



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105810305 A

(43) 申请公布日 2016. 07. 27

(21) 申请号 201510697484. 4

(22) 申请日 2015. 10. 23

(71) 申请人 苏州汉纳材料科技有限公司

地址 215000 江苏省苏州市苏州工业园区金鸡湖大道99号苏州纳米城西北区07栋102室

(72) 发明人 陈新江

其他发明人请求不公开姓名

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51) Int. Cl.

H01B 5/14(2006. 01)

H01B 1/22(2006. 01)

H01B 1/24(2006. 01)

H01B 13/00(2006. 01)

B82Y 30/00(2011. 01)

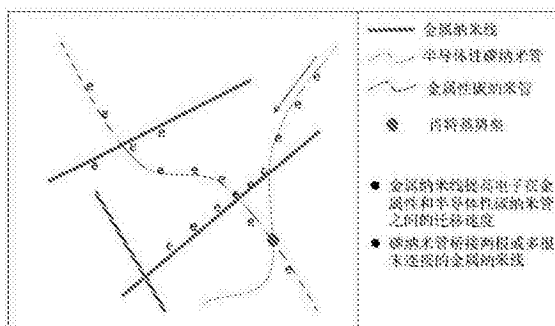
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

## (54) 发明名称

柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜、其制备方法与应用

## (57) 摘要

本发明公开了一种柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜及其制备方法与应用。所述柔性碳纳米管 / 金属纳米线复合透明导电膜包括透明衬底和位于透明衬底上的复合导电膜, 所述复合导电膜主要由碳纳米管和金属纳米线复合形成。本发明提供的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜导电性优异, 表面电阻低, 稳定性好, 透光率高, 雾度低, 在电子、光电子领域有广泛应用前景, 并且其制备工艺简单易实施, 可控性高, 成本低, 利于大规模工业化生产。



1. 一种柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于包括柔性透明衬底和设于所述衬底上的复合导电膜, 所述复合导电膜包括碳纳米管层以及与所述碳纳米层电性结合的金属纳米线层。

2. 根据权利要求 1 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于: 所述碳纳米管层分布于所述衬底与金属纳米线层之间, 或者, 所述金属纳米线层分布于所述碳纳米管层与衬底之间。

3. 根据权利要求 2 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于所述复合导电膜包括:

至少一个碳纳米管层和至少两个金属纳米线层, 其中任一碳纳米管层的两侧面均分别与一金属纳米线层电性结合;

或者, 至少两个碳纳米管层和至少一金属纳米线层, 其中任一金属纳米线层的两侧面均分别与一碳纳米管层电性结合。

4. 根据权利要求 1 所述的一种柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于: 所述碳纳米管层的厚度为 2 ~ 1000nm ; 和 / 或, 所述金属纳米线层的厚度为 20 ~ 2000nm。

5. 根据权利要求 1 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于所述金属纳米线的直径为 20 ~ 200nm, 长度为 2 ~ 200  $\mu\text{m}$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于: 所述碳纳米管包括单壁、双壁和多壁碳纳米管中的任一种或两种以上的组合;

和 / 或, 所述金属纳米线的材料包括金、银、铜、铝中的任一种或两种以上的组合。

7. 根据权利要求 1 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜, 其特征在于所述透明衬底包括 PET 衬底、PI 衬底、PDMS 衬底、PMMA 衬底和 PC 衬底中的任一种或两种以上的组合。

8. 如权利要求 1-7 中任一项所述柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的制备方法, 其特征在于包括:

在透明衬底上交替设置金属纳米线层和碳纳米管层形成复合导电膜, 从而获得柔性碳纳米管 / 金属纳米线复合透明导电膜。

9. 根据权利要求 8 所述柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的制备方法, 其特征在于包括: 直接在所述衬底上制备形成碳纳米管层; 和 / 或, 将成型碳纳米管薄膜转移到所述衬底上而形成碳纳米管层。

10. 根据权利要求 9 所述柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的制备方法, 其特征在于包括:

采用化学气相沉积法在可挠性衬底上制备碳纳米管薄膜, 或者, 对碳纳米管分散液进行抽滤而获得碳纳米管薄膜, 或者, 将碳纳米管分散液涂布在基底上所形成的碳纳米管薄膜;

