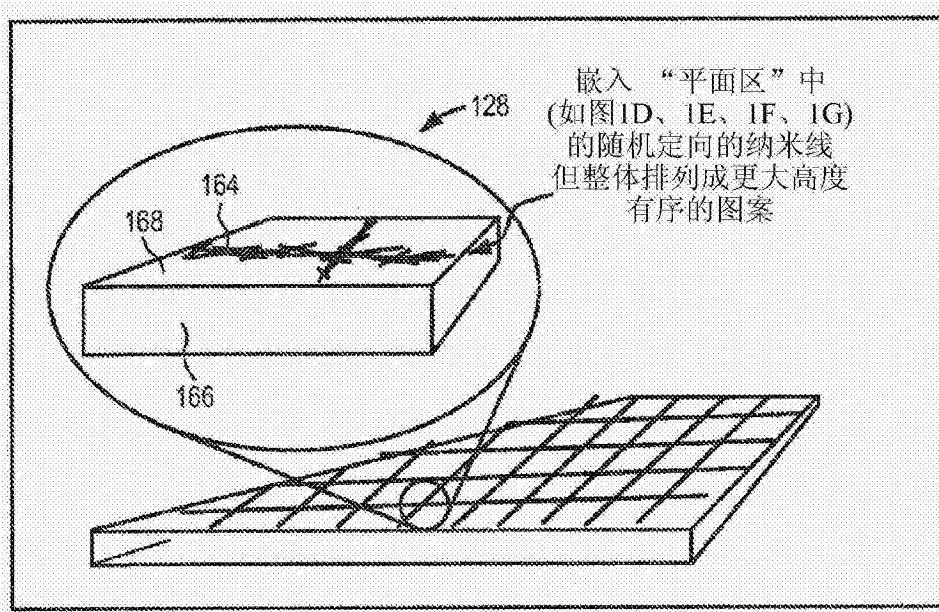


图 1H

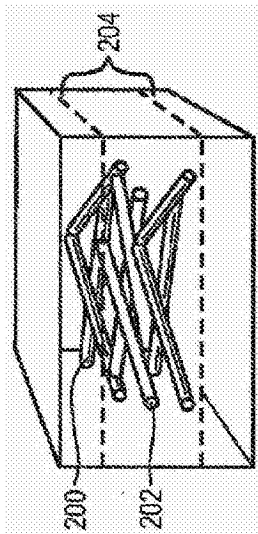


图 2A

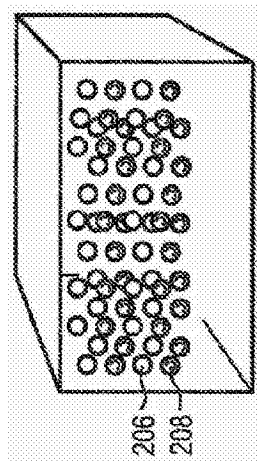


图 2B

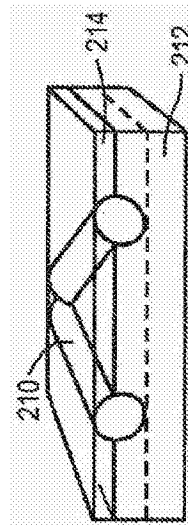


图 2C

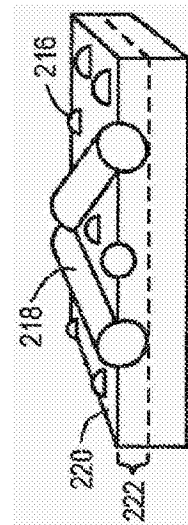


图 2D

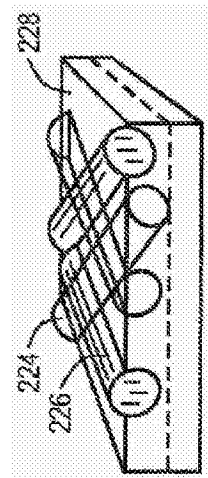


图 2E

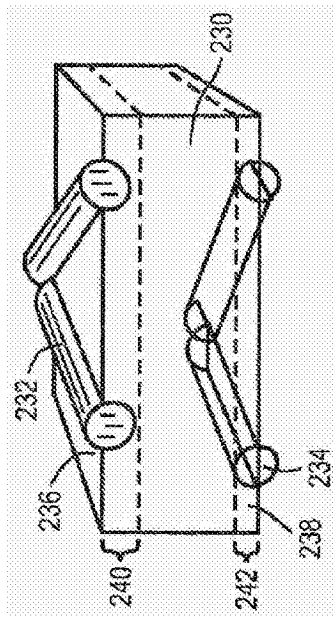


图 2F

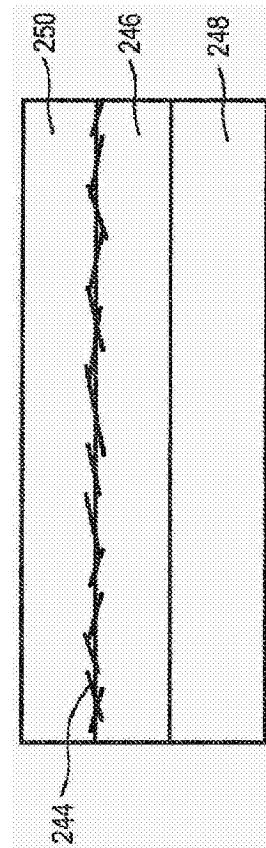


