



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105225727 B

(45)授权公告日 2017.06.09

(21)申请号 201510355346.8

(22)申请日 2015.06.24

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105225727 A

(43)申请公布日 2016.01.06

(30)优先权数据
10-2014-0081276 2014.06.30 KR
10-2014-0181849 2014.12.16 KR

(73)专利权人 乐金显示有限公司
地址 韩国首尔

(72)发明人 朴宰贤 金珍郁 金玮镕 闵慧理
金玟知 申英燮 郑谨洙

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 董文国

(51)Int.Cl.

H01B 5/14(2006.01)

H01B 13/00(2006.01)

(56)对比文件

WO 2013/192437 A2,2013.12.27,
KR 10-2013-0104867 A,2013.09.25,
US 2012/0061124 A1,2012.03.15,
US 2005/0017260 A1,2005.01.27,
WO 2007/022226 A2,2007.02.22,

审查员 贾小丽

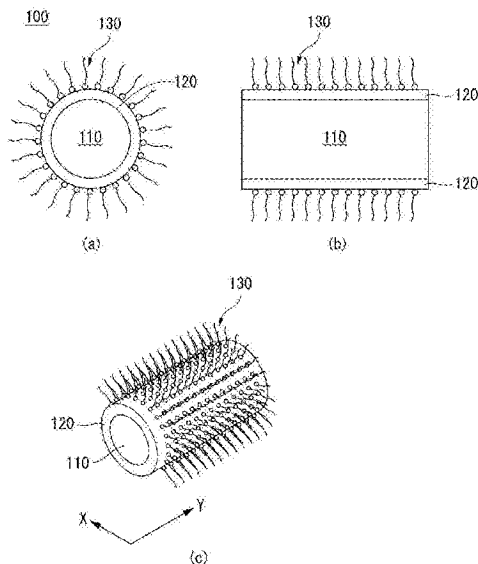
权利要求书2页 说明书13页 附图14页

(54)发明名称

透明导电层、用于制造其的方法及包括其的显示装置

(57)摘要

公开了透明导电层、用于制造其的方法及包括其的显示装置。提供了一种透明导电层，其中所述透明导电层包括纳米线，每个所述纳米线具有由导电金属材料构成的芯、在所述芯上的第一壳、以及在所述第一壳上的第二壳。



1. 一种透明导电层,其中所述透明导电层包括纳米线,每个所述纳米线具有由导电金属材料构成的芯、在所述芯上的第一壳、以及在所述第一壳上的第二壳,以及

其中所述第一壳由所述芯的所述导电金属材料的氧化物构成,所述第二壳由有机表面活性剂构成。

2. 根据权利要求1所述的透明导电层,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属构成。

3. 根据权利要求1所述的透明导电层,其中所述芯由Cu构成,所述第一壳由Cu的氧化物构成,所述第二壳由胺基表面活性剂构成。

4. 根据权利要求3所述的透明导电层,其中所述胺基表面活性剂具有 $\text{NH}_2\text{-R}$ 形式或者在其中包括双键,R为6个至18个碳原子的烷基链。

5. 根据权利要求3所述的透明导电层,其中所述胺基表面活性剂包括油胺。

6. 根据权利要求1所述的透明导电层,其中所述芯由Ag构成。

7. 根据权利要求6所述的透明导电层,其中所述有机表面活性剂具有碳链并且包括硅烷基表面活性剂、胺基表面活性剂、酸基表面活性剂或酮基表面活性剂。

8. 根据前述权利要求中任一项所述的透明导电层,其中所述透明导电层至少包括导电区域,所述导电区域包括在相邻纳米线之间的焊接接头。

9. 根据权利要求8所述的透明导电层,其中所述焊接接头使得所述导电区域的薄层电阻为所述透明导电层的无焊接接头的区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

10. 一种透明导电层,所述透明导电层包括电绝缘纳米线,每个所述纳米线具有由导电材料构成的芯、以及在所述芯上的电绝缘壳,其中所述透明导电层至少包括导电区域,所述导电区域包括在相邻纳米线之间的焊接接头,以及

其中所述电绝缘壳包括在所述芯上的第一壳、以及在所述第一壳上的第二壳,其中所述第一壳由所述芯的所述导电金属材料的氧化物构成,所述第二壳由有机表面活性剂构成。

11. 根据权利要求10所述的透明导电层,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属构成,所述电绝缘壳为热绝缘的。

12. 根据权利要求10所述的透明导电层,其中所述焊接接头使得所述导电区域的薄层电阻为所述透明导电层的无焊接接头的区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

13. 根据权利要求10所述的透明导电层,其中所述透明导电层还包括非导电区域,所述非导电区域不包括焊接接头。

14. 根据权利要求13所述的透明导电层,其中所述导电区域和所述非导电区域在选自如下项中的至少之一的方面基本上相同:所述纳米线的密度、所述纳米线的分布、所述纳米线的取向、所述透明导电层的厚度、以及在可见光范围内的波长处的透射率。

15. 根据权利要求13所述的透明导电层,其中所述导电区域的薄层电阻为所述非导电区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

16. 根据权利要求13所述的透明导电层,其中所述导电区域的薄层电阻小于 $1 \times 10^2 \Omega / \square$ 。

17. 根据权利要求1至7、以及10至16中任一项所述的透明导电层,其中所述透明导电层在可见光范围内的波长处的透射率高于85%。

18. 一种显示装置,包括根据前述权利要求中任一项所述的透明导电层。

19. 根据权利要求18所述的显示装置,其中所述显示装置选自等离子体显示面板(PDP)、有机发光装置、液晶显示(LCD)装置或触摸装置。

20. 根据权利要求18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括像素电极和公共电极的液晶显示(LCD)装置,所述像素电极和所述公共电极中的至少之一包括根据权利要求1至17中任一项所述的透明导电层。

21. 根据权利要求18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括像素电极的有机发光显示装置,所述像素电极包括根据权利要求1至17中任一项所述的透明导电层。

22. 根据权利要求18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括驱动电极和感测电极的触摸装置,所述驱动电极和所述感测电极中的至少之一包括根据权利要求1至17中任一项所述的透明导电层。

23. 一种形成透明导电层或透明导电层图案的方法,包括:

提供包括纳米线网络的透明电绝缘层,每个所述纳米线具有由导电材料形成的芯、以及形成在所述芯上的电绝缘壳;

用如下能量水平的光辐照所述透明电绝缘层的至少一些区域:所述能量水平足以焊接相邻纳米线以将所述透明电绝缘层转换成透明导电层或透明导电层图案,以及

其中所述电绝缘壳包括在所述芯上的第一壳、以及在所述第一壳上的第二壳,其中所述第一壳由所述芯的所述导电金属材料的氧化物构成,所述第二壳由有机表面活性剂构成。

24. 根据权利要求23所述的方法,其中利用掩模进行所述辐照以在同一层内同时形成透明导电层图案和透明电绝缘层图案。

25. 根据权利要求23所述的方法,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属形成,所述电绝缘壳为热绝缘的。

26. 根据权利要求25所述的方法,其中所述芯由Cu形成,所述第一壳由Cu的氧化物形成,所述第二壳由胺基表面活性剂形成。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中所述胺基表面活性剂具有 $\text{NH}_2\text{-R}$ 形式或者在其中包括双键,R为6个至18个碳原子的烷基链。

28. 根据权利要求26所述的方法,其中所述胺基表面活性剂包括油胺。

29. 根据权利要求25所述的方法,其中所述芯由Ag形成,所述第二壳由有机表面活性剂形成。

30. 根据权利要求29所述的方法,其中所述有机表面活性剂具有碳链并且包括硅烷基表面活性剂、胺基表面活性剂、酸基表面活性剂或酮基表面活性剂。

31. 根据权利要求23至30中任一项所述的方法,其中用能量水平高于 $30\text{J}/\text{cm}^2$ 的光进行所述辐照。

32. 一种用于制造根据权利要求18至22中任一项所述的显示装置的方法,包括根据权利要求23至31中任一项所述的方法。

透明导电层、用于制造其的方法及包括其的显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及使用纳米线的透明导电层,并且更具体地,涉及其中省略图案化透明导电层的工艺的用于制造透明导电层的方法以及包括透明导电层的显示装置。

背景技术

[0002] 透明导电层已经广泛应用于等离子显示面板(PDP)、有机发光装置、液晶显示器(LCD)、太阳能电池、触摸装置等。随着显示领域和太阳能电池行业的快速成长,对于透明导电层的需求已经急剧增加。铟锡氧化物(ITO)已经大量地被用作透明导电层材料。

[0003] 然而,ITO在适于玻璃衬底的工艺条件下制造,并且在使用溅射在塑料衬底上形成ITO的情况下,电极层的柔性不足,因此,ITO可不适合用作透明电极。此外,ITO中所使用的铟是稀有金属,其在开采锌(Zn)或铅(Pb)时的含量为约10ppm至20ppm。考虑到铟的储量为约6000吨,预计铟将在2018年前后耗尽。

[0004] 近来,使用金属纳米线的透明导电层已经发展成为ITO的替代品。银、金和铂为典型的金属,但是银纳米线具有成本优势。然而,由银纳米线形成的透明导电层需要图案化过程,因而采用光刻系统。根据光刻系统的特性,当膜形成时膜的表面不平坦,使得难以对下一层膜进行堆叠,这使得在显示装置中生成不均匀(mura)和波纹,从而导致视觉特性的劣化。

发明内容

[0005] 本发明的一个方面提供一种用于制造透明导电层的方法以及包括该透明导电层的显示装置,所述制造透明导电层的方法包括:通过省略图案化透明导电层的过程来简化制造过程并且能够提高显示装置的显示质量。

[0006] 本发明的另一个方面提供一种含纳米线的透明导电层,其使得能够省略图案化透明导电层的过程并由此提高显示装置的显示质量;以及形成透明导电层或透明导电层图案的方法。

[0007] 本发明的又一个方面提供一种包含所述透明导电层的显示装置以及用于制造该显示装置的方法。

[0008] 特别地,本发明的实施方案提供以下项目。

[0009] 1. 一种透明导电层,其中所述透明导电层包括纳米线,每个所述纳米线具有由导电金属材料构成的芯、在所述芯上的第一壳、以及在所述第一壳上的第二壳。

[0010] 2. 根据项目1所述的透明导电层,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属构成,所述第一壳由聚合物材料或所述芯的所述导电金属材料的氧化物构成,所述第二壳由有机表面活性剂构成。

[0011] 3. 根据项目2所述的透明导电层,其中所述芯由Cu构成,所述第一壳由Cu的氧化物构成,所述第二壳由胺基表面活性剂构成。

[0012] 4. 根据项目3所述的透明导电层,其中所述胺基表面活性剂具有 $\text{NH}_2\text{-R}$ 形式(R为6

个至18个碳原子的烷基链)或者在其中包括双键。

[0013] 5. 根据项目3所述的透明导电层,其中所述胺基表面活性剂包括油胺。

[0014] 6. 根据项目2所述的透明导电层,其中所述芯由Ag构成,所述第一壳由聚合物材料构成,所述第二壳由有机表面活性剂构成。

[0015] 7. 根据项目6所述的透明导电层,其中所述聚合物材料包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP),所述有机表面活性剂具有碳链并且包括硅烷基表面活性剂、胺基表面活性剂、酸基表面活性剂或酮基表面活性剂。

