

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

用於透明塗層及透明導電膜之性質增進填料

PROPERTY ENHANCING FILLERS FOR TRANSPARENT  
COATINGS AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS

## 對相關申請案之交叉參考

本申請案主張2014年12月19日申請之Virkar等人的題為「用於透明塗層及透明導電膜之性質增進填料(Property Enhancing Fillers for Transparent Coatings and Transparent Conductive Films)」之美國專利申請案第14/577,669號及2014年10月3日申請之Virkar等人的題為「用於塗層及透明導電膜之性質增進填料(Property Enhancing Fillers for Coatings and Transparent Conductive Films)」之美國臨時申請案第62/059,376號之優先權，該兩案以引用之方式併入本文中。

## 【技術領域】

本發明系關於裝載有性質增進奈米粒子(諸如，有助於硬度及耐磨性、熱導率及/或高介電常數之奈米粒子)之薄聚合物膜。本發明進一步系關於併入有裝載有性質增進奈米粒子之薄聚合物層(其可在或可不在提供電導率之層及/或與透明導電層相關聯之塗層中)之透明導電膜。本發明亦系關於包含奈米金剛石之透明的基於聚合物之膜。另外，本發明系關於包含經溶解之聚合物、經分散之性質增進奈米粒子、其他視情況存在之組合物(諸如，加工助劑或穩定組合物)及視情況存在之金屬奈米線之塗層溶液。

## 【先前技術】

透明聚合物膜用於廣泛範圍之產品中。雖然該等膜可用於許多

用途，但該等膜通常提供對各種機械及/或環境侵襲的某種防護。由膜提供之防護可針對下伏結構以及該薄膜自身兩者，此係由於(例如)膜之有刮痕表面可藉由減小透明度且增大模糊或濁度來降級膜之所要效能。表面之保護在最終產品的使用過程中以及形成產品的加工及用於裝配至該產品中之組件的輸送期間皆可為重要的。

官能性膜可在一系列環境中提供重要之作用。舉例而言，當靜電可為非所要的或危險的時，導電膜對於耗散靜電可為重要的。光學膜可用於提供各種功能，諸如偏光、抗反射、相移、增亮或其他功能。高品質顯示器可包含一或多個光學塗層。

透明導體可用於若干光電應用，包括例如觸控螢幕、液晶顯示器(LCD)、平板顯示器、有機發光二極體(OLED)、太陽能電池及智慧型窗。歷史上，氧化銦錫(ITO)歸因於其在高導電率下之相對高透明度已成為首選材料。然而，ITO存在若干缺點。舉例而言，ITO為需要使用濺鍍(其為涉及高溫及真空且因此可相對緩慢之製造過程)沈積之脆性陶瓷。另外，已知ITO在可撓性基板上容易開裂。

### 【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於光學結構，該光學結構包含透明基板及包含聚合物黏合劑及奈米金剛石之塗層。

在另一態樣中，本發明係關於透明導電膜，該透明導電膜包含透明基板、透明導電層及包含聚合物黏合劑及奈米粒子之保護塗層。在一些實施例中，該等奈米粒子具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑且由以下材料形成：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；高熱導率材料，其選自由以下各者組成之群組：金剛石、石墨烯、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銦或其混合物；及/或高介電常數材料，其選自由以下各者組成之群組：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛銻、鈦酸銅鈣及其混合物。

在額外態樣中，本發明係關於透明導電膜，該透明導電膜包含透明基板及包含聚合物黏合劑、稀疏金屬導電元件及奈米粒子之透明導電層。在一些實施例中，該等奈米粒子可具有不超過約100 nm之平均一次粒徑且可由以下材料形成：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；高熱導率材料，其選自由以下各者組成之群：金剛石、石墨烯、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銮或其混合物；及/或高介電常數材料，其選自由以下各者組成之群：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛銻、鈦酸銅鈣及其混合物。

在其他態樣中，本發明係關於包含透明基板及透明塗層之光學結構。該透明塗層可包含聚合物黏合劑及自約0.05重量%至約30重量%之具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑之奈米粒子，且可具有比不含填料之透明塗層之鉛筆硬度大至少約1級之鉛筆硬度及不超過約5%之歸因於透明硬塗層的可見光之總透射降低。

此外，本發明係關於包含溶劑、可固化聚合物黏合劑及奈米粒子之溶液。該等奈米粒子可具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑且可包含以下材料：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；高熱導率材料，其具有至少約30 W/(m·K)之塊體熱導率；高介電常數材料，其選自由以下各者組成之群：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛銻、鈦酸銅鈣及其混合物，或其混合物。

### 【圖式簡單說明】

圖1為具有稀疏金屬導電層及在稀疏金屬導電層之任一側上之各種額外透明層之膜之片段側視圖。

圖2為具有用稀疏金屬導電層形成之三個導電路徑之代表性示意經圖案化結構的俯視圖。

圖3為展示基於電容之觸碰感測器之示意圖。

圖4為展示基於電阻之觸碰感測器之示意圖。

圖5為在第一放大率下之具有塗飾層(其具有10 wt%奈米金剛石)之透明導電膜之掃描電子顯微圖(SEM)。

圖6為在較高放大率下之圖5之透明導電膜之SEM影像。

圖7為具有塗飾層(其具有5 wt%奈米金剛石)之透明導電膜之SEM影像。

圖8為具有塗飾層(其具有3 wt%奈米金剛石)之透明導電膜之SEM影像。

### 【實施方式】

已開發具有聚合物基質的透明塗層，該等聚合物基質具有性質增進奈米粒子填料以在具有良好光學透明度之薄塗層中為塗層提供所要性質，諸如經提高之硬度及/或較高熱導率。用於聚合物基質之適合之填料包括(例如)奈米金剛石，其可將所要硬度、經提高之介電常數及熱導率提供至用奈米金剛石形成之塗層而不使光學透明度降低不當量。其他適當之奈米粒子或其組合可類似地併入至聚合物基質中。用作填料之奈米粒子可由具有高塊體硬度值及/或高塊體熱導率及/或高塊體介電常數之材料形成。在一些實施例中，由裝載粒子之聚合物形成之塗層可具有不超過約5微米之厚度。增進型塗層可經由溶液塗佈製程(其中基質聚合物溶解於溶劑中且奈米粒子分散於溶液中)形成。該等塗層可適用於保護透明導電層，但其他透明塗層應用可有效利用本文中所描述之增進型塗層。詳言之，透明導電層可由金屬奈米線形成。在額外或替代實施例中，所要填料可直接添加至用於形成稀疏金屬導電元件之導電墨水，其中在塗佈有聚合物塗飾層之後具有相應的硬度增加及其他性質改良。保護塗層可用於減小因刮擦、環境侵襲(諸如，稀酸及稀鹼)的損害；減小熱損害；降低因高電壓之易損性及/或提供其他有價值的保護。

如本文中所描述，可形成增進型裝載塗層，其中可見光之總透

射適度下降。可為具有相對良好機械強度之塗層引入各種聚合物基質以提供用於進一步增進之良好高透明度基礎。大體而言，可形成具有小厚度的塗層，且增進型機械性質可有效地機械穩定即使具有小厚度之塗層。在一些實施例中，由於可經由薄塗飾層而維持電導率，因此對於使用相鄰透明導電層而言可能需要小厚度。因此，在具有不超過約25微米且在一些實施例中不超過1微米之平均厚度，且通常至少約50 nm厚的塗層之情況下，可獲得顯著機械穩定性。此外，可能需要增進型塗層之熱導率性質以耗散熱量，以便可減小加熱損害。改良之熱導率可提供其他合乎需要之用途以用於特定應用。具有高介電填料之塗層可用於防止稀疏金屬導電層受到高電壓損害。

良好塗層性質通常涉及形成奈米粒子填料在基質聚合物之溶液內之良好分散液，以使得所得塗層具有減少之粒子凝集效應。奈米粒子填料通常具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑，以使得粒子可併入至相對光滑的薄塗層中且使得粒子並不過分地更改光學性質。一般而言，塗層具有不超過約70重量%之奈米粒子裝載。塗佈溶液中聚合物黏合劑及填料粒子之濃度可經調整以產生溶液之所要塗層性質，諸如黏度及最終塗層之厚度。塗佈溶液中固體之濃度的比率可經調整以一旦塗層乾燥便產生所要之塗層濃度。塗層之聚合物組份通常可藉由UV輻射或適合於聚合物黏合劑之其他手段交聯以進一步加強該塗層。

一般而言，性質增進奈米粒子填料可引入至鈍態保護塗層中及/或直接引入至透明導電層中。鈍態透明保護塗層可或可不用於覆蓋透明導電層。此等塗層之常見特徵為塗佈溶液以及所得複合材料中的組份之相容性。相容性係指有效地分散至相對均一的材料中而無組份之不可接受程度之聚集(諸如，藉由凝集)的能力。詳言之，相容性可允許材料在塗佈溶液內之良好分佈以為形成塗層之合理均一的複合材料

之形成作準備。更為均一的複合材料被認為有助於塗層之所要光學性質，諸如良好透明度及低濁度。

對於鈍態塗層而言，塗佈溶液可包含溶劑、經溶解之基質聚合物、具有所選擇之性質的奈米粒子、其可能之組合及視情況存在之額外組份。可使用適用於透明膜之一系列基質聚合物，如下文所描述。可使用濕潤劑(諸如，界面活性劑)以及其他加工助劑。一般而言，溶劑可包含水、有機溶劑或其適合之混合物。對於活性塗層而言，塗佈溶液通常進一步包含有助於活性官能性之組份(諸如，用於有助於電導率之金屬奈米線)。在下文實例中描述兩個類型之塗層的實例。對於用作基於金屬奈米線之透明導電層的塗飾層，已發現引入至該塗飾層中之穩定劑可穩定透明導電層之電導率。該等穩定劑與維持塗佈溶液之良好透明度及製程相容性相符，且在下文中進一步描述。

關於所要填料，歸因於與維持良好光學透明度及相對低濁度相符的可引入的所要性質，奈米金剛石尤其受關注。金剛石為與石墨碳、非晶碳及碳之其他形態形成對照的具有 $sp^3$ 混成軌域的碳之結晶形態。商業奈米金剛石通常可具有結晶金剛石碳之核心，具有非晶形及/或石墨碳之殼層，且為介電質。奈米金剛石之表面化學性質可反映合成方法及可能之額外加工。可在純化之後經官能化或未經官能化之商業奈米金剛石可從各種供應商購得，如下文所列。奈米金剛石與巨觀金剛石共有極高之硬度及熱導率值，且此等性質可用於將所要性質提供給併入有奈米金剛石之透明塗層。

可商購具有通常不超過約50 nm且在一些實施例中不超過約10 nm之平均一次粒子直徑的奈米金剛石，但在一些實施例中具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑的奈米金剛石可為有用的。如本文中所使用，除非另外指示，否則粒子直徑為沿著粒子之主軸之平均值，其可自透射式電子顯微圖粗略地估計。合成地產生商業奈米金剛石以

具有可能的表面改質，且其整體結構可使用光譜技術確認。奈米金剛石之表面改質可對於奈米金剛石之加工及與特定溶劑及黏合劑之相容性有用。如以下實例中所描述，商業奈米金剛石可很好地分散於一系列溶劑中以產生具有良好透明度及低濁度之高品質光學塗層。其他奈米粒子填料可具有在與奈米金剛石相同的範圍內之平均粒子直徑。奈米粒子可具有大致球形形狀或其他方便的形狀。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋奈米金剛石或其他性質增進奈米粒子的在上文的明確平均粒子直徑範圍內之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

奈米金剛石可將所要程度之硬度及熱導率提供至併入有奈米金剛石之複合塗層。此外，金剛石為良好介電質，使得奈米金剛石複合塗層可促進可損害結構中之膜的強電場之耗散。可類似地引入其他奈米粒子以將類似性質提供至併入有與所得塗層之良好光學透明度相符之官能性奈米粒子的複合物。為了形成透明導電膜，用於提供硬度之其他適合之奈米粒子包括(但不限於)(例如)氮化硼、 $B_4C$ 、立方 $BC_2N$ 、碳化矽、結晶 $\alpha$ 氧化鋁(藍寶石)或其類似物。有助於硬度之奈米粒子可由具有至少約 $1650 \text{ kgf/mm}^2$  (16.18 GPa)之維氏硬度之塊體材料形成。