以及, 将所述碳纳米管薄膜转移到所述衬底上而形成碳纳米管层。

11. 根据权利要求 8 所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的制备方法, 其特征在于包括: 至少选用喷涂、旋涂、自组装、喷墨打印、丝网印刷、微凹或狭缝涂布中的任一种方式对金属纳米线导电墨水进行处理而形成所述金属纳米线层。

12. 一种装置, 其特征在于包括权利要求 1-7 中任一项所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复

合透明导电膜。

## 柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜、其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明特别涉及一种柔性碳纳米管 (CNTs)/ 金属纳米线复合透明导电膜及其制备方法与应用,属于材料领域。

### 背景技术

[0002] 随着可穿戴设备、柔性产品需求日益旺盛,将柔性触控技术应用于上述领域已成为发展趋势。但因传统 ITO 导电膜不可弯折,其它产品如金属纳米线、金属网格、碳纳米管及石墨烯等可挠性材料的优势突显。

[0003] 金属网格技术虽然具备成本和性能优势,但仍存在诸多问题,如存在严重莫瑞干涉波纹、与传统 IC 难以兼容、金属易氧化断裂等;石墨烯的透光率及电阻性能理论上都占优势,但目前仍存在制备过程工艺复杂、成本较高、技术不成熟的缺点。金属纳米线技术是将导电墨水涂布在基材表面,具有优良的导电性和优异的透光性,且工艺简单、良率高;但金属纳米线导电膜存在雾度较大 (>2%),电阻稳定性差,激光蚀刻良率低,蚀刻纹严重等缺点。碳纳米管导电膜在柔性、真彩色性、化学稳定性和成本等方面具有明显的优势,但因其自身结构所限,其导电性质却不及金属纳米线。单壁碳纳米管依直径与旋度可分为金属性与半导体性,其导电性差异很大;且在碳纳米管网络中随机接触的金属性和半导体碳纳米管之间存在肖特基势垒,直接影响碳纳米管导电膜的电学性质。目前主要通过化学掺杂改善碳纳米管薄膜的导电性,但其稳定性较差且工艺复杂。因此如何有效降低碳纳米管薄膜表面电阻是限制其商业化的瓶颈问题。

[0004] 鉴于这些新兴产品的缺陷,业界亟待开发一款能够真正替代 ITO 导电膜的柔性产品。陈等将石墨烯和银纳米线结合制备石墨烯/银纳米线复合导电膜,很大程度上提高了石墨烯的导电性。马等利用石墨烯和银纳米线的协同作用制得了高透光率、低面阻且可弯折的复合导电膜(参阅 CN103050169A)。但该方法除改善石墨烯导电性外,并不能解决石墨烯薄膜附着力差和制备工艺复杂等问题,且蚀刻工艺会影响银纳米线电阻,湿法制备的石墨烯导电膜电阻差,影响复合薄膜的光电性能。景等将碳纳米管和金属纳米线等制成混合溶液,经喷涂、浸渍或转印等方式制备了一种低阻值的金属纳米线/碳纳米管导电膜(CN104318981A),但该法中的分散碳纳米管用的表面活性剂会影响金属纳米线之间、金属纳米线和碳纳米管之间的接触电阻。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种柔性碳纳米管/金属纳米线复合透明导电膜结构及其制备方法。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 在一些实施方案之中提供了一种柔性 CNTs/金属纳米线复合透明导电膜,其包括柔性透明衬底和设于所述衬底上的复合导电膜,所述复合导电膜包括碳纳米管层以及与所

述碳纳米层电性结合的金属纳米线层。

[0008] 在一些实施方案之中,所述碳纳米管层分布于所述衬底与金属纳米线层之间。

[0009] 在一些实施方案之中,所述金属纳米线层分布于所述碳纳米管层与衬底之间。

[0010] 在一些实施方案之中,所述复合导电膜包括:至少一个碳纳米管层和至少两个金属纳米线层,其中任一碳纳米管层的两侧面均分别与一金属纳米线层电性结合。

[0011] 在一些实施方案之中,所述复合导电膜包括:至少两个碳纳米管层和至少一金属纳米线层,其中任一金属纳米线层的两侧面均分别与一碳纳米管层电性结合。

[0012] 在一些较为优选的实施方案之中,所述复合导电膜包括:所述碳纳米管层的厚度为 2 ~ 1000nm。

[0013] 在一些较为优选的实施方案之中,所述复合导电膜包括:所述金属纳米线层的厚度为 20 ~ 2000nm。需要说明的是,此处所述的“厚度”是指所述导电网格中任一个有金属纳米线存在的区域的顶端与底端之间的距离。

