



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I604466 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：105112855

(22)申請日：中華民國 95 (2006) 年 08 月 14 日

(51)Int. Cl. : **H01B1/22 (2006.01)****H01B5/14 (2006.01)****B32B15/02 (2006.01)****G02F1/1335 (2006.01)**

(30)優先權：2005/08/12 美國

60/707,675

2006/04/28 美國

60/796,027

2006/05/08 美國

60/798,878

(71)申請人：凱姆控股有限公司 (英屬維爾京群島) CAM HOLDING CORPORATION (VG)  
英屬維爾京群島(72)發明人：艾登 強納森 S ALDEN, JONATHAN S. (US)；代海霞 DAI, HAIXIA (CN)；納普  
麥可 R KNAPP, MICHAEL R. (US)；那朔 NA, SHUO (CN)；帕克巴茲 哈奇  
PAKBAZ, HASH (US)；波史考特卡 佛羅倫 PSCHENITZKA, FLORIAN (DE)；  
泉欣 QUAN, XINA (US)；史派德 麥可 A SPAID, MICHAEL A. (US)；沃克 傑  
佛瑞 WOLK, JEFFREY (US)

(74)代理人：邱珍元

(56)參考文獻：

TW 514607

TW 200503611A

CN 1482854A

CN 1560893A

US 6274412B1

US 6379745B1

US 6673426B1

US 2003/0030760A1

US 2005/0056118A1

審查人員：洪敏峰

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：27 共 88 頁

(54)名稱

以奈米線為主之透明導體

NANOWIRES-BASED TRANSPARENT CONDUCTORS

(57)摘要

本發明描述一種包括一塗覆於一基板上之導電層之透明導體。更特定言之，該導電層包含一可嵌入一基質中之奈米線網路。該導電層為光學透明且為可撓性。其可經塗覆或層壓至包括可撓性及剛性基板之多種基板上。

指定代表圖：

符號簡單說明：

10 . . . 透明導體

12 . . . 導電層

14 . . . 基板

16 . . . 金屬奈米線

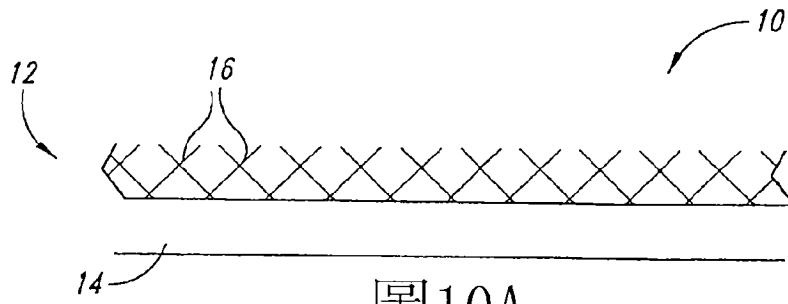


圖10A

# 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】(中文/英文)

以奈米線為主之透明導體

NANOWIRES-BASED TRANSPARENT CONDUCTORS

## 【技術領域】

本發明係關於透明導體及其製造方法，尤其係關於高產量塗覆方法。

## 【先前技術】

透明導體係指塗覆於高透射率絕緣表面或基板上之薄導電膜。可將透明導體製造成具有表面導電性同時維持合理的光學透明度。該等表面導電透明導體廣泛用作平面液晶顯示器、觸控面板、電致發光裝置及薄膜光電電池中電源之透明電極，用作抗靜電層及用作電磁波屏蔽層。

當前，諸如氧化銦錫(ITO)之真空沈積金屬氧化物為用以向諸如玻璃及聚合膜之介電表面提供光學透明導電性的工業標準材料。然而，金屬氧化物膜在彎曲或其他物理應力期間易碎且易受損。其亦需要高沈積溫度及/或高退火溫度以達成高導電率水平。亦可存在關於金屬氧化物膜與諸如塑膠及有機基板(例如聚碳酸酯)之易吸濕基板之黏著問題。因此嚴格限制將金屬氧化物膜塗覆於可撓性基板上。此外，真空沈積為高成本方法且需要專用設備。此外，真空沈積製程不益於形成圖案及電路。此通常導致需要諸如光微影之昂貴的圖案化製程。

導電聚合物亦已用作光學透明電導體。然而，與金屬氧化物膜相比，其一般具有較低電導率值及較高光學吸收(尤其在可見波長

下)，且遭受缺乏化學及長期穩定性。

因此，此項技術中仍需要提供具有所要電學、光學及機械特性之透明導體，尤其為可適應任何基板且可以低成本高產量方法製造及圖案化之透明導體。

### 【發明內容】

在一實施例中，本文描述一透明導體，其包含：一基板；及一在該基板上之導電層，該導電層包括複數個奈米線，較佳為金屬奈米線。

在另一實施例中，一透明導體包含一基板；及一在該基板上之導電層，該導電層包括嵌入一基質中之複數個金屬奈米線，詳言之為光學清晰聚合基質。

在又一實施例中，該透明導體進一步包含一腐蝕抑制劑。

在另一實施例中，本文描述一種製造一透明導體之方法，其包含：將複數個金屬奈米線沈積於一基板上，該等金屬奈米線分散於一流體中；及藉由使該液體乾燥而在該基板上形成一金屬奈米線網路層。

在另一實施例中，一種方法包含：將複數個金屬奈米線沈積於一基板上，該等金屬奈米線分散於一流體中；及藉由使該液體乾燥而在該基板上形成一金屬奈米線網路層；將一基質材料沈積於該金屬奈米線網路層上；及使該基質材料固化以形成一基質，該基質及嵌入其中之該等金屬奈米線形成一導電層。

在另一實施例中，本文所述之方法可以捲軸式方法進行，其中該基板由一旋轉捲軸沿一行進路徑而驅動，且該等金屬奈米線之沈積沿該行進路徑在一第一沈積台處進行，及該基質材料之沈積沿該行進路徑在一第二沈積台處進行。

在另一實施例中，該導電層可經圖案化，詳言之藉由使用光固

化基質材料進行光圖案化。

在另一實施例中，本文描述一層壓結構，其包含：一可撓性供體基板；及一包括一嵌有複數個金屬奈米線之基質之導電層。

在另一實施例中，本文描述一種層壓製程，該製程包含：將該層壓結構施加於一選擇基板，及移除該可撓性供體基板。

在又一實施例中，本文描述一顯示裝置，該顯示裝置包含具有一導電層之至少一個透明電極，該導電層包括複數個金屬奈米線。詳言之，該導電層包含於一光學清晰聚合基質中之金屬奈米線。

### 【實施方式】

某些實施例係針對於以一奈米線導電層為主之透明導體。詳言之，該導電層包括一金屬奈米線稀疏網路。此外，該導電層為透明、可撓性的且可包括至少一個導電表面。其可塗覆或層壓於多種基板上，包括可撓性及剛性基板。該導電層亦可形成一包括基質材料及奈米線之複合結構之部分。該基質材料通常可賦予該複合結構某些化學、機械及光學特性。其他實施例描述製造該導電層及使其圖案化之方法。

### 導電奈米線

圖1說明縱橫比等於長度 $L_1$ 除以直徑 $d_1$ 之奈米線2。合適奈米線之縱橫比通常介於10至100,000範圍內。較大縱橫比可有利於獲得一透明導體層，因為其使得能夠形成較有效導電網路同時允許較低之線總密度以達成高透明度。換言之，當使用具有高縱橫比之奈米線時，導電網路達成之奈米線之密度可足夠低以使得該導電網路大體上透明。

一種用以界定一層對光之透明度之方法為藉由其吸收係數。通過層之光之照明可界定為：

$$I=I_0 e^{-ax}$$

其中 $I_0$ 為該層之一第一側上之入射光， $I$ 為該層之一第二側上呈

有鈮、以鈮為主之分子、Au或以Au為主之分子。對於氧化物導體，氧化鋅可用作成核材料。晶種材料之實例包括Ni、Cu、Pd、Co、Pt、Ru、Ag、Co合金或Ni合金。可經電鍍之金屬、金屬合金及金屬氧化物包括(但不限於)Cu、Au、Ag、Ni、Pd、Co、Pt、Ru、W、Cr、Mo、Ag、Co合金(例如，CoPt)、Ni合金、Fe合金(例如，FePt)或TiO<sub>2</sub>、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cu<sub>2</sub>O、HfO<sub>2</sub>、ZnO、氧化鈮、氧化鈮、氧化鋁、氧化鈮錫、氧化鎳、氧化銅、氧化錫、氧化鈮、氧化鈮、氧化鈮或氧化鈮。

任何大量不同生物材料可用以提供產生金屬奈米線之模板，包括蛋白質、肽、噬菌體、細菌、病毒及其類似物。選擇、形成及設計將耦合至所要金屬或導電材料之生物材料之技術描述於美國申請案第10/155,883號及第10/158,596號中；該等兩個申請案均在Cambrios Technologies Corporation名下且以引用的方式併入本文中。

如上文所說明，諸如蛋白質、肽或其他生物材料之生物模板可經設計具有對選定晶種材料或選定導電材料之親和力位點。對特定材料具有親和力之蛋白質或肽可藉由諸如噬菌體展示、酵母展示、細胞表面展示或其他之蛋白質發現方法來識別。例如在噬菌體展示狀況下，噬菌體(例如，M13噬菌體)庫可藉由將廣泛種類之不同肽序列插入噬菌體群中而建立。可分離對特定標靶分子具有高親和力之蛋白質且可識別其肽結構。

詳言之，可控制生物分子之遺傳序列以提供在某些類型之噬菌體粒子中之大量特定肽序列複製體。舉例而言，約3000個P8蛋白質複製體可以沿M13噬菌體粒子長度之有序陣列排列。該等P8蛋白質可經改質以包括可使導電材料之成核形成或結合導電材料之特定肽序列，藉此提供高電導率之導電奈米線。有利的是，此技術允許藉由使用(例如)具有經特定設計或控制之肽序列之蛋白質的生物模板分子來控

制奈米線之幾何形狀及結晶結構的能力。為此，已識別對銀、金或鈮具有結合親和力之肽或蛋白質，其可併入噬菌體結構中以產生具有基於該等噬菌體粒子之尺寸之尺寸之奈米線。

除噬菌體以外之生物材料可用作形成導電奈米線之模板。舉例而言，自組裝為長度為數十微米之長股之絲狀蛋白質可用作替代模板(參見，圖7)。有利的是，該模板蛋白質可合成為具有較噬菌體更大之縱橫比，其導致導電奈米線之較低滲透性臨限值濃度。此外，蛋白質較噬菌體粒子更易於大量合成。充分開發大規模生產之諸如用作清潔添加劑之酶的蛋白質。