關於熱導率，除奈米金剛石之外，石墨烯、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銦及其混合物亦可適用於引入高熱導率。在一些實施例中，高熱導率材料可具有至少約 $30 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 之熱導率，且石墨烯及金剛石具有在已知的最高熱導率之中的熱導率。詳言之，可作為奈米粒子引入的高介電常數材料包括(但不限於)(例如)鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛銻、鈦酸銅鈣及其混合物。關於保護性的基於聚合物之塗層的硬度，可藉由對膜之鉛筆硬度測試來量測硬度，如下文進一步描述。在以下實例中亦藉由使用鋼絲絨來評估抗刮擦性。

通常藉由溶液塗佈形成塗層。奈米粒子(諸如，奈米金剛石)可經

分散，且接著奈米粒子之分散液可與聚合物黏合劑之塗佈溶液摻合，但加工次序可取決於溶劑之選擇及粒子之分散性質而調整。塗佈溶液中之奈米粒子可具有在自約0.005 wt%至約5.0 wt%，在另外的實施例中為自約0.0075 wt%至約1.5 wt%且在額外實施例中為自約0.01 wt%至約1.0 wt%的範圍內之濃度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋屬於上述明確範圍內之額外濃度範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

本文中尤其受關注之透明導電元件(例如，膜)包含稀疏金屬導電層。導電層通常為稀疏的以提供所要量之光學透明度，因此在導電元件層上方金屬之覆蓋具有極明顯之間隙。舉例而言，透明導電膜可包含沿著層沈積之金屬奈米線，在該層處可提供用於滲濾的足夠接觸以提供適合之導電路徑。在其他實施例中，透明導電膜可包含熔融金屬奈米結構網路，其已被發現呈現所要電性質及光學性質。除非另外特別指示，否則本文中引用之導電率係指電導率。

本文中所描述之經裝載聚合物膜可提供通常用於透明光學膜且尤其用於保護透明導電膜中之稀疏金屬導電元件的所要性質。膜之厚度可經選擇為足夠薄使得可經由膜發生良好電導性。膜之硬度可使得結構耐刮擦及變形，且高熱導率可促進熱量之去除以限制歸因於熱量而對稀疏金屬導電元件之可能損害。無關於特定結構，稀疏金屬導電元件易受環境侵襲。

一般而言，各種稀疏金屬導電層可由金屬奈米線形成。以引用之方式併入本文中之Alden等人的題為「包含金屬奈米線之透明導體(Transparent Conductors Comprising Metal Nanowires)」的美國專利8,049,333中描述了經處理以在接合點處扁平化奈米線以改良導電率的用金屬奈米線形成之膜。以引用之方式併入本文中的Srinivas等人的題為「經圖案化透明導體及相關製造方法(Patterned Transparent Conductors and Related Manufacturing Methods)」之美國專利

8,748,749中描述了包含表面內嵌金屬奈米線以提高金屬導電率之結構。然而，已經發現熔融金屬奈米結構網路在高電導率及關於透明度及低濁度的所要光學性質方面的所要性質。可在商業上適當之加工條件下基於化學製程執行相鄰金屬奈米線之熔融。

金屬奈米線可由一系列金屬形成，且金屬奈米線可商購。儘管金屬奈米線本身導電，但咸信基於金屬奈米線之膜中之絕大部分電阻係歸因於奈米線之間的接合點。取決於加工條件及奈米線性質，沈積成之相對透明奈米線膜之薄層電阻可為極大的，諸如在數十億ohm/sq範圍中或甚至更高。已提出在不破壞光學透明度之情況下降低奈米線膜之電阻之各種方法。已發現低溫化學熔融以形成金屬奈米結構網路在降低電阻同時維持光學透明度方面極為有效。

詳言之，關於實現基於金屬奈米線之導電膜的重要進展為發現形成熔融金屬網路之易控制製程，在該熔融金屬網路中，金屬奈米線之相鄰區段熔合。使用各種熔融源之金屬奈米線之熔融進一步描述於以下公開之美國專利申請案中：Virkar等人的題為「金屬奈米線網路及透明導電材料(Metal Nanowire Networks and Transparent Conductive Material)」之2013/0341074；Virkar等人的題為「金屬奈米結構網路及透明導電材料(Metal Nanostructured Networks and Transparent Conductive Material)」之2013/0342221 ('221申請案)；Virkar等人的題為「熔融金屬奈米結構網路、具有還原劑之熔融溶液及用於形成金屬網路之方法(Fused Metal Nanostructured Networks, Fusing Solutions With Reducing Agents and Methods for Forming Metal Networks)」之2014/0238833 ('833申請案)及Yang等人的題為「基於金屬奈米線及聚合物黏合劑之透明導電塗層、其溶液加工及圖案化方法(Transparent Conductive Coatings Based on Metal Nanowires and Polymer Binders, Solution Processing Thereof, and Patterning Approaches)」之

2015/0144380 ('380申請案)及同在申請中之Li等人的題為「用於形成具有熔融網路之透明導電膜之金屬奈米線墨水(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films With Fused Networks)」之美國專利申請案14/448,504，所有申請案均以引用之方式併入本文中。

透明導電膜大體上包含有助於結構之可加工性及/或機械性質而無需不利地更改光學性質的若干組份或層。稀疏金屬導電層可經設計以當併入至透明導電膜中時具有所要光學性質。稀疏金屬導電層可或可不進一步包含聚合物黏合劑。除非另外指示，否則對厚度之引用係指所引用之層或膜的平均厚度，且相鄰層可取決於特定材料而在其邊界處纏結。在一些實施例中，總體膜結構可具有至少約85%之可見光之總透射、不超過約百分之二之濁度及不超過約250 ohm/sq的在形成之後的薄層電阻，但本文中描述明顯更佳之效能。

為了併入至用於透明導電膜之透明塗層中或直接併入至用於形成稀疏金屬導電層之墨水中，經裝載塗飾層通常並不顯著增大薄層電阻，且在一些實施例中，薄層電阻相對於相對應的未裝載膜之薄層電阻增大不超過約20%；在另外的實施例中，薄層電阻增大不超過約15%；且在額外實施例中，薄層電阻增大不超過約10%。對於一般光學應用而言，塗飾層可相對於相對應的未裝載膜之總透射之百分比值而將可見光之總透射率降低不超過約5；在另外的實施例中，可見光之總透射率降低不超過約3；在額外實施例中，可見光之總透射率降低不超過約2；且在其他實施例中，可見光之總透射率降低不超過約1。此外，可能希望濁度不會因為塗層中之填料而大量增加。在一些實施例中，按通常報告為百分比的濁度單位，濁度值可相對於相對應的未裝載膜之濁度值而提高不超過約0.5；在另外的實施例中，濁度值提高不超過約0.4；且在額外實施例中，濁度值提高不超過約0.3。

在一些實施例中，濁度可降低。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上文明確範圍內之薄層電阻提高、總透射率改變及濁度改變之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。藉由溶劑中的其他組份具有相同濃度且以相同方式加工之塗佈溶液產生參考未裝載膜，使得最終厚度可稍微不同。

已發現可經由整體結構之適當設計實現稀疏金屬導電層之極有效之穩定。詳言之，穩定組合物可置於與稀疏金屬導電元件相鄰之層(其可為塗飾層或底塗層)中。此外，可使用光學清澈黏著劑(例如，作為膜之組份)以為將透明導電膜附接至裝置作準備，且已發現光學清澈黏著劑之選擇顯著促進獲得所要程度之穩定性。詳言之，光學清澈黏著劑可包含載體層上之雙面黏接層。載體層可為聚酯(諸如，PET或商業障壁層材料)，其可提供所要水分及氣體障壁以保護稀疏金屬導電層，但申請人並不希望受到特定光學清澈黏著劑之操作原理之限制。

透明導電膜大量應用於例如太陽能電池及觸控螢幕中。由金屬奈米線組份形成之透明導電膜提供相對於傳統材料的較低加工成本及更具適應性的物理性質之前景。在具有各種結構聚合物層之多層膜中，已發現所得膜結構在加工方面為穩固的，同時維持所要電導率，且如本文中所描述之所要組份之併入可另外提供穩定而不使膜之官能性質降級，使得併入有該等膜之裝置在正常使用情況下可具有適合之壽命。

### 透明塗層及膜

具有本文中所描述之裝載奈米粒子之聚合物的透明塗層通常塗佈於用於併入至所要結構中之透明基板上。描述一般結構，且在以下章節中發現透明導電膜之特定應用。一般而言，用於透明經填充塗層之前驅物溶液可使用適當之塗佈方法沈積於透明基板上以形成透明結

構。在一些實施例中，透明基板可為用於併入至最終裝置或替代地或另外地一體式光學組件(諸如，發光裝置或光接收裝置)中之膜。論述集中在簡單的鈍態透明基板及接著相應地論述其他結構。

一般而言，任一合理之透明基板可為適合的。因此，可由(例如)無機玻璃(諸如，矽酸鹽玻璃)、透明聚合物膜、無機晶體或其類似物形成適合之基板。在一些實施例中，基板為聚合物膜。用於基板之適合之聚合物包括(例如)：聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚萘二甲酸伸乙酯(PEN)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烴、聚氯乙烯、氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯、聚酯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、環烯烴聚合物、環狀烯烴共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物或其類似物。氟聚合物包括(例如)聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、六氟丙烯、全氟丙基乙烯醚、全氟甲基乙烯醚、聚氯三氟乙烯及其類似物。用於一些實施例之聚合物膜可具有自約5微米至約5 mm之厚度；在另外的實施例中，具有自約10微米至約2 mm之厚度；且在額外實施例中，具有自約15微米至約1 mm之厚度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之額外厚度範圍，且該等範圍在本發明範圍內。基板可包含按組成及/或其他性質區分之複數個層。對於透明導電膜之基板適用的材料之更特定範圍在下文中呈現，且一般基板範圍將包括此等特定材料及性質。用於塗層之適合聚合物可包括(例如)輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物，諸如聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、其他結構多醣、聚醚、聚酯、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。

具有性質增進奈米粒子填料之透明塗層通常可具有不超過約25微米之厚度；在另外的實施例中，具有自約20奈米(nm)至約10微米之

厚度；在其他實施例中，具有自約35 nm至約5微米之厚度；且在額外實施例中，具有自約50 nm至約2微米之厚度。由裝載奈米粒子之聚合物形成之透明塗層可包含自約0.01重量%(wt%)至約70 wt%之性質增進奈米粒子；在另外的實施例中，可包含自約0.05 wt%至約60 wt%之性質增進奈米粒子；在其他實施例中，可包含自約0.1 wt%至約50 wt%之性質增進奈米粒子；且在額外實施例中，可包含自約0.2 wt%至約40 wt%之性質增進奈米粒子。透明塗層可進一步包含用於透明導電膜及視需要稀疏金屬導電層之聚合物黏合劑、視情況存在之性質改質劑(諸如，交聯劑、濕潤劑、黏度改質劑)及/或穩定劑(諸如，抗氧化劑及/或UV穩定劑)。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上文明確範圍內之經裝載聚合物的厚度及奈米粒子濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

關於性質增進奈米粒子，奈米金剛石呈現尤其關於硬度及熱導率以及在某種程度上關於介電常數之所要性質。塊體金剛石的硬度及熱導率兩者皆位居已知材料之前列。然而，額外材料提供此等性質之所要值。為方便起見，由於奈米粒子之值可較難得到，因此參考相對應的塊體材料的材料性質，但奈米粒子性質通常大致上直接反映塊體性質。性質增進奈米粒子之材料通常為無機材料或其中大部分材料為元素碳的碳材料，其例如已知為富勒烯、3維晶體(金剛石)、2維晶體(石墨碳)、非晶形形態(例如，碳黑)及其類似物。奈米粒子可具有表面改質，包括有機表面改質，而不更改根據大部分核心材料之奈米粒子之識別。

對於相關之材料，塊體材料之硬度可參考維氏硬度量測。維氏硬度為對材料壓凹之量測。可藉由公認的標準(包括ASTM E384及ISO 6507-1-2005，兩者均以引用之方式併入本文中)量測維氏硬度。列表展示了許多所關注之材料的維氏硬度。維氏硬度通常以HV (維氏金字

塔數值，千克力/平方毫米(kg-force/mm<sup>2</sup>)為單位報告，但其可以帕斯卡為單位報告，即使其實際上並非壓力。在一些實施例中，對應於奈米粒子之塊體材料可具有至少約1650 HV之維氏硬度；在一些實施例中，可具有至少約1750 HV之維氏硬度；且在額外實施例中，可具有至少約1800 HV之維氏硬度。除奈米金剛石之外，用於性質增進奈米粒子之額外硬材料亦包括(例如)氮化硼、B<sub>4</sub>C、立方BC<sub>2</sub>N、碳化矽、碳化鎢、硼化鋁、結晶α氧化鋁(藍寶石)或其類似物。