图 2G

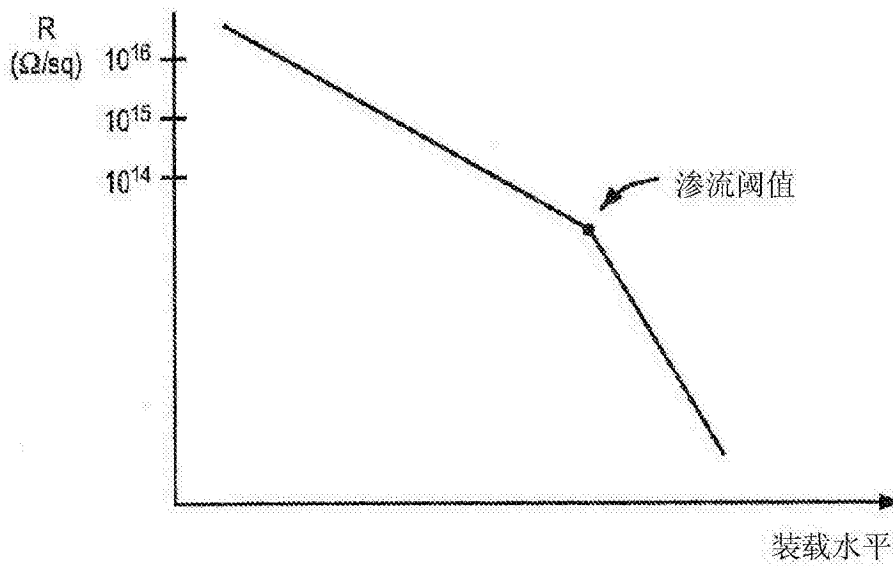


图 3

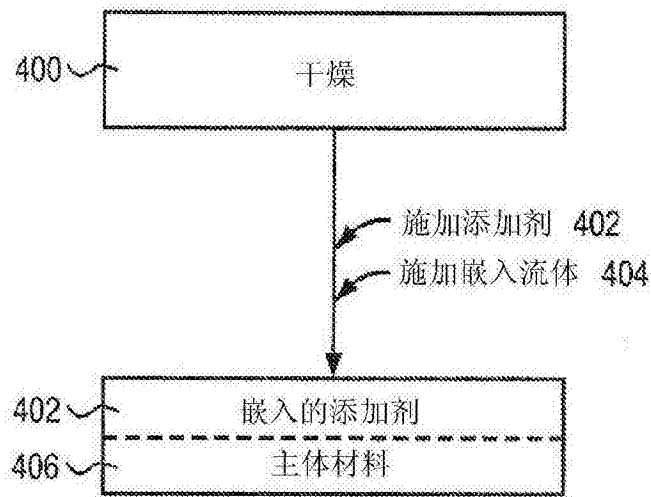


图 4A

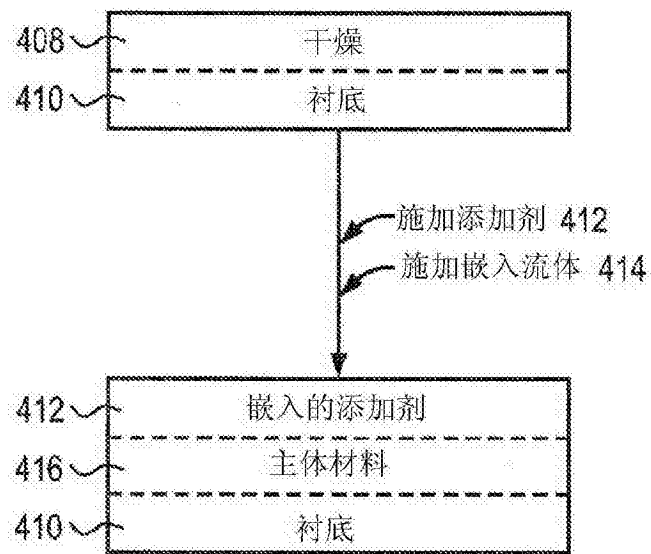


图 4B

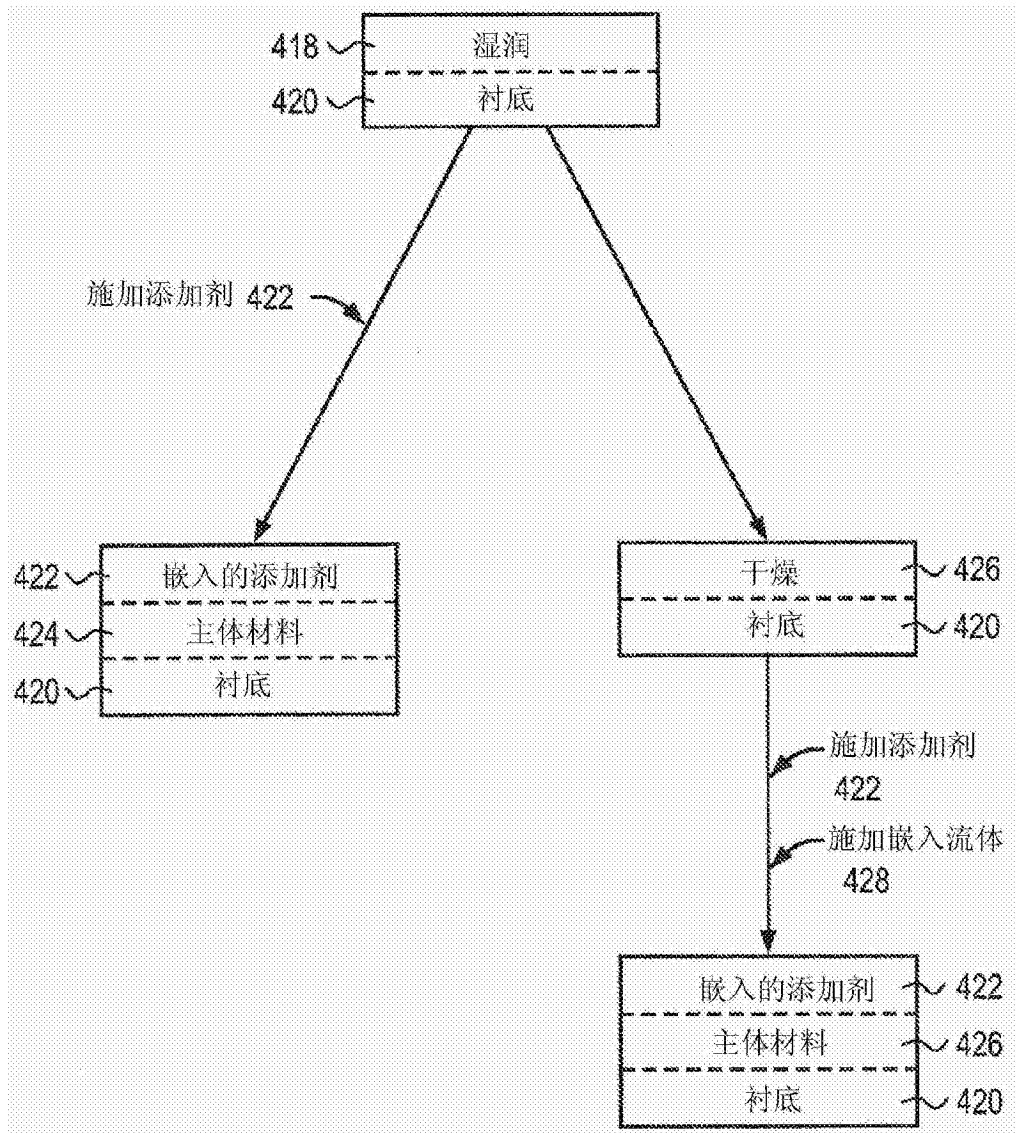


图 4C

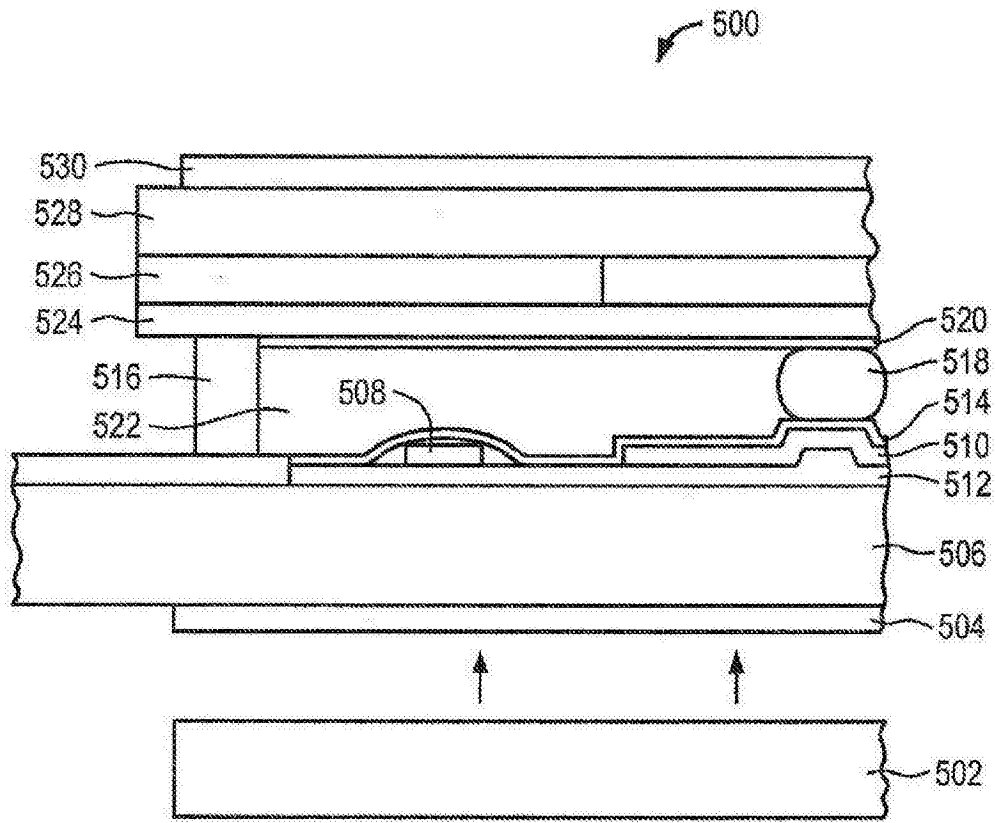


图 5A

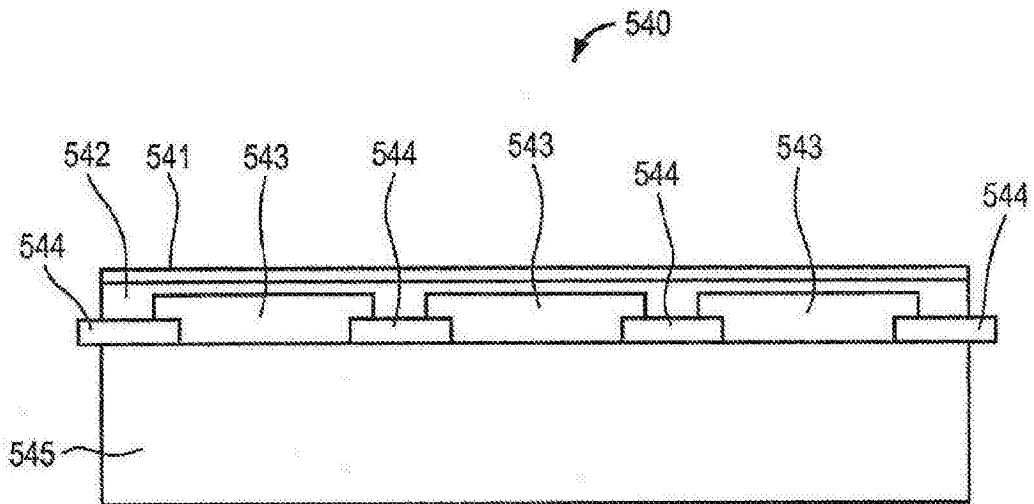


图 5B

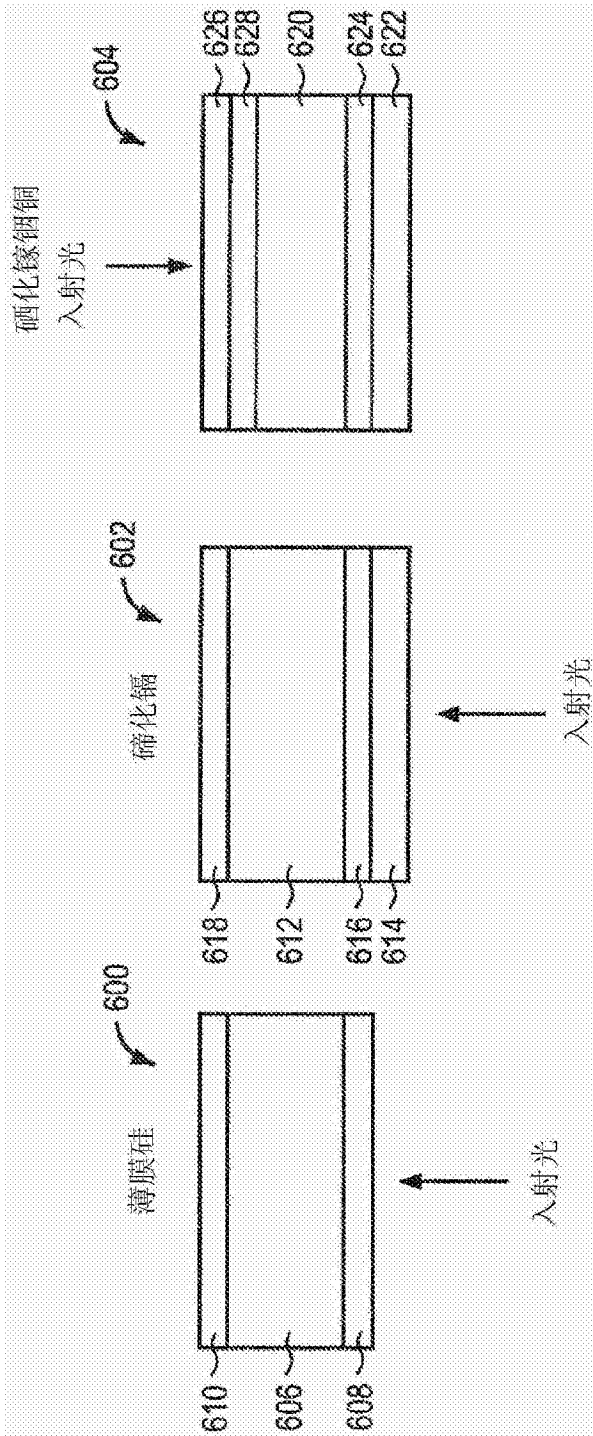