圖8展示具有與導電粒子8b耦合之大量結合位點8a之蛋白質骨架8的示意形式。選擇該等結合位點以對諸如Au、Ag、Cu及Ni之導電粒子具有親和力。或者，結合位點8a對可進一步使諸如Cu及其類似物之導電粒子成核之晶種材料層(例如，Pd及Au)具有親和力。蛋白質骨架8亦可經設計成具有複數個具有該親和力之結合位點8a。較佳使其沿其長度以頻繁及規則間隔隔開以增加末端導電層之電導率。

諸如蛋白質之生物材料之長度以及其直徑易於使用已知技術設計。其經設計以具有光學特性之正確尺寸。一旦已選擇大小、形狀及縱橫比，即可使該生物材料暴露於導電材料8b，諸如金屬或該金屬之前驅物。

圖9說明使用生物模板製造導電奈米線之另一實施例。蛋白質骨架8可進一步經設計以在各自末端包括諸如相關肽9a及9b之結合搭配物。結合搭配物可藉由(例如)包括離子相互作用、共價結合、氫結合、疏水性相互作用等之任何類型之聯合相互作用而彼此耦合。相關肽9a與9b之間的相互作用促使導電奈米線自組裝為2-D互連之網狀網路，如圖8中最後序列中所展示。相關肽及其位置可具有促使形成該導電層之網格、端對端連接、交叉連接及其他所要形狀之類型。在圖

8中所展示之實例中，在蛋白質骨架形成網路之前，導電材料8b已結合至蛋白質骨架8。應瞭解，蛋白質骨架8亦可在導電材料結合之前形成網路。

因此，與使用無規奈米線將可能產生之情況相比，使用具有相關肽或其他結合搭配物之生物模板允許形成高度連接網路之導電層。因此可選擇生物模板之特定網路以達成導電層中所要之有序度。

基於模板之合成尤其適於製造特定尺寸、形態及組合物之奈米線。基於生物學之製造奈米材料之其他優勢包括：可經改良以達成高產量之溶液處理、周圍溫度沈積、優良保形性及生產導電層。

### 導電層及基板

作為一說明性實例，圖10A展示一包含塗覆於一基板14上之導電層12之透明導體10。該導電層12包含複數個金屬奈米線16。該等金屬奈米線形成一導電網路。

圖10B展示一透明導體10'之另一實例，其中一導電層12'形成於基板14上。導電層12'包括嵌入一基質18中之複數個金屬奈米線16。

例如"基質"係指金屬奈米線分散或嵌入其中之固態材料。奈米線之部分可自該基質材料突出以使得能夠進入導電網路。基質為金屬奈米線之宿主且提供導電層之實體形態。基質保護金屬奈米線不受諸如腐蝕及磨損之不利環境因子之損害。詳言之，基質顯著降低環境中諸如水分、微量酸、氧、硫及其類似物之腐蝕元素之滲透性。

此外，基質為導電層提供有利的實體及機械特性。舉例而言，其可提供與基板之黏著。此外，不同於金屬氧化物膜，嵌有金屬奈米線之聚合或有機基質可為堅固的及可撓性的。如本文將較詳細討論，可撓性基質可能以低成本高產量方法來製造透明導體。

此外，導電層之光學特性可藉由選擇適當基質材料而修整。舉例而言，反射損失及無用眩光可藉由使用所要折射率、組合物及厚度

之基質來有效減少。

基質通常為光學清晰材料。若材料在可見區(400 nm-700 nm)內之透光率為至少80%，則該材料視為光學清晰。除非另外規定，本文所述之透明導體中之所有層(包括基板)較佳為光學清晰的。該基質之光學清晰度通常由多種因素決定，包括(但不限於)：折射率(RI)、厚度、RI在整個厚度中之一致性、表面(包括界面)反射及混濁度(由表面粗糙度及/或所嵌粒子所致之反射損失)。

在某些實施例中，基質為約10 nm至5 μm厚、約20 nm至1 μm厚或約50 nm至200 nm厚。在其他實施例中，基質之折射率為約1.3至2.5或約1.35至1.8。

在某些實施例中，基質為聚合物，其亦稱為聚合基質。光學清晰聚合物為此項技術中所已知。合適聚合基質之實例包括(但不限於)：聚丙烯酸系樹脂，諸如聚甲基丙烯酸酯(例如，聚(甲基丙烯酸甲酯))、聚丙烯酸酯及聚丙烯腈；聚乙醇醇；聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酯萘二甲酸酯及聚碳酸酯)；具有高芳香度之聚合物，諸如酚醛樹脂或甲酚-甲醛(Novolacs<sup>®</sup>)、聚苯乙烯、聚乙基甲苯、聚乙基二甲苯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚硫化物、聚砒、聚伸苯基及聚苯基醚；聚胺基甲酸酯(PU)；環氧樹脂；聚烯烴(例如聚丙烯、聚甲基戊烯及環烯烴)；纖維素；聚矽氧及其他含矽聚合物(例如聚倍半氧矽烷及聚矽烷)；聚氯乙炔(PVC)；聚乙酸酯；聚降冰片烯；合成橡膠(例如，EPR、SBR、EPDM)；及含氟聚合物(例如，聚偏氟乙炔、聚四氟乙炔(TFE)或聚六氟丙炔)；氟-烯烴與烴烯烴之共聚物(例如，Lumiflon<sup>®</sup>)；及非晶形氟碳聚合物或共聚物(例如，Asahi Glass Co.之CYTOP<sup>®</sup>或Du Pont之Teflon<sup>®</sup> AF)。

在其他實施例中，基質為無機材料。舉例而言，可使用以二氧

化矽、富鋁紅柱石、氧化鋁、SiC、碳纖維、MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>或MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O為主之溶膠-凝膠基質。

在某些實施例中，基質本身為導電性。舉例而言，該基質可為導電聚合物。導電聚合物為此項技術中所熟知，包括(但不限於)聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(PeDOT)、聚苯胺、聚噻吩及聚二乙炔。

"導電層"或"導電膜"係指提供透明導體之導電介質之金屬奈米線網路層。當存在基質時，金屬奈米線之網路層與該基質之組合亦稱為"導電層"。由於導電性係藉由電荷自一個金屬奈米線滲透至另一金屬奈米線而達成，因此導電層中必須存在足夠金屬奈米線以達到電滲透臨限值且變成導電性。導電層之表面電導率與其表面電阻率成反比，表面電阻率有時亦稱為薄片電阻，其可藉由此項技術中已知之方法量測。

同樣，當存在基質時，該基質必須充填有足夠金屬奈米線以變成導電性。如本文所用之"臨限負載水平"係指導電層負載之後，此時該導電層之表面電阻率不大於約 $10^6 \Omega/\square$ (或 $\Omega/\square$ )之金屬奈米線之重量百分比。該臨限負載水平視諸如該等金屬奈米線之縱橫比、對準度及電阻率之因素而定。

如熟習此項技術者所瞭解，基質之機械及光學特性可能由其中任何粒子之高負載而改變或折衷。有利的是，金屬奈米線之高縱橫比允許經由銀奈米線之臨限負載水平為約35重量%之基質形成導電網路。此負載水平並不影響該基質之機械或光學特性。

在多種實施例中，金屬奈米線可以臨限負載水平以上之水平負載而不會不利地影響該基質之機械或光學特性。舉例而言，銀奈米線通常可以小於約60重量%負載，較通常為小於約40重量%，且更通常為小於約20重量%，且甚至更通常為小於約10重量%。此等值完全視奈米線之尺寸及空間散佈而定。有利的是，可藉由調整金屬奈米線之

負載水平而提供可調導電率(或表面電阻率)及光學透明度之透明導體。

在某些實施例中，如圖10B中所展示，導電層跨越基質之整個厚度。有利的是，由於基質材料(例如聚合物)之表面張力，金屬奈米線之某部分暴露於該基質之表面19上。此特徵尤其適用於觸控式螢幕應用。詳言之，透明導體可在其至少一個表面上顯示表面導電性。圖10C說明如何感信嵌入基質中之金屬奈米線網路達成表面導電性。如所展示，當諸如奈米線16a之某些奈米線可完全"浸沒"於基質18中時，其他奈米線之末端(諸如末端16b)突出於基質18之表面19之上。又，奈米線之中間段之一部分(諸如中間段16c)可突出於基質18之表面19之上。若足夠奈米線末端16b及中間段16c突出於基質18之上，則該透明導體之表面變成導電性。圖10D為透明導體之一實施例之表面的掃描電子顯微圖，其展示透明導體中突出於基質之上的奈米線之末端及中間段的輪廓。

在其他實施例中，如圖10E中所展示，導電層由嵌入一部分基質中之金屬奈米線形成。導電層12"僅佔據基質18之一部分且完全"浸沒"於基質18中。

"基板"或"選擇基板"係指將導電層塗覆或層壓其上之材料。該基板可為剛性或可撓性的。基板可為清晰或不透明的。如本文將討論，術語"選擇基板"通常與層壓製程結合使用。合適剛性基板包括(例如)玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸樹脂及其類似物。合適可撓性基板包括(但不限於)：聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酯萘二甲酸酯及聚碳酸酯)、聚烯烴(例如直鏈、支鏈及環狀聚烯烴)、聚乙烯(例如聚氯乙烯、聚氯亞乙烯、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯及其類似物)、纖維素酯基(例如，三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、諸如聚醚磺之聚磺、聚醯亞胺、聚矽氧及其他習知聚合膜。合適基板之額外實例例

如可發現於美國專利第6,975,067號中。

透明導體之光學透明度或清晰度通常可由包括透光率及混濁度之參數來定量性界定。"透光率"係指透射穿過介質之入射光之百分比。在多種實施例中，透明導體之透光率為至少50%、至少60%、至少70%或至少80%且可高達至少91%至92%。混濁度為光擴散指數。其係指在透射期間與入射光分離且散射之光之數量百分比。不同於主要為介質之性質之透光率，混濁度通常與產品有關且通常由表面粗糙度及介質中所嵌粒子或組成不均勻性所致。在多種實施例中，透明導體之混濁度不大於10%、不大於8%或不大於5%且可低至不大於2%至0.5%。

#### 效能增強層

如上文所說明，由於基質，導電層具有優良實體及機械特徵。此等特徵可藉由將額外層引入透明導體結構中而進一步增強。因此，在其他實施例中，描述多層透明導體，其包含一或多個層，諸如抗反射層、抗眩光層、黏接層、障壁層及硬塗層。

作為一說明性實例，圖11展示包含一導電層12及一基板14之多層透明導體20，如上文所述。該多層透明導體20進一步包含一位於導電層12之上之第一層22、一位於導電層12與基板14之間的第二層24及一位於基板14下方之第三層26。除非另外規定，層22、24及26中每一者可為一或多個抗反射層、抗眩光層、黏接層、障壁層、硬塗層及保護膜。

層22、24及26具有多種功能，諸如增強總光學效能且改良透明導體之機械特性。此等額外層(亦稱為"效能增強層")可為一或多個抗反射層、抗眩光層、黏接層、障壁層及硬塗層。在某些實施例中，一效能增強層提供多個益處。舉例而言，抗反射層亦可充當硬塗層及/或障壁層。除其特定特性以外，該等效能增強層為如本文所界定之光