[0016] 8. 根据前述项目中任一项所述的透明导电层,其中所述透明导电层至少包括导电区域,所述导电区域包括在相邻纳米线之间的焊接接头。

[0017] 9. 根据项目8所述的透明导电层,其中所述焊接接头使得所述导电区域的薄层电阻为所述透明导电层的无焊接接头的区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

[0018] 10. 一种透明导电层,所述透明导电层包括电绝缘纳米线,每个所述纳米线具有由导电材料构成的芯、以及在所述芯上的电绝缘壳,其中所述透明导电层至少包括导电区域,所述导电区域包括在相邻纳米线之间的焊接接头。

[0019] 11. 根据项目10所述的透明导电层,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属构成,所述电绝缘壳可选地为热绝缘的并且包括:由聚合物材料或所述芯的所述导电金属的氧化物构成的第一壳、以及由有机表面活性剂构成的第二壳。

[0020] 12. 根据项目10所述的透明导电层,其中所述焊接接头使得所述导电区域的薄层电阻为所述导电层的无焊接接头的区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

[0021] 13. 根据项目10所述的透明导电层,其中所述透明导电层还包括非导电区域,所述非导电区域基本上不包括焊接接头。

[0022] 14. 根据项目13所述的透明导电层,其中所述导电区域和所述非导电区域在选自如下项中的至少之一的方面基本上相同:所述纳米线的密度、所述纳米线的分布、所述纳米线的取向、所述导电层的厚度、以及在可见光范围内的波长处的透射率。

[0023] 15. 根据项目13所述的透明导电层,其中所述导电区域的薄层电阻为所述非导电区域的薄层电阻的至多 10^5 分之一。

[0024] 16. 根据项目13所述的透明导电层,其中所述导电区域的薄层电阻小于 $1 \times 10^2 \Omega / \square$,优选地,小于 $60 \Omega / \square$ 。

[0025] 17. 根据前述项目中任一项所述的透明导电层,其中所述透明导电层在可见光范围内的某些波长处的透射率高于85%。

[0026] 18. 一种显示装置,包括前述项目中任一项所述的透明导电层。

[0027] 19. 根据项目18所述的显示装置,其中所述显示装置选自等离子体显示面板(PDP)、有机发光装置、液晶显示(LCD)装置或触摸装置。

[0028] 20. 根据项目18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括像素电极和公共电极的液晶显示(LCD)装置,所述像素电极和所述公共电极中的至少之一包括根据项目1至17中任一项所述的透明导电层。

[0029] 21. 根据项目18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括像素电极的有机发光显示装置,所述像素电极包括根据项目1至17中任一项所述的透明导电层。

[0030] 22. 根据项目18所述的显示装置,其中所述显示装置为包括驱动电极和感测电极

的触摸装置,所述驱动电极和所述感测电极中的至少之一包括根据项目1至17中任一项所述的透明导电层。

[0031] 23.一种形成透明导电层或透明导电层图案的方法,包括:

[0032] 提供包括纳米线网络的透明电绝缘层,每个所述纳米线具有由导电材料形成的芯、以及形成在所述芯上的电绝缘壳;

[0033] 用如下能量水平的光辐照所述透明电绝缘层的至少一些区域:所述能量水平足以焊接相邻纳米线以将所述透明电绝缘层转换成透明导电层或透明导电层图案。

[0034] 24.根据项目23所述的方法,其中利用掩模进行所述辐照以在同一层内同时形成透明导电层图案和透明电绝缘层图案。

[0035] 25.根据项目23所述的方法,其中所述芯由选自Cu和Ag的导电金属形成,所述电绝缘壳可选地为热绝缘的并且包括:由聚合物材料或形成所述芯的所述导电金属的氧化物形成的第一壳、以及由有机表面活性剂形成的第二壳。

[0036] 26.根据项目25所述的方法,其中所述芯由Cu形成,所述第一壳由Cu的氧化物形成,所述第二壳由胺基表面活性剂形成。

[0037] 27.根据项目26所述的方法,其中所述胺基表面活性剂具有 $\text{NH}_2\text{-R}$ 形式(R为6个至18个碳原子的烷基链)或者在其中包括双键。

[0038] 28.根据项目26所述的方法,其中所述胺基表面活性剂包括油胺。

[0039] 29.根据项目25所述的方法,其中所述芯由Ag形成,所述第一壳由聚合物材料形成,所述第二壳由有机表面活性剂形成。

[0040] 30.根据项目29所述的方法,其中所述聚合物材料包括聚乙烯吡咯烷酮(PVP),并且所述有机表面活性剂具有碳链并且包括硅烷基表面活性剂、胺基表面活性剂、酸基表面活性剂或酮基表面活性剂。

[0041] 31.根据项目23至30中任一项所述的方法,其中用能量水平高于 $30\text{J}/\text{cm}^2$ 、优选在 35 至 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 范围内的光进行所述辐照。

[0042] 32.一种用于制造项目18至22中任一项所述的显示装置的方法,包括根据项目23至31中任一项所述的方法。

附图说明

[0043] 本申请包括附图以提供对本发明的进一步理解,并且附图被并入本申请并构成本说明书的一部分,附图示出了本发明的实施方案并且与描述一起用于说明本发明的原理。在附图中:

[0044] 图1是示出根据本发明一个实施方案的纳米线的横截面和侧截面以及纳米线的投影图的视图。

[0045] 图2是示出根据本发明一个实施方案的铜纳米线的结构的变化的示意图。

[0046] 图3是示出根据本发明一个实施方案的用于制造透明导电层的方法的顺序过程的视图。

[0047] 图4A至图4D是根据本发明的实施方案1制造的铜纳米线的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0048] 图5是通过测量根据本发明的实施方案1制造的铜纳米线的TEM获得的图像。

[0049] 图6是示出薄层电阻随着辐照至根据本发明的实施方案2和比较例1制造的涂覆膜的光量变化的图。

[0050] 图7是示出透射率随着辐照至根据本发明的实施方案2和比较例1制造的涂覆膜的光量变化的图。

[0051] 图8A至图8C是根据辐照至根据本发明中的比较例1制造的涂覆膜的光量的纳米线的图像。

[0052] 图9A至图9C是根据辐照至根据本发明的实施方案2制造的涂覆膜的光量的纳米线的图像。

[0053] 图10是示出薄层电阻随着辐照至根据本发明的实施方案3至实施方案5制造的涂覆膜的光量变化的图。

[0054] 图11是根据本发明的实施方案6制造的纳米线的SEM图像。

[0055] 图12是示出薄层电阻随着辐照至根据本发明的实施方案7和比较例1制造的涂覆膜的光量变化的图。

[0056] 图13是示出透射率随着辐照至根据本发明的实施方案7和比较例1制造的涂覆膜的光量变化的图。

[0057] 图14A至图14C是根据辐照至根据本发明的实施方案7制造的涂覆膜的光量的纳米线的图像。

[0058] 图15是根据本发明的比较例2的银纳米线的SEM图像。

[0059] 图16A和图16B是根据本发明的实施方案8的银纳米线的SEM图像。

[0060] 图17是示出根据本发明的第一实施方案的显示装置的视图。

[0061] 图18是示出根据本发明的第二实施方案的显示装置的视图。

[0062] 图19是示出根据本发明的第三实施方案的显示装置的视图。

具体实施方式

[0063] 在下文中,将参照附图详细地描述本发明的多个实施方案。

[0064] 图1是示出根据本发明一个实施方案的纳米线的横截面和侧截面的视图,图2是示出根据本发明一个实施方案的纳米线的结构中的变化的示意图。

[0065] 参照图1,根据本发明一个实施方案的纳米线100包括:芯110、第一壳120和第二壳130。芯110由在本发明的纳米线100中使用的铜(Cu)形成。铜是具有高电导率、低价格的材料,并且特别为具有表面等离子体共振(SPR)的材料,因此,使用辐照至铜的光有利地控制铜的特性。然而,本发明的芯110的材料不限于铜,并且可以以各种方式使用任何其他材料,只要该材料具有表面等离子体共振特性即可。

[0066] 第一壳120由金属氧化物(MeO_x)形成并且为芯110的金属氧化物。例如,在芯110由铜形成的情况下,第一壳120由铜氧化物形成。第一壳120为用于控制芯110的电导率的绝缘层。第二壳130由胺基表面活性剂形成。第二壳130用作防止铜芯110的额外氧化的还原剂,以及用作绝缘层。胺基表面活性剂可以具有例如 NH_2-R 形式(R为6个至18个碳原子的烷基链)或者可以在其中包括双键。可以根据胺基碳链的长度和结构来调整绝缘性能,并且也可以同时控制氧化特性。

[0067] 根据本发明另一实施方案的纳米线100可以包括:芯110、第一壳120和第二壳130,

在此,芯110由银(Ag)形成。由于银(Ag)的存在,因此纳米线100可以具有优异的电特性以及高透射率,即使银的浓度小也是如此。银与铜相同是具有SPR的材料,因此,使用所辐照的光有利地控制银的特性。第一壳120由聚乙烯吡咯烷酮(PVP)形成。第一壳120用作绝缘层并通过其厚度来控制芯110的电导率,并且有助于纳米线的形成。

[0068] 第二壳130由具有碳链的表面活性剂形成,在此,例如,可以使用硅烷基、胺基、酸基或酮基的表面活性剂。优选地,第二壳130可以由硅烷基表面活性剂形成。硅烷基表面活性剂可以为选自以下中的一个或者更多个:缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、(H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)、N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-三乙氧基硅-N-(1,3-二甲基亚丁基)丙胺、N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三甲氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、以及3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷。

[0069] 第二壳130用作绝缘层。具体地,硅烷基表面活性剂用作在两条线之间接触两条线而不改变两条线间的距离的绝缘层,而。此外,硅烷基表面活性剂改善了耐热性以防止由于根据辐照光的量而生成的过热引起的纳米线断开,从而确保平滑焊接。因此,与现有技术的银纳米线不同,根据本发明的另一示例性实施方案的银纳米线具有非常高的绝缘性能,并没有呈现出导电性。当银纳米线被涂覆并且光辐照至银纳米线时,由于SPR因此仅在线彼此相交的区域中局部产生热,并且可以根据所产生的热的程度来调整壳的存在。根据本发明另一实施方案的银纳米线可以增加接触电阻并且增强耐热特性,同时使第一壳PVP的厚度最小化,由此可防止纳米线的断开。

[0070] 根据本发明一个实施方案,纳米线沿较短轴方向(X)的长度等于或小于500nm,并且该纳米线的纵横比(较长轴(Y)的长度:较短轴(X)的长度)在10至10000的范围内。如果纳米线的纵横比过大,可能难以操作纳米线,因此,纳米线的纵横比可以等于或者小于10000。纳米线沿较短轴方向(X)的长度在1nm至500nm范围内,由此防止了当纳米线沿较短轴方向(X)的长度过大时透射率的劣化,并且防止了当纳米线沿较短轴方向(X)的长度过小时难以合成纳米线的问题。另外,纳米线沿较长轴方向(Y)的长度在1 μ m至100 μ m范围内,由此防止了当纳米线沿较长轴方向(Y)的长度过小时透射率的劣化,并且防止了当纳米线沿较长轴方向(Y)的长度过大时难以操作纳米线的问题。

[0071] 另外,根据本发明一个实施方案的纳米线形成为线状纳米线。线状纳米线是指没有分叉的直的纳米线。然而,本发明的纳米线不限于此,并且纳米线可以具有少量的分支或者可以被以小角度弯曲以便使用。纳米线可以根据已知方法合成。例如,可以通过还原法或者通过施加电压或者电流至前体来形成纳米线。