图 6

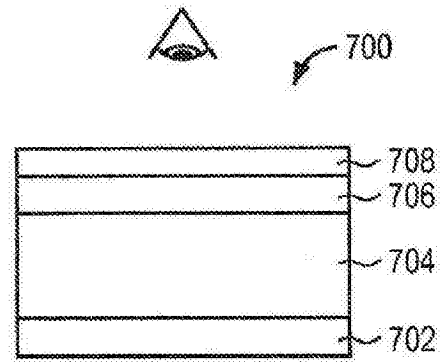


图 7

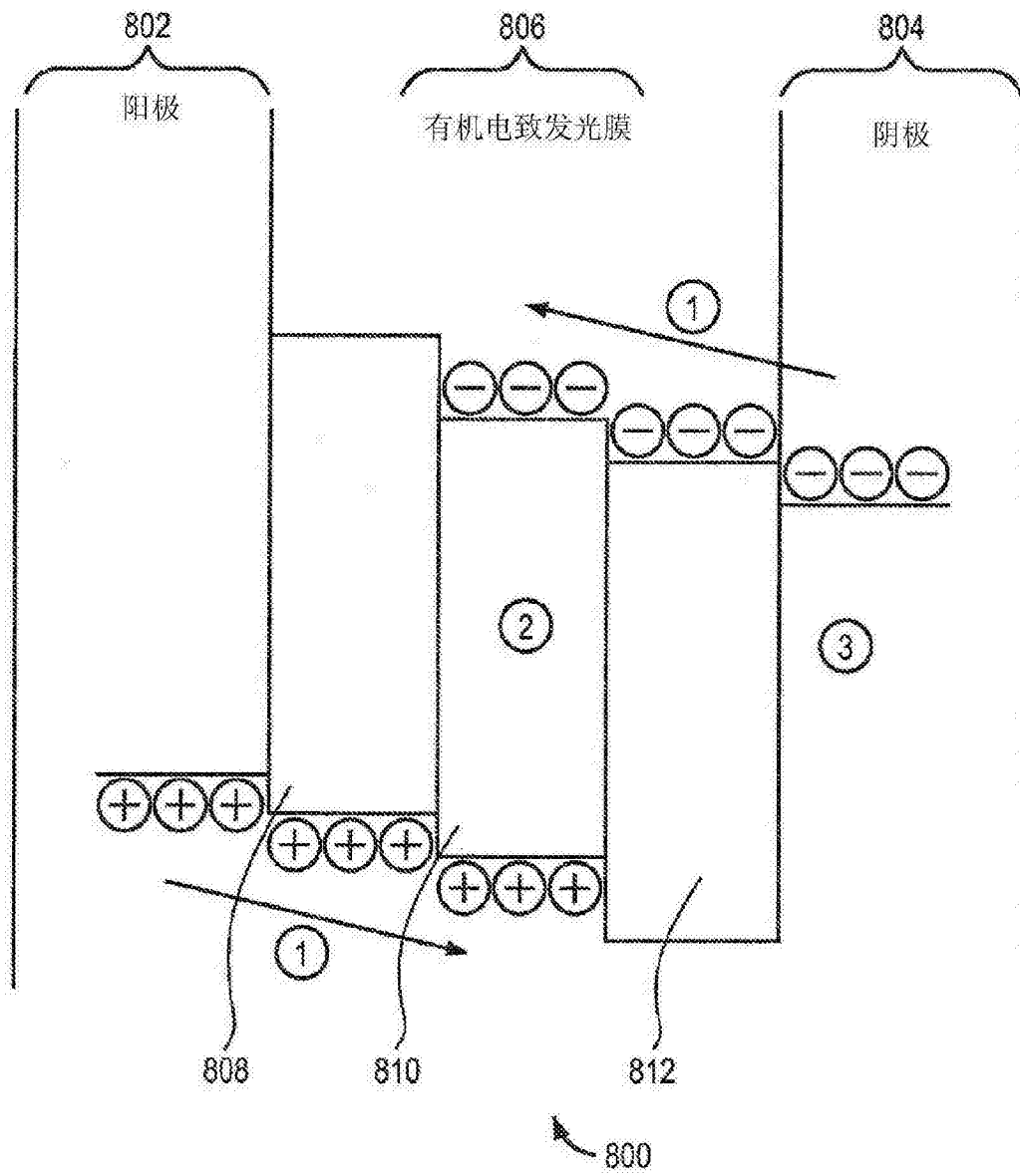


图 8

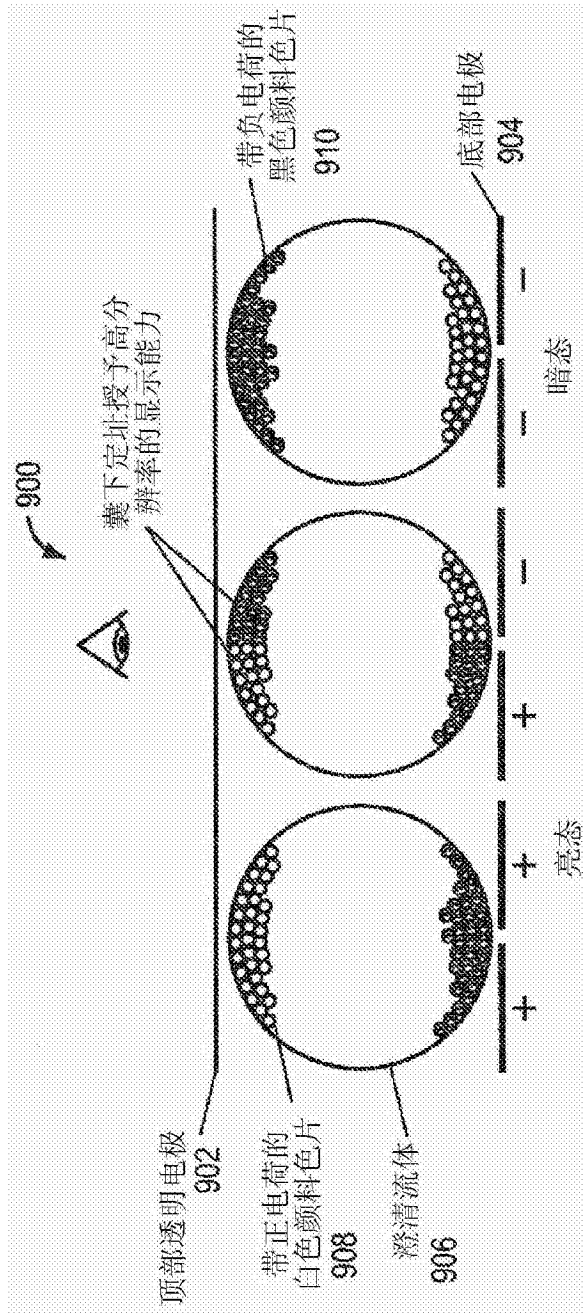


图 9

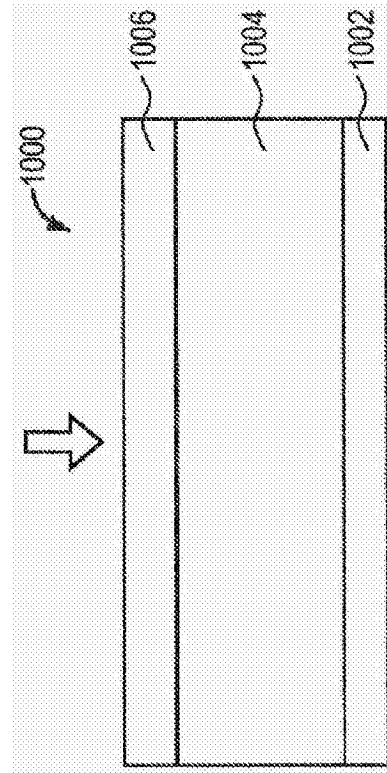


图 10

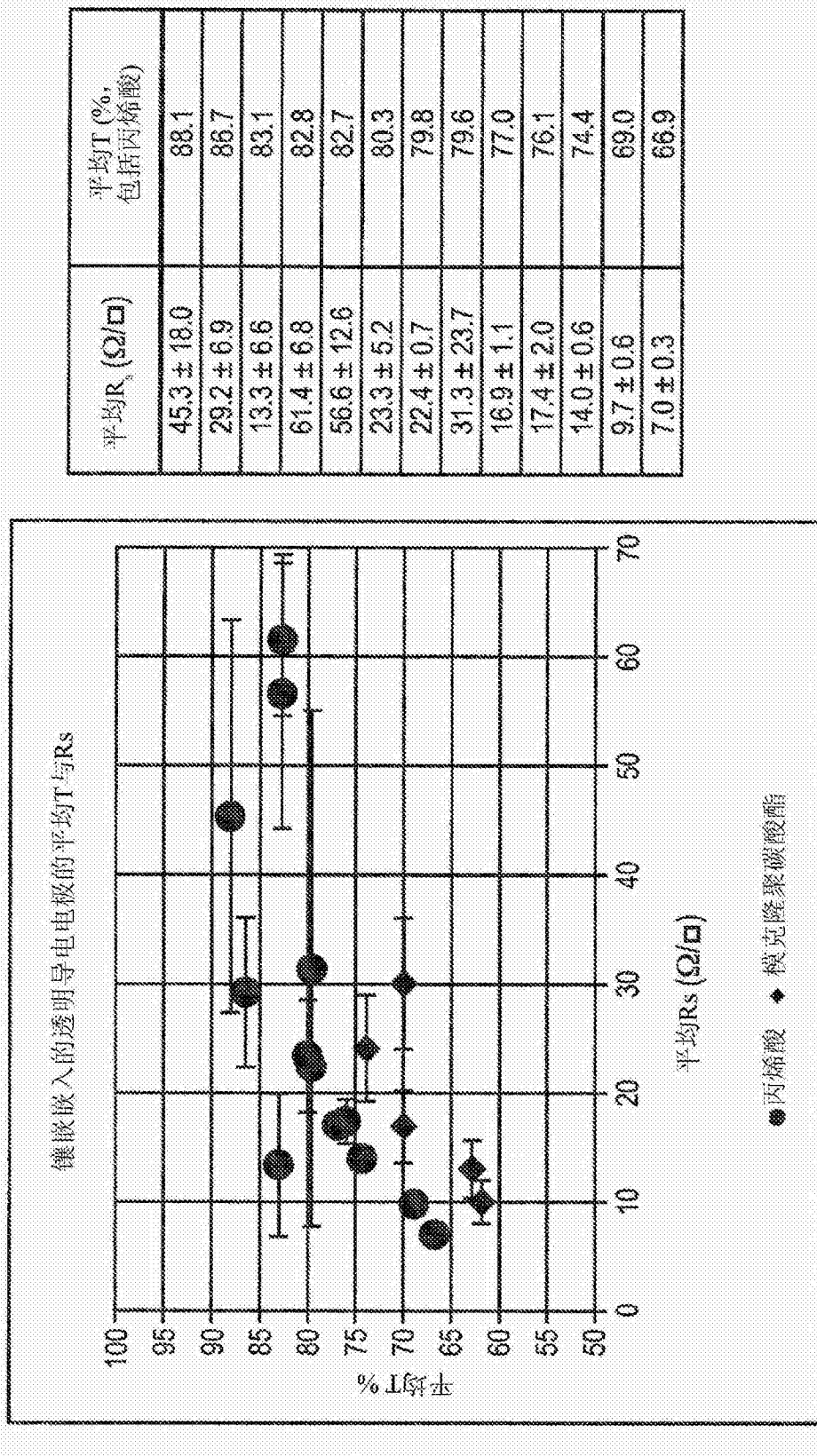


图 11

试样	嵌入前		经嵌入	
	平均 R_s (Ω/\square)	平均T %	平均 R_s (Ω/\square)	平均T %
1	$> 10^7$	74.6	3 ± 1	60.7
2	$> 10^7$	61.5	5 ± 1	61.5