關於高熱導率材料，適合之材料可具有至少約30 W/(m·K)之塊體熱導率；在另外的實施例中，具有至少約35 W/(m·K)之塊體熱導率；且在一些實施例中，具有至少約50 W/(m·K)之塊體熱導率。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之熱導率之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。適合之高熱導率材料除奈米金剛石之外亦包括(例如)許多元素金屬(未離子化元素形態)及金屬合金、石墨烯、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銻、氧化鋁及其混合物。關於高介電常數，各種鈦酸鹽具有高介電常數，諸如鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛鉛、鈦酸銅鈣及其混合物。

相關奈米粒子通常為可商購的。奈米粒子來源包括(例如) US Research Nanomaterials有限公司(美國德克薩斯州)，其售賣許多所關注之材料；BYK-Chemie GmbH (德國)；Sigma-Aldrich (美國密蘇里州)；Nanostructured and Amorphous Materials (美國德克薩斯州)；Sky Spring Nano Materials有限公司(美國德克薩斯州)；及 Nanophase Technologies 公司(美國伊利諾伊州羅密歐維爾市(Romeoville, Illinois))。此外，雷射熱解技術已經開發以用於廣泛範圍之分散性奈米粒子之合成，如Bi等人的題為「基於奈米粒子之粉末塗層及相對應的結構(Nanoparticle-Based Powder Coatings and Corresponding Structures)」之美國專利7,384,680中所描述，該專利以引用之方式併

入本文中。

奈米金剛石或金剛石奈米粒子通常可為天然奈米金剛石或合成奈米金剛石，且奈米金剛石粒子可包含由石墨及/或非晶碳之殼層環繞之結晶奈米金剛石核心。可歸因於特定合成方法以及視情況存在之後合成加工(諸如，表面官能化)而形成奈米金剛石之表面。對於商業應用，適合之金剛石奈米粒子通常為合成奈米金剛石，其為可商購的。奈米金剛石之表面可經官能化以影響奈米金剛石之化學性質，諸如可分散性及/或與特定聚合物黏合劑之相容性。奈米金剛石粒子之平均直徑通常可為不超過約100 nm；在另外的實施例中，為自約2 nm至約75 nm；且在額外實施例中，為自約2.5 nm至約50 nm。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之奈米金剛石平均直徑之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

合成奈米金剛石可由若干方法產生。舉例而言，氣相形成(諸如，化學氣相沈積)、石墨之離子輻射、碳化物之氯化及使用衝擊波能量之技術為產生該等金剛石粒子或薄奈米金剛石膜之若干可能方法中的一些。除大略球形形態之金剛石奈米粒子之外，已製造其他1維及2維奈米金剛石結構，諸如奈米金剛石棒、薄片、片及其類似物，其亦可用於UV保護組合物中(關於合成此等結構之方法，參見O.Shenderova及G.McGuire的「Types of Nanodiamonds」之章節「Ultrananocrystalline diamond: Synthesis, Properties and Applications」，編者：O.Shenderova、D.Gruen，William-Andrews出版社，2006，該書之內容以引用之方式併入本文中)。商業奈米金剛石粒子通常藉由受控爆炸技術形成，諸如描述於Vereschagin等人的題為「金剛石-碳材料及其產生方法(Diamond-Carbon Material and Method for Producing Thereof)」之美國專利5,916,955中之技術，該專利以引用之方式併入本文中。用於爆炸奈米金剛石之改良之純化方法

描述於(例如)Dolmatov等人的題為「爆炸奈米金剛石材料純化方法及其產品(Detonation Nanodiamond Material Purification Method and Product Thereof)」之經公佈之PCT申請案WO 2013/135305中，該申請案以引用之方式併入本文中。具有各種表面化學性質或分散於各種溶劑中之商業奈米金剛石可從NanoCarbon Research Institute有限公司(日本)；PlasmaChem(德國)；Carbodeon Limited OY(芬蘭)；NEOMOND(韓國)；Sigma-Aldrich (美國)及Ray Techniques有限公司(以色列)購得。

奈米金剛石粒子各自大體上包含機械穩定、化學惰性結晶核心及通常被認為相對具有化學活性的表面。藉由用目標物質官能化奈米金剛石粒子表面，奈米金剛石可具備經改質之化學及/或物理性質。官能化可藉由各種化學、光化學及電化學方法完成以將不同有機官能基接枝至奈米金剛石上。取決於奈米金剛石之所要物理性質及應用，經官能化之奈米金剛石材料可為氟化的、氯化的、羧化的、胺化的、羥基化的、氫化的、磺化的或其混合物。參見(例如)Yao的題為「用於產生氟化奈米金剛石之分散液之製程(Process for Production of Dispersion of Fluorinated Nano Diamond)」之經公佈之美國專利申請案2011/0232199及(羧化奈米金剛石)Myllyäki等人的題為「用於產生 $\xi$ 負性奈米金剛石分散液之方法及 $\xi$ 負性奈米金剛石分散液(A Method for Producing Zeta Negative Nanodiamond Dispersion and Zeta Negative Nanodiamond Dispersion)」之經公佈之PCT申請案WO 2014/174150，該等申請案以引用之方式併入本文中。官能化及/或純化可用於幫助去除及/或打破奈米粒子聚結。一般而言，商業奈米金剛石充分地不聚結以用於加工成如本文中所描述之相對均一薄膜。溶液之pH、濃度、溶劑及其他分散液性質可經調整以進一步輔助分散奈米金剛石。舉例而言，羧化奈米金剛石通常穩定地分散於較高pH溶液中，且氫

化及胺化奈米金剛石通常穩定地分散於較低pH溶液中。

可基於ASTM D3363藉由用於膜之鉛筆硬度測試來量測經裝載聚合物膜之硬度。在鉛筆銳化方法之後，使用恆定向下施加的力同時使鉛筆保持45°角。對於量測使用500公克或750公克之鉛筆硬度套組。藉由分析不同石墨分級標度之鉛筆對基底導電層之影響來判定硬度。若並不損傷基層，則認為該膜已合格。在Leica顯微鏡下方以20x放大率檢查該膜。硬度標度的範圍為等級值9B至9H，其中B之較高值對應於較低之硬度值，且H之較大值對應於經提高之硬度，且F之值連接B及H範圍，且最低「B」值為HB，後為B、2B、...、9B。在一些實施例中，相對於在全部其他方面等效但不含性質增進奈米粒子之塗層，具有性質增進奈米粒子之塗層可具有高至少一個硬度等級之鉛筆硬度；在一些實施例中，具有高至少約兩個等級之鉛筆硬度；且在另外的實施例中，具有高至少約三個等級之鉛筆硬度。對於硬度之其他標度及測試為可用的，且將遵循性質上類似的趨勢。亦藉由用100g重量抵靠著表面摩擦鋼絲絨而評估抗刮擦性，如以下實例中進一步描述。在塗覆透明塗飾層之後將超細鋼絲絨用於藉由摩擦表面來刮擦該膜。

可藉由使用適當之塗佈方法塗層前驅物溶液形成透明經裝載塗層。性質增進奈米粒子及/或穩定組合物可併入至所選擇之適合溶劑中以沈積具有適當相容性之塗層。適合溶劑通常包括(例如)水、醇、酮、酯、醚(諸如，二醇醚)、芳族化合物、烷烴及其類似物及其混合物。特定溶劑包括(例如)水、乙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環狀酮(諸如，環戊酮及環己酮)、二醇醚、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、PGMEA (2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯)、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、甲酸或其混合物。

一般而言，通常為可交聯聚合物之用於塗層之聚合物可作為商業塗佈組合物供應，或藉由所選擇之聚合物組合物調配。適合類別的輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物包括(例如)聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、氟聚合物、苯乙烯丙烯酸酯共聚物、苯乙烯丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。適合之商業塗層組合物包括(例如)：來自Dexerials公司(日本)之塗佈溶液；來自Hybrid Plastics有限公司(美國密西西比州)之POSS®塗層；來自California Hardcoating公司(美國加利福尼亞州)之矽石填充之矽氧烷塗層；來自SDC Technologies有限公司(美國加利福尼亞州)之CrystalCoat UV可固化塗層。聚合物濃度及相對應地其他非揮發性劑之濃度可經選擇以達成塗佈溶液之所要流變性質，諸如用於所選擇之塗佈製程之適當黏度。可添加或去除溶劑以調整總固體濃度。可選擇固體之相對量以調整成品塗佈組合物之組成，且可調整固體之總量以達成經乾燥塗層之所要厚度。一般而言，塗佈溶液可具有自約0.025 wt%至約50 wt%之聚合物濃度；在另外的實施例中，具有自約0.05 wt%至約25 wt%之聚合物濃度；且在額外實施例中，具有自約0.075 wt%至約20 wt%之聚合物濃度。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述特定範圍內之聚合物濃度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

性質增進奈米粒子可併入至用於形成塗層之塗佈溶液中。塗層前驅物溶液可包含自約0.005 wt%至約5 wt%之奈米粒子；在另外的實施例中，可包含自約0.01 wt%至約3 wt%之奈米粒子；且在額外實施例中，可包含自約0.025 wt%至約2 wt%之性質增進奈米粒子。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上文明確範圍內的塗佈溶液中之性質

增進奈米粒子之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。可按需要添加額外添加劑(諸如，濕潤劑、黏度改質劑、分散助劑及其類似物)。

在一些實施例中，相對於不含性質增進奈米粒子之相對應的塗層，具有性質增進奈米粒子之透明塗層可導致可見光之總透射率降低不超過約5百分點；在另外的實施例中，不超過約3百分點；且在額外實施例中，不超過約1.5百分點。此外，在一些實施例中，相對於相對應的未裝載塗層，具有性質增進奈米粒子之透明塗層可導致濁度提高不超過約1.5百分點；在另外的實施例中，不超過約1百分點；且在額外實施例中，不超過約0.6百分點。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上文明確範圍內的歸因於經裝載聚合物塗層之光學性質之額外改質範圍且該等範圍在本發明範圍內。除不存在的奈米粒子以外，相對應的未裝載塗層在溶劑中具有相同濃度且以相同方式加工，使得塗層之最終厚度可稍微不同於相對應的塗層。

對於塗層前驅物溶液之沈積，可使用任一合理之沈積方法，諸如浸塗、噴塗、刀口塗佈、棒塗、梅爾桿(Meyer-rod)塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、凹版印刷、旋塗或其類似方法。沈積方法控制所沈積之液體之量，且溶液之濃度可經調整以在表面上提供所要厚度的產物塗層。在藉由分散液形成塗層之後，塗層可經乾燥以去除液體且適當地交聯。

### 透明導電膜

透明導電結構或膜大體上包含：稀疏金屬導電層，其提供電導率而不顯著不利地更改光學性質；及各種額外層，其提供對導電元件之機械支撐以及保護。一般而言，聚合物塗飾層被置於稀疏金屬導電層上方。如本文中所描述之性質增進奈米粒子可置於塗飾層、視情況存在之底塗層中且/或直接置於稀疏金屬導電層中。稀疏金屬導電層極薄且相對應地易受由機械及其他濫用造成之損害。性質增進奈米粒

子可提供一些類型之保護，且如先前章節中所描述，穩定化合物以及膜之其他元件可提供額外保護。關於對環境損害之敏感度，已發現底塗層及/或塗飾層可包含可提供所要保護之穩定組合物，且某些類別之光學清澈黏著劑及/或障壁層亦可提供對光、熱、化學物質及其他環境損害之有價值防護。雖然本文中關注來自潮濕空氣、熱及光之環境侵襲，但用於防止導電層受到此等環境侵襲之聚合物薄片亦可提供對接觸及其類似物之防護。

因此，稀疏金屬導電層可形成於基板上，在該基板之結構中可具有一或多個層。基板通常可經識別為自支撐膜或薄片結構。被稱作底塗層之薄溶液加工層可視需要沿著基板膜之頂部表面且緊鄰稀疏金屬導電層下方置放。此外，稀疏金屬導電層可塗佈有額外層，該等層在稀疏金屬導電層之與基板相反之側上提供某種保護。一般而言，導電結構可在最終產品中置於任一定向中，亦即，基板面朝外至基板抵靠著產品之支撐導電結構之表面。在一些實施例中，可塗覆複數個塗層(亦即底塗層及塗飾層)，且每一層可具有用於相對應的性質增進之經選擇添加劑。