製二氧化矽之光漫射材料。例如參見美國專利第6,939,576號、第5,750,054號、第5,456,747號、第5,415,815號及第5,292,784號。此等材料之摻合物及共聚物可具有微尺度之組成不均勻性，其亦可展示光漫射行為以減少眩光。

"硬塗層"或"抗磨損層"係指提供對刮擦及磨損之額外表面保護之塗層。合適硬塗層之實例包括合成聚合物，諸如聚丙烯酸酯、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、聚矽烷、聚矽氧、聚(矽-丙烯酸)等等。硬塗層通常亦包含膠狀二氧化矽。(例如參見美國專利第5,958,514號、第7,014,918號、第6,825,239號及其中所引用之參考文獻)。硬塗層之厚度通常為約1至50  $\mu\text{m}$ 。硬度可藉由此項技術中已知之方法而評估，諸如藉由用鋼棉#000在300  $\text{g}/\text{cm}^2$ 之負載下，在2 cm之距離內以2次往復/秒往復50次刮擦該塗層(例如參見美國專利第6,905,756號)。硬塗層可進一步藉由此項技術中已知之方法經受抗眩光製程或抗反射處理。

"黏接層"係指將兩相鄰層(例如導電層與基板)結合在一起而不影響任一層之實體、電學或光學特性之任何光學清晰材料。光學清晰黏接材料為此項技術中所熟知，包括(但不限於)：丙烯酸樹脂、氯化烯烴樹脂、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂、順丁烯二酸樹脂、氯化橡膠樹脂、環化橡膠樹脂、聚醯胺樹脂、香豆酮茛樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物樹脂、聚酯樹脂、胺基樹脂、苯乙烯樹脂、聚矽氧烷及其類似物。

"障壁層"係指減少或防止氣體或流體滲入透明導體中之層。已展示經腐蝕之金屬奈米線可致使導電層之電導率以及透光率顯著降低。障壁層可有效抑制大氣腐蝕性氣體進入導電層且接觸基質中之金屬奈米線。障壁層為此項技術中所熟知，包括(但不限於)：例如參見美國專利申請案第2004/0253463號、美國專利第5,560,998號及第4,927,689號、歐洲專利第132,565號及日本專利第57,061,025號。此外，抗反射

層、抗眩光層及硬塗層中任何者亦可充當障壁層。

在某些實施例中，多層透明導體可進一步包含在導電層上之保護膜(例如層22)。該保護膜通常為可撓性的且可由與可撓性基板相同之材料製成。保護膜之實例包括(但不限於)：聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯酸樹脂、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯、三乙酸酯(TAC)、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚氯亞乙烯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚乙烯醇縮丁醛、金屬離子交聯之乙烯-甲基丙烯酸共聚物、聚胺基甲酸酯、塞璐芬(cellophane)、聚烯烴或其類似物；尤其較佳為PET、PC、PMMA或TAC(由於其高強度)。

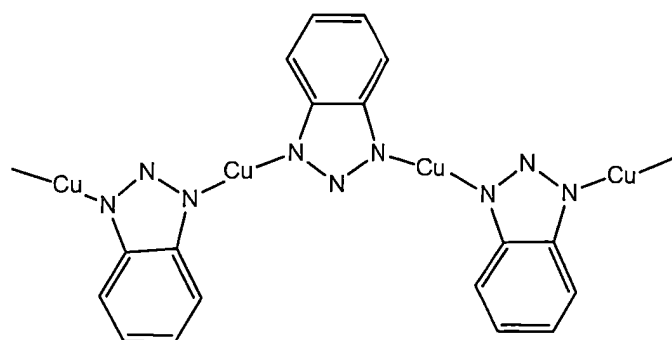
#### 腐蝕抑制劑

在其他實施例中，透明導體可除上文所述之障壁層以外或替代其包含腐蝕抑制劑。不同腐蝕抑制劑可基於不同機制提供對金屬奈米線之保護。

根據一機制，腐蝕抑制劑易於結合至金屬奈米線，從而在金屬表面上形成保護膜。其亦稱為形成障壁之腐蝕抑制劑。

在一實施例中，該形成障壁之腐蝕抑制劑包括某些含氮及含硫有機化合物，諸如芳族三唑、咪唑及噻唑。已證明此等化合物在金屬表面上形成穩定錯合物以在該金屬與其環境之間提供障壁。舉例而言，苯并三唑(BTA)為銅或銅合金之通用有機腐蝕抑制劑(流程1)。亦可使用經烷基取代之苯并三唑，諸如甲苯三唑及丁基苄基三唑。(例如參見美國專利第5,270,364號)。腐蝕抑制劑之額外合適實例包括(但不限於)：2-胺基嘧啶、5,6-二甲基苯并咪唑、2-胺基-5-巰基-1,3,4-噻二唑、2-巰基嘧啶、2-巰基苯并噁唑、2-巰基苯并噻唑及2-巰基苯并咪唑。

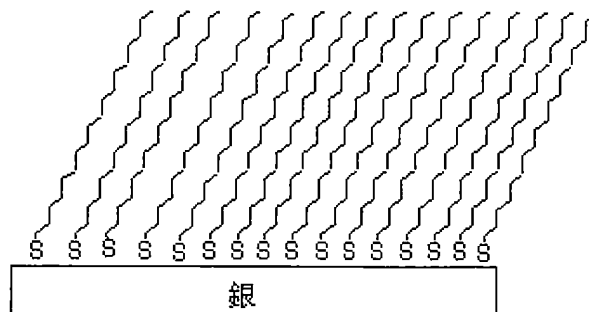
## 流程1



另一種形成障壁之腐蝕抑制劑包括展示與金屬表面之特定親和力之生物分子。此等包括例如半胱胺酸之小生物分子及具有對金屬有親和力之稠合肽序列(例如EEEE)之合成肽及蛋白質骨架；例如參見美國申請案第10/654,623號、第10/665,721號、第10/965,227號、第10/976,179號及第11/280,986號，美國臨時申請案第60/680,491號、第60/707,675號及第60/680,491號。

其他形成障壁之腐蝕抑制劑包括二硫代噻二唑、烷基二硫代噻二唑及烷基硫醇，其中烷基為飽和 $C_6-C_{24}$ 直烴鏈。此類型之腐蝕抑制劑可在金屬表面自組裝以形成單層(流程2)，藉此保護該金屬表面不受腐蝕。

## 流程2



在一特定實施例中，透明導體可包含含有腐蝕抑制劑之儲集器，從而提供氣相腐蝕抑制劑之連續供應。適於該持續輸送之腐蝕抑

制劑包括"氣相抑制劑"(VPI)。VPI通常為揮發性固體材料，其昇華且在金屬奈米線之表面上形成單層。有利的是，VPI可以持續方式輸送至金屬表面且補充以達成持久保護。合適VPI包括如本文所述之形成障壁之抑制劑，諸如三唑、二硫代噻二唑、烷基二硫代噻二唑及烷基硫醇。

圖12說明適於觸控式螢幕之該透明導體結構。更特定言之，邊緣封件32及間隔器36位於兩導電層12之間。在該等兩導電層12之間的空間內，存在一或多個儲集器40。儲集器40為微觀的且稀疏分佈，使得其存在並不致使透明導體之透射率降低。該儲集器含有可併入聚合基質中或浸漬於多孔材料中之腐蝕抑制劑，腐蝕抑制劑可自該聚合基質或多孔材料昇華成氣相以在該等金屬奈米線之表面上形成單層44(參見插圖)。

根據另一機制，與金屬奈米線結合相比較，腐蝕抑制劑更易於與腐蝕性元素(例如 $H_2S$ )結合。此等腐蝕抑制劑稱為"淨化劑"或"吸氣劑"，其與金屬競爭且錯隔腐蝕性元素。 $H_2S$ 淨化劑之實例包括(但不限於)：丙烯醛、乙二醛、三嗪及正氯琥珀醯亞胺。(例如參見公開之美國申請案第2006/0006120號)。

在某些實施例中，腐蝕抑制劑(例如 $H_2S$ 淨化劑)可分散於基質中，限制條件為其存在並非不利地影響導電層之光學或電學特性。

在其他實施例中，金屬奈米線可在沈積於基板上之前或之後用腐蝕抑制劑前處理。舉例而言，該等金屬奈米線可用(例如)BTA之形成障壁之腐蝕抑制劑預塗覆。此外，金屬奈米線亦可用防銹溶液處理。金屬防銹處理為此項技術中已知。以 $H_2S$ 腐蝕為標的之特定處理描述於(例如)美國專利第4,083,945號及美國公開申請案第2005/0148480號中。

在其他實施例中，金屬奈米線可與另一較不易受大氣元素腐蝕

之金屬形成合金或鍍有該金屬。舉例而言，銀奈米線可鍍有較不易受 $H_2S$ 腐蝕之金。

在某些實施例中，本文所述之透明導體可藉由包括薄片塗覆及高產量捲繞塗覆之多種塗覆方法製造。在其他實施例中，可使用層壓方法。有利的是，本文所述之製造過程不需要真空沈積，此與當前製造金屬氧化物膜相反。或者，該等製造過程可使用習知溶液處理設備而進行。此外，該等製造過程與直接使透明導體圖案化相容。

在某些實施例中，因此本文描述一種製造透明導體之方法，其包含：將複數個金屬奈米線沈積於一基板上，該等金屬奈米線分散於一流體中；及藉由使該流體乾燥而在該基板上形成一金屬奈米線網路層。

該等金屬奈米線可藉由如上文所述之方法製備。金屬奈米線通常分散於液體中以使沈積容易。應瞭解，如本文所用之"沈積"及"塗覆"係可互換使用。可使用金屬奈米線可於其中形成穩定分散液(亦稱為"金屬奈米線分散液")之任何非腐蝕性液體。金屬奈米線較佳分散於水、醇、酮、醚、烴或芳族溶劑(苯、甲苯、二甲苯等等)中。該液體更佳為揮發性液體，其沸點不高於 $200^{\circ}C$ 、不高於 $150^{\circ}C$ 或不高於 $100^{\circ}C$ 。

此外，該金屬奈米線分散液可含有添加劑及黏合劑以控制黏度、腐蝕、黏著及奈米線分散。合適添加劑及黏合劑之實例包括(但不限於)羧甲基纖維素(CMC)、2-羥乙基纖維素(HEC)、羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、三伸丙二醇(TPG)及三仙膠(XG；xanthan gum)及界面活性劑(諸如乙氧化物、烷氧化物、環氧乙烷及環氧丙烷及其共聚物、磺酸酯、硫酸酯、二磺酸鹽、磺基琥珀酸酯、磷酸酯及含氟界面活性劑(例如Aldrich之Zonyl<sup>®</sup>)。