3	$> 10^7$	76.1	7 ± 1	76.0
4	10 ± 8	52.2	8 ± 3	57.2
5	44 ± 8	76.1	14 ± 3	75.5
6	$> 10^7$	72.2	15 ± 6	71.9
7	$> 10^7$	75.2	16 ± 10	75.2
8	$> 10^7$	76.6	25 ± 12	76.6
9	61 ± 39	75.0	31 ± 2	74.3
10	54 ± 46	75.0	33 ± 6	75.4
11	50 ± 20	75.5	55 ± 11	75.9
12	110 ± 89	77.1	64 ± 12	76.8
13	$> 10^7$	84.3	87 ± 68	85.3
14	$> 10^7$	86.1	105 ± 57	84.8
15	$> 10^7$	79.8	106 ± 44	79.5
16	$> 10^7$	86.2	186 ± 0	85.0

图 12

制造方法	衬底	平均 R_s (Ω/\square)	平均T % (包括衬底)
一步骤刮涂嵌入	聚甲基丙烯酸甲酯	29	86.6
两步骤迈尔棒涂然后蒸气嵌入	聚甲基丙烯酸甲酯	31	74.3
两步骤喷涂然后蒸气嵌入	聚碳酸酯	23	74.4
一步骤喷涂嵌入	聚碳酸酯	30	77.5
一步骤喷涂嵌入	乙酸酯	144	78.8
一步骤喷涂嵌入	四乙氧基硅烷溶胶凝胶	3000	79.1
一步骤喷涂嵌入	旋涂式玻璃溶胶凝胶	39	57.1

图 13

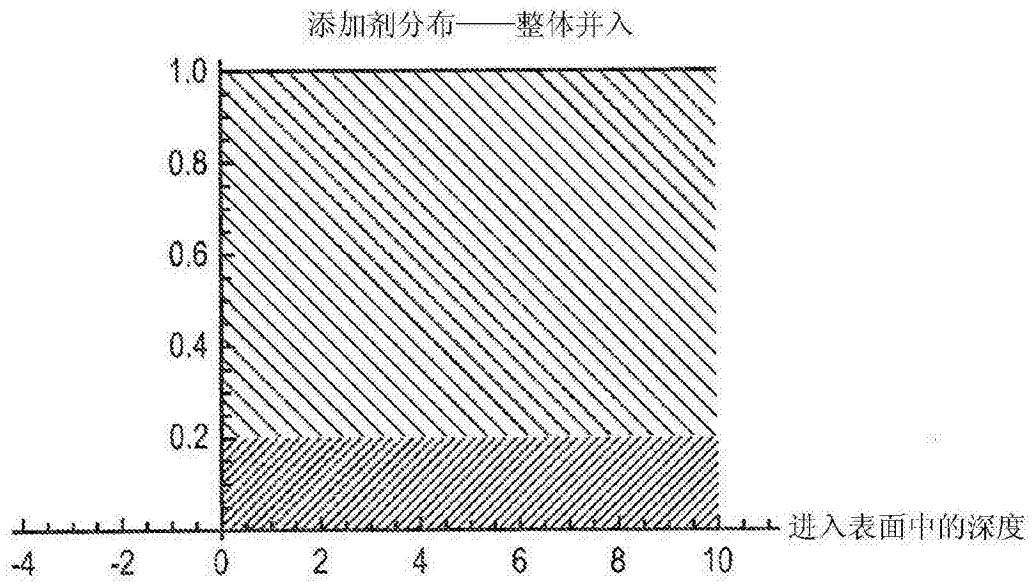


图 14

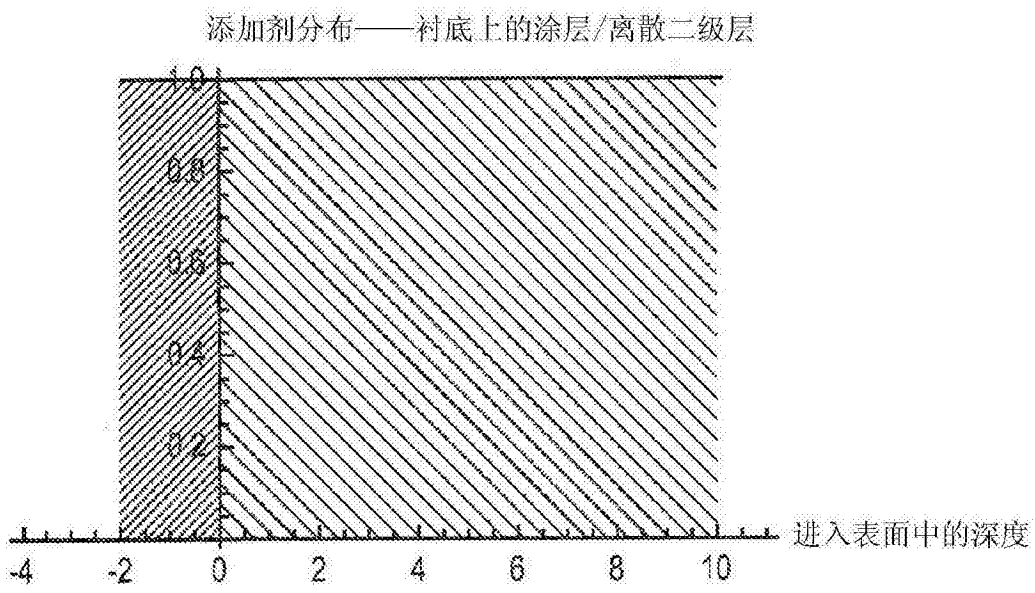


图 14(续)