參看圖1，代表性透明導電膜100包含基板102、底塗層104、稀疏金屬導電層106、塗飾層108、光學清澈黏接層110及保護性表面層112，儘管並非所有實施例均包括所有層。詳言之，成卷的透明導電膜可與塗飾層一起分配作為頂部層，以用於隨後加工(其可或可不涉及隨後添加額外上覆層)。在此等實施例中，就減小對導電膜之損害之風險而言，具有機械上硬之塗飾層可為合乎需要的。透明導電膜大體上包含稀疏金屬導電層及在稀疏金屬導電層之每一側上之至少一個層。在一些實施例中，透明導電膜之總厚度可具有自5微米至約3毫米(mm)之厚度；在另外的實施例中，可具有自約10微米至約2.5 mm之厚度；且在其他實施例中，可具有自約15微米至約1.5 mm之厚度。一

般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之厚度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。在一些實施例中，可選擇如所產生之膜之長度及寬度以適合於特定應用，以使得該膜可被直接引入以用於進一步加工成產品。在額外或替代實施例中，可選擇膜之寬度以用於特定應用，而膜之長度可為長的(其中期望該膜可經切分成用於使用之所要長度)。舉例而言，該膜可呈長薄片或卷形式。類似地，在一些實施例中，膜可成卷或呈另一大型標準格式，且該膜之元件可根據用於使用之所要長度及寬度而切分。

基板102大體上包含由適當之一或多種聚合物形成之耐久支撐層。在一些實施例中，基板可具有自約10微米至約1.5 mm之厚度；在另外的實施例中，可具有自約15微米至約1.25 mm之厚度；且在額外實施例中，可具有自約20微米至約1 mm之厚度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之基板厚度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。具有極好透明度、低濁度及良好保護能力之適合的光學清澈聚合物可用於基板。適合之聚合物包括(例如)聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚萘二甲酸伸乙酯(PEN)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烴、聚氯乙烯、氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、聚矽氧烷、聚醚醯酮、聚降冰片烯、聚酯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、環烯烴聚合物、環狀烯烴共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物或其類似物。適合之商業聚碳酸酯基板包括(例如)：MAKROFOL SR243 1-1 CG，可購自拜耳(Bayer)材料科學公司；TAP®塑膠，可購自TAP塑膠公司；及LEXAN™ 8010CDE，可購自SABIC創新塑膠公司。保護性表面層112可獨立地具有覆蓋與此段上文中所描述之基板相同的厚度範圍及組成範圍之厚度及組成。

可獨立地選擇以包括的視情況存在之底塗層104及/或視情況存在

之塗飾層108可分別置於稀疏金屬導電層106下方或上方。視情況存在之塗層104、108可包含可固化聚合物，例如熱可固化或輻射可固化聚合物。用於塗層104、108之適合之聚合物在下文中被描述作為用於包括於金屬奈米線墨水中之黏合劑；且聚合物、對應的交聯劑及添加劑的清單同樣適用於視情況存在之塗層104、108而無需在此明確地重複論述。塗層104、108可具有自約25 nm至約2微米之厚度；在另外的實施例中，可具有自約40 nm至約1.5微米之厚度；且在額外實施例中，可具有自約50 nm至約1微米之厚度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之塗飾層厚度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。一般而言，塗飾層108之小厚度允許經由塗飾層108導電，使得可電連接至稀疏金屬導電層106，但在一些實施例中，塗飾層可包含子層，其中經由一些子層但不一定經由所有子層提供電導率。

視情況存在之光學清澈黏接層110可具有自約10微米至約300微米之厚度；在另外的實施例中，可具有自約15微米至約250微米之厚度；且在其他實施例中，可具有自約20微米至約200微米之厚度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之光學清澈黏接層之厚度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。適合之光學清澈黏著劑可為接觸黏著劑。光學清澈黏著劑包括(例如)可塗佈組合物及膠帶。可獲得基於丙烯酸系或聚矽氧烷化學性質的UV可固化液體光學清澈黏著劑。適合之膠帶為可商購的，例如購自Lintec公司(MO系列)；Saint Gobain Performance Plastics(DF713系列)；Nitro Americas (Nitro Denko)(LUCIACS CS9621T及 LUCIAS CS9622T)；DIC公司(DAITAC LT系列OCA、DAITAC WS系列OCA及DAITAC ZB系列)；PANAC Plastic Film公司(PANACLEAN系列)；Minnesota Mining and Manufacturing (3M，美國明尼蘇達州 - 產品編號8146,8171,8172,8173，及類似產品)；及Adhesive Research (例如，產

品8932)。

用於稀疏金屬導電層106之遞送到基板上之奈米線之量可涉及因素之平衡以達成所要量的透明度及電導率。雖然奈米線網路之厚度原則上可使用掃描電子顯微法評估，但網路可相對稀疏以提供光學透明度，其可使量測複雜化。一般而言，稀疏金屬導電元件(例如，熔融金屬奈米線網路)將具有不超過約5微米之平均厚度；在另外的實施例中，不超過約2微米；且在其他實施例中，為自約10 nm至約500 nm。然而，稀疏金屬導電元件通常為相對敞開結構，具有次微米尺度之明顯表面紋理。奈米線之裝載量可提供可易於評估之有用網路參數，且裝載值提供與厚度相關之替代參數。因此，如本文中所使用，奈米線在基板上之裝載量一般呈現為一平方公尺基板中奈米線的毫克量。一般而言，金屬導電網路(不管是否熔融)可具有自約0.1毫克(mg)/m<sup>2</sup>至約300 mg/m<sup>2</sup>之裝載；在另外的實施例中，為自約0.5 mg/m<sup>2</sup>至約200 mg/m<sup>2</sup>；且在其他實施例中，為自約1 mg/m<sup>2</sup>至約150 mg/m<sup>2</sup>。在導電網路中，透明導電層可包含自約0.5 wt%至約70 wt%之金屬；在其他實施例中，為自約0.75 wt%至約60 wt%；且在另外的實施例中，為自約1 wt%至約50 wt%之金屬。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之厚度及金屬裝載之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。若稀疏金屬導電層經圖案化，則厚度及裝載論述僅適用於金屬未由於圖案化製程被排除或顯著減少之區域。除聚合物黏合劑及其他加工助劑及其類似物之外，稀疏金屬導電層亦可包含性質增進奈米粒子。上文針對透明聚合物層中的裝載所描述之性質增進奈米粒子之濃度之範圍通常亦適用於稀疏金屬導電層。

一般而言，在上文對於膜100之特定組份的總體厚度範圍內，層102、104、106、108、110、112可再分成子層，例如具有不同於其他子層之組成。舉例而言，塗飾層可包含具有不同性質增進組份之子

層。在一些實施例中，頂部塗飾子層可包含高介電奈米粒子，其可抑制經由該層之導電。接著可經由穿透塗飾層108之頂部子層而不一定穿透塗飾子層之窗、金屬突片或其類似物(其可包含(例如)奈米金剛石及/或穩定組合物)建立電連接。此外，上文論述光學清澈黏著劑的多個層。因此，可形成更複雜之層堆疊。可類似於特定層內之其他子層或可不類似於特定層內之其他子層地加工子層，例如一個子層可經層壓而另一子層可經塗佈及固化。

穩定組合物可置於適當之層中以穩定稀疏金屬導電層。對於稀疏金屬導電層包含熔融奈米結構金屬網路之實施例，所形成之稀疏金屬導電層自身可不包含穩定化合物，此係由於此等化合物之存在可抑制化學熔融過程。在替代實施例中，在用於形成稀疏金屬導電層之塗佈溶液中包括穩定劑可為可接受的。類似地，穩定化合物可包括於光學清澈黏著劑組合物中。然而，已發現穩定化合物可有效地包括於塗層中，可對應地使得該塗層相對薄同時仍提供有效穩定。對具有穩定組合物之塗層之特定描述描述於先前章節中。由於具有穩定組合物之層可為薄的，因此可藉由低的穩定劑總量獲得所要穩定，此自加工角度而言可為合乎需要的以及具有對光學性質之低影響。

對於一些應用，需要使膜之導電部分圖案化以引入所要官能性，諸如觸碰感測器之不同區域。可藉由改變基板表面上之金屬裝載(藉由在經選擇之位置處印刷金屬奈米線，而其他位置實際上沒有金屬，或在熔融奈米線之前及/或之後自經選擇之位置蝕刻或以其他方式剝蝕金屬)來執行圖案化。然而，已發現可在具有基本上等效金屬裝載的情況下在層之熔融及不熔融部分之間實現電導率之高對比度，使得可藉由選擇性地熔融金屬奈米線執行圖案化。此基於熔融而進行圖案化之能力提供了基於奈米線之選擇性熔融(例如，經由選擇性遞送熔融溶液或蒸氣)的重要額外圖案化選項。基於金屬奈米線之選擇

性熔融的圖案化描述於上文的'833申請案及'380申請案中。

作為示意性實例，熔融金屬奈米結構網路可沿著基板表面120形成導電圖案，其中複數個導電路徑122、124及126由電阻性區域128、130、132、134環繞，如圖2中所示。如圖2中所示，熔融區與對應於導電路徑122、124及126之三個不同導電區域相對應。儘管已經在圖2中說明三個獨立連接之導電區域，但應理解，可按需要形成具有兩個、四個或四個以上導電獨立導電路徑或區域之圖案。對於許多商業應用，可形成具有大量元件的相當錯綜複雜之圖案。詳言之，藉由適用於圖案化本文中所描述之膜的可用之圖案化技術，可形成具有高解析度特徵之極精細圖案。類似地，可按需要選擇特定導電區域之形狀。

透明導電膜通常建立在稀疏金屬導電元件(其經沈積以形成膜之官能性特徵)周圍。使用適當之膜加工方法將各種層塗佈、層壓或以其他方式添加至結構。如本文中所描述，層之性質可顯著更改透明導電膜之長期效能。進一步在下文熔融金屬奈米結構層之上下文中描述稀疏金屬導電層之沈積，但未熔融金屬奈米線塗層可類似地經沈積(只不過不存在熔融組份)。

稀疏金屬導電層通常被溶液塗佈於基板，在該基板之頂部上可或可不具有接著形成相鄰於稀疏金屬導電層的底塗層之塗層。在一些實施例中，塗飾層可被溶液塗佈於稀疏金屬導電層上。可執行藉由應用UV光、熱或其他輻射之交聯以使塗層及/或稀疏金屬導電層中的聚合物黏合劑交聯，此可以一個步驟或多個步驟執行。

### 稀疏金屬導電層

稀疏金屬導電層通常由金屬奈米線形成。藉由足夠的裝載及經選擇之奈米線性質，可藉由具有相對應的適當之光學性質之奈米線實現合理的電導率。預期本文中所描述之穩定膜結構可對於具有各種稀

疏金屬導電結構之膜產生所要效能。然而，已藉由熔融金屬奈米結構網路達成尤其所要性質。

如上文所概述，已經開發若干實用方法以實現金屬奈米線熔融。可平衡金屬裝載以達成所要位準之電導率以及良好光學性質。一般而言，金屬奈米線加工可經由沈積兩種墨水(其中第一墨水包含金屬奈米線及第二墨水包含熔融組合物)，或經由沈積將熔融元件組合至金屬奈米線分散液中之墨水實現。墨水可或可不進一步包含額外加工助劑、黏合劑或其類似物。可選擇適合之圖案化方法以適用於特定墨水系統。

一般而言，用於形成金屬奈米結構網路之一或多種溶液或墨水可共同地包含良好地分散之金屬奈米線、熔融劑及視情況存在之額外組份，例如聚合物黏合劑、交聯劑、濕潤劑(例如界面活性劑)、增稠劑、分散劑、其他視情況存在之添加劑或其組合。用於金屬奈米線墨水及/或熔融溶液(若不同於奈米線墨水)之溶劑可包含水性溶劑、有機溶劑或其混合物。詳言之，適合之溶劑包括(例如)水、醇、酮、酯、醚(諸如，二醇醚)、芳族化合物、烷烴及其類似物及其混合物。特定溶劑包括(例如)水、乙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、甲基乙基酮、二醇醚、甲基異丁基酮、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、PGMEA (2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯)或其混合物。雖然應基於形成金屬奈米線之良好分散液之能力選擇溶劑，但溶劑亦應與其他所選擇之添加劑相容以使得添加劑可溶於溶劑。對於熔融劑與金屬奈米線包括於單一溶液中之實施例，溶劑或其組份可或可不為熔融溶液之顯著組份(諸如，醇)且若需要則可相應地選擇。

呈單墨水或雙墨水組態之金屬奈米線墨水可包括自約0.01至約1重量%之金屬奈米線；在另外的實施例中，可包括自約0.02至約0.75重量%之金屬奈米線；且在額外實施例中，可包括自約0.04至約0.5重

量%之金屬奈米線。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之金屬奈米線濃度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。金屬奈米線之濃度影響基板表面上之金屬裝載以及墨水之物理性質。