[0014] 在一些较为优选的实施方案之中,所述金属纳米线的直径为 20 ~ 200nm,长度为 2 ~ 200  $\mu\text{m}$ 。

[0015] 进一步的,所述碳纳米管包括单壁、双壁和多壁碳纳米管中的任一种或两种以上的组合。

[0016] 进一步的,所述金属纳米线的材料可包括但不限于金、银、铜、铝中的任一种或两种以上的组合。

[0017] 进一步的,所述透明衬底可包括但不限于 PET 衬底、PI 衬底、PDMS 衬底、PMMA 衬底和 PC 衬底中的任一种或两种以上的组合。

[0018] 本发明还提供了一种制备所述柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的方法,其包括:在透明衬底上交替设置金属纳米线层和碳纳米管层形成复合导电膜,从而获得柔性碳纳米管 / 金属纳米线复合透明导电膜。

[0019] 在一些实施方案之中,可以先在透明衬底上设置碳纳米管层,之后在碳纳米管层上设置金属纳米线层。进一步的,可以重复进行这些操作,从而在衬底上形成由交替设置的金属纳米线层和碳纳米管层组成的复合导电膜。

[0020] 在一些实施方案之中,也可以先在透明衬底上设置金属纳米线层,之后在碳纳米管层上设置金属纳米线层。同样的,也可进一步重复进行这些操作,从而在衬底上形成由交替设置的金属纳米线层和碳纳米管层组成的复合导电膜。

[0021] 在一些实施方案之中,可以直接在所述衬底上制备形成碳纳米管层。例如,通过物理或化学气相沉积、涂布碳纳米管分散液而后干燥等方式而在衬底上形成碳纳米管层,且不限于这些方式。

[0022] 在一些实施方案之中,也可以将成型碳纳米管薄膜转移到所述衬底上而形成碳纳米管层。例如:

[0023] 采用化学气相沉积法在可挠性衬底上制备碳纳米管薄膜,或者,对碳纳米管分散液进行抽滤而获得碳纳米管薄膜,或者,将碳纳米管分散液涂布在基底上所形成的碳纳米管薄膜;

[0024] 以及,将所述碳纳米管薄膜转移到所述衬底上而形成碳纳米管层。

[0025] 较为优选的,在一些实施例之中,所述碳纳米管层可仅仅由碳纳米管组成。

[0026] 在一些实施方案之中,至少可选用喷涂、旋涂、自组装、喷墨打印、丝网印刷、微凹或狭缝涂布中的任一种方式对金属纳米线导电墨水进行处理而形成所述金属纳米线层。

[0027] 当然,在一些实施方案之中,也可以通过其它合适物理、化学方式,例如电化学沉积等方式在衬底上形成所述金属纳米线层。

[0028] 较为优选的,在一些实施例之中,所述金属纳米线层可仅仅由金属纳米线组成。

[0029] 本发明还提供了所述柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜的用途。

[0030] 例如,本发明提供了一种装置,其包括所述的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜。

[0031] 所述的装置可以是电子设备、光电子设备等。

[0032] 本发明通过将金属纳米线网络结构与碳纳米管膜复合,可利用金属纳米线有效提高电子在金属性和半导体性碳纳米管之间的迁移速度,同时还可利用碳纳米管桥接两根或多根未连接的金属纳米线而更好的保障金属纳米线的导电稳定性,此外还可利用碳纳米管薄膜“黑化”银纳米线导电膜而降低薄膜雾度及反射率。

[0033] 总之,与现有技术相比,本发明的优点包括:

[0034] 1. 提供的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜导电性优异,表面电阻低,稳定性好,透光率高,且雾度低,在电子、光电子领域有广泛应用前景;

[0035] 2. 提供的柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜制备工艺简单易实施,可控性高,成本低,利于大规模工业化生产。

## 附图说明

[0036] 图1为本发明一典型实施方案之中柔性碳纳米管/金属纳米线复合透明导电膜的工作原理图;

[0037] 图2为本发明一典型实施方案之中一种柔性碳纳米管/金属纳米线复合透明导电膜的结构示意图;