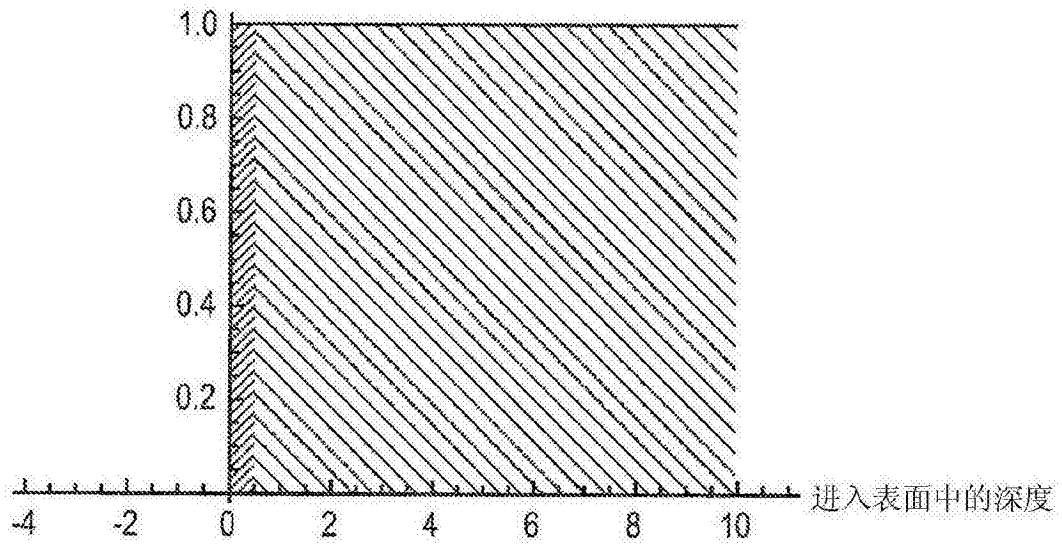


图 14A

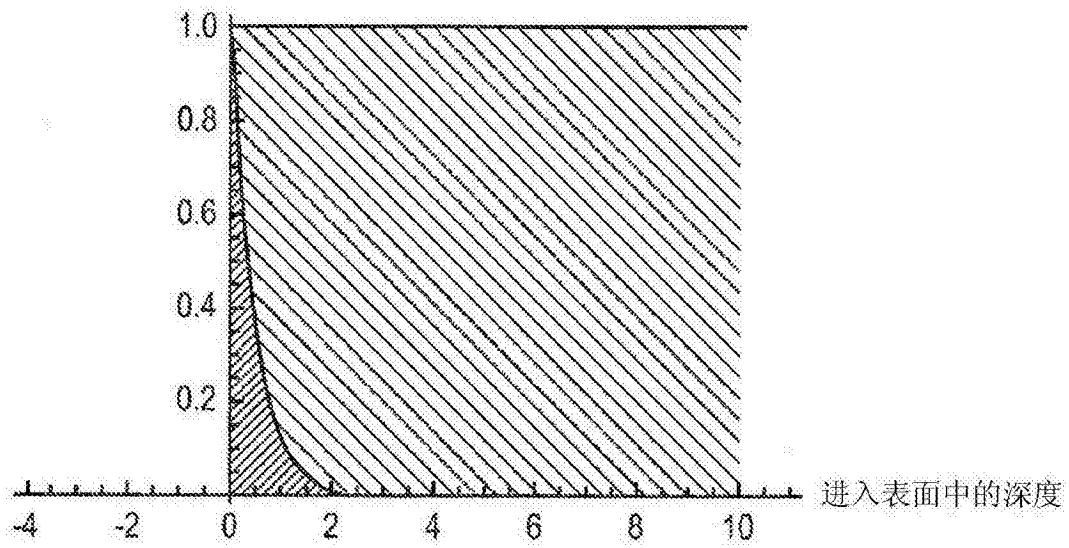


图 14B

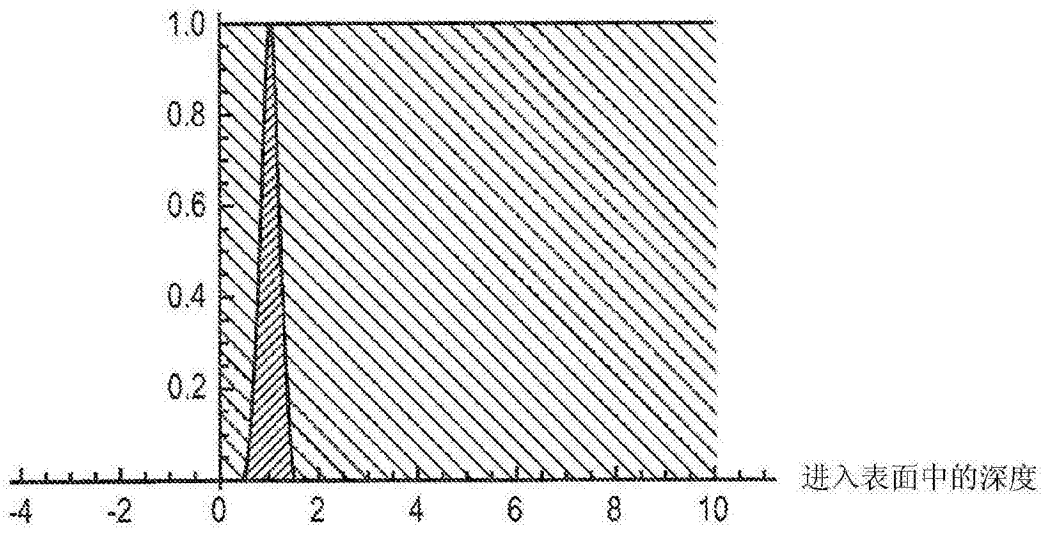


图 14C

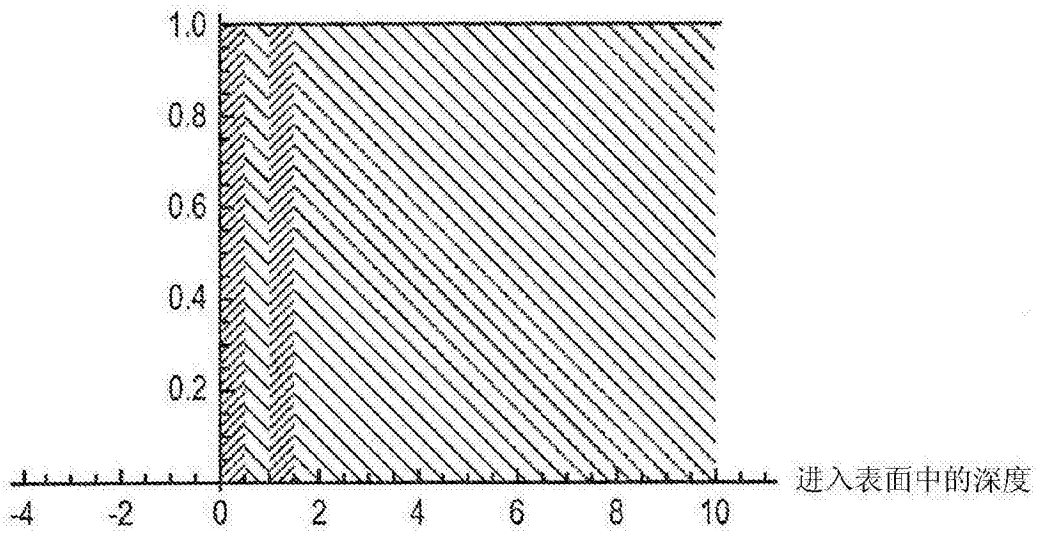


图 14D