[0072] 前述的纳米线分散在溶剂中使得容易形成在衬底上。在此,可以使用作为疏水溶剂的沸点等于或者高于250 $^{\circ}$ C的十八烯或者极性溶剂例如水作为溶剂。此外,可以以相对于纳米线为0.01至10重量份的量使用无色单体、低聚物或聚合物作为粘结剂以增强涂覆特性。另外,还可以向分散有纳米线的溶剂添加添加剂例如分散剂、表面活性剂等,使得容易地将纳米线以合适的分散力涂覆在衬底上。

[0073] 参照图2,当前述纳米线100被涂覆并且光辐照至纳米线100时,由于SPR因此仅在线彼此相交的区域中局部产生热,并且可以根据所产生的热的程度来调整壳的存在。在此,

可以使用从紫外光至红外光范围内的光用于SPR。在线彼此相交的部分中,位于上部分的线用作天线并且向较低的线进行传输,并且在线之间生成的SPR在相交处被放大,从而增加了强度。放大的量可以根据在该过程中所辐照的光的能量的水平(低能量或高能量)来调整。因此,在低能量的光辐照的区域,线的壳被去除并且相交的线部分地接触,呈现出非常低的电导率,然而,在高能量的光辐照的区域,线的壳被去除并且相交的线的表面的预定部分或更大部分被熔化以引起焊接现象,呈现出非常高的电导率。

[0074] 在本发明中使用的铜纳米线的特征在于第一壳(铜氧化物)通过所产生的热被还原,第二壳可用作还原剂。由于所述还原,铜氧化物被还原为铜金属,因此第一壳被去除,并且电导率增加,明确地划分出导电区域和非导电区域。另外,对于现有的银纳米线,其光学特性由于形状的变化而变化,但是根据本发明一个实施方案的铜纳米线的光学特性保持不变。

[0075] 另外,在本发明中所使用的银纳米线中,可以通过所产生的热来调整第一壳PVP的存在。也就是说,通过所产生的热来去除第一壳,电导率增加,并且导电区域和非导电区域被明确地划分。具体地,根据本发明的另一示例性实施方案的银纳米线具有高的接触电阻并且增强耐热特性,同时使第一壳PVP的厚度最小化,由此可以防止纳米线断开。

[0076] 在下文中,将描述用于制造包括前述纳米线的透明导电层的方法。在这种情况下,将描述在前述纳米线之中的铜纳米线作为实例。图3是示出根据本发明一个实施方案的用于制造透明导电层的方法的顺序过程的视图。

[0077] 首先,参照图3的(a),准备在其上待形成透明导电层的衬底200。可以使用由各种材料形成的衬底(例如树脂膜、玻璃衬底、金属衬底等)作为衬底200。当准备衬底200时,准备上述铜纳米线分散溶液。在本实施方案中,将铜前体和镍前体放入烧瓶中,去除杂质,并且在约200℃的温度下形成纳米线。可以使用盐类前体例如氯化铜、乙酸铜、硝酸铜或乙酰丙酮铜作为铜前体,并且可以使用盐类前体例如氯化镍、乙酸镍、硝酸镍或乙酰丙酮镍作为镍前体。在此,铜和镍的理想比例为2:1。如果铜的比例降低或者镍的比例增加,线的长度减小。相反地,当铜的比例增加或者镍的比例降低时,线的长度增加。

[0078] 将温度降低至室温,使用己烷进行清洗并且搁置2天至3天。将粘结剂与溶液混合以制备铜纳米线分散溶液。可以向铜纳米线分散溶液中添加添加剂例如分散剂或表面活性剂。此后,将准备好的铜纳米线分散溶液放入棒涂机(bar coater)并且通过棒涂法施加至衬底200。在此,除棒涂法之外,可以使用普通的溶液施加方法例如旋涂法等作为用于施加铜纳米线分散溶液的方法。对已经施加有铜纳米线分散溶液的衬底200进行加热以去除溶剂。

[0079] 然后,参照图3的(b),在使用铜纳米线分散溶液形成的涂覆层222上设置包括透射部分232和阻挡部分235的掩模230。在此,透射部分232设置成与在涂覆层222的其中待形成的导电区域的部分对应,阻挡部分235设置成与在涂覆层222的其中待形成的非导电区域的部分对应。随后,向衬底200辐照红外光区域的光。辐照光的能量范围高于 $30\text{J}/\text{cm}^2$,优选为 $35\text{J}/\text{cm}^2$ 至 $100\text{J}/\text{cm}^2$ 。因此,部分量的光通过掩模230的透射部分232辐照至衬底200,并且部分量的光被掩模230的阻挡部分235阻挡,而没有辐照至衬底200。

[0080] 随后,参照图3的(c),形成了透明导电层228,其中已经被光辐照的区域形成为导电区域225并且其中未被光辐照的区域形成为非导电区域227。在此,在经光辐照的导电区

域225中,线的壳已经被去除并且线的表面在某些局部部分中已经被熔化以彼此结合,呈现出非常高的电导率。同时,在光没有辐照到的非导电区域227中,线的壳没有被大量去除,呈现出原来的绝缘性能,并且在一些壳已经被去除的区域中,线之间的接触呈现出非常低的电导率。因此,因为通过用于制造透明导电层的方法形成了具有导电区域和非导电区域的透明导电膜,而没有进行图案化过程,所以可以制造将导电区域用作电极或布线的显示装置。

[0081] 在下文中,将要描述本发明的大量的具体实施方案。然而,实施方案仅用于说明本发明,并且本发明不限于此。

[0082] 实验1:铜纳米线的合成

[0083] <实施方案1>

[0084] 将0.5毫摩尔的 CuCl_2 和0.2毫摩尔的乙酰丙酮化镍放入三颈蒸馏烧瓶中,并向其中引入10ml的油胺。在装有所述溶液的烧瓶中安装温度测量仪和气氛调节器(真空和氮气气氛)以及加热装置,并且在 80°C 的温度下产生真空气氛,去除杂质并且使溶液稳定。在大约1小时后,将真空气氛改变为氮气气氛并且温度升高至 200°C 。维持已升高的温度约24小时,形成纳米线。在反应完成之后,降低温度至室温并且使用己烷在10000rpm下进行三次清洗。另外,使用己烷和丙酮在10000rpm下进行清洗,沉淀物分散在己烷中并且搁置3天以合成铜纳米线。

[0085] 利用SEM和TEM测量根据上述实施方案1制造的铜纳米线。在图4A至图4D中示出了SEM测量的结果,并且在图5中示出了TEM测量的结果。参照图4A至图4D,可以看出合成了长度等于或超过 $22\mu\text{m}$ 并且宽度等于或超过 $0.04\mu\text{m}$ 的铜线。此外,参照图5,可以看出在铜芯的表面上存在铜氧化物。

[0086] 实验2:根据辐照至铜纳米线涂覆膜的光量的薄层电阻和透光率的测量

[0087] <实施方案2>

[0088] 向衬底施加根据上述实施方案1制备的铜纳米线分散溶液以形成涂覆膜。

[0089] <比较例1>

[0090] 向衬底施加包括包含银(Ag)芯和PVP壳的银纳米线的银纳米线分散溶液以形成涂覆膜。

[0091] 向根据实施方案1和比较例1制造的涂覆膜辐照光,并且在图6和下面的表1中测量并示出了根据辐照光量的薄层电阻,并且在图7和下面的表2中测量并示出了根据辐照光量的透射率。此外,在图8A至图8C中示出了根据辐照至根据比较例1制造的涂覆膜的光量的纳米线的图像,在图9A至图9C中示出了根据辐照至根据实施方案2制造的涂覆膜的光量的纳米线的图像。

[0092] [表1]

| 光能量 (J/cm ²) | 薄层电阻 (Ω/\square) | |
|-----------------------------|---------------------------|----------|
| | 比较例 1 | 实施方案 2 |
| 0 | 1843 | ∞ |
| 11.5 | 1843 | ∞ |
| 28.25 | 13.42 | 34407 |
| 30.75 | 8.485 | 3814 |
| 33.25 | ∞ | 241 |
| 35.75 | ∞ | 50.45 |
| 38.25 | ∞ | 4.75 |
| 40.75 | ∞ | 0.726 |

[0093] [表2]

| 光能量 (J/cm ²) | 透射率 (%) | |
|-----------------------------|---------|--------|
| | 比较例 1 | 实施方案 2 |
| 0 | 90% | 90% |
| 11.5 | 90% | 89% |
| 28.25 | 83% | 91% |
| 30.75 | 80% | 91% |
| 33.25 | 72% | 90% |
| 35.75 | 72% | 89% |
| 38.25 | 72% | 90% |
| 40.75 | 72% | 90% |

[0094] 参照表1和图6,可以看出根据本发明的实施方案2制造的涂覆膜的薄层电阻随着辐照在涂覆膜上的光量的增加而减小,并且根据比较例1制造的涂覆膜的薄层电阻而是随着辐照在涂覆膜上的光量的增加而增加。因此,可以看出根据本发明的实施方案2制造的涂覆膜的电导率随着辐照在涂覆膜上的光量的增加而增加。此外,参照表2和图7,虽然辐照在涂覆膜上的光量增加,但是根据本发明的实施方案2制造的涂覆膜具有均匀的透射率,并且根据比较例1制造的涂覆膜的透射率当辐照在涂覆膜上的光量增加时降低至约70%,然后维持在该水平下。

[0095] 此外,参照图8A至图8C,当辐照光量为33.25J/cm²时,根据比较例1制造的涂覆膜

的纳米线的键被破坏。与此相反,参照图9A至图9C,当辐照光量为 $35.75\text{J}/\text{cm}^2$ 时,根据实施方案2制造的涂覆膜的纳米线接触,并且当辐照光量为 $40.75\text{J}/\text{cm}^2$ 时,纳米线被焊接结合起来。

[0098] 实验3:根据铜纳米线的含量和辐照至铜纳米线的光量的电导率的测量

[0099] <实施方案3>

[0100] 将 $0.1\text{wt}\%$ 的根据上述实施方案1制造的铜纳米线、 $98.5\text{wt}\%$ 的正己烷作为溶剂和 $1.4\text{wt}\%$ 的油胺作为其他有机物混合以准备铜纳米线分散溶液。向衬底施加铜纳米线分散溶液以形成涂覆膜。

[0101] <实施方案4>

[0102] 在与上述实施方案3的工艺条件相同的工艺条件下将 $1\text{wt}\%$ 的铜纳米线、 $98\text{wt}\%$ 的正己烷作为溶剂和 $1\text{wt}\%$ 的油胺作为有机物混合以形成涂覆膜。

[0103] <实施方案5>

[0104] 在与上述实施方案3的工艺条件相同的工艺条件下将 $0.01\text{wt}\%$ 的铜纳米线、 $98.99\text{wt}\%$ 的正己烷作为溶剂和 $1\text{wt}\%$ 的油胺作为有机物混合以形成涂覆膜。

[0105] 向根据上述实施方案3至实施方案5形成的涂覆膜辐照光,并且在图10和下面的表3中测量并示出了根据辐照光量的薄层电阻。

[0106] [表3]

[0107]

| 光能量 (J/cm^2) | 薄层电阻 (Ω/\square) | | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------|----------|
| | 实施方案 3 | 实施方案 4 | 实施方案 5 |
| 0 | ∞ | ∞ | ∞ |
| 11.5 | ∞ | ∞ | ∞ |
| 28.25 | 34407 | 9,843 | 751354 |
| 30.75 | 3814 | 721 | 54985 |