[0038] 图3为本发明一典型实施方案之中一种柔性碳纳米管/金属纳米线复合透明导电膜与银纳米线导电膜的稳定性比较图。

## 具体实施方式

[0039] 鉴于现有技术中的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,其主要涉及一种柔性 CNTs/ 金属纳米线复合透明导电膜,包括柔性透明衬底和设于所述衬底上的复合导电膜,所述复合导电膜包括碳纳米管层以及与所述碳纳米层电性结合的金属纳米线层。

[0040] 请参阅图1,通过将金属纳米线网络结构与碳纳米管膜复合,可利用金属纳米线有效提高电子在金属性和半导体性碳纳米管之间的迁移速度,同时还可利用碳纳米管桥接两根或多根未连接的金属纳米线而更好的保障金属纳米线的导电稳定性。另外,因碳纳米管薄膜具有一定的色度,利用其还可“黑化”银纳米线导电膜,从而降低薄膜雾度及反射率。

[0041] 再请参阅图2A-图2D,所述复合透明导电膜可以包括多种结构,例如: CNTs层/金属纳米线层、金属纳米线层/CNTs层、金属纳米线层/CNTs层/金属纳米线层、CNTs/金属纳米线层/CNTs层结构。等等,但不限于此。

[0042] 如下将结合附图及若干实施例对该技术方案、其实施过程及原理等作进一步的解释说明。

[0043] 实施例 1

[0044] a) 将 5mg/mL 银纳米线导电墨水用 12 号线棒涂在 PET 透明衬底涂布面, 100°C 干燥 2min, 制得银纳米线薄膜的表面方阻为 430ohm/sq, 透光率 90.8% (如下若非特别说明, 均指可见光的透光率), 雾度 1.5%, 其中银纳米线直径约 40nm、长度约 20 μm, 所述导电墨水还可包括分散剂和树脂等业界已知的合适组分;

[0045] b) 用 CVD 法在金属可挠性衬底上制备单壁碳纳米管导电膜;

[0046] c) 将金属可挠性衬底上的单壁碳纳米管导电膜经卷对卷形式转移至银纳米线导电膜表面制得银纳米线 / 碳纳米管复合导电膜 (参照 CN103031531A 等);

[0047] d) 获得复合透明导电膜的表面方阻为 150ohm/sq, 透光率 89.2%, 雾度 0.9%。

[0048] 实施例 2

[0049] a) 用 CVD 法在金属可挠性衬底上生长单壁碳纳米管导电膜;

[0050] b) 将金属可挠性衬底上生长的单壁碳纳米管导电膜通过卷对卷形式转移至 PET 透明衬底涂布面, 制得的单壁碳纳米管导电膜的表面方阻为 900ohm/sq;

[0051] c) 将 5mg/mL 银纳米线导电墨水用 12 号线棒涂在单壁碳纳米管导电膜表面, 100°C 干燥 2min, 制得碳纳米管 / 银纳米线复合导电膜 (参照 CN103031531A 等), 其中银纳米线直径 30nm、长度 25 μm, 所述导电墨水还可包括分散剂和树脂等业界已知的合适组分;

[0052] d) 获得复合透明导电膜的表面方阻为 120ohm/sq, 透光率 89.6%。

[0053] 实施例 3

[0054] a) 用 1mg/mL 的单壁碳纳米管分散液经抽滤制得单壁碳纳米管导电膜转移 PET 衬底涂布面, 制得的单壁碳纳米管导电膜的表面方阻为 2000ohm/sq (参照 CN102602118A、CN102110489B 等);

[0055] b) 将 5mg/mL 银纳米线导电墨水用 12 号线棒涂在单壁碳纳米管导电膜表面, 100°C 干燥 2min, 制得碳纳米管 / 银纳米线复合导电膜的表面方阻为 215ohm/sq, 其中银纳米线直径 30nm、长度 30 μm, 所述导电墨水还可包括分散剂和树脂等业界已知的合适组分;

[0056] c) 用 CVD 法在金属可挠性衬底上制备单壁碳纳米管导电膜;

[0057] d) 将金属可挠性衬底上的单壁碳纳米管导电膜经卷对卷形式转移至银纳米线导电膜表面制得碳纳米管 / 银纳米线 / 碳纳米管复合导电膜 (参照 CN103031531A 等);

[0058] e) 获得复合透明导电膜的表面方阻为 80ohm/sq, 透光率 88.2%。

[0059] 实施例 4

[0060] a) 将 5mg/mL 银纳米线导电墨水用 12 号线棒涂在 PET 透明衬底涂布面, 100°C 干燥 2min, 制得银纳米线薄膜表面方阻为 450ohm/sq, 其中银纳米线直径 25nm、长度 25 μm, 所述导电墨水还包括分散剂和树脂;