一般而言，奈米線可由一系列金屬形成，諸如銀、金、鈷、錫、鐵、鈷、鉑、鈮、鎳、鈷、鈦、銅及其合金，其歸因於高電導率可為合乎需要的。商業金屬奈米線可購自Sigma-Aldrich (美國密蘇里州)、Cangzhou Nano-Channel Material有限公司(中國)、Blue Nano (美國北卡羅來納州)、EMFUTUR (西班牙)、Seashell Technologies (美國加利福尼亞州)、Aiden (韓國)、nanoComposix (美國)、Nanopyxis (韓國)、K&B (韓國)、ACS Materials (中國)、KeChuang Advanced Materials (中國)及Nanotrons (美國)。銀尤其提供極佳電導率，且商業銀奈米線為可獲得的。或者，亦可使用各種已知合成途徑或其變化形式合成銀奈米線。為了具有良好透明度及低濁度，奈米線需要具有一系列小直徑。詳言之，金屬奈米線需要具有不超過約250 nm之平均直徑；在另外的實施例中，不超過約150 nm；且在其他實施例中，自約10 nm至約120 nm。關於平均長度，預期具有較長長度之奈米線在網路內提供較佳電導率。一般而言，金屬奈米線可具有至少1微米之平均長度；在另外的實施例中，至少2.5微米；且在其他實施例中，自約5微米至約100微米，但未來發展之改良合成技術可使更長奈米線成為可能。可指定縱橫比為平均長度除以平均直徑之比率，且在一些實施例中，奈米線可具有至少約25之縱橫比；在另外的實施例中，為自約50至約10,000；且在額外實施例中，為自約100至約2000。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之奈米線尺寸之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

聚合物黏合劑及溶劑通常被一致地選擇，使得聚合物黏合劑可溶於或可分散於溶劑中。在適當之實施例中，金屬奈米線墨水大體上

包含自約0.02重量%至約5重量%之黏合劑；在另外的實施例中，包含自約0.05重量%至約4重量%之黏合劑；且在額外實施例中，包含自約0.1重量%至約2.5重量%之聚合物黏合劑。在一些實施例中，聚合物黏合劑包含可交聯有機聚合物，諸如輻射可交聯有機聚合物及/或熱可固化有機黏合劑。為促進黏合劑之交聯，在一些實施例中，金屬奈米線墨水可包含自約0.0005 wt%至約1 wt%之交聯劑；在另外的實施例中，為自約0.002 wt%至約0.5 wt%；且在額外實施例中，為自約0.005 wt%至約0.25 wt%。奈米線墨水可視需要包含流變改質劑或其組合。在一些實施例中，墨水可包含濕潤劑或界面活性劑以降低表面張力，且濕潤劑可適用於改良塗層性質。濕潤劑通常可溶於溶劑。在一些實施例中，奈米線墨水可包含自約0.01重量%至約1重量%之濕潤劑；在另外的實施例中，為自約0.02重量%至約0.75重量%；且在其他實施例中，為自約0.03重量%至約0.6重量%之濕潤劑。增稠劑可視需要用作流變改質劑以穩定分散液且減少或消除沈降。在一些實施例中，奈米線墨水可視需要包含自約0.05重量%至約5重量%之增稠劑；在另外的實施例中，為自約0.075重量%至約4重量%；且在其他實施例中，為自約0.1重量%至約3重量%之增稠劑。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之黏合劑、濕潤劑及增稠劑濃度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

一系列聚合物黏合劑可適於溶解/分散於金屬奈米線之溶劑中，且適合之黏合劑包括已為塗層應用發展之聚合物。硬塗層聚合物(例如，輻射可固化塗層)為可商購的，例如作為可經選擇以用於溶解於水性或非水性溶劑中的用於一系列應用之硬塗層材料。適合類別之輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物包括(例如)聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、

聚苯乙烯、聚醯亞胺、氟聚合物、苯乙烯丙烯酸酯共聚物、苯乙烯丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。商業聚合物黏合劑之實例包括(例如)NEOCRYL®牌丙烯酸系樹脂(DMS NeoResins)、JONCRYL®牌丙烯酸系共聚物(BASF Resins)、ELVACITE®牌丙烯酸系樹脂(Lucite International)、SANCURE®牌胺基甲酸酯(Lubrizol Advanced Materials)、乙酸丁酸纖維素聚合物(來自Eastman™ Chemical之CAB品牌)、BAYHYDROL™牌聚胺基甲酸酯分散液(Bayer Material Science)、UCECOAT®牌聚胺基甲酸酯分散液(Cytec Industries有限公司)、MOWITOL®牌聚乙烯醇縮丁醛(Kuraray America有限公司)、纖維素醚(例如，乙基纖維素或羥丙基甲基纖維素)、其他基於多醣之聚合物(諸如，幾丁聚醣及果膠)、類似聚乙酸乙烯酯之合成聚合物及其類似物。聚合物黏合劑可在曝露於輻射之後自交聯，及/或其可與光引發劑或其他交聯劑交聯。在一些實施例中，光交聯劑可在曝露於輻射之後形成自由基，且隨後自由基本於自由基聚合機制而誘導交聯反應。適合之光引發劑包括(例如)可商購之產品，諸如IRGACURE®牌(BASF)、GENOCURE™牌(Rahn USA公司)及DOUBLECURE®牌(Double Bond Chemical Ind.有限公司)、其組合或其類似物。

濕潤劑可用於改良金屬奈米線墨水之可塗佈性以及金屬奈米線分散液之品質。詳言之，濕潤劑可降低墨水之表面能以使得墨水在塗佈之後在表面上較佳地擴散。濕潤劑可為界面活性劑及/或分散劑。界面活性劑為起到降低表面能作用之一類材料，且界面活性劑可改良材料之溶解性。界面活性劑通常具有有助於其性質之親水性分子部分及疏水性分子部分。廣泛範圍之界面活性劑，諸如非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、兩性離子界面活性劑，為可商購的。在一些實施例中，若與界面活性劑相關聯之性質不成問

題，則非界面活性劑之濕潤劑(例如，分散劑)亦為此項技術中已知且可有效改良墨水之濕潤能力。適合之商業濕潤劑包括(例如)COATOSIL™牌環氧官能化矽烷寡聚物(Momentum Performance Materials)、SILWET™牌有機聚矽氧界面活性劑(Momentum Performance Materials)、THETAWET™牌短鏈非離子氟界面活性劑(ICT Industries有限公司)、ZETASPERSE®牌聚合分散劑(Air Products有限公司)、SOLSPERSE®牌聚合分散劑(Lubrizol)、XOANONS WE-D545界面活性劑(Anhui Xoanons Chemical有限公司)、EFKA™ PU 4009聚合分散劑(BASF)、MASURF FP-815 CP、MASURF FS-910(Mason Chemicals)、NOVEC™ FC-4430及FC-4432氟化界面活性劑(3M)、其混合物及其類似物。

增稠劑可用於藉由減少或消除自金屬奈米線墨水的固體沈降來改良分散液之穩定性。增稠劑可或可不顯著改變墨水之黏度或其他流體性質。適合之增稠劑為可商購的且包括(例如)CRAYVALLAC™牌改質尿素(諸如LA-100)(Cray Valley Acrylics, 美國)、聚丙烯醯胺、THIXOL™ 53L牌丙烯酸增稠劑、COAPUR™ 2025、COAPUR™ 830W、COAPUR™ 6050、COAPUR™ XS71(Coatex有限公司)、BYK®牌改質尿素(BYK Additives)、Acrysol DR 73、Acrysol RM-995、Acrysol RM-8W(Dow Coating Materials)、Aquaflow NHS-300、Aquaflow XLS-530疏水性改質聚醚增稠劑(Ashland有限公司)、Borchi Gel L 75 N、Borchi Gel PW25(OMG Borchers)及其類似物。

如上文所提及，用於沈積稀疏金屬導電層之墨水可進一步包含性質增進奈米粒子。適合之性質增進奈米粒子包括奈米金剛石以及上文所呈現之其他性質增進奈米粒子材料(其特定地併入至本論述中)。此外，上文在塗層之上下文中概述奈米粒子大小之範圍且其類似地併入在此。形成稀疏金屬導電層之溶液可包含自約0.001 wt%至約10

wt%之奈米粒子；在另外的實施例中，為自約0.002 wt%至約7 wt%；且在額外實施例中，為自約0.005 wt%至約5 wt%之性質增進奈米粒子。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之奈米粒子濃度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

可向金屬奈米線墨水中添加額外添加劑，添加劑通常各自呈不超過約5重量%之量；在另外的實施例中，為不超過約2重量%；且在另外的實施例中，為不超過約1重量%。其他添加劑可包括(例如)抗氧化劑、UV穩定劑、消泡劑或抗起泡劑、抗沈降劑、黏度改質劑或其類似添加劑。

如上文所示，金屬奈米線之熔融可經由各種劑實現。在不希望受理論限制之情況下，熔融劑咸信使金屬離子活動，且自由能似乎在熔融過程中降低。在一些實施例中，過度的金屬遷移或生長可導致光學性質之退化，因此可經由以合理受控方式使平衡偏移(通常持續短時間段)以產生足夠的熔融來達成所要結果，以獲得所要電導率同時維持所要光學性質。在一些實施例中，可經由溶液之部分乾燥以提高組份之濃度來控制熔融過程之起始，且可(例如)經由對金屬層之沖洗或更為完全之乾燥實現熔融過程之淬滅。熔融劑可連同金屬奈米線一起併入至單一墨水中。單一墨水溶液可提供對熔融過程之適當控制。

在一些實施例中，使用最初沈積稀疏奈米線膜的製程，且沈積或不沈積另一墨水之後續加工為將金屬奈米線熔融至導電之金屬奈米結構網路中作準備。可藉由受控的曝露於熔融蒸氣及/或經由溶液中熔融劑之沈積執行熔融過程。稀疏金屬導電層通常形成於經選擇之基板表面上。所沈積之奈米線膜通常經乾燥以去除溶劑。如下文進一步描述，加工可適合於膜之圖案化。

對於金屬奈米線墨水之沈積，可使用任一合理之沈積方法，諸如浸塗、噴塗、刀口塗佈、棒塗、梅爾桿塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、

凹版印刷、旋塗或其類似方法。墨水可具有針對所要沈積方法之藉由添加劑適當調整之性質，諸如黏度。類似地，沈積方法控制液體之沈積量，且墨水之濃度可經調整以提供金屬奈米線在表面上之所要裝載。在藉由分散液形成塗層之後，稀疏金屬導電層可經乾燥以去除液體。

膜可(例如)藉由空氣加熱槍、烘箱、熱燈或其類似物乾燥，但在一些實施例中可經空氣乾燥之膜可為所要的。在一些實施例中，膜在乾燥期間可加熱至自約50°C至約150°C之溫度。在乾燥之後，膜可(例如)藉由醇或其他溶劑或溶劑摻合物(諸如，乙醇或異丙醇)洗滌一或多次以去除過量固體來降低濁度。可以若干方便的方式達成圖案化。舉例而言，金屬奈米線之印刷可直接導致圖案化。另外或替代地，微影技術可用於在熔融之前或之後去除金屬奈米線之部分以形成圖案。

覆蓋稀疏金屬導電層之清晰保護膜可經形成而在適當之位置中具有孔或其類似物，以提供至導電層之電連接。一般而言，各種聚合物膜加工技術及設備可用於此等聚合物薄片之加工，且在所屬領域中該等設備及技術十分完備，且未來開發之加工技術及設備可相應地適合於本文中之材料。

### 透明膜電性質及光學性質

熔融金屬奈米結構網路可提供低電阻同時提供良好光學性質。因此，膜可適用作透明導電電極或其類似物。透明導電電極可適合於一系列應用，諸如沿太陽能電池之光接收表面之電極。對於顯示器且尤其觸控螢幕，膜可經圖案化以提供由該膜形成之導電圖案。具有圖案化膜之基板通常在圖案之各別部分具有良好光學性質。

薄膜的電阻可表達為薄層電阻，其以歐姆每平方( $\Omega/\square$ 或ohm/sq)為單位報告以與根據與量測過程相關之參數的塊體電阻值區分開來。膜之薄層電阻通常使用四點探針量測或另一適合過程量測。在一些實