[0108]

| | | | |
|-------|-------|-------|-------|
| 33.25 | 241 | 27.45 | 6134 |
| 35.75 | 50.45 | 3.42 | 721 |
| 38.25 | 4.75 | 0.97 | 82.43 |
| 40.75 | 0.726 | 0.43 | 9.87 |

[0109] 参照表3和图10,可以看出随着铜纳米线的含量从 $0.01\text{wt}\%$ 增加至 $1\text{wt}\%$,根据辐照光量的薄层电阻减小。

[0110] 如上所述,包括根据本发明一个实施方案的铜纳米线的透明导电层具有随着辐照光量而增加的电导率和优异的透射率。因而,根据本发明一个实施方案的透明导电层具有足以应用于显示装置的可靠性。

[0111] 实验4:银纳米线的合成

[0112] <实施方案6>

[0113] 将乙二醇 (5ml至50ml)、银 (Ag) 前体 (AgNO_3) 和PVP (聚乙烯吡咯烷酮) ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_x$) (分子量:10000至150000) 放入三颈蒸馏烧瓶中,并且溶解为预定比例的溶液,并且在150°C至200°C范围内的高温下稳定。以合适的比例加入氯化铜 (CuCl_2) 和氯化钠 (NaCl)。将对应的状态维持预定的时间段,使得银纳米线充分生长至反应结束。在预定时间段之后,使用去离子 (DI) 水、乙醇、丙酮等洗涤银纳米线来去除杂质。在银纳米线分散在DI水中之后,将3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷作为硅烷基表面活性剂与之混合并且在100°C至120°C范围内的温度下加热。在预定时间段之后,停止反应并且使用DI水、乙醇、丙酮等洗涤纳米线来去除杂质。计算浓度以添加乙醇或DI水并且分散合成银纳米线。

[0114] 如图11所示,使用SEM测量根据实施方案6制造的银纳米线。参照图11,可以看出银纳米线被合成。

[0115] 实验5:根据辐照至银纳米线涂覆膜的光量的薄层电阻和透光率的测量

[0116] <实施方案7>

[0117] 向衬底施加根据上述实施方案6准备的银纳米线分散溶液以形成涂覆膜。

[0118] 向根据上述实施方案7和比较例1形成的涂覆膜辐照光,并且在图12和下面的表4中测量并示出了根据辐照光量的薄层电阻,在图13和下面的表5中测量并示出了根据辐照光量的透射率。在图14A至图14C中示出了根据辐照至根据实施方案7形成的涂覆膜的光量的纳米线的图像。

[0119] [表4]

| 光能量 (J/cm^2) | 薄层电阻 (Ω/\square) | |
|-----------------------------------|---------------------------|----------|
| | 比较例 1 | 实施方案 7 |
| 0 | 1843 | ∞ |
| 11.5 | 1843 | ∞ |
| 28.25 | 210 | 2,843 |
| 30.75 | 89 | 34 |
| 33.25 | ∞ | 8 |
| 35.75 | ∞ | 7 |
| 38.25 | ∞ | 6 |
| 40.75 | ∞ | 6 |

[0120] [表5]

[0121] [表5]

| 光能量 (J/cm ²) | 透射率(%) | |
|-----------------------------|--------|--------|
| | 比较例 1 | 实施方案 7 |
| 0 | 90% | 91% |
| 11.5 | 90% | 92% |
| 28.25 | 83% | 92% |
| 30.75 | 80% | 91% |
| 33.25 | 78% | 91% |
| 35.75 | 79% | 90% |
| 38.25 | 75% | 91% |
| 40.75 | 78% | 89% |

[0122] 参照表4和图12,根据本发明的实施方案7形成的涂覆膜的薄层电阻随着辐照至涂覆膜的光量的增加而减小,然而根据比较例1形成的涂覆膜的薄层电阻随着辐照至涂覆膜的光量的增加而增加。因此,可以看出根据本发明的实施方案7形成的涂覆膜的电导率随着辐照至涂覆膜的光量的增加而增加。

[0124] 另外,参照表5和图13,虽然辐照在涂覆膜上的光量增加,但是根据本发明的实施方案7形成的涂覆膜具均匀的透射率,然而根据比较例1形成的涂覆膜的透射率当辐照在涂覆膜上的光量增加时降低至约70%,然后维持在该水平下。

[0125] 此外,参照图14A至图14C,当辐照光量为30.75J/cm²时,根据实施方案7制造的涂覆膜的纳米线接触,并且当辐照光量为33.25J/cm²时,纳米线被焊接结合起来。

[0126] 实验6:在高温下银纳米线的可靠性的测量

[0127] <实施方案8>

[0128] 将根据实施方案6制造的银纳米线在200℃的高温条件下热处理30分钟至180分钟。

[0129] <比较例2>

[0130] 将上述根据比较例1制造的银纳米线在200℃的高温条件下热处理30分钟。

[0131] 在图15中示出了上述根据比较例2的银纳米线的SEM图像,并且在图16A和图16B中示出了根据实施方案8的银纳米线的SEM图像。

[0132] 参照图15,在将根据比较例2的银纳米线在200℃的温度下热处理30分钟的情况下,银纳米线被破坏(切断)。相比之下,参照图16A和图16B,在将根据实施方案8的银纳米线在200℃的温度下热处理30分钟至180分钟的情况下,银纳米线维持原样,没有被破坏(断开)。

[0133] 通过前述结果,可以看出根据本发明的实施方案的铜纳米线和银纳米线具有优异的薄层电阻和导电特性以及优异的耐热性。

[0134] 在下文中,将要描述具有根据本发明一个示例性实施方案的透明导电层的显示装

置。

[0135] 图17是示出根据本发明的第一实施方案的显示装置的视图,图18是示出根据本发明的第二实施方案的显示装置的视图,并且图19是示出根据本发明的第三实施方案的显示装置的视图。

[0136] 参照图17,根据本发明的第一实施方案的显示装置可以为液晶显示(LCD)装置300。LCD装置300可以包括彼此面对的TFT(薄膜晶体管)阵列基板310和滤色器基板370,并且液晶层360介于TFT阵列基板310与滤色器基板370之间。滤色器基板370包括如下部分:划分每个像素的黑色矩阵375、形成在通过黑色矩阵375划分的像素中的滤色器380、以及设置在滤色器380上的公共电极385。R、G和B滤色器380形成在通过黑色矩阵375划分的像素中以实现R、G和B颜色。还可以在滤色器380和公共电极385之间设置上涂(overcoat)层。

[0137] 在TFT阵列基板310上设置栅电极315,并且在栅电极315上设置栅极绝缘层320以使栅电极315绝缘。在栅极绝缘层320上设置与栅电极315对应的半导体层325,并且在半导体层325的两侧上设置源电极330a和漏电极330b以形成薄膜晶体管(TFT)。在TFT上设置保护层335,并且在保护层335上设置连接至漏电极330b的像素电极340。在如上述配置的LCD装置300中,通过TFT将像素信号提供至像素电极340,将参考电压提供至公共电极385,在像素电极340和公共电极385之间形成垂直场,从而驱动液晶。在图17中,示出和描述了其中像素电极340设置在TFT阵列基板310上并且公共电极385设置在滤色器基板370上的扭曲向列结构(TN) LCD装置的实例,但是也可以将其中像素电极和公共电极两者都形成在TFT阵列基板310上的IPS模式的LCD装置作为实例。

[0138] 在根据本发明的第一实施方案的LCD装置中,像素电极340和公共电极385中的至少一个可以形成为使用纳米线分散溶液形成的透明导电层。因此,像素电极340可以具有导电区域341和非导电区域342,在此,导电区域341用作电极,并且非导电区域342用作绝缘层。此外,公共电极385整个用作导电区域。因此,在根据本发明的第一实施方案的LCD装置中,因为省略了形成像素电极和公共电极的图形化过程,所以可以防止对元件的损坏并且可以降低制造成本。

[0139] 根据本发明的第二实施方案的显示装置可以为有机发光显示装置。参照图18,在根据本发明的第二实施方案的有机发光显示装置400中,在基板410上设置栅电极415,并且在栅电极415上设置栅极绝缘层420以使栅电极415绝缘。在栅极绝缘层420上设置与栅电极415对应的半导体层425,并且在半导体层425的两侧上设置源电极430a和漏电极430b以形成TFT。在TFT上设置平坦化层435,并且在平坦化层435上设置连接至漏电极430b的像素电极440。

[0140] 在像素电极440上设置堤坝层(bank layer) 445以露出像素电极440的一部分。在像素电极440和堤坝层445上设置有机发光层450。在有机发光层450中电子和空穴复合以发光,该有机发光层450可以包括:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层和电子注入层。在其上形成有机发光层450的基板410上布置对电极(counter electrode) 455,从而形成根据本发明的第二实施方案的有机发光显示装置400。

[0141] 在上述根据本发明的第二实施方案的有机发光显示装置400中,像素电极可以形成为由根据本发明一个实施方案的纳米线分散溶液制造的透明导电层。因而,像素电极440可以包括导电区域441和非导电区域442,在此,导电区域441用作电极,并且非导电区域442

用作绝缘层。因此,在根据本发明的第二实施方案的有机发光显示装置400中,因为省略了形成像素电极的图案化过程,所以可以防止对元件的损伤,并且可以降低制造成本。

[0142] 根据本发明的第三实施方案的显示装置可以为触摸装置。参照图19,在根据本发明的第三实施方案的触摸装置500中,驱动电极520和感测电极530设置为夹着基板510,设置保护基板540以保护这些元件,因此形成触摸装置500。

[0143] 驱动电极520在基板510的下表面上沿第一方向连接。例如,在基板510的下表面上驱动电极520可以形成为彼此靠近的规则图案例如菱形图案。设置成列的具有相同X坐标的驱动电极520彼此连接以形成多个X图案。在基板510上沿第二方向形成感测电极530,在此,感测电极530相对于驱动电极520交替设置使得不与驱动电极520重叠。例如,与同驱动电极520一样,感测电极530形成为彼此靠近的菱形图案,在此,设置成行的具有相同Y坐标的感测电极530彼此连接以形成多个Y图案。

[0144] 在前述的触摸装置500中,在用户的手指或物体接触到保护基板540的上部的情况下,在接触位置处驱动电极520和感测电极530的电容变化被传输。由于通过触摸识别处理器等将电容变化进行电转换,因此识别出触摸位置并且显示装置运行。

[0145] 驱动电极520和感测电极530需要由透明导电材料形成,使得可以透过其传输由上述LCD装置或有机发光显示装置发出的光。因此,触摸装置500的驱动电极520和感测电极530中的至少一个可以形成为由根据本发明一个实施方案的纳米线分散溶液制造的透明导电层。因而,每个驱动电极520可以包括导电区域521和非导电区域522,在此,导电区域521用作电极,并且非导电区域522用作绝缘层。另外,每个感测电极530可以包括导电区域531和非导电区域532,在此,导电区域531用作电极,并且非导电区域532用作绝缘层。因而,在触摸装置500中,因为省略了用于形成感测电极和驱动电极的图案化过程,所以可以防止对元件的损伤,并且可以降低制造成本。

[0146] 如上所述,根据本发明一个实施方案的透明导电层可以具有导电区域和非导电区域,并且电极或布线可以被制造而无需进行图案化过程。因而,可以防止由于图案化过程对膜的损伤,并且因而,可以增强形成有透明导电层的显示装置的电特性。