在一實例中，奈米線分散液或"墨水"包括0.0025%至0.1%之界面活性劑(例如，Zonyl<sup>®</sup> FSO-100之較佳範圍為0.0025%至0.05%)、0.02%至4%之黏度改質劑(例如，HPMC之較佳範圍為0.02%至0.5%)、94.5%至99.0%之溶劑及0.05%至1.4%之金屬奈米線。合適界面活性劑之代表性實例包括Zonyl<sup>®</sup> FSN、Zonyl<sup>®</sup> FSO、Zonyl<sup>®</sup> FSH、Triton(x100、x114、x45)、dynol(604、607)、正十二烷基b-D-麥芽糖苷及諾維克(novek)。合適黏度改質劑之實例包括羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素、三仙膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素。合適溶劑之實例包括水及異丙醇。

若需要自上文所揭示之濃度改變分散液之濃度，則可增加或減少溶劑之百分比。然而，在較佳實施例中，其他成份之相對比可保持相同。詳言之，界面活性劑與黏度改質劑之比率較佳在約80至0.01範圍內；黏度改質劑與金屬奈米線之比率較佳在約5至0.000625範圍內；且金屬奈米線與界面活性劑之比率較佳在約560至5範圍內。分散液之組份比率可視所用基板及塗覆方法而修改。奈米線分散液之較佳黏度範圍介於約1與100 cP之間。

視情況，基板可經前處理以製備用以較佳接受奈米線後續沈積之表面。表面前處理具有多重功能。舉例而言，其使得能夠沈積均一奈米線分散液層。此外，其可將該等奈米線固定於基板上用於後續處理步驟。如下文將進一步較詳細討論，前處理包括溶劑或化學洗滌、加熱、沈積視情況經圖案化之中間層以呈予奈米線分散液適當化學或離子態，以及包括進一步諸如電漿處理、UV-臭氧處理或電暈放電之表面處理。

沈積之後，藉由蒸發移除液體。可藉由加熱(例如烘焙)加速蒸發。所得奈米線網路層可需要後處理以使其導電。此後處理可為如下文所述包括經受熱、電漿、電暈放電、UV-臭氧或壓力之過程步驟。

在某些實施例中，因此本文描述一種製造透明導體之方法，其包含：將複數個金屬奈米線沈積於一基板上，該等金屬奈米線分散於一流體中；藉由使該流體乾燥而在該基板上形成一金屬奈米線網路層；將一基質材料塗覆於該金屬奈米線網路層上；及使該基質材料固化以形成一基質。

"基質材料"係指可固化至如本文所界定之基質的材料或材料混合物。"固化"係指單體或部分聚合物(少於150個單體)聚合及/或交聯以便形成一固體聚合基質之過程。合適聚合條件為此項技術中所熟知且包括(例如)加熱該單體，用可見光或紫外(UV)光、電子束及其類似物照射該單體。此外，同時由溶劑移除所致之聚合物/溶劑系統之"凝固"亦在"固化"之含義範圍內。

在某些實施例中，基質材料包含聚合物。光學清晰聚合物為此項技術中所已知。合適聚合基質之實例包括(但不限於)：聚丙烯酸系樹脂，諸如聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸酯及聚丙烯腈；聚乙烯醇；聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酯萘二甲酸酯及聚碳酸酯)；具有高芳香度之聚合物，諸如酚醛樹脂或甲酚-甲醛(Novolacs<sup>®</sup>)、聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚硫化物、聚砒、聚伸苯基及聚苯基醚；聚胺基甲酸酯(PU)；環氧樹脂；聚烯烴(例如聚丙烯、聚甲基戊烯及環烯烴)；纖維素；聚矽氧及其他含矽聚合物(例如聚倍半氧矽烷及聚矽烷)；聚氯乙烯(PVC)；聚乙酸酯；聚降冰片烯；合成橡膠(例如，EPR、SBR、EPDM)；及含氟聚合物(例如，聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯(TFE)或聚六氟丙烯)；氟-烯烴與烴烯烴之共聚物(例如，Lumiflon<sup>®</sup>)；及非晶形氟碳聚合物或共聚物(例如，Asahi Glass Co.之CYTOP<sup>®</sup>或Du Pont之Teflon<sup>®</sup> AF)。

在其他實施例中，基質材料包含預聚物。"預聚物"係指可聚合及

層，因此印刷經圖案化之導電層(例如凹板印刷)。導電層亦可藉由將奈米線或基質調配物經由孔罩噴於基板上而圖案化。若基質材料層沈積或固化於圖案化層中，則該圖案可藉由移除足夠數目之金屬奈米線以將奈米線濃度降至滲透臨限值以下而轉移至金屬奈米線層中。奈米線可藉由用合適溶劑將其洗去或刷去或藉由將其轉移至黏性或黏著性捲筒而移除。

進一步應瞭解可進行額外沈積或塗覆，同時允許在兩連續塗覆步驟之間進行乾燥或固化。舉例而言，可以與上文所述之相同方式塗覆任何數目之效能增強層。

### 捲繞塗覆

捲繞塗覆已在紡織品及紙工業中用於高速(高產量)塗覆應用。其與用於透明導體製造之沈積(塗覆)製程相容。有利的是，捲繞塗覆使用習知設備且可完全自動化，此顯著降低製造透明導體之成本。詳言之，捲繞塗覆在可撓性基板上產生均一及可再生導電層。過程步驟可在充分整合之線路上進行或作為獨立操作連續進行。

圖14A展示一實施例，其中以膜或網形式之可撓性基板可沿移動路徑連續塗覆。更特定言之，安裝於捲軸118上之基板14藉由馬達(未展示)拉引且沿行進路徑120移動。基板可直接或經由傳送帶系統(未展示)饋入捲軸中。儲存槽122位於基板14上方。儲存槽122含有用於金屬奈米線沈積之金屬奈米線分散液124。儲存槽122中之孔128將金屬奈米線分散液之連續流132輸送於基板14上以在基板14之上表面105上形成層110。

應瞭解，基質材料儲存於另一儲存槽(未展示)中，且該基質材料可以與上文所述相同之方式塗覆。

應進一步瞭解可使用任何分配裝置替代該儲存槽，包括噴霧裝置(例如輸送加壓分散液之霧化器)、刷塗裝置、澆注裝置及其類似

物。類似於薄片塗覆，亦可使用印刷裝置以提供圖案化塗層。

圖14B展示捲繞塗覆之一替代方法，其中在基板之下表面上進行塗覆。類似於圖14A中所說明之方法，基板14沿行進路徑120移動。塗覆捲筒140位於該基板下方且部分浸沒於儲存槽122中所儲存之金屬奈米線分散液124中。塗覆捲筒140將金屬奈米線分散液層110輸送至基板14之下表面144上。基質材料之塗覆可以相同方式進行。

在圖14A及14B中所述之過程中，應注意在每一沈積步驟之前或之後可應用多種表面處理。如下文中將較詳細描述，表面處理可增強所形成導電層之透明度及/或電導率。合適表面處理包括(但不限於)溶劑或化學洗滌、電漿處理、電暈放電、UV/臭氧處理、壓力處理及其組合。

圖15A展示用於製造透明導體之全面流程。如所展示，捲繞塗覆系統146包括一由馬達(未展示)驅動之捲取軸147。捲取軸147將基板14(例如，可撓性聚合物膜)自供應捲軸148沿行進路徑150拉引。隨後基板14沿行進路徑150經受相繼處理及塗覆製程。熟習此項技術者將顯而易見，捲軸速度、沈積速度、基質材料之濃度及乾燥及固化製程之充分性為決定所形成導電層之均一性及厚度之因素。

此外，在某些實施例中，進行前處理以製備用於後續塗覆製程之基板。更特定言之，基板14視情況可在前處理台160處經表面處理以改良後續奈米線沈積之功效。此外，在沈積之前對基板進行表面處理可增強稍後所沈積之奈米線之均一度。

表面處理可藉由此項技術中已知之方法進行。舉例而言，可使用電漿表面處理以改質基板表面之分子結構。使用諸如氫、氧或氮之氣體，電漿表面處理可在低溫下產生高度反應性之物質。該製程中通常涉及表面上之僅一些原子層，因此就化學性質而言，該基板(例如聚合物膜)之整體特性保持不變。在多種情況下，電漿表面處理提供

交叉點，諸如交叉點812a、812b及812c。如圖所示，在每一交叉點812a、812b及812c處至少頂部奈米線814、816及818具有平整截面，其中交叉線已藉由施加壓力而壓入彼此中，藉此增強奈米線導電網路之連接性以及電導率。

此時亦可施加熱用作後處理。詳言之，透明導體暴露於80°C至250°C歷時長達10 min，且更佳暴露於100°C至160°C歷時約10秒至2分鐘。此加熱可在線或離線進行。舉例而言，在離線處理中，透明導體可置放於設定在給定溫度下之薄片乾燥烘箱中歷時預定時間量。以該方式加熱透明導體可改良如本文所述製造之透明導體之電導率。舉例而言，將使用如本文所述之捲軸式方法製造之透明導體置放於設定在200°C溫度下之薄片乾燥烘箱中歷時30秒。在此熱後處理之前，該透明導體之表面電阻率為約12K  $\Omega/\square$ ，其在該後處理之後降至約58  $\Omega/\square$ 。

在另一實例中，將類似製備之第二透明導體於薄片烘箱中100°C下加熱30秒。該第二透明導體之電阻率自約19K  $\Omega/\square$ 降至約400  $\Omega/\square$ 。亦認為透明導體可使用除薄片烘箱以外之方法加熱。舉例而言，紅外燈可用作加熱透明導體之在線或離線方法。

此外，可使用向透明導體施加熱與壓力之後處理。詳言之，透明導體可經由如上文所述之一或多個捲筒置放以施加壓力。可加熱該等捲筒以同時施加熱。由捲筒施加之壓力較佳為10至500 psi且更佳為40至100 psi。較佳將捲筒加熱至約70°C與200°C之間，且更佳至約100°C與175°C之間。該組合施加熱與壓力可改良透明導體之電導率。可用於同時施加適當壓力及熱之機器為諸如由Darlington銷售之層壓機。組合施加熱與壓力可在如下文所述之沈積及固化基質或其他層之前或之後進行。

可用於增加透明導體之電導率之另一後處理技術為將如本文所

揭示製造之透明導體之金屬線導電網路暴露於金屬還原劑中。詳言之，銀奈米線導電網路較佳可暴露於諸如硼氫化鈉之銀還原劑中歷時較佳約10秒至約30分鐘，且更佳約1分鐘至約10分鐘。如一般熟習此項技術者將瞭解，可在線或離線進行該暴露。