施例中，熔融金屬奈米線網路可具有不超過約300 ohm/sq之薄層電阻；在另外的實施例中，為不超過約200 ohm/sq；在額外實施例中，為不超過約100 ohm/sq；且在其他實施例中，為不超過約60 ohm/sq。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之薄層電阻之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。視特定應用而定，供裝置使用之薄層電阻之商業規格可不一定係針對較低薄層電阻值(諸如當可涉及額外成本時)，且當前商業上相關值可為作為不同品質及/或大小的觸控螢幕之目標值的(例如)270 ohm/sq，對150 ohm/sq、對100 ohm/sq、對50 ohm/sq、對40 ohm/sq、對30 ohm/sq或少於30 ohm/sq，且此等值中之每一者界定在作為範圍之端點的特定值之間的範圍，諸如270 ohm/sq至150 ohm/sq、270 ohm/sq至100 ohm/sq、150 ohm/sq至100 ohm/sq及其類似者，其中界定15個特定範圍。因此，較低成本之膜可適合於某些應用，代價是適當較高之薄層電阻值。一般而言，可藉由增加奈米線之裝載來降低薄層電阻，但出於其他角度，增加之裝載可能並非為合乎需要的，且金屬裝載僅為達成低薄層電阻值之許多因素中之一個因素。

對於作為透明導電膜之應用，需要熔融金屬奈米線網路維持良好光學透明度。原則上，光學透明度與裝載反向相關，其中較高裝載導致透明度降低，但對網路的加工亦可顯著影響透明度。此外，可選擇聚合物黏合劑及其他添加劑以維持良好光學透明度。可關於透射穿過基板的光評估光學透明度。舉例而言，可藉由使用UV可見光分光光度計及量測經由導電膜及支撐基板之總透射來量測本文中所描述之導電膜之透明度。透射率為透射光強度(I)與入射光強度( $I_0$ )之比率。可藉由將量測得的總透射率(T)除以穿過支撐基板之透射率( $T_{sub}$ )來估計經由膜之透射率( $T_{film}$ )。 $(T = I/I_0 \text{ 且 } T/T_{sub} = (I/I_0)/(I_{sub}/I_0) = I/I_{sub} = T_{film})$ 。因此，可校正所報告之總透射以去除穿過基板之透射，從而

僅獲得膜之透射。儘管通常希望具有跨越可見光譜之良好光學透明度，但為方便起見，可報告550 nm波長之光的光學透射。替代或另外地，透射可被報告為自400 nm至700 nm波長之光之總透射率，且此類結果報告於以下實例中。一般而言，對於熔融金屬奈米線膜，550 nm透射率及自400 nm至700 nm之總透射率(或為方便起見僅用「總透射率」)之量測結果無質的差別。在一些實施例中，由熔融網路形成之膜具有至少80%之總透射率(TT%)；在另外的實施例中，為至少約85%；在額外實施例中，為至少約90%；在其他實施例中，為至少約94%；且在一些實施例中，為自約95%至約99%。透明聚合物基板上之膜之透明度可使用標準ASTM D1003 (「透明塑膠之濁度及發光透射率之標準測試方法」)評估，該標準以引用之方式併入本文中。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之透射率之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。當在以下基板之實例中調整膜的所量測光學性質時，膜具有極好透射與濁度值，這些性質連同所觀測到的低薄層電阻一起達成。

熔融金屬網路亦可具有低濁度以及可見光之高透射，同時具有合乎需要的低薄層電阻。可使用基於上文引用之ASTM D1003之濁度計來量測濁度，且可去除基板之濁度貢獻以提供透明導電膜之濁度值。在一些實施例中，經燒結之網路膜可具有不超過約1.2%之濁度值；在另外的實施例中，為不超過約1.1%；在額外實施例中，為不超過約1.0%；且在其他實施例中，為自約0.9%至約0.2%。如實例中所描述，藉由適當選擇之銀奈米線，已同時實現極低的濁度與薄層電阻之值。可調整裝載來平衡薄層電阻值與濁度值，其中極低濁度值可能仍伴隨良好的薄層電阻值。具體言之，可在薄層電阻值為至少約45 ohm/sq之情況下達成不超過0.8%且在另外的實施例中自約0.4%至約0.7%之濁度值。此外，可在薄層電阻值為約30 ohm/sq至約45 ohm/sq

之情況下達成0.7%至約1.2%且在一些實施例中自約0.75%至約1.05%之濁度值。所有此等膜均維持良好光學透明度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之濁度之額外範圍且該等範圍在本發明範圍內。

關於多層膜之相對應的性質，通常選擇額外組份以對光學性質具有小影響，且可商購各種塗層及基板以用於透明元件中。適合之光學塗層、基板及相關聯之材料概述於上文中。結構材料中之一些可為電絕緣的，且若使用較厚絕緣層，則可圖案化膜以提供多個位置，在該等位置處穿過絕緣層之間隙或空隙可提供對原本內嵌的導電元件之存取及電接觸。

### 觸碰感測器

本文中所描述之透明導電膜可有效併入可適合於用於許多電子裝置之觸控螢幕之觸碰感測器中。此處大體上描述一些代表性實施例，但透明導電膜可適用於其他所要設計。觸碰感測器之常見特徵通常為存在在自然狀態下(亦即，當未經觸碰或以其他方式經外部接觸時)處於間隔開組態的兩個透明導電電極結構。對於基於電容操作之感測器，介電層通常在兩個電極結構之間。參看圖3，代表性的基於電容之觸碰感測器202包含顯示組件204、視情況存在之底部基板206、第一透明導電電極結構208、介電層210(諸如，聚合物或玻璃薄片)、第二透明導電電極結構212、視情況存在之頂部蓋214，及量測與對感測器之觸碰相關聯之電容改變的量測電路216。參看圖4，代表性的基於電阻之觸碰感測器240包含顯示組件242、視情況存在之下部基板244、第一透明導電電極結構246、第二透明導電電極結構248、支撐處於自然組態之電極結構之間隔開組態的支撐結構250、252，上部覆蓋層254及電阻量測電路256。

顯示組件204、242可為(例如)基於LED之顯示器、LCD顯示器或

其他所要顯示組件。基板206、244及覆蓋層214、254可為獨立透明聚合物薄片或其他透明薄片。支撐結構可由介電材料形成，且感測器結構可包含額外支撐件以提供所要穩定裝置。量測電路216、256在所屬領域中已知。

透明導電電極208、212、246及248可使用熔融金屬網路有效地形成，熔融金屬網路可經適當地圖案化以形成不同感測器，但在一些實施例中熔融金屬網路形成一些透明電極結構，而裝置中之其他透明電極結構可包含諸如作為薄膜或粒子的導電金屬氧化物(例如氧化銻錫、摻雜鋁之氧化鋅、摻雜銻之氧化鎘、摻雜氟之氧化錫、摻雜銻之氧化錫、或其類似物)、碳奈米管、石墨烯、導電有機組合物或其類似物之材料。如本文中所描述，熔融金屬網路可有效地經圖案化，且可能需要使一或多個電極結構中之圖案化膜形成感測器，使得透明導電結構中之複數個電極可用於提供與觸碰過程相關之位置資訊。使用圖案化透明導電電極形成圖案化觸碰感測器係描述於例如Miyamoto等人之題為「觸碰感測器、具有觸碰感測器之顯示器及用於產生定位資料之方法(Touch Sensor, Display With Touch Sensor, and Method for Generating Position Data)」的美國專利8,031,180及Sakata等人之題為「窄框觸控輸入薄片、其製造方法及窄框觸控輸入薄片中所使用之導電薄片(Narrow Frame Touch Input Sheet, Manufacturing Method of Same, and Conductive Sheet Used in Narrow Frame Touch Input Sheet)」的公開美國專利申請案2012/0073947中，此二者均以引用之方式併入本文中。

## 實例

以下實例涉及將經裝載聚合物前驅物溶液塗佈至適當之基板上。藉由奈米金剛石填料、氧化鋁奈米粒子填料或氧化鋯奈米粒子填料呈現實例。一些實例涉及形成鈍態經塗佈聚合物膜。其他實例涉及

與導致透明導電膜中之構造的熔融金屬導電網路相關聯之塗層。對於透明導電膜之實施例，藉由在具有熔融金屬導電網路之層或置於具有熔融金屬導電網路之層上方之塗層中的性質增進奈米粒子呈現實例。熔融金屬導電網路係使用銀奈米線形成。

以下實例中使用平均直徑在25 nm與50 nm之間且平均長度為10微米至30微米之商業銀奈米線。銀奈米線墨水基本上如Li等人的題為「用於形成具有熔融網路之透明導電膜之金屬奈米線墨水(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films With Fused Networks)」之同在申請中之美國專利申請案14/448,504之實例5中所描述，該專利申請案以引用之方式併入本文中。金屬奈米線墨水包含0.01 wt%至0.5 wt%之間的量的銀奈米線；0.01 mg/ml與2.0 mg/ml之間的銀離子；及濃度為約0.02 wt%至1.0 wt%的基於纖維素之黏合劑。銀奈米線墨水為具有少量醇之水性溶液。墨水被狹縫塗佈至PET聚酯膜上。在塗佈奈米線墨水之後，膜接著在烘箱中在100°C下加熱10分鐘以乾燥該等膜。在以下特定實例中描述塗飾層之形成程序。

使用濁度計量測膜樣品之總透射(TT)及濁度。為了調整以下樣品之濁度量測結果，可自量測結果中減去基板濁度值，從而僅得到透明導電膜之大致濁度量測結果。儀器經設計以基於ASTM D 1003標準(「透明塑膠之濁度及發光透射率之標準測試方法」)評估光學性質，該標準以引用之方式併入本文中。此等膜之總透射及濁度包括PET基板，PET基板的基礎總透射及濁度分別為約92.9%及0.1%至0.4%。在以下實例中，呈現熔融金屬奈米線墨水之若干不同調配物以及光學與薄層電阻量測結果。

藉由4點探針方法、非接觸式電阻計或藉由量測膜之電阻(藉由使用由由銀漿料形成之兩個固體(不透明)銀線界定之正方形)量測薄層電阻。在一些實施例中，為進行薄層電阻量測，有時使用一對平行之銀

漿料條帶，其係藉由將漿料塗至樣品之表面上以界定正方形或矩形形狀，接著在大致120°C下將樣品退火20分鐘以便固化及乾燥銀漿料而形成。將鱷魚夾連接至銀漿料條帶，且將導線連接至商業電阻量測裝置。使得電連接至膜之曝露端部部分。一些樣品之薄層電阻係由第三方供應商量測。

AgNWs膜樣品之鉛筆硬度係使用鉛筆測試套組量測。遵循鉛筆銳化方法，將砂紙用於修改鉛筆尖，且在使鉛筆保持45°角的同時施加恆定向下力，且使鉛筆跨越膜樣品之表面移動。此測試使用500 g或750 g商業鉛筆硬度套組。藉由分析不同石墨定級標度之鉛筆對基底導電層之影響來判定硬度。若不對基底層造成損害，則認為膜已對於彼特定石墨等級合格。在Leica顯微鏡下以20×放大率檢查膜。將膜置於極平坦表面上，此對於避免受鉛筆刮擦十分重要，因為該等膜極薄。此測試與相對應的標準化測試不同，標準化測試依賴於無需放大之視覺檢查。

使用承受特定重量之超細0000鋼絲絨量測膜樣品之鋼絲絨最終硬度。對於一些樣品，使受到由20g、50g或100g重量提供之恆定向下力的鋼絲絨在經塗佈之膜上方通過一次，且在光下檢查膜以偵測微刮痕。刮痕之數目判定該膜之抗刮擦性。無由鋼絲絨造成的刮痕將意謂對於鋼絲絨受到的特定重量「合格」。在未合格的狀況下，在結果部分中指示所造成之刮痕之數目。對於一些樣品，在鋼絲絨測試之後亦評估濁度及/或薄層電阻。

在分析濁度及/或薄層電阻時，在塗覆及交聯塗飾層之後將超細鋼絲絨用於摩擦表面。在保持恆定向下力的同時，極柔和地執行鋼絲絨摩擦。用鋼絲絨來回摩擦受測試膜之一區段10次。相較於較深刮痕，微刮痕往往對濁度增大的影響小得多。將BYK Haze-Gard Plus用於總體透明度及濁度量測。亦藉由第三方服務量測內部OC調配物之