[0061] b) 用 CVD 法在金属可挠性衬底上制备单壁碳纳米管导电膜;

[0062] c) 将金属可挠性衬底上的单壁碳纳米管导电膜经卷对卷形式转移至银纳米线导电膜表面制得银纳米线 / 碳纳米管复合导电膜的表面方阻为 165ohm/sq (参照 CN103031531A 等);

[0063] d) 将 5mg/mL 银纳米线导电墨水用 12 号线棒涂在单壁碳纳米管导电膜表面, 100°C

干燥 2min, 制得银纳米线 / 碳纳米管 / 银纳米线复合导电膜 ;

[0064] e) 获得复合透明导电膜的表面方阻为 40ohm/sq, 透光率 88.5%。

[0065] 实施例 5

[0066] a) 将 3mg/mL 铜纳米线导电墨水用 15  $\mu$ m 刮刀涂在 PET 透明衬底涂布面, 80 $^{\circ}$ C 干燥 5min, 制得铜纳米线薄膜表面方阻为 150ohm/sq, 其中银纳米线直径 20nm、长度 40  $\mu$ m, 所述导电墨水还可包括分散剂和树脂等业界已知的合适组分 ;

[0067] b) 用 CVD 法在金属可挠性衬底上制备单壁碳纳米管导电膜 ;

[0068] c) 将金属可挠性衬底上的单壁碳纳米管导电膜经卷对卷形式转移至铜纳米线导电膜表面制得铜纳米线 / 碳纳米管复合导电膜 ( 参照 CN103031531A 等 ) ;

[0069] d) 获得复合导电膜的表面方阻为 90ohm/sq, 透光率 89.5%。

[0070] 实施例 6

[0071] a) 将 4mg/mL 银纳米线导电墨水旋涂在 PET 透明衬底涂布面, 旋涂速度 6000rpm, 100 $^{\circ}$ C 干燥 2min, 制得银纳米线薄膜的表面方阻为 440ohm/sq, 其中银纳米线直径 30nm、长度 35  $\mu$ m, 所述导电墨水还可包括分散剂和树脂等, 其均可以选自业界已知的相应材料 ;

[0072] b) 用 1mg/mL 的单壁碳纳米管分散液抽滤制得单壁碳纳米管导电膜并转移至银纳米线导电膜表面 ( 参照 CN102602118A 等 ) ;

[0073] c) 将复合导电膜放于 80 $^{\circ}$ C 干燥 3min, 制得银纳米线 / 碳纳米管复合导电膜 ;

[0074] d) 获得复合透明导电膜的表面方阻为 210ohm/sq, 透光率 89%。

[0075] 应当理解, 上述实施例仅为说明本发明的技术构思及特点, 其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施, 并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰, 都应涵盖在本发明的保护范围之内。