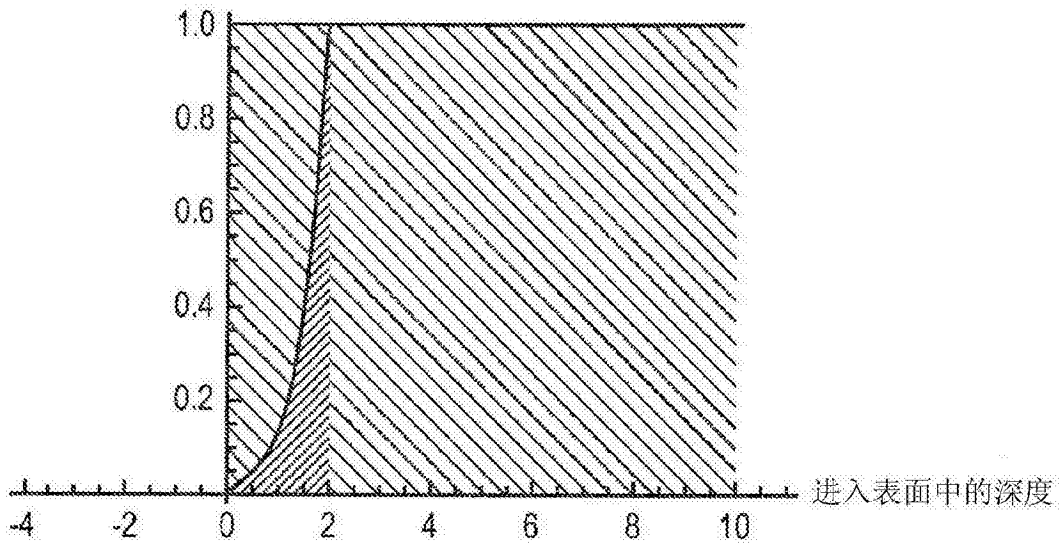


图 14E

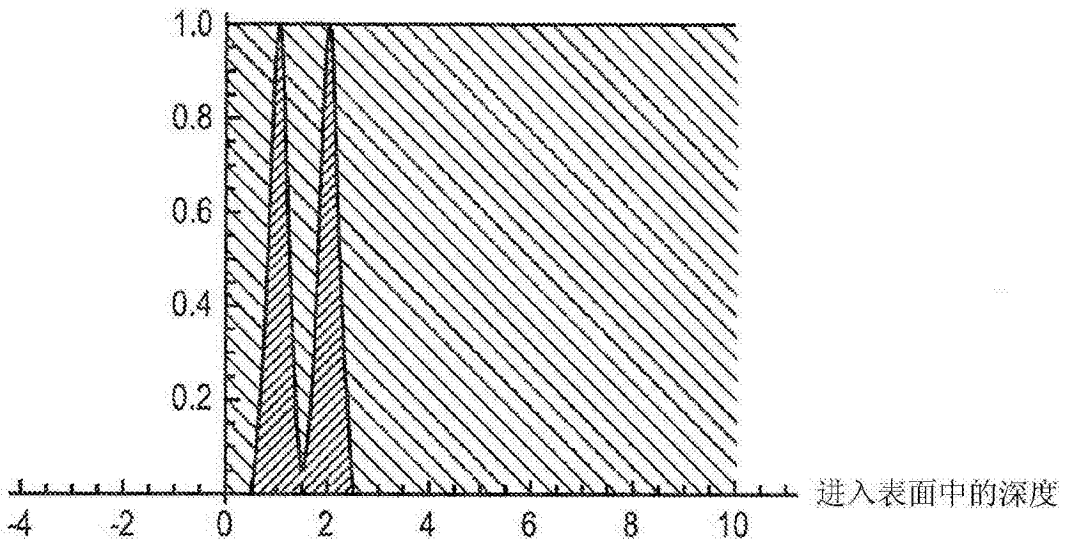


图 14F

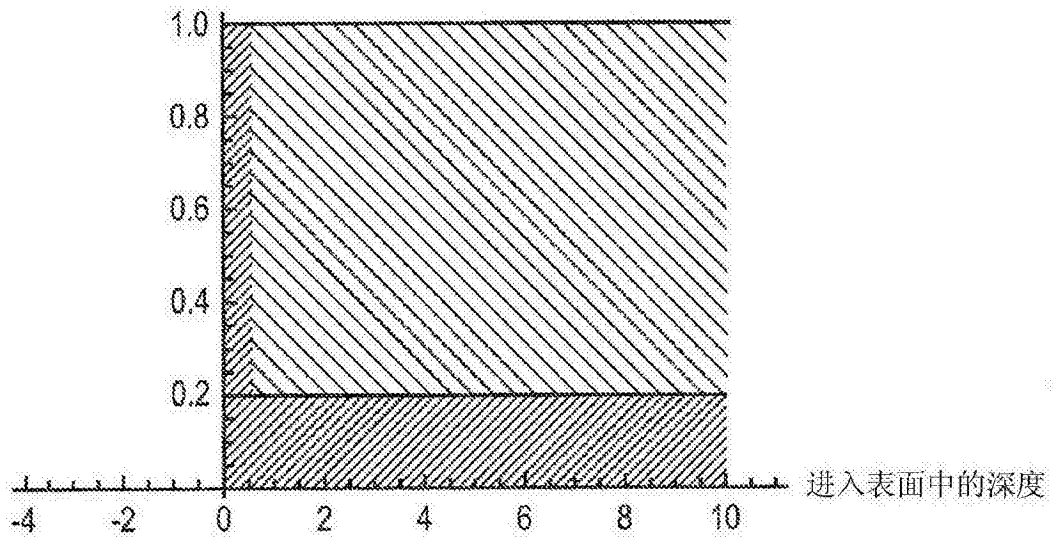


图 14G

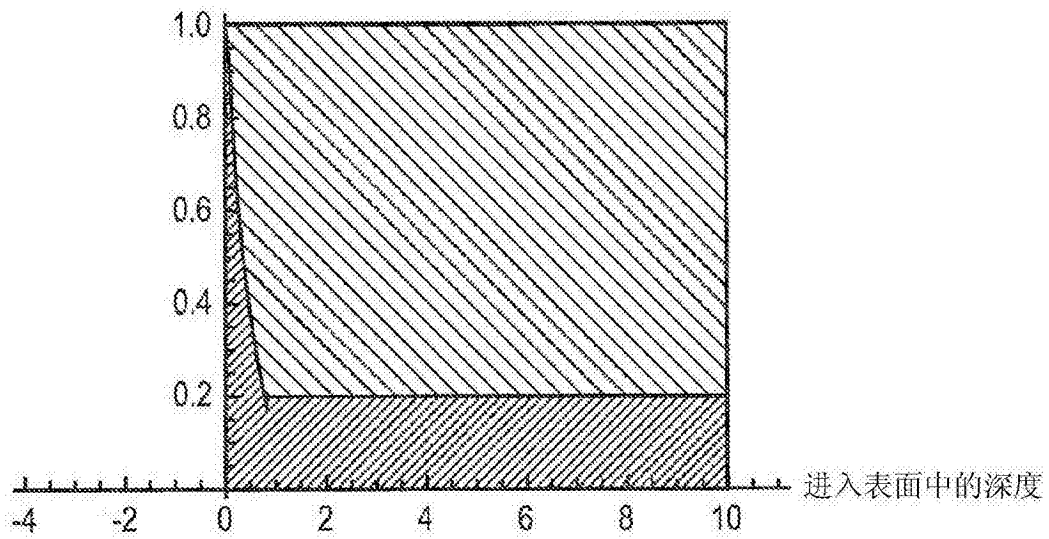


图 14H