薄層電阻之改變，如實例4中所描述。在測試之前及之後量測濁度。

### 實例1-奈米金剛石對透明基板上的商業塗飾層之影響

此實例測試對具有初始聚合物黏合劑塗飾層之PET基板上的裝載有奈米金剛石之商業塗飾層之硬度的影響。

基板的製備係藉由塗佈具有基於纖維素之聚合物黏合劑之基底墨水但不將任何銀奈米線塗佈至透明PET基板上且乾燥。經塗佈之基板具有0.72%之濁度。來自Dexerials之商業塗層聚合物溶解於N,N-二甲基甲醯胺(DMF)中。製備六個樣品，其中每兩個樣品之聚合物濃度為2 wt%、3 wt%及4 wt%中之一者。在處於各聚合物濃度之一個樣品中，分別添加0.2 wt%、0.3 wt%或0.4 wt%濃度之氫封端之奈米金剛石，以使得在每一含有金剛石之樣品中，金剛石濃度約為聚合物濃度的十分之一。藉由狹縫塗佈將塗佈溶液以1密耳(25.4微米)濕厚度沈積至基板上。膜接著藉由紅外線燈乾燥且使用Heraeus Fusion UV系統(H型燈泡)在1 J/cm<sup>2</sup>下在氮氣中用UV光固化。塗佈溶液之固體含量與經乾燥之膜之厚度相關，且用具有0.3 wt%之聚合物之塗佈溶液形成的該等膜將具有約75 nm之平均厚度。在用奈米粒子填料形成之膜與不用奈米粒子填料形成之膜之間比較硬度及光學性質。結果展示於表1中。一般而言，對於較厚的經乾燥之塗層，包括奈米金剛石顯著改良硬度同時濁度增加不多。

表1

樣品	溶液中之聚合物wt%	溶液中之奈米金剛石wt%	TT%	濁度%	鉛筆硬度
1	2	0	91.6	0.64	<9B
2	2	0.2	92.5	0.62	<9B
3	3	0	92.5	0.61	<9B
4	3	0.3	92.5	0.69	9B-8B
5	4	0	92.4	0.59	8B
6	4	0.4	91.5	1.00	5H

### 實例2-導電墨水中奈米金剛石之影響

此實例測試具有熔融金屬奈米結構層之膜之硬度，該等膜具有

併入至導電層中之奈米金剛石，硬塗層塗覆於該導電層上方。

如上文所描述製備銀奈米線墨水，但是在墨水中添加0.036 wt% 具有氫封端之表面的奈米金剛石。在混合至銀奈米線墨水中之前，奈米金剛石起初分散於 $\gamma$ -丁內酯溶劑中。奈米線墨水被狹縫塗佈至PET膜基板上且經乾燥以將奈米線熔融至形成導電層之熔融金屬奈米結構網路中。如實例1中所述製備塗飾組合物，但是聚合物濃度處於0.5 wt%且不含奈米金剛石。與實例1中所描述類似地藉由狹縫塗佈至經乾燥之熔融金屬導電層上，乾燥塗層且UV固化塗層而加工塗飾層。

在導電層中有奈米粒子填料的情況下所形成之膜與不用奈米粒子填料形成之膜之間比較硬度及光學性質，如表2中所示。亦判定有塗飾層及無塗飾層時的光學性質。在奈米線墨水中包括奈米金剛石顯著改良具有塗飾層之膜之硬度。在添加奈米金剛石的情況下，略微提高薄層電阻，稍微降低總體透明度，且略微提高濁度。應注意，但塗飾層大體上相對於對應的不含塗飾層之樣品降低濁度。

表2

樣品	濁度%	TT%	薄層電阻 (ohm/sq)	鉛筆硬度
AgNW墨水	1.11	92.2	58	
AgNW墨水+塗飾層	0.91	91.9		2H
具有奈米金剛石之AgNW墨水	1.33	91.2	87	
具有奈米金剛石之AgNW墨水+塗飾層	1.19	91.4		~8H

### 實例3-透明導電層上方的商業塗飾層中的奈米金剛石之影響

此實例測試併入有商業塗飾層(其併入有奈米金剛石)之透明導電膜之硬度。

如上文所描述沈積及加工銀奈米線。乾燥之後，層包含在稀疏金屬導電層內之熔融金屬奈米結構網路。導電層之薄層電阻在50與60 ohm/sq之間，且在塗覆及固化塗飾層之後，薄塗飾層並未顯著改變膜之薄層電阻。測試與3個不同商業塗飾層、三個不同對應溶劑系統及

三種不同初始奈米金剛石分散液組合的兩個不同金屬奈米線墨水系統。具有熔融金屬奈米結構網路之基板在塗覆塗飾層之前具有1.12%(第一墨水系統)及1.28%(第二墨水系統)之初始濁度。在用奈米粒子填料形成之膜與不用奈米粒子填料形成之膜之間比較硬度及光學性質。

藉由第一銀奈米線墨水系統及用來自Hybrid Plastics之塗佈材料形成之塗飾層製備第一組樣品。在甲酸溶液中形成用於塗飾層之塗佈溶液。用具有0.5 wt%之聚合物濃度的兩種溶液及具有0.75 wt%之聚合物濃度的兩種溶液形成四種溶液。在處於各聚合物濃度之兩種溶液之中，一種溶液已在水性溶劑中添加商業奈米金剛石。具有奈米金剛石填料之溶液具有0.05 wt%奈米金剛石(對於0.5 wt%之聚合物溶液)及0.075 wt%奈米金剛石(對於0.75 wt%之聚合物溶液)。塗飾層經塗覆、乾燥及固化。在固化膜上獲得光學量測及硬度量測，且結果呈現在表3中。表3中之濁度值為跨越該膜之平均值，而鋼絲絨評估之初始濁度值為在應用鋼絲絨之地點處量測之特定值。如表3中所示，在此等膜中包括奈米金剛石顯著改良硬度，且對應的實驗亦表明顯著改良對鋼絲絨造成之刮痕的抵抗性。圖5及6中展示10 wt%之奈米金剛石膜之兩種放大率的代表性掃描電子顯微圖。為了比較，圖7及8分別展示5 wt%及3 wt%之奈米金剛石膜之SEM影像。

表3

樣品	TT%	濁度%	鉛筆硬度	鋼絲絨初始濁度%	鋼絲絨最終濁度%
0.5 wt%之聚合物	91.8	0.83	<9B	0.74	2.22
具有0.05 wt%奈米金剛石之0.5 wt%聚合物	91.3	0.84	3H	0.82	0.83
0.75 wt%之聚合物	91.2	0.83	9B	0.78	1.56
具有0.075 wt%奈米金剛石之0.75 wt%聚合物	90.8	0.86	5H	0.82	0.82

藉由甲酸製備兩個額外樣品。此等溶液係藉由塗佈溶液中的

California Hardcoating公司(CHC)聚合物製備。塗佈溶液具有0.5 wt%之聚合物。一種溶液在水性溶液中包含0.05 wt%之商業奈米金剛石且第二溶液不包括任何奈米金剛石。在用第二銀奈米線墨水系統形成之熔融金屬奈米結構網路上方塗佈該等溶液。在乾燥及固化之後獲得光學及硬度結果，且結果呈現在表4中。包括奈米金剛石顯著提高塗層之硬度且降低由鋼絲絨測試產生之濁度提高。初始濁度僅由於奈米金剛石稍微提高且總透射率僅稍微降低。

表4

樣品	TT%	濁度%	鉛筆硬度	鋼絲絨初始濁度%	鋼絲絨最終濁度%
0.5 wt%之聚合物	91.9	1.07	6B	1.1	2.01
具有0.05 wt%奈米金剛石之0.5 wt%聚合物	91.7	1.12	3H	1.1	1.12

另一組9個樣品係藉由塗佈溶液中之N,N-二甲基甲醯胺製備。溶液覆蓋來自Dexerials之塗層聚合物的三種不同聚合物濃度，且一些樣品在塗佈溶液中包括對應濃度的起初分散於乙二醇中之奈米金剛石，而其他溶液不包括奈米金剛石。在用第一奈米線墨水溶液形成之熔融金屬奈米結構網路上方塗覆塗層。在乾燥及固化塗飾層之後獲得光學及硬度量測，且結果概述在表5中。

表5

樣品	TT%	濁度%	鉛筆硬度	鋼絲絨初始濁度%	鋼絲絨最終濁度%
0.3 wt%之聚合物	91.7	0.82	HB	0.83	1.04
具有0.018 wt%奈米金剛石之0.3 wt%聚合物	91.5	0.89	3H	0.91	1
具有0.03 wt%奈米金剛石之0.3 wt%聚合物	91.3	0.9	5H	0.9	0.9
0.5 wt%之聚合物	91.5	0.85	H	0.87	1.02
具有0.05 wt%奈米金剛石之0.5 wt%聚合物	91	0.95	5H	1.01	1.03
具有0.05 wt%奈米金剛石之0.5 wt%聚合物	91.2	0.9	8H	1.04	1.05
0.75 wt%之聚合物	91.2	0.81	5H	0.9	0.91
具有0.075 wt%奈米金剛石之	90.4	1.08	8H	0.95	0.96

0.75 wt%聚合物					
具有0.075 wt%奈米金剛石之 0.75 wt%聚合物	90.1	1.12	8H	1.1	1.1

在非水性溶劑中製備另外10個樣品以用於形成塗飾層。再一次，在具有4.5體積百分比之N,N-二甲基乙醯胺(DMA)之丙二醇單甲醚(PGME)溶劑中使用來自Dexerials之聚合物。所有溶液均包括0.5 wt%之聚合物。使用三種不同商業奈米金剛石，且對於每種奈米金剛石，使用三種不同奈米金剛石濃度。奈米金剛石為以在乙二醇中的分散液(ND-A)、具有粒子(其具有氫二醇封端之表面)之乙二醇分散液(ND-H-EG)或具有粒子(其具有氫封端之表面)之 $\gamma$ -丁內酯分散液(ND-H-G)的形式獲得之商業奈米金剛石。如上文所述製備膜樣品。獲得光學及硬度量測。對於此等樣品，亦在藉由鋼絲絨摩擦之後執行微刮痕分析。結果展示於表6中。奈米粒子顯著改良膜之抗刮擦性，且濁度增加及總透射率減小均不多。

表6

樣品	TT%	濁度%	20g時之 鋼絲絨	50g時之 鋼絲絨	100g時之 鋼絲絨
塗飾層，無奈米金剛石	91.5	0.95	1	3-4	~10
具有0.0025 wt%之ND-A之塗飾層	91.4	1.02	合格	合格	2
具有0.005 wt%之ND-A之塗飾層	91.5	1.03	合格	合格	1
具有0.015wt%之ND-A之塗飾層	91.5	0.97	合格	合格	1
具有0.0025 wt%之ND-H-EG之塗飾層	91.6	0.91	合格	1	1
具有0.005 wt%之ND-H-EG之塗飾層	91.3	1.03	合格	合格	1
具有0.015 wt%之ND-H-EG之塗飾層	91.5	0.96	合格	合格	1
具有0.0025 wt%之ND-H-G之塗飾層	91.6	0.92	合格	合格	1
具有0.005 wt%之ND-H-G之塗飾層	91.3	0.94	合格	合格	合格
具有0.015 wt%之ND-H-G之塗飾層	91.4	0.95	合格	合格	合格

#### 實例4-經調配之塗佈溶液中奈米金剛石之影響

在此實例中，在具有內部調配之塗飾層的透明導電膜之樣品中檢查奈米金剛石改良硬度之有效性。

對於此等實驗，藉由用描述於實例3中之第二金屬奈米線墨水形成之熔融金屬導電層製備基板。測試兩種不同的內部塗佈溶液(HOC1

及HOC2)。內部調配之塗佈材料包括商業UV可交聯丙烯酸酯硬塗層組合物與環狀矽氧烷環氧樹脂之摻合物。HOC1進一步包含丙烯酸胺基甲酸酯寡聚物，且HOC2進一步包含環氧丙烯酸酯寡聚物。環氧丙烯酸酯混合硬塗層進一步描述於以下各者中：例如，Chung之題為「耐磨紫外光可固化硬塗層組合物(Abrasion Resistant Ultraviolet Light Curable Hard Coating Compositions)」之美國專利4,348,462；Kistner之題為「用於光具之保護性塗層(Protective Coating for Phototools)」之美國專利4,623,676；及Sangermano等人之題為「UV-Cured Interpenetrating Acrylic-Epoxy Polymer Networks:Preparation and Characterization」(Macromolecular Materials and Engineering，第293卷，第515至520頁(2008))，所有三者均以引用之方式併入本文中。

藉由兩個不同溶劑系統製備十二個樣品。具體言之，八個樣品係以按1:1體積計的N,N-二甲基甲醯胺(DMF)及甲基乙基酮(MEK)之混合物製備，且三個樣品係以乙腈製備。樣品1至4係藉由HOC1製備，且樣品5至12係藉由HOC2製備。藉由塗佈溶液中之兩種不同聚合物濃度及三種不同奈米金剛石濃度製備樣品。樣品1至8具有0.5 wt%之聚合物，且樣品9至12具有0.8 wt%之聚合物。對於四個樣品，除光學量測及硬度量測之外，亦量測在應用鋼絲絨之後的薄層電阻的改變。結果呈現在表7 (樣品1至8)及表8 (樣品9至12)中。結果表明溶劑對塗層性質具有顯著影響。奈米金剛石顯著改良硬度。包括奈米金剛石略微提高濁度。