如上文所說明，該處理可增加透明導體之電導率。舉例而言，將在PET基板上且根據本文所揭示之捲軸式方法製備之銀奈米線之透明導體暴露於2%  $\text{NaBH}_4$ 中歷時1分鐘，隨後將其在水中漂洗且在空氣中乾燥。在此後處理之前，該透明導體之電阻率為約134  $\Omega/\square$ ，且此後處理之後，該透明導體之電阻率為約9  $\Omega/\square$ 。在另一實例中，將玻璃基板上之銀奈米線之透明導體暴露於2%  $\text{NaBH}_4$ 中歷時7分鐘，在水中漂洗且空氣乾燥。在此後處理之前，該透明導體之電阻率為約3.3  $\text{M}\Omega/\square$ 且此後處理之後，該透明導體之電阻率為約150  $\Omega/\square$ 。除硼氫化鈉以外之還原劑可用於此後處理。其他合適還原劑包括其他硼氫化物，諸如硼氫化鈉；硼氫化合物，諸如二甲基胺基硼烷(DMAB)；及氣體還原劑，諸如氫氣( $\text{H}_2$ )。

其後，基板14繼續向基質沈積台188行進，其輸送如本文所界定之基質材料190。基質沈積台188可為如圖14A中所述之儲存槽、噴霧裝置、刷塗裝置、印刷裝置及其類似物。因此基質材料層192沈積於網路層180上。有利的是，該基質材料可藉由印刷裝置沈積以形成圖案化層。

隨後使層192在固化台200上固化。其中該基質材料為聚合物/溶劑系統，層192可藉由使溶劑蒸發而固化。該固化製程可藉由加熱(例如，烘焙)而加速。當該基質材料包含輻射固化預聚物時，層192可藉由照射而固化。視該預聚物之類型而定，亦可使用熱固化(熱誘發之聚合)。

視情況，圖案化步驟可在基質材料層192固化之前進行。圖案化

台198可位於基質沈積台188之後且在固化台200之前。下文將較詳細討論該圖案化步驟。

固化製程形成包含基質210中之金屬奈米線網路層180之導電層204。導電層204可在後處理台214處進一步處理。

在一個實施例中，導電層204可在後處理台214處經表面處理以將金屬奈米線之一部分暴露於導電層之表面上。舉例而言，可藉由溶劑、電漿處理、電暈放電或UV/臭氧處理來蝕刻微量基質。經暴露之金屬奈米線尤其適用於觸控式螢幕應用。

在另一實施例中，固化製程之後金屬奈米線之一部分暴露於導電層204之表面上(亦參見圖10C及10D)，且不需要蝕刻步驟。詳言之，當適當控制基質材料層192之厚度及基質調配物之表面張力時，基質將不濕潤金屬奈米線網路之頂部且金屬奈米線之一部分將暴露於導電層之表面上。

隨後，導電層204及基板14藉由捲取軸147拉出。此製造流程亦稱為"捲軸式"或"捲筒式"方法。視情況，基板可藉由沿傳送帶行進而穩定。

在"捲軸式"方法中，沿移動基板之行進路徑可進行多個塗覆步驟。因此捲繞塗覆系統146可按需定製或另外調適以併入任何數目之額外塗覆台。舉例而言，效能增強層(抗反射、黏接、障壁、抗眩光、保護層或膜)之塗覆可完全整合至該流程中。

有利的是，捲軸式方法能夠以高速及低成本生產均一透明導體。詳言之，由於塗覆製程之連續流程，所塗覆之層不具有後邊緣。

## 層壓

儘管"捲軸式"方法具有通用性，但其與諸如玻璃之剛性基板不相容。儘管剛性基板可藉由薄片塗覆而塗覆且可可能在傳送帶上運載，但其通常遭受邊緣缺陷及/或缺乏均一性。此外，薄片塗覆為可顯著

增加生產成本之低產量方法。

因此，本文描述一種藉由使用可撓性供體基板製造透明導體之層壓製程。此製程與剛性基板與可撓性基板相容。更特定言之，該層壓製程包含：將一導電層塗覆於一可撓性供體基板上，該導電層包括可嵌入一基質中之複數個金屬奈米線；將該導電層與該可撓性供體基板分離；及將該導電層轉移至一選擇基板。有利的是，由於供體基板為可撓性，因此塗覆至可撓性供體基板上之步驟可藉由捲軸式方法進行。隨後可經由標準層壓製程將其中所形成之導電層轉移至可為剛性或可撓性之選擇基板。若僅將奈米線沈積於可撓性供體基板上且未使用基質材料，則可使用層壓黏接劑以將該導電層附著至該選擇基板。

"可撓性供體基板"係指薄片、膜、網及其類似物形式之可撓性基板。只要可撓性供體基板可與導電層分離，則其不特定受限。可撓性供體基板可為如本文所述之任何可撓性基板。此外，可撓性供體基板可為編織或非編織紡織品、紙及其類似物。可撓性供體基板不必為光學清晰的。

在某些實施例中，可撓性供體基板可在塗覆導電層之前用釋離層預塗覆。"釋離層"係指黏附至供體基板之薄層，且在該薄層之上可藉由捲繞塗覆形成導電層。釋離層必須允許易於將供體基板自導電層移除而不損害導電層。釋離層通常由具有低表面能之材料形成，包括(但不限於)：以矽為主之聚合物、氟化聚合物、澱粉及其類似物。

圖16A說明層壓結構230之一實例，其包含一可撓性供體基板240、一塗覆於可撓性供體基板240上之釋離層244及一塗覆於該釋離層244上之導電層250。

層壓結構230可以結合圖15A所述之相同方式使用可撓性供體基板來製造。在金屬奈米線沈積之前，將釋離層244沈積或塗覆於可撓性供體基板上。如本文所述，導電層250可藉由金屬奈米線沈積隨後

預聚物包括包含適於鏈延長及交聯之一或多個雙鍵或官能基(例如，氫化物或羥基)之單體。在其他實施例中，光固化預聚物包含含有適於交聯或鏈延長之一或多個雙鍵或官能基(例如，氫化物或羥基)之部分聚合物或寡聚物。

含有一個雙鍵之單體之實例為丙烯酸/甲基丙烯酸烷基/羥烷基酯，諸如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-乙基己酯及丙烯酸2-羥乙酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸乙酯、聚矽氧丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N-取代之(甲基)丙烯醯胺、諸如乙酸乙烯酯之乙烯酯、諸如異丁基乙烯醚之乙烯醚、苯乙烯、烷基苯乙烯及鹵苯乙烯、N-乙基吡咯啉酮、氯乙炔及氯亞乙炔。

含有兩個或兩個以上雙鍵之單體之實例為乙二醇、丙二醇、新戊二醇、己二醇之二丙烯酸酯及雙酚A之二丙烯酸酯，及4,4'-雙(2-丙烯醯氧基乙氧基)二苯基丙烷、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、異戊四醇三丙烯酸酯或異戊四醇四丙烯酸酯、丙烯酸乙烯酯、二乙烯苯、琥珀酸二乙烯酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、磷酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯或三(2-丙烯醯基乙基)異三聚氰酸酯。

部分聚合物之實例包括(但不限於)丙烯酸化環氧樹脂、丙烯酸化聚酯、含有乙烯醚或環氧基之聚酯、聚胺基甲酸酯及聚醚、不飽和聚酯樹脂。在一較佳實施例中，預聚物為丙烯酸樹脂。

視情況，光引發劑可用以引發聚合及/或交聯反應。該光引發劑吸收光子能且產生引發包括鏈延長及交聯之自由基聚合之級聯的自由基。光引發劑為此項技術中所熟知。合適光引發劑之實例包括(但不限於)肟酯、苯基酮、鎘鹽及氧化磷，例如參見美國專利第6,949,678號、第6,929,896號及第6,803,392號；N. Buhler及D. Bellus, "Photopolymers as a powerful tool in modern technology", Pure & Appl.

Chem., 第67卷, 第1號, 第25-31頁, 1995; J. Crivello in *Advances in Polymer Science*, 第62卷, 第1-48頁(1984)。在一較佳實施例中, 光引發劑為Ciba Irgacure™ 754。藉由使用光引發劑, 預聚物塗層通常可在5分鐘內固化, 更佳在30秒內固化。

在其他實施例中, 熱圖案化可使用絕緣熱遮罩(例如, 孔罩)進行, 其僅將待固化之基質材料層區域曝露於熱源。或者, 在無遮罩之方法中, 雷射直接書寫技術可用以將加熱圖案直接"書寫"在預聚物塗層上。熱固化基質材料為熟習此項技術者已知。舉例而言, 基質材料可為環氧樹脂、樹脂及溶膠-凝膠複合材料。

光圖案化方法與熱圖案化方法均與上文所述之"捲軸式"方法相容。舉例而言, 如圖15A中所展示, 光圖案化台198可為捲繞塗覆系統146之一部分。光圖案化台198可以大量方式配置以允許連續曝露及固化預聚物塗層。

在一實施例中, 如圖19A中所展示, 旋轉圓筒330為光圖案化台198之部分(未展示捲繞塗覆系統146)。用預聚物塗層300塗覆之基板14隨傳送帶332一起移動。該旋轉圓筒以與傳送帶332相同之速度旋轉。照射源310位於旋轉圓筒330內。旋轉圓筒330之外部334經圖案化、穿孔或另外具備開口338以允許光照射預聚物塗層300。視情況, 用於阻止任何雜散光之防護狹縫或視準儀340可緊密位於移動基板上

方。

在一相關配置中, 如圖19B所展示, 可使用具有經圖案化或穿孔外部352之圖案化帶350。圖案化帶350由捲筒354驅動, 捲筒354中之一者連接至馬達(未展示)。圖案化帶350以與移動傳送帶332相同之速度移動, 從而允許經由開口360將預聚物塗層300持續曝露於照射源310。視情況, 可使用防護狹縫340。

圖20展示用於在基板上形成圖案化導電層之部分整合系統400。

系統400可完全整合至捲繞塗覆系統146中。詳言之，光圖案化台198與圖19A中所展示之光圖案化台相同。光曝露及固化之後，預聚物塗層300在選擇性區域固化且將在洗滌台370處經進一步處理以移除任何未固化之預聚物。現包含固化區域380及裸金屬奈米線區域374之基板14向旋轉黏性捲筒384移動。黏性捲筒384接觸且移除裸金屬奈米線區域374。移除該等裸金屬奈米線之後，基板經塗覆而在非導電區域386中具有導電區域380。

如本文所述之透明導體可在包括當前利用諸如金屬氧化物膜之透明導體之任何裝置的廣泛種類裝置中用作電極。合適裝置之實例包括平板顯示器、LCD、觸控式螢幕、電磁屏蔽、功能性玻璃(例如，用於電路窗)、光電裝置及其類似物。此外，本文之透明導體可用於可撓性裝置中，諸如可撓性顯示器及觸控式螢幕。