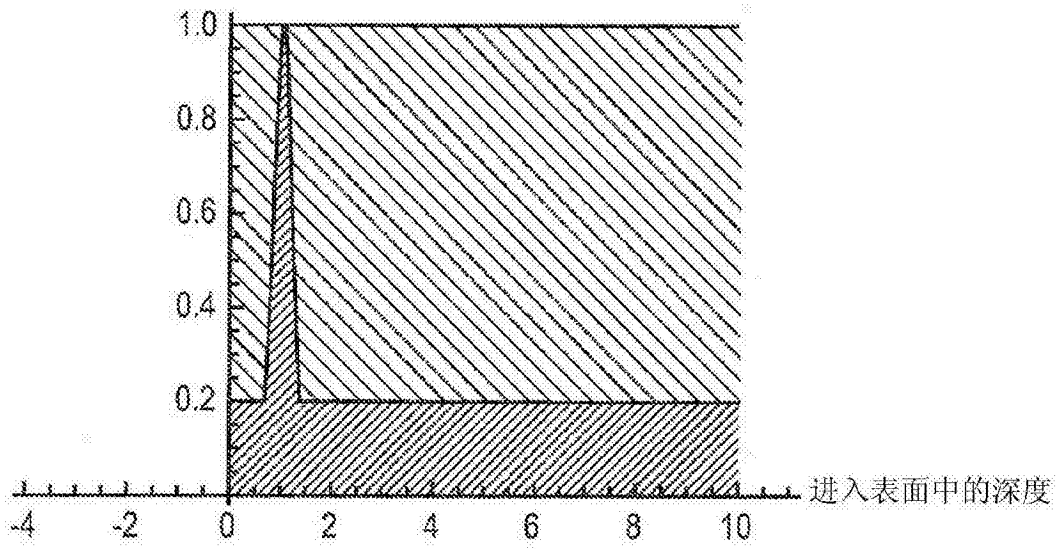


图 14I

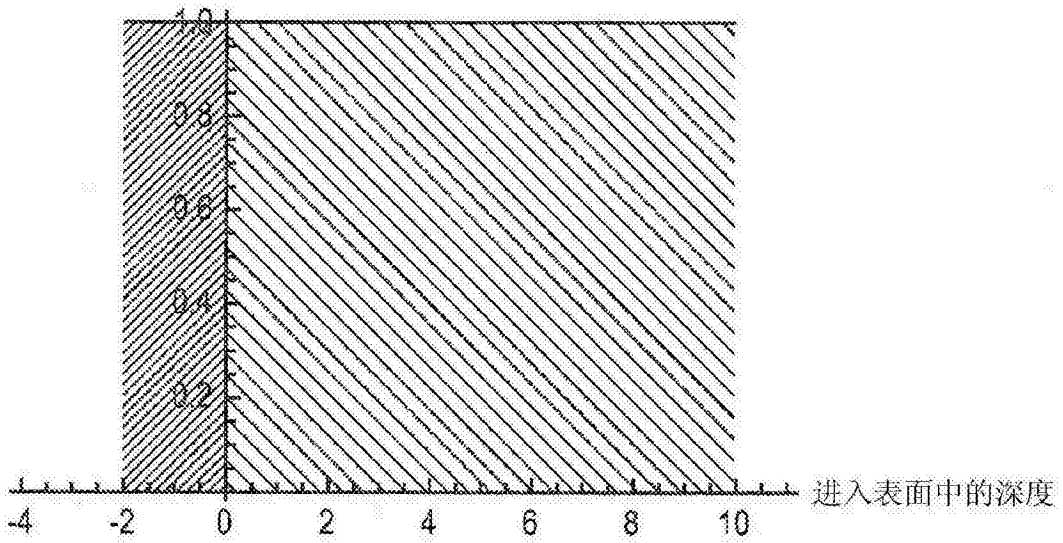


图 14J

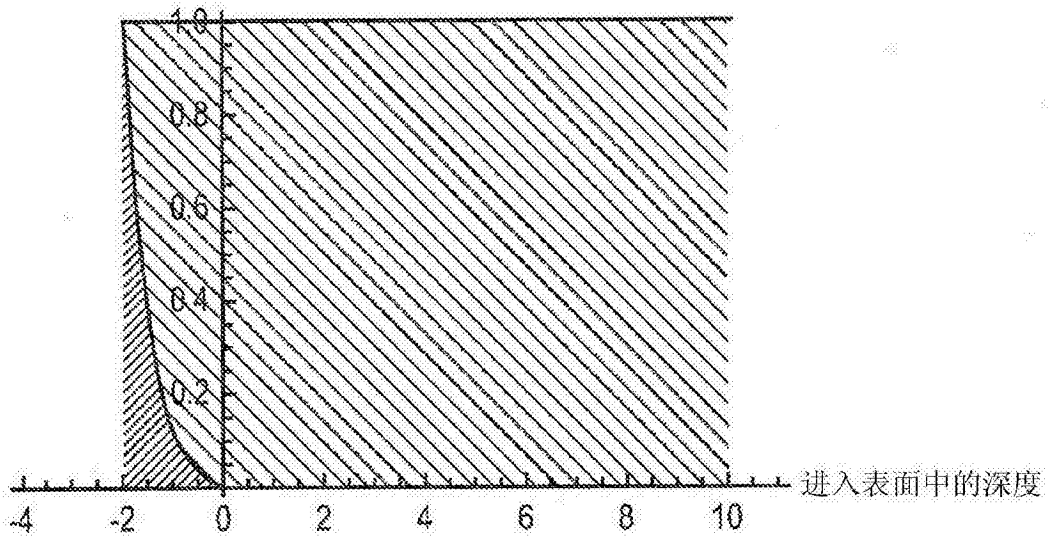


图 14K

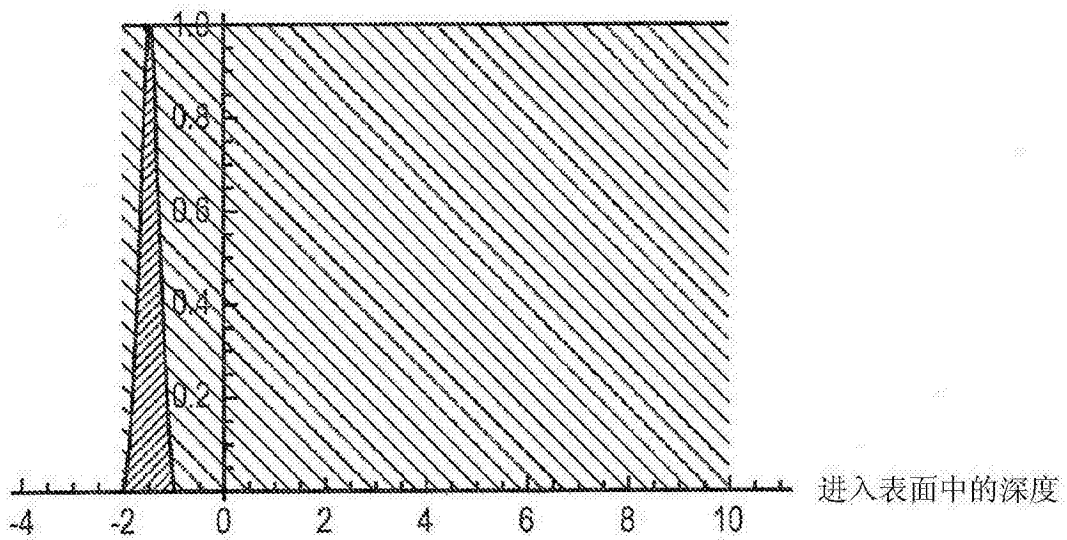


图 14L