表7

樣品-聚合物	奈米金剛石 wt%	溶劑	TT%	濁度%	鋼絲絨濁度 %提高	鉛筆硬度
1 - HOC1	0.03	DMF + MEK	90.7	1.92	1.17	F
2 - HOC1	0.05	DMF + MEK	90.8	1.84	1.18	B
3 - HOC1	0.1	DMF + MEK	89.8	2.75	1.14	2H

4 - HOC1	0.03	乙腈	91.5	1.59	塗層消失	2B
5 - HOC2	0.03	DMF + MEK	90.5	1.35	1.07	H
6 - HOC2	0.05	DMF + MEK	90.7	1.40	1.12	H
7 - HOC2	0.1	DMF + MEK	89.7	1.52	1.10	3H
8 - HOC2	0.03	乙腈	91.7	1.28	塗層消失	3B

表8

樣品	奈米金剛石 wt%	溶劑	TT%	濁度%	鋼絲絨濁度 %提高	鋼絲絨電阻改變	鉛筆硬度
9	0.03	DMF + MEK	90.4	1.60	1.17	1.31	HB
10	0.05	DMF + MEK	89.8	1.83	1.01	1.06	H
11	0.1	DMF + MEK	88	2.71	1.02	0.97	3H
12	0.03	乙腈	91.2	1.56	1.18	1.33	F

六個樣品係藉由基於HOC2之塗飾層製備。總體而言，測試兩個不同溶劑系統及兩個不同類型之奈米金剛石。如上文所述製備樣品。結果呈現在表9中。如同表7及8中呈現之結果，硬度結果顯著取決於溶劑系統。

表9

樣品	奈米金剛石wt%，類型	溶劑(v:v)	鉛筆硬度
1	0.03, ND-H-EG	乙腈+DMA (95:5)	HB
2	0.05, ND-H-EG	乙腈+DMA (95:5)	3H
3	0.03, ND-H-G	乙腈+DMA (95:5)	3H
4	0.05, ND-H-G	乙腈+DMA (95:5)	2H
5	0.03, ND-H-G	乙腈+ PGME + DMA (48:48:4)	4H
6	0.05, ND-H-G	乙腈+ PGME + DMA (48:48:4)	6H

### 實例5-金屬氧化物填料

此實例測試在稀疏金屬導電層上方之塗飾層中之金屬氧化物奈米粒子對透明導電膜的影響。

導電層係用如上文實例3中所描述之第二銀奈米線墨水形成。藉由兩種不同塗飾層聚合物中之一者及三種不同金屬氧化物奈米粒子中之一者製備六個經很好地混合之塗佈溶液樣品。第一塗飾層聚合物係從California Hardcoating公司(CHC)獲得，且第二塗飾層聚合物係類

似於描述於實例4中之聚合物在內部調配的(HOC3)。金屬氧化物奈米粒子為來自BYK及US-Nano兩者之氧化鋁奈米粒子( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )或來自BYK之氧化鋯奈米粒子( $\text{ZrO}_2$ )。如上文所描述塗佈、乾燥且固化所有塗飾層溶液。奈米粒子之平均大小為約20 nm至約40 nm。塗佈溶液具有約0.75 wt%之聚合物及約0.09 wt%之奈米粒子。

獲得用金屬氧化物奈米粒子形成之膜及不用金屬氧化物奈米粒子形成之膜的薄層電阻(SR)及光學性質，且結果呈現在表9中。一般而言，包括氧化鋁奈米粒子或氧化鋯奈米粒子並不顯著提高薄層電阻或降低總透射率。在氧化鋯奈米粒子的情況下，濁度並未提高且可稍微降低。然而，在氧化鋁奈米粒子的情況下，濁度顯著提高。

表 10

樣品	熔融	在塗飾之前			在塗飾之後		
		SR (Ohm/sq)	TT%	濁度%	SR (Ohm/sq)	TT%	濁度%
具有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (BYK) 之HOC3	2遍	59	91.5	1.09	65	91.6	13.7
具有 $\text{ZrO}_2$ (BYK) 之HOC3	2遍	58	91.5	1.08	60	90.8	0.98
具有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (BYK) 之CHC	2遍	61	91.5	1.07	61	91.4	15.4
具有 $\text{ZrO}_2$ (BYK) 之CHC	2遍	58	91.5	1.09	65	90.2	1.07
具有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (US-Nano)之HOC3	1遍	62	90.9	1.34	59	90.5	9.4
具有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (US-Nano)之CHC	2遍	43	91.3	1.32	45	90.0	2.7

以上實施例意欲為說明性的，而非限制性的。額外實施例在申請專利範圍內。另外，儘管已參考特定實施例描述了本發明，但熟習此項技術者應認識到可在不背離本發明之精神及範疇之情況下在形式及細節方面作出改變。上述任何以引用方式對文獻進行的併入受到限制，使得不會併入與本文中明確揭示的內容矛盾之標的物。

### 【符號說明】

100	透明導電膜
102	基板
104	底塗層
106	稀疏金屬導電層
108	塗飾層
110	光學清澈黏接層
112	保護性表面層
120	基板
122	導電路徑
124	導電路徑
126	導電路徑
128	電阻性區域
130	電阻性區域
132	電阻性區域
134	電阻性區域
202	觸碰感測器
204	顯示組件
206	底部基板
208	第一透明導電電極結構
210	介電層
212	第二透明導電電極結構
214	頂部蓋/覆蓋層
216	量測電路
240	觸碰感測器
242	顯示組件
244	下部基板

246	第一透明導電電極結構
248	第二透明導電電極結構
250	支撐結構
252	支撐結構
254	上部覆蓋層
256	電阻量測電路

## 發明摘要

※ 申請案號：104132624

※ 申請日：104/10/02

※IPC 分類：

C09D 101/02 (2006.01)

C09D 11/52 (2014.01)

C09D 133/08 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)

C09D 163/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

G02B 1/14 (2015.01)

H01B 5/14 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

## 【發明名稱】

用於透明塗層及透明導電膜之性質增進填料

PROPERTY ENHANCING FILLERS FOR TRANSPARENT  
COATINGS AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILMS

## 【中文】

本發明系關於光學透明膜，其可包含奈米金剛石之塗層以引入所要性質，諸如硬度、良好熱導率及經提高之介電常數。一般而言，透明導電膜可經形成以具有包括於透明導電層及/或塗層中之所要的性質增進奈米粒子。性質增進奈米粒子可由具有大硬度參數、大熱導率及/或大介電常數之材料形成。適合之聚合物作為黏合劑併入具有該等性質增進奈米粒子之層中。可溶液塗佈具有性質增進奈米粒子之該等塗層且描述相對應的溶液。

## 【英文】

Optically transparent films can comprise a coating of nanodiamonds to introduce desirable properties, such as hardness, good thermal conductivity and an increased dielectric constant. In general, transparent conductive films can be formed with desirable property enhancing nanoparticles included in a transparent conductive layer and/or in a coating layer. Property enhancing nanoparticles can be formed from materials having a large hardness parameter, a large thermal conductivity and/or a large dielectric constant. Suitable polymers are incorporated as a binder in the layers with the property enhancing nanoparticles. The coatings with property enhancing nanoparticles can be solution coated and corresponding solutions are described.

## 申請專利範圍

1. 一種光學結構，其包含透明基板及包含聚合物黏合劑及介電奈米金剛石之塗層，其中該塗層為透明，且歸因於奈米金剛石顆粒的可見光總透射值降低，以百分比表示其為不超過約5百分點，且其中該光學結構具有至少約85%之可見光之總透射。
2. 如請求項1之光學結構，其在該塗層中具有自約0.01重量%至約30重量%之介電奈米金剛石。
3. 如請求項1之光學結構，其中該透明基板包含具有自約5微米至2毫米之平均厚度的聚合物膜。
4. 如請求項1之光學結構，其中該塗層具有自約50 nm至約25微米之平均厚度。
5. 如請求項1之光學結構，其中該聚合物黏合劑包含聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、氟聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。
6. 如請求項1之光學結構，其中該塗層包含稀疏金屬導電元件。
7. 如請求項1之光學結構，其進一步包含與該塗層相鄰之稀疏金屬導電層。
8. 如請求項1之光學結構，其中該塗層具有比不含填料之塗層之鉛筆硬度硬至少約1級之該鉛筆硬度。
9. 一種透明導電膜，其包含透明基板、透明導電層及包含聚合物黏合劑及奈米粒子之保護塗層，該等奈米粒子具有不超過約100

nm之平均一次粒子直徑，由以下材料形成：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；高熱導率材料，其選自由以下各者組成之群：金剛石、石墨烯、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銮或其混合物；及/或高介電常數材料，其選自由以下各者組成之群：鈦酸鋇、鈦酸鋁、鈦酸鉛、鈦酸鉛鈳、鈦酸銅鈣及其混合物，其中該透明導電膜具有至少約85%之可見光之總透射。

10. 如請求項9之透明導電膜，其中該透明導電層包含稀疏金屬導電元件。
11. 如請求項9之透明導電膜，其中該透明導電層包含熔融金屬奈米結構網路。
12. 如請求項9之透明導電膜，其中該透明導電層包含透明導電無機氧化物、碳奈米管、石墨烯或其組合。
13. 如請求項9之透明導電膜，其在該保護塗層中具有自約0.01重量%至約30重量%之奈米粒子。
14. 如請求項9之透明導電膜，其中該保護塗層具有自約0.1 wt%至約70 wt%之具有不超過約50 nm之平均粒子直徑之奈米粒子，且其中該聚合物黏合劑包含聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、氟聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。
15. 如請求項9之透明導電膜，其中該基板為具有自約5微米至1毫米之平均厚度之聚合物膜，且其中該塗層具有自約50 nm至約25微米之平均厚度。

16. 如請求項9之透明導電膜，其中該等奈米粒子包含奈米金剛石。
17. 如請求項9之透明導電膜，其中該塗層具有比不含填料之塗層之鉛筆硬度大至少約1級之該鉛筆硬度及不超過約百分之5的歸因於該透明塗層的可見光之總透射值的降低。
18. 一種透明導電膜，其包含透明基板及包含聚合物黏合劑、稀疏金屬導電元件及介電奈米粒子之透明導電層，該等奈米粒子具有不超過約100 nm之平均一次粒徑，由以下材料形成：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；高熱導率材料，其選自由以下各者組成之群：介電金剛石、氮化矽、氮化硼、氮化鋁、砷化鎵、磷化銮或其混合物；及/或高介電常數材料，其選自由以下各者組成之群：鈦酸鋇、鈦酸鋁、鈦酸鉛、鈦酸鉛鈣、鈦酸銅鈣及其混合物，其中該透明導電膜具有至少約85%之可見光之總透射。
19. 一種光學結構，其包含透明聚合物基板及包含可交聯聚合物黏合劑及自約0.01重量%至約30重量%之奈米粒子之透明塗層，該等奈米粒子具有不超過約100 nm之平均一次粒子直徑；且該透明塗層具有比不含填料之透明塗層之鉛筆硬度大至少約1級之該鉛筆硬度及不超過約5透射百分比的歸因於該透明硬塗層的可見光之總透射降低，且其中該光學結構具有至少約85%之可見光總透射。
20. 如請求項19之光學結構，其中該透明塗層具有自約50 nm至約25微米之厚度。
21. 一種溶液，其包含溶劑、UV可固化聚合物黏合劑、UV光引發劑及介電奈米粒子，該等奈米粒子具有不超過約75 nm之平均一次粒子直徑且包含：具有至少約1650 HV之塊體維氏硬度之材料；具有至少約30 W/(m·K)之塊體熱導率之高熱導率材料；高介電材

料，其選自由以下各者組成之群：鈦酸鋇、鈦酸鋇、鈦酸鉛、鈦酸鉛鋅、鈦酸銅鈣及其混合物；或其混合物，其中該溶液包含自約0.005 wt%至約1 wt%之介電奈米粒子。

22. 如請求項21之溶液，其具有自約0.0075 wt%至約1 wt%之介電奈米粒子。
23. 如請求項21之溶液，其中該等奈米粒子包含介電奈米金剛石。
24. 如請求項21之溶液，其中該溶劑包含水、乙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環狀酮、二醇醚、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、PGMEA (2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯)、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、甲酸、或其混合物。
25. 如請求項21之溶液，其中該可固化聚合物黏合劑包含聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。
26. 如請求項21之溶液，其具有自約0.025 wt%至約50 wt%之聚合物黏合劑濃度及自0.005 wt%至約5 wt%之奈米粒子濃度。