[0147] 另外,在根据本发明一个实施方案的用于制造透明导电层的方法中,因为省略了图案化过程,所以可以简化制造透明导电层的过程,降低制造成本并且提高生产率。

[0148] 虽然参考多个说明性实施方案描述了实施方案,但是应该理解的是,本领域的技术人员可以设想到落在本公开内容的原则的范围内的数量其他修改方案和实施方案。更具体地,可以在本公开内容、附图和所附权利要求的范围之内对主题组合布置的组成部分和/或布置方面进行各种改变和修改。除组成部分和/或布置方面的改变和修改之外,替代性用途对于本领域技术人员也是明显的。

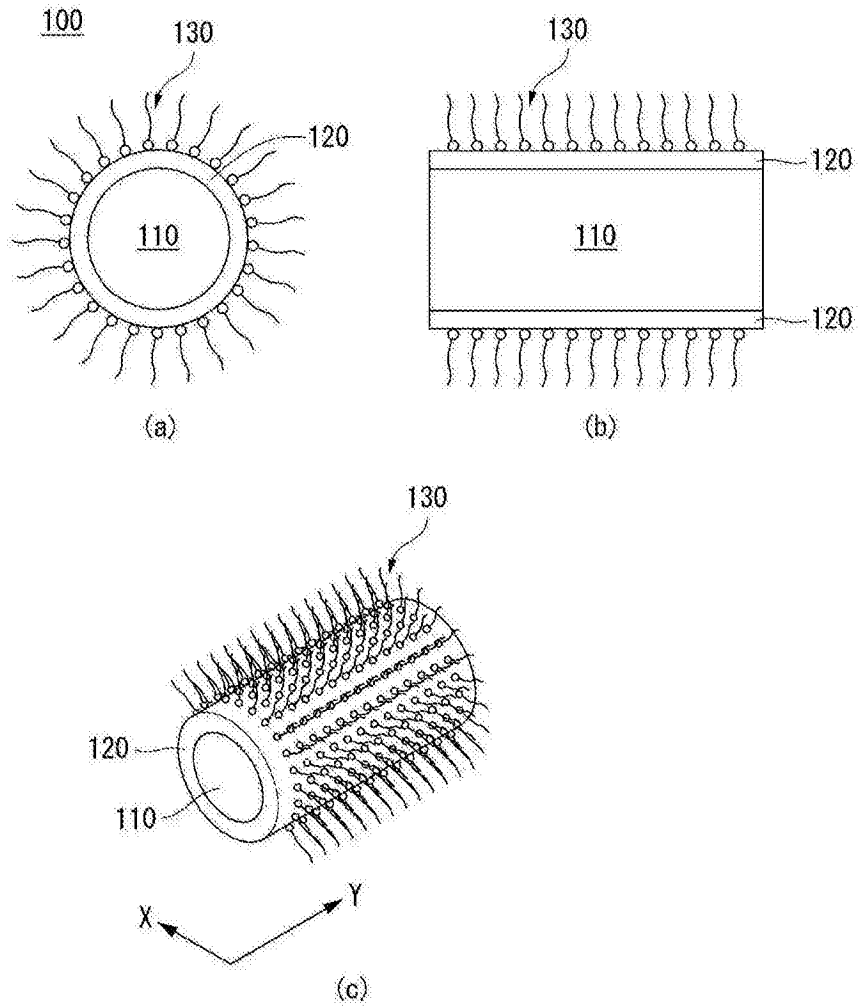


图1

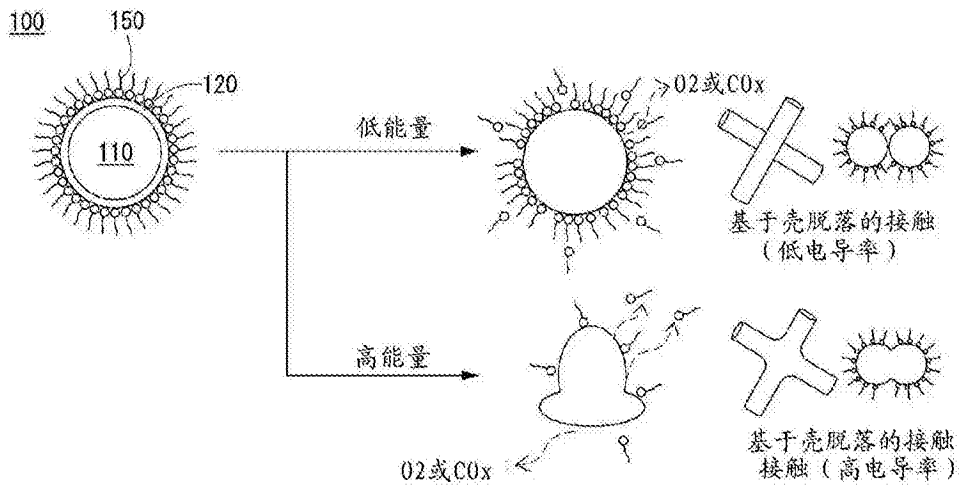


图2

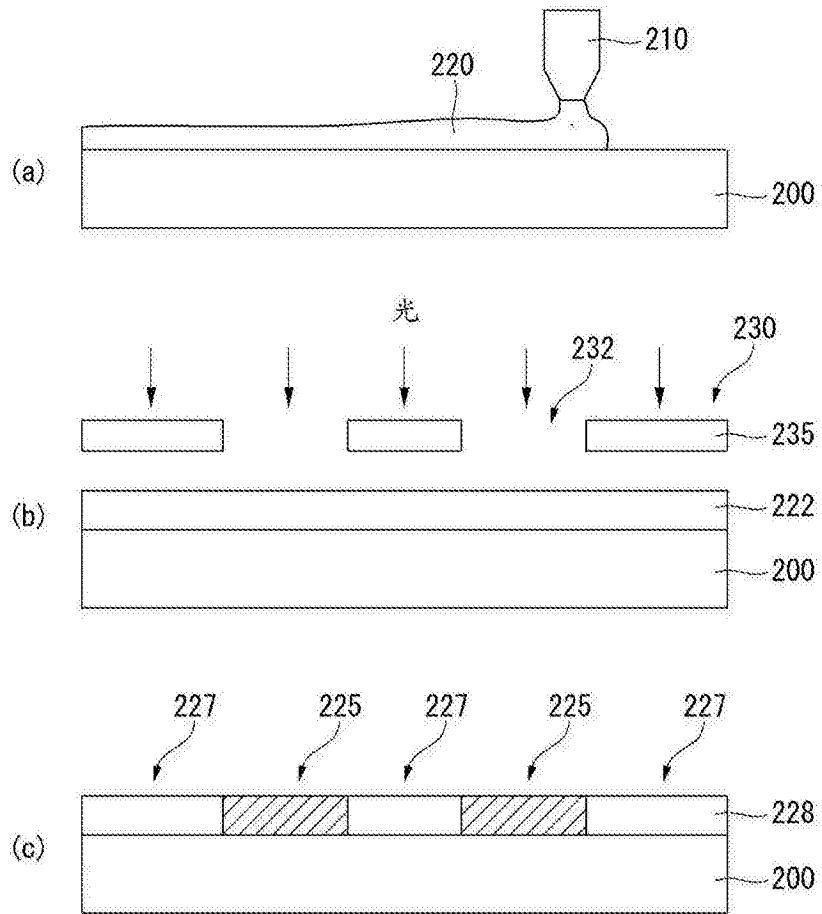


图3