在一實施例中，透明導體可在液晶顯示(LCD)裝置中用作像素電極。圖21示意性展示LCD裝置500。背光504經由偏光器508及底部玻璃基板512投射光。複數個第一透明導體條520位於底部玻璃基板512與第一對準層522之間。每一透明導體條520與資料線524交替。間隔器530提供於第一對準層522與第二對準層532之間，該等對準層將液晶536夾入其間。複數個第二透明導體條540位於第二對準層532上，第二透明導體條540與第一透明導體條520成直角定向。第二透明導體條540進一步經鈍化層544、有色基質548、頂部玻璃基板550及偏光器554塗覆。有利的是，透明導體條520及540可經圖案化且在層壓製程中分別轉移至底部玻璃基板及對準層上。不同於習知使用之金屬氧化物條(ITO)，不需要高成本沈積或蝕刻製程。

在另一實施例中，本文所述之透明導體形成觸控式螢幕之部分。觸控式螢幕為整合至電子顯示器上之交互式輸入裝置，其允許使用者藉由觸摸螢幕而輸入指令。觸控式螢幕為光學清晰的以允許光及

影像透過。

圖22示意性展示根據一實施例之觸控式螢幕裝置560。裝置560包括一包含一經第一導電層572塗覆或與其一起層壓之第一基板568的第一透明導體564，該第一導電層572具有一頂部導電表面576。第二透明導體580位於第一透明導體564上方且藉由裝置560各自端之黏接外殼584及584'而與其分離。第二透明導體580包括一塗覆或層壓於一第二基板592上之第二導電層588。第二導電層588具有一朝向頂部導電表面576之內部導電表面594且懸掛於間隔器596上方。

當使用者觸摸第二透明導體580時，內部導電表面594接觸第一透明導體564之頂部導電表面576且致使靜電場產生變化。控制器(未展示)感應該變化且解析實際觸摸座標，隨後將其資訊傳遞至操作系統。

根據此實施例，內部導電表面594及頂部導電表面576各自之表面電阻率在約50-500  $\Omega/\square$ 範圍內。在光學上，第一及第二透明導體具有高透射率(例如，>85%)以允許影像透過。

第一及第二基板可為如本文所述之多種材料。舉例而言，該第一基板可為剛性的(例如玻璃)，而該第二基板可為可撓性膜。或者，對於可撓性觸控式螢幕應用，兩基板均可為可撓性膜(例如塑膠)。

當前可用之觸控式螢幕通常使用金屬氧化物導電層(例如，ITO膜)。如上文所說明，ITO膜易碎且製造成本高。詳言之，ITO膜通常在高溫下及真空中沈積於玻璃基板上。相反，本文所述之透明導體可藉由高產量方法且在低溫下製造。其亦允許包括可撓性及耐用基板之較多不同基板，諸如塑膠膜。

由以下非限制性實例較詳細說明透明導體結構、其電學及光學特性及製造方法。

## 實例

## 實例1

### 銀奈米線之合成

銀奈米線藉由按照(例如)Y. Sun、B. Gates、B. Mayers及Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing", *Nanoletters*, (2002), 2(2) 165-168中所述之"多元醇"方法藉由在聚(乙烯吡咯啉酮)(PVP)存在下還原溶解於乙二醇中之硝酸銀來合成。Cambrios Technologies Corporation名下之美國臨時申請案第60/815,627號中所述之經改良之多元醇方法獲得均一生產銀奈米線。此申請案以全文引用的方式併入本文中。

## 實例2

### 透明導體之製備

5  $\mu\text{m}$ 厚之Autoflex EBG5聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜用作基板。該PET基板為光學清晰絕緣體。表1中展示PET基板之透光率及混濁度。除非另外規定，使用ASTM D1003中之方法量測透光率。

首先製備銀奈米線之水性分散液。該等銀奈米線之寬度為約70 nm至80 nm且長度為8  $\mu\text{m}$ 左右。銀奈米線(AgNW)之濃度為分散液之約0.5% w/v，得到約2之光學密度(經由Molecular Devices Spectra Max M2板判讀取器量測)。隨後藉由使奈米線沉降至基板上而將該分散液塗覆於PET基板上。如熟習此項技術者所瞭解，可使用其他塗覆技術，例如由窄通道計量之流、模流、斜面上之流及其類似技術。進一步應瞭解流體之黏度及剪切行為以及奈米線之間的相互作用可影響所塗覆奈米線之分佈及互連性。

其後，藉由水蒸發使所塗覆之銀奈米線層乾燥。在PET基板上形成裸銀奈米線膜(亦稱為"網路層")(AgNW/PET)。使用BYK Gardner Haze-gard Plus量測透光率及混濁度。使用Fluke 175 True RMS萬用表量測表面電阻率。表1中展示結果。亦可在光學或掃描電子顯微鏡下

觀察奈米線之互連性及基板之覆蓋區域。

基質材料藉由將聚胺基甲酸酯(PU)(Minwax快乾型聚胺基甲酸酯)混合於甲基乙基酮(MEK)中以形成1:4(v/v)黏性溶液來製備。藉由此項技術中已知之方法(例如簾幕式塗覆)將該基質材料塗覆於裸銀奈米線膜上。在室溫下使基質材料固化約3小時，其間蒸發溶劑MEK且使基質材料硬化。或者，固化可在烘箱中(例如)在50°C之溫度下歷時約2小時進行。

因此形成具有在PET基板上之導電層之透明導體(AgNW/PU/PET)。基質中之銀奈米線之導電層為約100 nm厚。量測其光學及電學特性且表1中展示結果。

使透明導體進一步經受帶測試。更特定言之，將3M Scotch® 600膠帶牢固施加於基質表面上且隨後將其移除。將任何鬆散銀奈米線連同該帶一起移除。帶測試之後，量測該透明導體之光學及電學特性且表1中展示結果。

經由比較，在與上文所述之相同條件下在PET基板上形成僅基質膜(PU/PET)。表1中亦提供PU/PET之光學特性(透光率及混濁度)及電學特性。

如表1中所展示，PET上之僅基質膜(PU/PET)之透光率以及混濁度略高於PET基板。兩者均不導電。藉由比較，PET上之裸銀奈米線膜高度導電，暫存60  $\Omega/\square$ 之表面電阻率。在PET上沈積裸銀奈米線膜降低透光率且增加混濁度。然而，由於透光率大於80%，因此PET上之裸銀奈米線膜仍視為光學清晰的。PET上之裸銀奈米線膜之光學及電學特性優於PET基板上所形成之金屬氧化物膜(例如ITO)或與其相當，其通常介於60至400  $\Omega/\square$ 之範圍內。

如表1中進一步展示，以聚胺基甲酸酯基質中之銀奈米線為主之透明導體的透光率與PET上之裸銀奈米線膜幾乎相同，且混濁度較其

略高。透明導體之電阻率與裸銀奈米線膜保持相同，從而指示基質材料之塗覆並不干擾銀奈米線膜。由此所形成之透明導體為光學清晰的，且其表面電阻率優於PET基板上所形成之金屬氧化物膜(例如ITO)或與其相當。

此外，帶測試並不改變透明導體之電阻率或透光率，且僅略增加混濁度。

表1

透明介質	透光率(%)	混濁度(%)	電阻率( $\Omega/\square$ )
PET	91.6	0.78	非導電性
PU/PET	92.3	0.88	非導電性
AgNW/PET	87.4	4.76	60
AgNW/PU/PET	87.2	5.74	60
帶測試之後	87.2	5.94	60

### 實例3

#### 加速H<sub>2</sub>S腐蝕測試

諸如硫化氫(H<sub>2</sub>S)之硫化物為已知之腐蝕劑。在大氣硫化物之存在下，金屬奈米線(例如銀)之電學特性可潛在受影響。有利的是，透明導體之基質充當氣體滲透障壁。此在某種程度上防止大氣H<sub>2</sub>S接觸嵌入基質中之金屬奈米線。如本文所述，金屬奈米線之長期穩定性另外可藉由將一或多種腐蝕抑制劑併入基質中而獲得。

在美國，空氣中之H<sub>2</sub>S量為每十億份約0.11-0.33份(ppb)。此含量上，預期腐蝕發生達持久時期。因此，設計加速H<sub>2</sub>S腐蝕測試以提供H<sub>2</sub>S腐蝕之極端狀況。

將剛煮熟之蛋黃搗碎且密封於塑膠袋中。將H<sub>2</sub>S計(Industrial Scientific, GasBadge Plus-硫化氫專用氣體監測儀)插入該袋中以監測H<sub>2</sub>S自蛋黃之釋放。圖23展示歷時24小時H<sub>2</sub>S氣體之典型釋放分佈圖。袋中H<sub>2</sub>S初始增長之後，氣體含量下降，從而指示該氣體已擴散至可滲透袋之外。然而，袋中H<sub>2</sub>S氣體之含量(峰值為7.6 ppm)大大超

過大氣 $H_2S$ 氣體含量。

根據實例2製備PET上之裸銀奈米線膜。將該膜置放於一裝有剛煮熟蛋黃之塑膠袋中。該膜在兩小時內開始變黑，從而指示銀已經銹蝕且形成黑色 $Ag_2S$ 。相反，直至2-3天後才觀察到聚胺基甲酸酯基質中之銀奈米線膜之顏色變化，從而指示該聚胺基甲酸酯基質充當減緩 $H_2S$ 氣體滲透之障壁。

#### 實例4

##### 併入腐蝕抑制劑

製備以下導電膜樣品。對於每一樣品使用PET基板。在某些樣品中，在製備該等導電膜期間併入腐蝕抑制劑，包括苯并三唑、二硫代噻二唑及丙烯醛。

根據實例2中所述之方法製備樣品1-2。不存在腐蝕抑制劑。

樣品1為裸銀奈米線之導電膜。

樣品2為聚胺基甲酸酯基質中之銀奈米線之導電膜。

樣品3-6藉由首先在PET基板上形成裸銀奈米線膜(意即樣品1)而製備。其後，在基質材料之塗覆製程期間併入多種腐蝕抑制劑。

樣品3藉由將苯并三唑(BTA)於甲基乙基酮(MEK)中之0.1 w/v%溶液塗覆於裸銀奈米線膜上，隨後塗覆聚胺基甲酸酯(PU)於MEK(1:4)中之基質材料而製備。

樣品4藉由首先將1.5 v/v%之二硫代噻二唑併入基質材料PU/MEK(1:4)中，隨後將該基質材料塗覆於裸銀奈米線膜上而製備。

樣品5藉由首先將裸銀奈米線膜浸漬於二硫代噻二唑於MEK中之1.5 v/v%溶液中，隨後塗覆具有1.5 v/v%二硫代噻二唑之基質材料PU/MEK(1:4)而製備。

樣品6藉由首先將1.5 v/v%之丙烯醛併入基質材料PU/MEK(1:4)中，隨後將該基質材料塗覆於裸銀奈米線膜上而製備。

如實例3中所述，在加速 $H_2S$ 處理前後量測樣品1-6之光學及電學特性。圖24A、24B及24C中展示結果。

圖24A展示 $H_2S$ 處理前及 $H_2S$ 處理後24小時樣品1-6之透光率量值。為達成比較之目的，亦將每一樣品之透光率減少量繪入圖表中。在 $H_2S$ 處理之前，展示所有樣品為光學清晰的(透光率高於80%)。 $H_2S$ 處理24小時後，由於不同程度之銀銹蝕，所有樣品均遭受透光率減少。