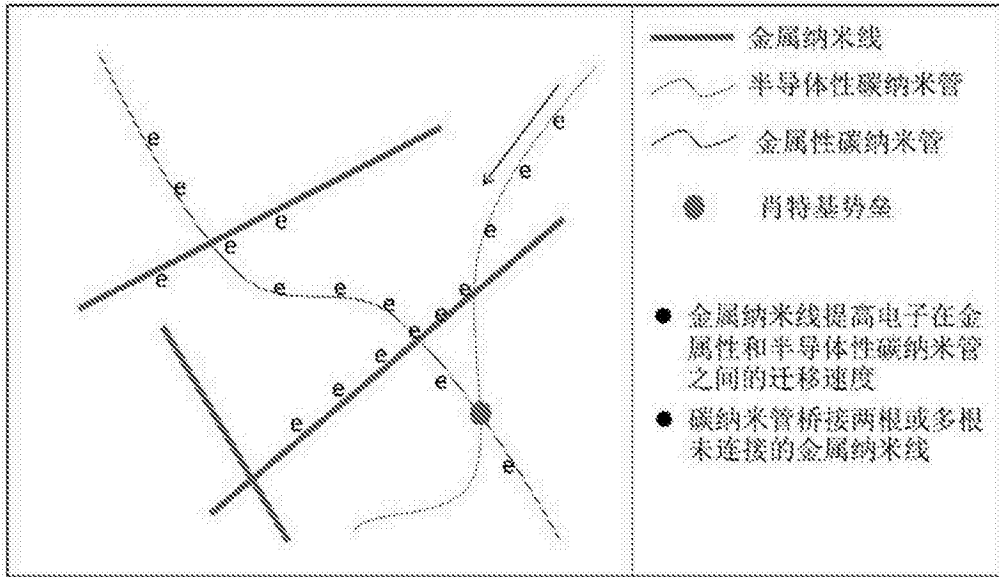


图 1

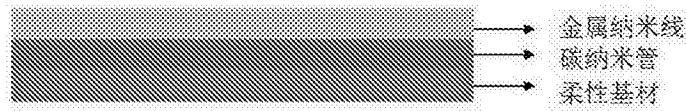


图 2A

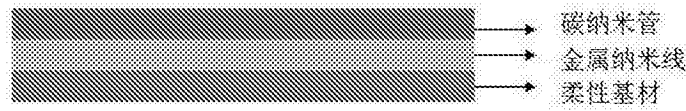


图 2B

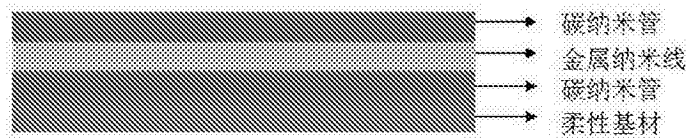


图 2C

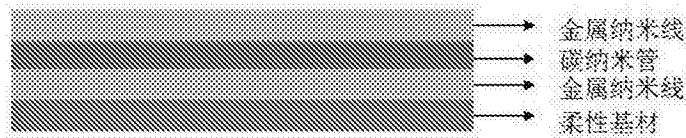


图 2D

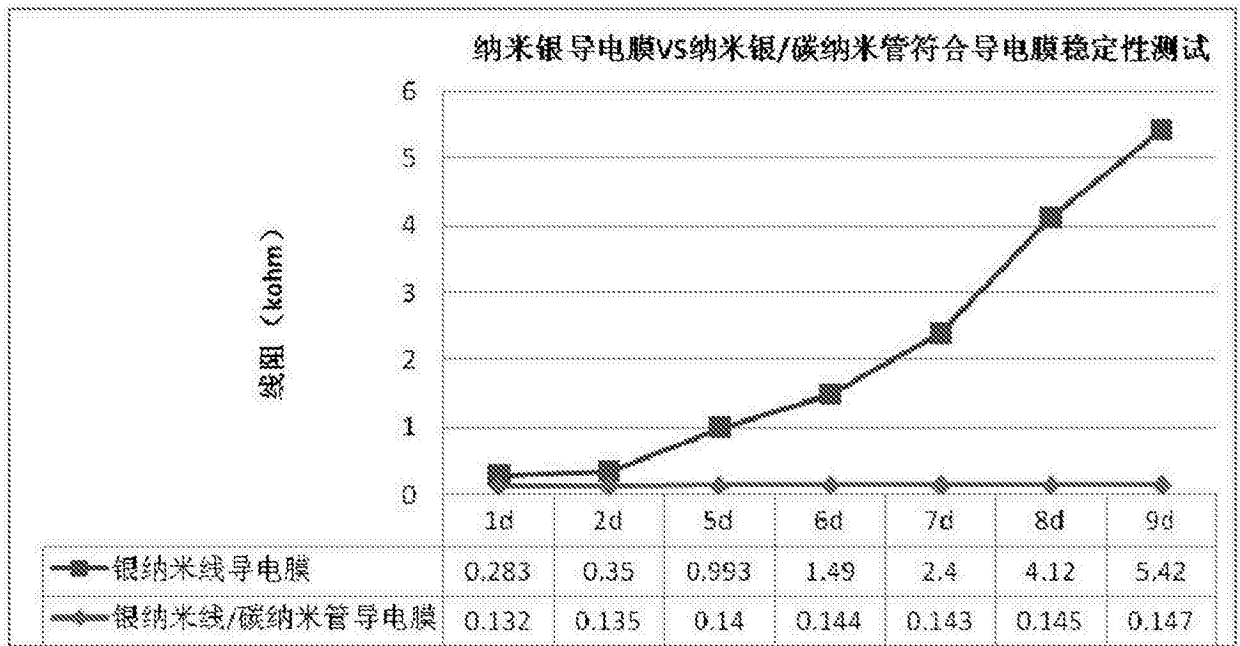


图 3