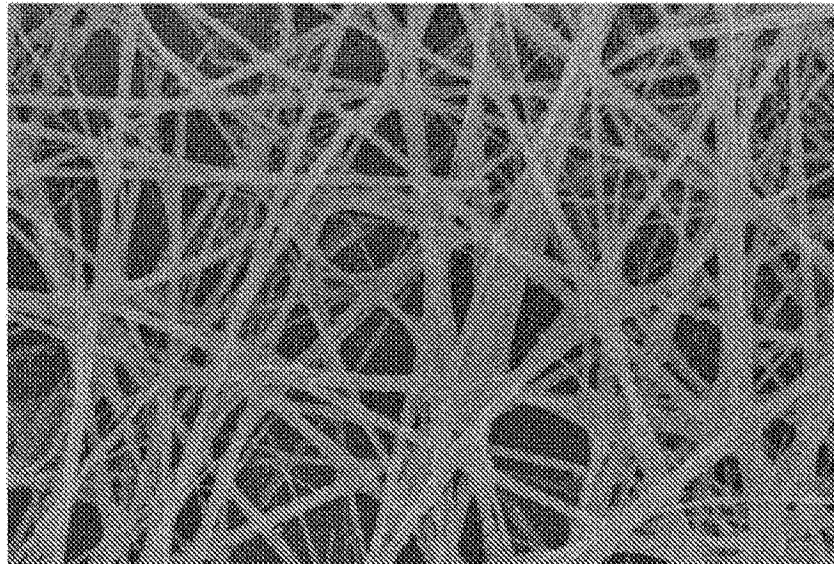


图4A

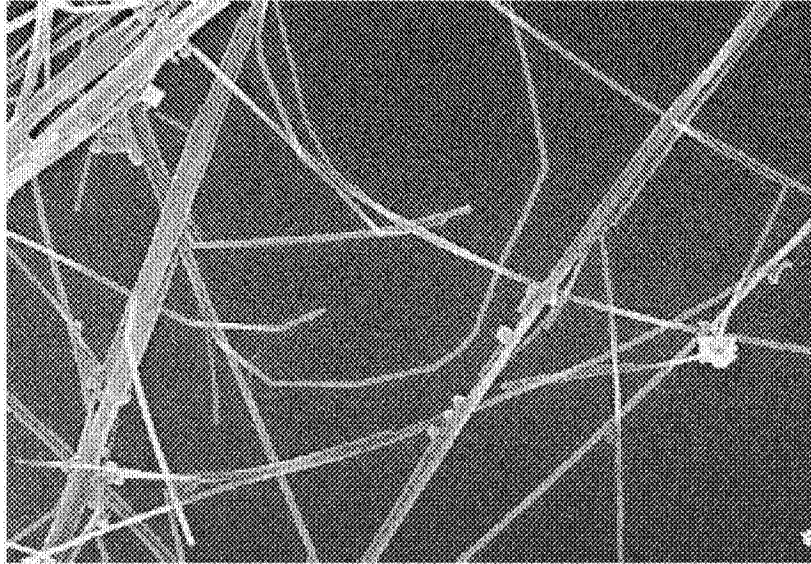


图4B

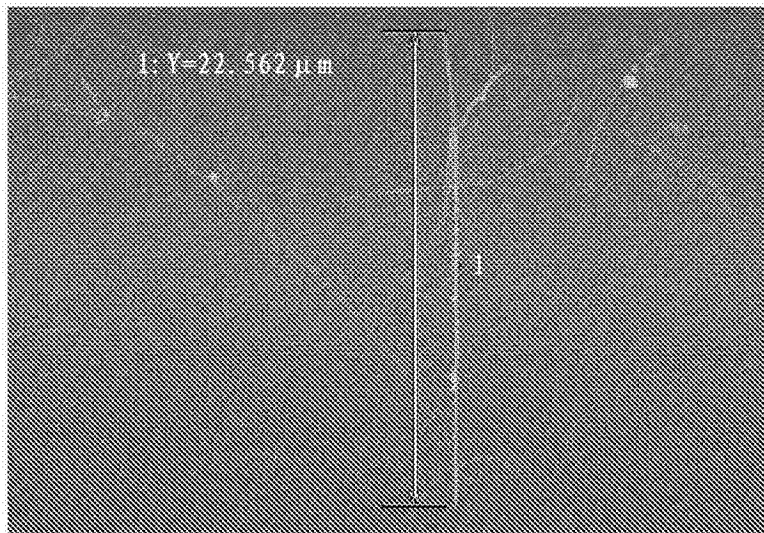


图4C

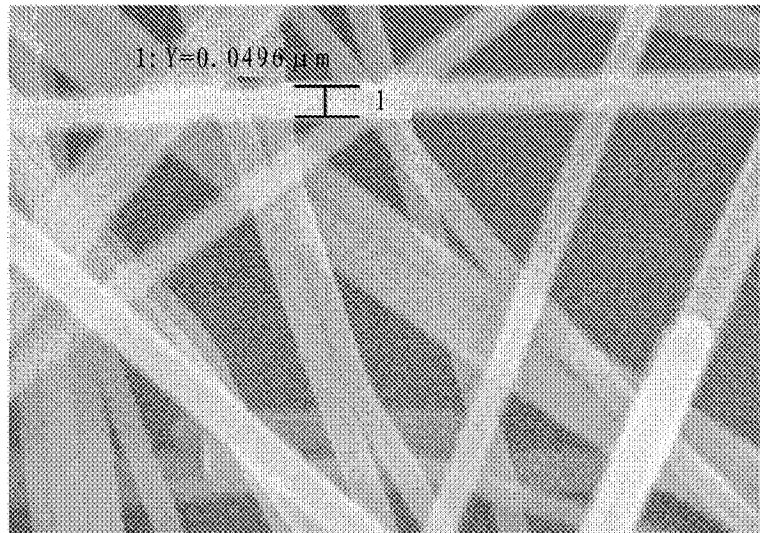


图4D

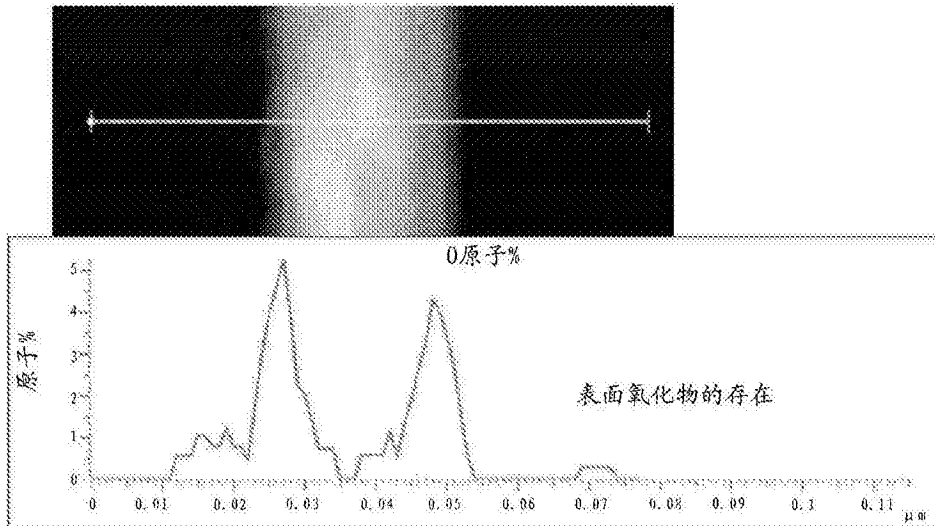


图5

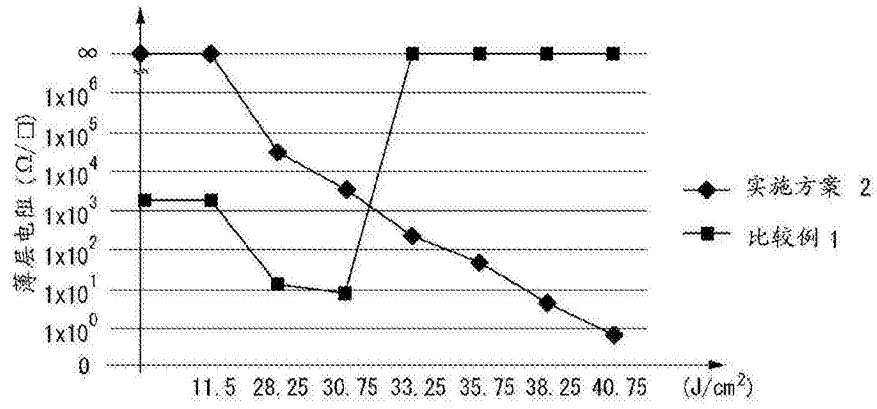


图6

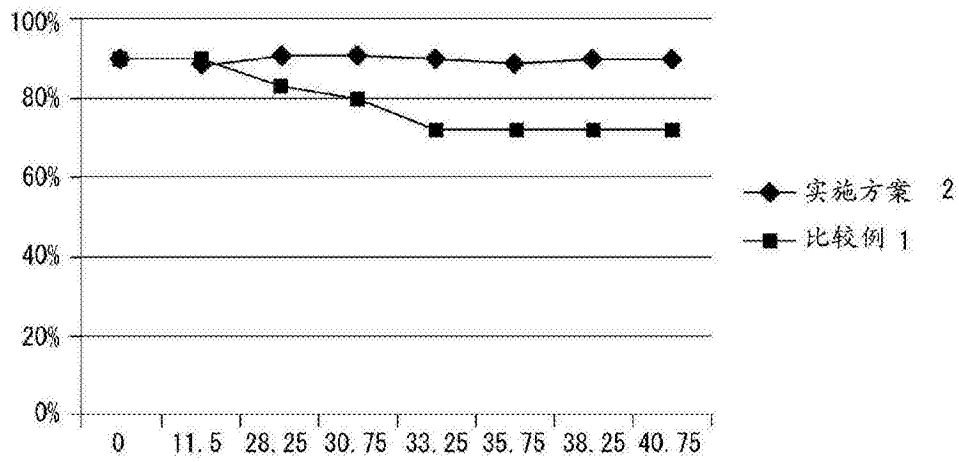


图7

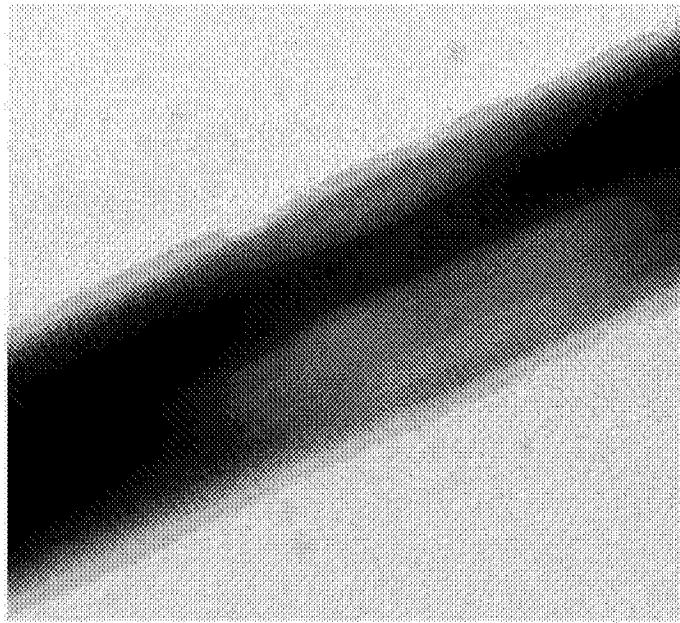


图8A

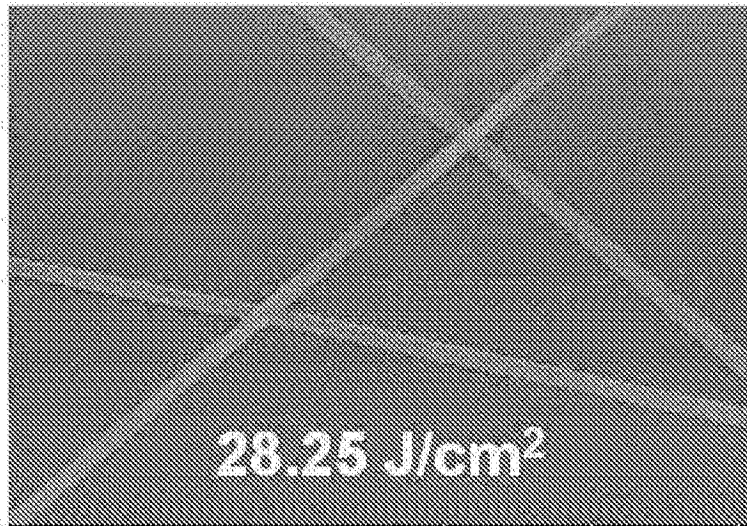


图8B