如所預期，樣品1之透光率減少最多。樣品3及6表現得與僅基質樣品(樣品2)差不多。然而，與僅基質樣品相比，樣品4及5之透光率降低較少，從而指示腐蝕抑制劑二硫代噻二唑有效防止銀奈米線受腐蝕。

圖24B展示 $H_2S$ 處理前及 $H_2S$ 處理後24小時樣品1-6之電阻量測值。為達成比較之目的，亦將每一樣品之電阻增加量繪入圖表中。如所展示，儘管對於一些樣品而言電學特性降級之開始顯著延遲，但除樣品4以外所有樣品均遭受電阻顯著增加且有效變成非導電性。樣品4之電阻僅適度增加。注意儘管樣品4及樣品5具有相同腐蝕抑制劑(二硫代噻二唑)，但 $H_2S$ 對兩樣品之影響明顯不同。此意味塗覆製程可影響給定腐蝕抑制劑之有效性。

圖24C展示 $H_2S$ 處理前及 $H_2S$ 處理後24小時樣品1-6之混濁量測值。為達成比較之目的，亦將每一樣品之混濁度變化繪入圖表中。所有樣品均展示混濁量測值增加。除樣品1及6以外，樣品2-5中每一者之混濁度均在可接受範圍內(小於10%)。

展示樣品4具有耐腐蝕性 $H_2S$ 氣體之最佳總效能。藉由將腐蝕抑制劑(二硫代噻二唑)併入基質中，透明導體展示優於不存在腐蝕抑制劑之樣品2的明顯優勢。

注意此等加速測試中之 $H_2S$ 含量遠大於大氣 $H_2S$ 。因此，預期類

似於樣品4製備之透明導體在大氣H<sub>2</sub>S之存在的情況下甚至將更佳。

### 實例5

#### 金屬奈米線網路層之壓力處理

表2說明向基板上之銀奈米線網路層(或"網路層")之表面施加壓力之兩個試驗的結果。

特定言之，將寬度為70 nm至80 nm左右且長度為8 μm左右之銀奈米線沈積於Autoflex EBG5 PET基板上。在沈積奈米線之前用氫電漿處理該基板。根據實例2中所述之方法形成網路層。壓力處理之前未將基質材料塗覆於該等網路。在剛性台頂面上使用單一不銹鋼捲筒進行表2中所列之試驗。所處理之網路層區域為3至4吋寬且3至4吋長。

表2

製程	試驗1	試驗2	透射率(%)	混濁度(%)
	R(Ω/平方)	R(Ω/平方)		
(初始)	16000	400000	88.2	3.34
以340 psi進行1次滾軋	297	690	87.3	3.67
以340 psi進行1次滾軋	108	230	87.2	4.13
以340 psi進行1次滾軋	73	127	86.6	4.19
以340 psi進行1次滾軋	61	92	87.1	4.47
以340 psi進行1次滾軋	53	86	86.6	4.44
Ar電漿	38	62	88.0	4.19

在施加任何壓力之前，網路層具有"原始"列中所指示之電阻(該等網路層未用電漿前處理)。表2之每一列指示以約340 psi在該整個網路層上相繼進行單一滾軋。

每一試驗中，將網路層滾軋5次。其後，向該網路層應用電漿處理。每次滾軋之後之電阻如第二(第一試驗)行及第三(第二試驗)行中所列。第二試驗之透射率及混濁度變化分別如第四及第五行中所列。如所展示，確定每一試驗之網路層之電導率藉由向其表面施加壓力而

增加。

如上文表2中所展示，藉由捲筒向網路層施加壓力可減少該層之透光率且增加混濁度。如下文表3中所展示，壓力處理之後的洗滌製程可改良網路層之透射率且減少其混濁度。

表3

製程	電阻( $\Omega/\square$ )	透射率(%)	混濁度(%)
(初始)	700,000	86.4	4.77
以340 psi進行2次滾軋	109	85.6	5.24
肥皂及水洗滌	44	86.0	4.94
Ar電漿	24	85.9	4.81

如表3中所展示，藉由在剛性表面上用單一不銹鋼桿以約340 psi兩次滾軋而向網路層施加壓力減少網路層之透光率且增加其混濁度。然而，滾軋之後用肥皂及水洗滌該網路層增加透射率且減少混濁度。氬電漿處理進一步改良透射率及混濁度。

壓力處理之後，可如實例2中先前所述塗覆基質材料。

### 實例6

#### 導電層之光圖案化

圖25A說明一種直接使以奈米線為主之透明導體膜圖案化之方法。在此實例中，最初根據實例2中所述之方法在玻璃基板604上形成銀奈米線網路層("網路層")600。將兩個固持器610置放於玻璃基板604上以界定用於形成基質之區域614。在區域614內之網路層600上塗覆包含預聚物混合物之光固化基質材料618。將遮罩620置放於固持器610上。遮罩620為具有大量約500  $\mu\text{m}$ 寬之黑線624之玻璃載片。隨後將基質材料在Dymax 5000燈下照射90秒。該基質材料在曝露於光之區域中固化且在由黑線遮蔽之區域中保持液態。

如圖25B中所展示，在上文所述之光圖案化之後獲得導電膜

630。較亮區域634係經曝露於UV照射且暗區域638係經遮蔽不受光曝露。使導電膜640進一步經受膠帶或黏性捲筒處理以移除未固化區域644中之基質材料及奈米線。如所展示，未固化區域644與固化區域648之間的對比明顯。膠帶處理之後，奈米線之濃度下降至未固化區域644中之滲透臨限值以下。使用精細探針尖端進行電學量測展示未固化區域644為非導電性。

圖26A-F展示較高放大倍率下之光圖案化導電層。圖26A展示在光固化之後立即得到的導電膜640(5×)。圖26B展示膠帶處理之後的導電膜640(5×)，其中固化區域648看似較未固化區域644更亮。在更高放大倍率下(圖26C及26D, 20×)，可觀察到未固化區域644之奈米線濃度低於固化區域648。此對比在圖26E及26F(100×)中更明顯。

以下為適用作此實例中所用之基質材料之三種光固化調配物：

#### 調配物1

75%丙烯酸2-乙基己酯；

20%三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)；

1%增黏劑(GE Silquest A1100)；

0.1%抗氧化劑(Ciba Irgonox 1010ff)及

4%光引發劑(Ciba Irgacure 754)

#### 調配物2

73.9%丙烯酸2-乙基己酯；

20%三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)；

1%增黏劑(GE Silquest A1100)；

0.05%抗氧化劑(Ciba Irgonox 1010ff)及

5%光引發劑(Ciba Irgacure 754)

#### 調配物3

73.1%三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)

22.0%三羥甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)

4.9%光引發劑(Ciba Irgacure 754)

0.03%抗氧化劑(4-甲氧基酚)

作為使用膠帶或黏性捲筒移除未固化區域中之基質材料及奈米線之替代法，可使用溶劑以洗滌未固化區域。如圖27A-D中所展示，如上文所述製備導電膜700且將其經由黃銅孔罩曝露於UV照射。圖27A展示用乙醇洗滌及擦拭之後的固化區域(導電區域)710及未固化區域720。圖27B-D以漸增放大倍率說明未固化區域720中與固化區域710中奈米線濃度之對比。在未固化區域720中，已藉由乙醇洗滌移除多數未固化基質材料及銀奈米線。因此，光圖案化根據預定圖案產生導電區域及非導電區域。

本說明書中所參考及/或申請案資料表(包括但不限於[插入列表])中所列之上述美國專利、美國專利申請公開案、美國專利申請案、外國專利、外國專利申請案及非專利公開案均以全文引用的方式併入本文中。

經由前述，應瞭解儘管為達成說明之目的，本文已描述本發明之特定實施例，但可在不偏離本發明之精神及範疇之情況下進行多種修改。因此，本發明僅受限於所附申請專利範圍。

#### 【圖式簡單說明】

圖1為奈米線之示意圖。

圖2為說明金屬奈米線之光吸收分佈之圖表。

圖3為說明多種光波長下銀奈米橢球之預期光學特性之圖表。

圖4為說明基於線直徑的奈米線之多種電阻率特性之預期值的圖表。

圖5為說明作為奈米線直徑之函數的預期總電阻率之圖表。

圖6展示連接於兩金屬接點之間的單一銀奈米線的SEM影像。

圖7說明充當透明導體之生物模板之絲狀蛋白質的網路。

圖8說明經由多種結合位點耦合至導電粒子之蛋白質骨架。

圖9說明基於相關肽耦合之生物模板之導電網路之形成。

圖10A示意性說明以金屬奈米線為主之透明導體之實施例。

圖10B示意性說明以金屬奈米線為主之透明導體之另一實施例。

圖10C示意性展示以金屬奈米線為主之透明導體之又一實施例，其中部分奈米線暴露於該透明導體之表面上。

圖10D展示突出透明導體之表面外之銀奈米線的SEM影像。

圖10E示意性說明以金屬奈米線為主之透明導體之另一實施例。

圖11示意性說明以金屬奈米線為主具有多層結構之透明導體之又一實施例。

圖12展示具有用於輸送氣相抑制劑(VPI)之儲集器之透明導體結構。

圖13A-13D展示藉由薄片塗覆製造透明導體過程之實例。

圖14A展示藉由捲繞塗覆製造透明導體過程之實例。

圖14B展示藉由捲繞塗覆製造透明導體過程之另一實例。

圖15A展示用於製造透明導體之捲繞塗覆系統及流程。

圖15B展示施加壓力之後處理後導電層之SEM影像。

圖16A-16C展示層壓製程之一實例。

圖17A-17C展示層壓製程之另一實例。

圖18展示使導電層光圖案化之一實例。

圖19A-19B展示適於捲繞塗覆製程之連續光圖案化方法之一實例。

圖20展示製造圖案化透明導體之部分系統及過程。

圖21展示包含以金屬奈米線為主之透明電極之顯示裝置。

圖22展示包含以金屬奈米線為主之兩個透明導體之觸控式螢幕

16	金屬奈米線
16a	奈米線
16b	奈米線末端
16c	奈米線中間段
18	基質
19	表面
20	多層透明導體
22	層
24	層
26	層
30	表面
32	邊緣封件
36	間隔器
40	儲集器
44	單層
100	捲筒
105	上表面
110	金屬奈米線分散液層
114	金屬奈米線網路層
116	基質材料層
118	捲軸
120	行進路徑
122	儲存槽
124	金屬奈米線分散液
128	孔
132	金屬奈米線分散液之連續流