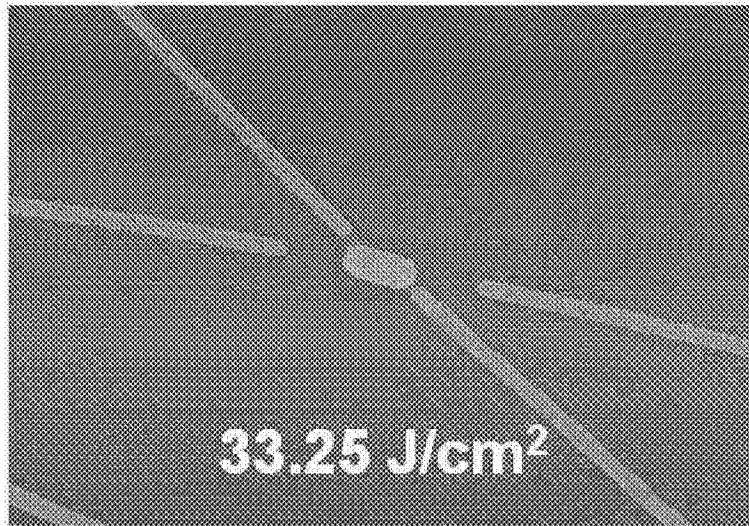


图8C

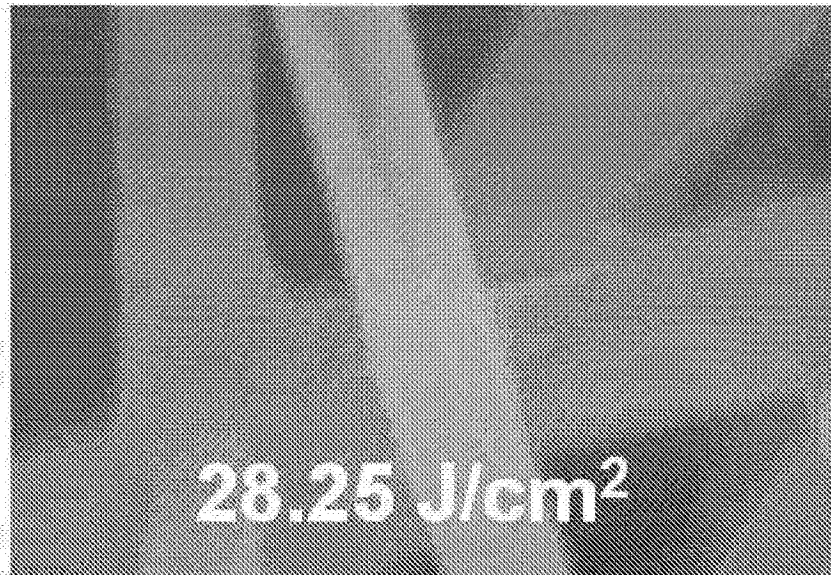


图9A

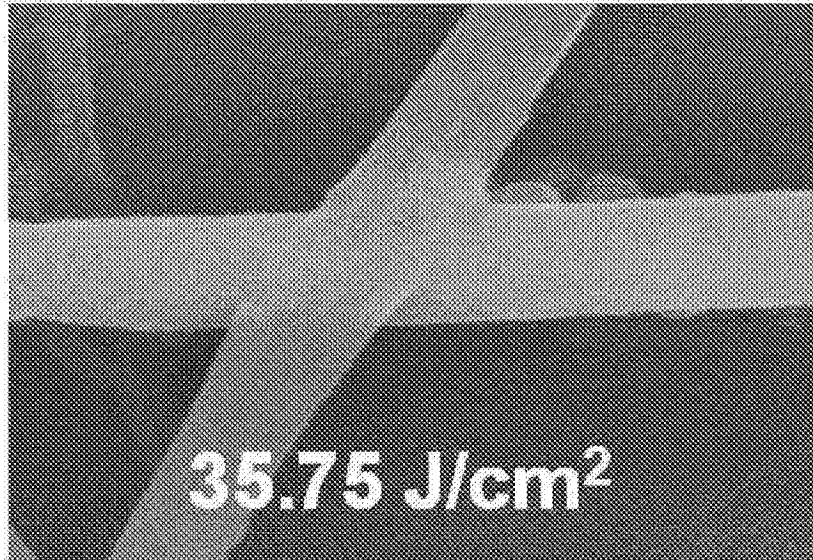


图9B

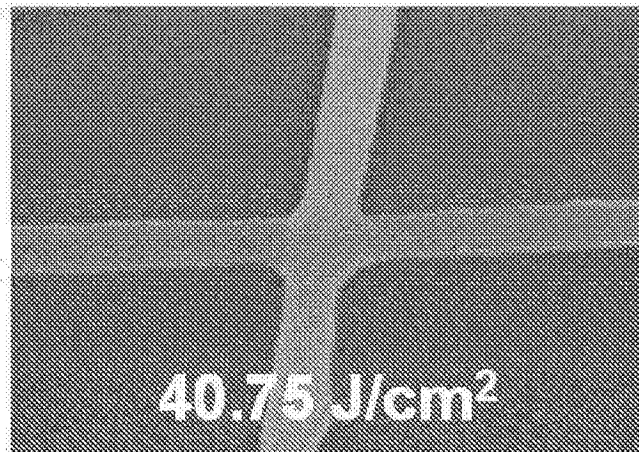


图9C

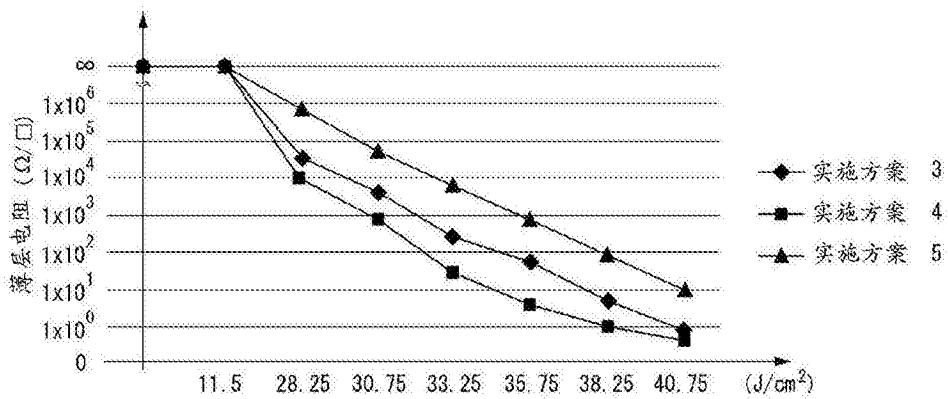


图10

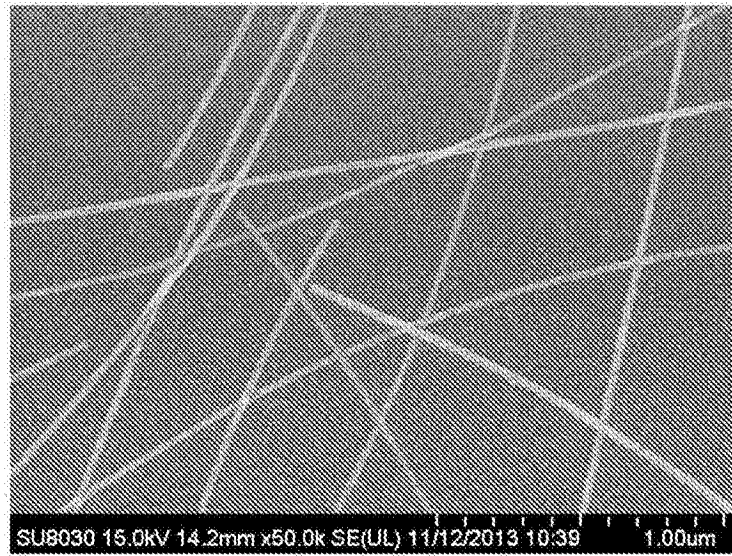


图11

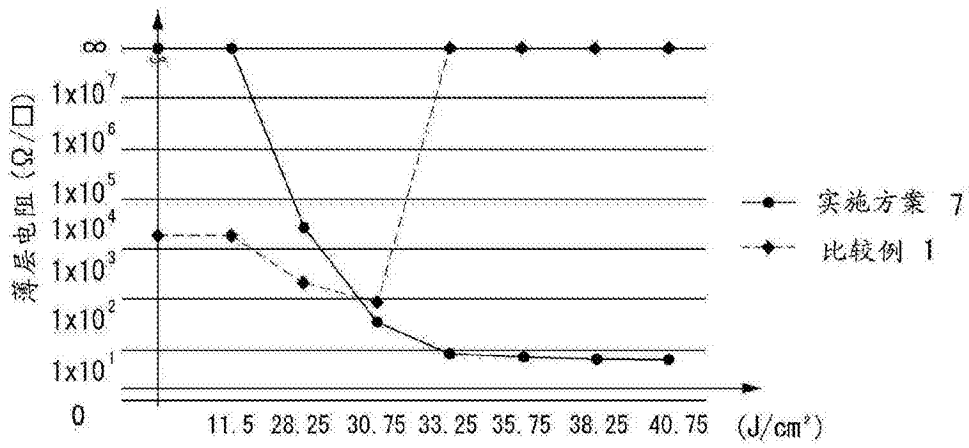


图12

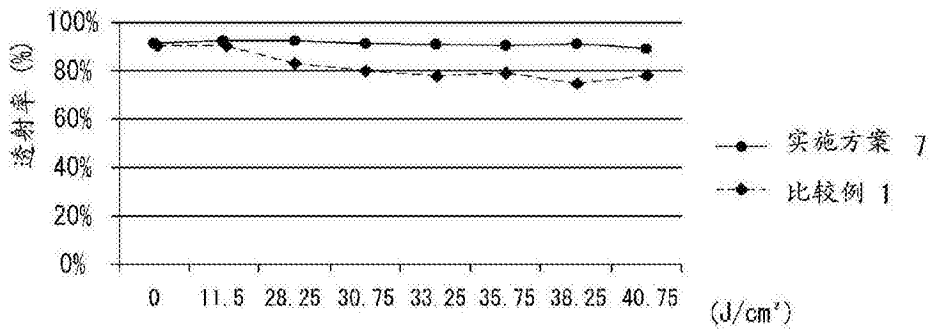


图13

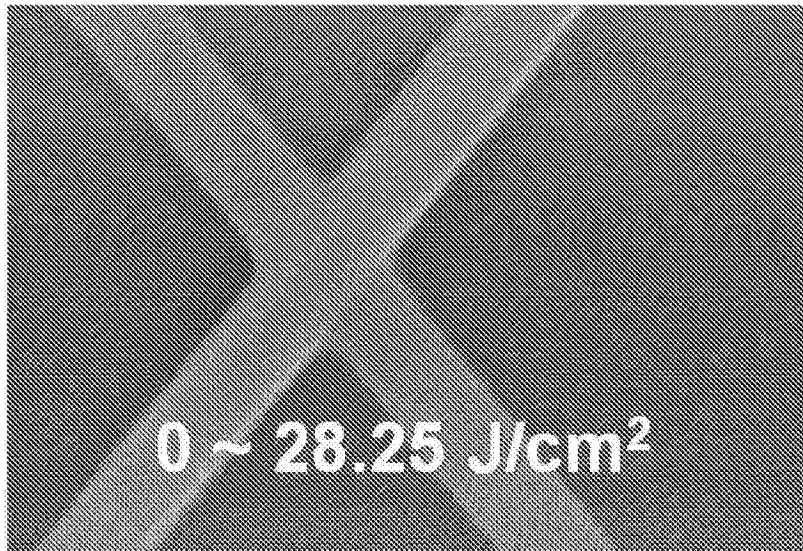


图14A

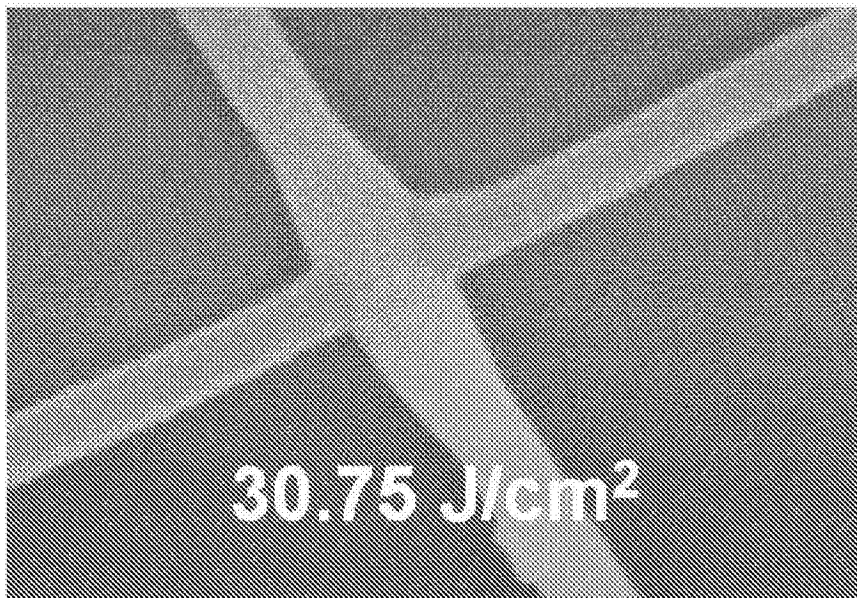


图14B

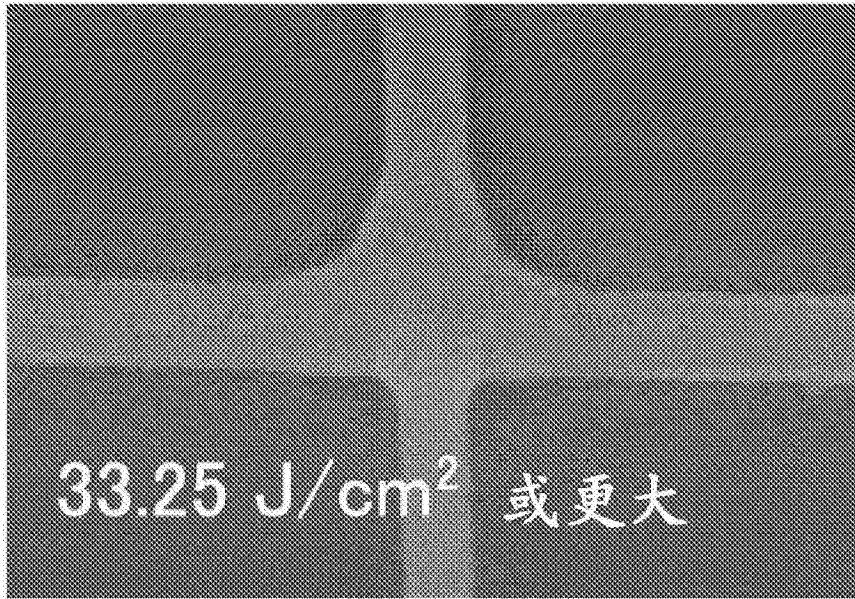


图14C

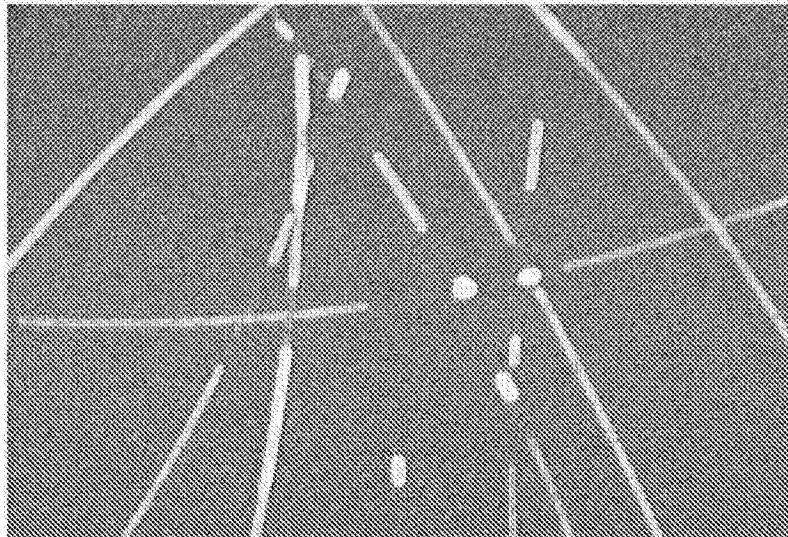
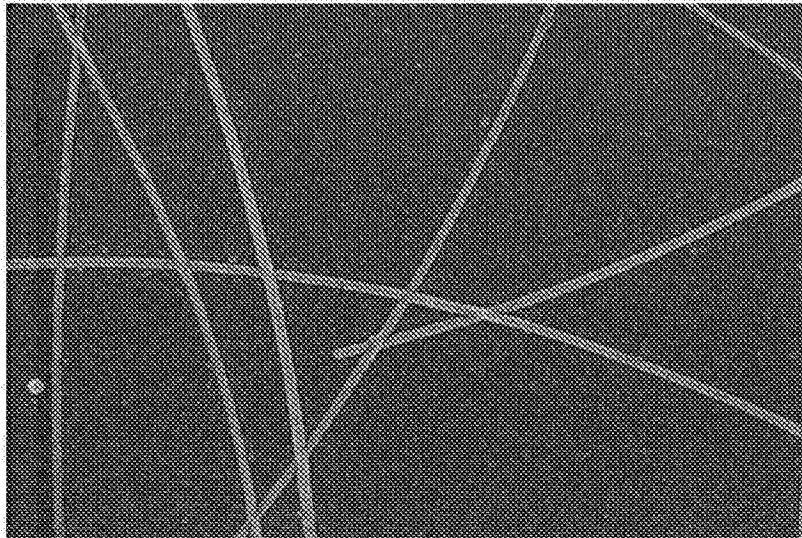
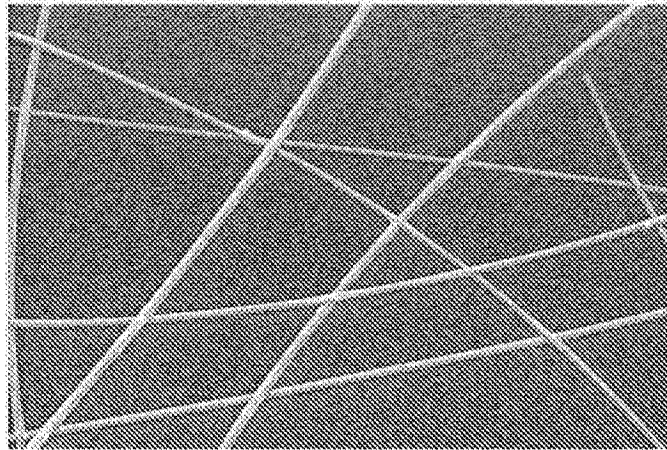


图15



200 °C 30 分钟

图16A



200 °C 180 分钟

图16B

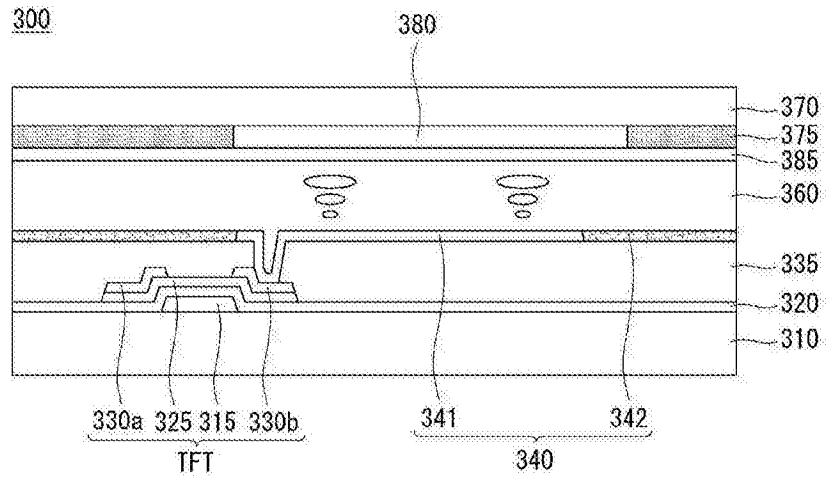


图17

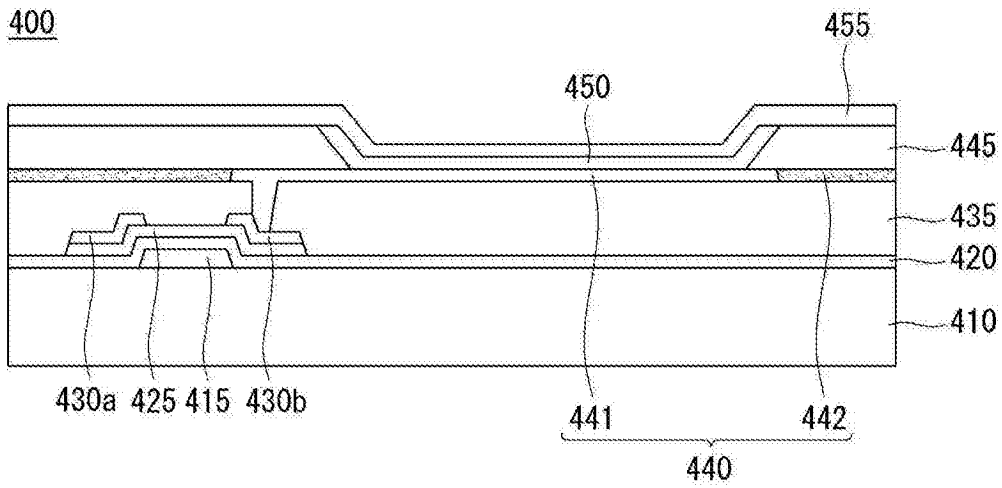


图18

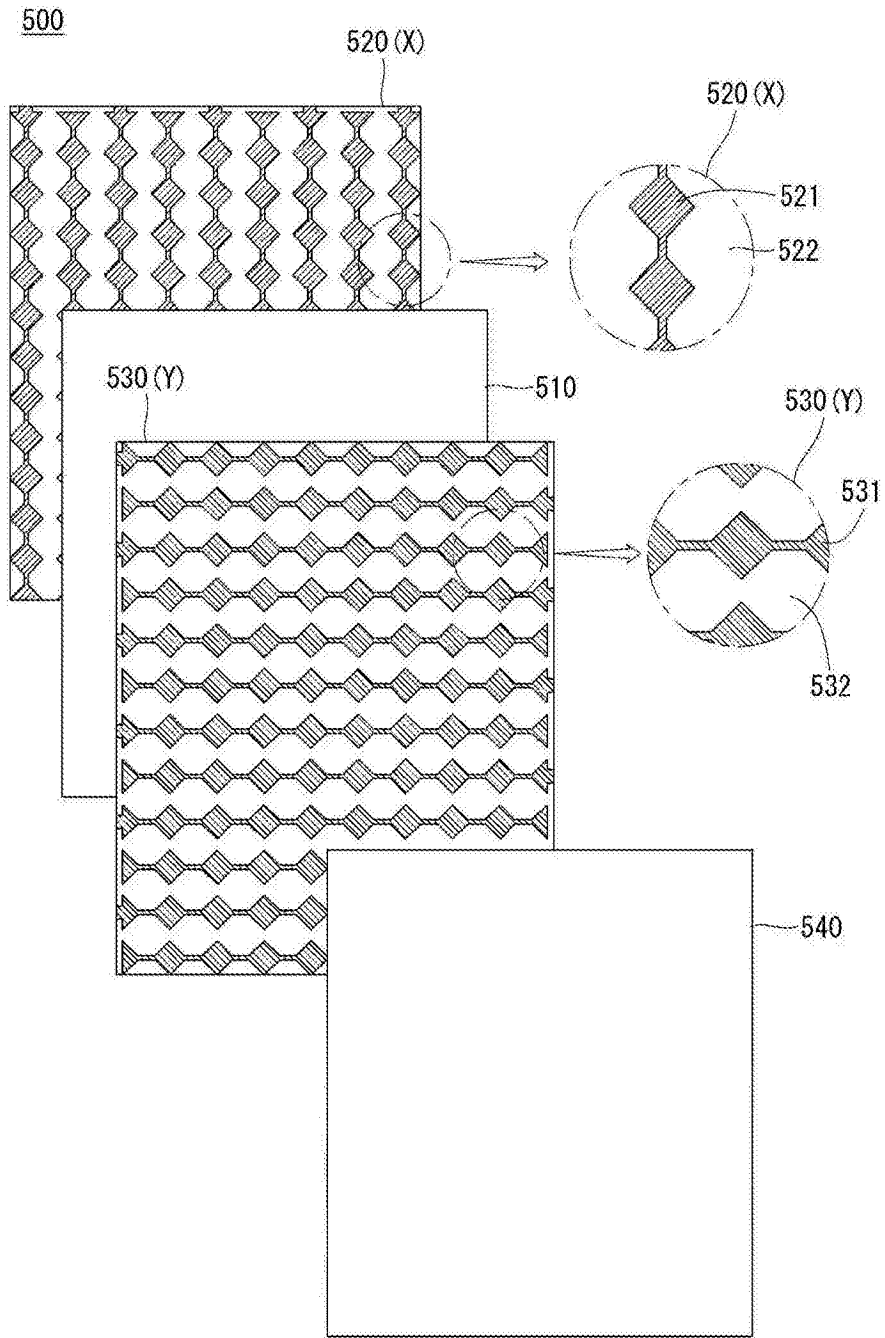


图19