140	塗覆捲筒
144	下表面
146	捲繞塗覆系統
147	捲取軸
148	供應捲軸
150	行進路徑
160	前處理台
164	金屬奈米線沈積台
166	金屬奈米線分散液
168	金屬奈米線分散液層
172	漂洗台
176	乾燥台
180	金屬奈米線網路層
184	後處理台
185	表面
186	捲筒
187	捲筒
188	基質沈積台
190	基質材料
192	基質材料層
198	圖案化台
200	固化台
204	導電層
210	基質
214	後處理台
230	層壓結構

240	可撓性供體基板
244	釋離層
250	導電層
260	基板
262	表面
270	層壓結構
274	面塗層
278	黏接層
280	黏接表面
300	預聚物塗層
310	照射源
314	遮罩
320	區域
324	未固化區域
330	旋轉圓筒
332	傳送帶
334	外部
338	開口
340	防護狹縫/視準儀
350	圖案化帶
352	外部
354	捲筒
360	開口
370	洗滌台
374	裸金屬奈米線區域
380	固化區域/導電區域



## 發明摘要

※申請案號：105112855 (由102144742分割)

※申請日：95.8.14 ※IPC 分類：H01L

## 【發明名稱】(中文/英文)

以奈米線為主之透明導體

NANOWIRES-BASED TRANSPARENT CONDUCTORS

## 【中文】

本發明描述一種包括一塗覆於一基板上之導電層之透明導體。更特定言之，該導電層包含一可嵌入一基質中之奈米線網路。該導電層為光學透明且為可撓性。其可經塗覆或層壓至包括可撓性及剛性基板之多種基板上。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（10A）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 10 透明導體
- 12 導電層
- 14 基板
- 16 金屬奈米線

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

（無）

現之照明水平，及 $e^{-ax}$ 為透明因子。在該透明因子中， $a$ 為吸收係數及 $x$ 為層之厚度。透明因子接近1但小於1之層可視為大體上透明。

如現將在圖2-5中說明，在不同光波長下，層可具有不同透明因子。

圖2展示金屬奈米線在多種光波長下之光學特性。在屬於可見光譜範圍內之約400 nm至640 nm之間的波長下，金屬奈米線可為透明的。650 nm波長以上，奈米線視諸如該奈米線之組成、其截面直徑及其他因素之因素而產生散射。

圖3展示在多種光波長下銀奈米橢球之消光截面。銀奈米橢球對波長介於400與440奈米之間之窄帶光及對波長700 nm以上之光展示高消光係數。然而，其在屬於可見範圍內介於約440與約700 nm之間大體上透明。

圖4及5展示基於金屬奈米線之直徑使其電阻率理論模型化之結果。對於較大直徑之奈米線，儘管其將吸收較多光，但電阻率大體上降低。如在圖4中可見，在直徑小於10 nm之處，基於晶界及表面散射之對電阻率的效應較高。隨著直徑增加，此等效應急劇下降。因此，對於直徑自10 nm增加至100 nm以上，總電阻率大大降低(亦參見圖5)。然而，此電學特性之改良與必須與需要透明導體之應用的降低透明度保持平衡。

圖6展示單一Ag奈米線4，其在其他兩個端子6a與6b之間延伸以提供自端子6a至端子6b之導電路徑。術語"端子"包括接觸墊、導電節點及可電性連接之任何其他起始點及終止點。選擇Ag奈米線之縱橫比、大小及形狀以提供所要光學及電學特性。選擇將提供Ag奈米線之給定密度之該等線的數目以提供將端子6a耦接至端子6b之可接受之導電特性。舉例而言，數百個Ag奈米線4可自端子6a延伸至端子6b以提供低電阻導電路徑，且可選擇濃度、縱橫比、大小及形狀以提供大

體上透明之導體。因此，使用複數個Ag奈米線自端子6a至端子6b提供透明導電。

如可瞭解，端子6a至端子6b之距離可使得該等所要光學特性並非藉由單一奈米線獲得。複數個多種奈米線可需要在不同點處彼此連接以提供自端子6a至端子6b之導電路徑。根據本發明，基於所要光學特性選擇奈米線。隨後，選擇提供所要導電路徑及彼路徑上之總電阻之奈米線數目以達成自端子6a至端子6b之導電層可接受之電學特性。

透明層之電導率主要由以下因素控制：a)單一奈米線之電導率，b)端子之間奈米線之數目，及c)該等奈米線之間的連通性。某一奈米線濃度(亦稱為滲透臨限值)以下，由於該等奈米線間隔太遠，因此端子之間的電導率為零，意即未提供連續電流路徑。此濃度以上，存在至少一個可用電流路徑。隨著提供更多電流路徑，該層之總電阻將降低。

導電奈米線包括金屬奈米線及其他具有高縱橫比(意即高於10)之導電粒子。非金屬奈米線之實例包括(但不限於)碳奈米管(CNT)、金屬氧化物奈米線、導電聚合物纖維及其類似物。

如本文所用之"金屬奈米線"係指包含元素金屬、金屬合金或金屬化合物(包括金屬氧化物)之金屬線。金屬奈米線之至少一個截面尺寸小於500 nm，且較佳小於100 nm，且更佳小於50 nm。如上文所說明，金屬奈米線之縱橫比(長度：寬度)大於10，較佳大於50，且更佳大於100。合適金屬奈米線可以任何金屬為主，包括(但不限於)銀、金、銅、鎳及鍍金銀。

金屬奈米線可藉由此項技術中已知之方法製備。詳言之，銀奈米線可藉由銀鹽(例如硝酸銀)在多元醇(例如乙二醇)及聚(乙炔吡咯啉酮)存在下進行溶液相還原而合成。大規模生產均一大小之銀奈米線可根據例如Xia, Y.等人之Chem. Mater. (2002), 14, 4736-4745及Xia, Y.

等人之Nanoletters (2003) 3(7), 955-960中所述之方法來製備。

或者，金屬奈米線可使用可礦化之生物模板(或生物骨架)製備。舉例而言，諸如病毒及噬菌體之生物材料可充當產生金屬奈米線之模板。在某些實施例中，該等生物模板可經設計以展示對諸如金屬或金屬氧化物之特定類型材料之選擇性親和力。生物製造奈米線之較詳細描述可發現於例如Mao, C.B.等人之"Virus-Based Toolkit for the Directed Synthesis of Magnetic and Semiconducting Nanowires", (2004) Science, 303, 213-217；Mao, C.B.等人之"Viral Assembly of Oriented Quantum Dot Nanowires", (2003) PNAS，第100卷，第12號，6946-6951；Mao, C.B.等人之"Viral Assembly of Oriented Quantum Dot Nanowires", (2003) PNAS, 100(12), 6946-6951；美國申請案第10/976,179號及美國臨時申請案第60/680,491號中，該等文獻之全文以引用的方式併入本文中。

更特定言之，導電材料或導體(例如，金屬奈米線)可基於該導電材料與生物模板上之某些結合位點(例如，肽序列)之間的親和力而直接結合至生物模板。

在其他實施例中，導電材料可藉由成核方法產生，其間將前驅物轉化成結合至生物模板之導電粒子，該等導電粒子能夠進一步生長至連續導電層中。此方法亦稱為"礦化"或"電鍍"。舉例而言，可在還原劑存在下，將金屬前驅物(例如，金屬鹽)轉化成元素金屬。所得元素金屬結合至該等生物模板且生長至連續金屬層中。

在其他實施例中，最初使晶種材料層成核至生物材料上。其後，可將金屬前驅物轉化成金屬且將其電鍍於該晶種材料層上。例如可基於引起成核且使含有相應金屬前驅物之溶液長出金屬之材料來選擇晶種材料。為達成說明之目的，含有鈮之晶種材料層可致使Cu或Au礦化。作為一特定實例，為產生Cu導體，可接受之晶種材料可含

學清晰的。

在一實施例中，層22為抗反射層，層24為黏接層，及層26為硬塗層。

在另一實施例中，層22為硬塗層，層24為障壁層，及層26為抗反射層。

在又一實施例中，層22為抗反射層、抗眩光層、障壁層及硬塗層之組合，層24為黏接層，及層26為抗反射層。

"抗反射層"係指可減少透明導體之反射表面上之反射損失的層。因此抗反射層可位於該透明導體之外表面上，或作為層間之界面。適用作抗反射層之材料為此項技術中所熟知，包括(但不限於)：含氟聚合物、含氟聚合物摻合物或共聚物，例如參見美國專利第5,198,267號、第5,225,244號及第7,033,729號。

在其他實施例中，反射損失可藉由控制抗反射層之厚度而有效減少。舉例而言，參看圖11，可控制層22之厚度以使得表面30之光反射相互抵消。因此，在多種實施例中，抗反射層為約100 nm厚或200 nm厚。

反射損失亦可藉由適當使用紋理表面而減少，例如參見美國專利第5,820,957號及關於來自MacDiarmid Autotype之MARAG™及Motheye™產物之文獻，[http://www.autotype.com/AADocume.nsf/0/37099D0F8C31DABB80256E8D0037D089/\\$File/Autoflex%20MARAG.pdf](http://www.autotype.com/AADocume.nsf/0/37099D0F8C31DABB80256E8D0037D089/$File/Autoflex%20MARAG.pdf)。

"抗眩光層"係指可藉由在表面上提供精細粗糙度以使反射散射而減少透明導體之外表面上之不當反射的層。合適抗眩光材料為此項技術中所熟知，包括(但不限於)矽氧烷、聚苯乙烯/PMMA摻合物、漆(例如，乙酸丁酯/硝化纖維素/蠟/醇酸樹脂)、聚噻吩、聚吡咯、聚胺基甲酸酯、硝化纖維素及丙烯酸酯，其中所有均可包含諸如膠狀或煨

/或交聯以形成如本文所述之聚合基質的單體混合物或寡聚物或部分聚合物之混合物。根據所要聚合基質選擇合適單體或部分聚合物在熟習此項技術者之知識範圍內。

在一較佳實施例中，預聚物為光固化的，意即該預聚物曝露於照射之後進行聚合及/或交聯。如將較詳細描述，以光固化預聚物為主之基質可藉由在選擇性區域內曝露照射而圖案化。在其他實施例中，該預聚物為熱固化的，其可藉由選擇性曝露於熱源中而圖案化。

基質材料通常為液體。該基質材料視情況可包含溶劑。可使用可有效使基質材料溶劑化或分散之任何非腐蝕性溶劑。合適溶劑之實例包括水、醇、酮、四氫呋喃、烴(例如環己烷)或芳族溶劑(苯、甲苯、二甲苯等等)。溶劑更佳為揮發性溶劑，其沸點不高於200°C、不高於150°C或不高於100°C。

在某些實施例中，基質材料可包含交聯劑、聚合抑制劑、穩定劑(例如包括抗氧化劑、UV穩定劑以達成較長保存期限)、界面活性劑及其類似物。在其他實施例中，基質材料可進一步包含腐蝕抑制劑。

如本文所說明，透明導體可(例如)藉由薄片塗覆、捲繞塗覆、印刷及層壓而製造。

### 薄片塗覆

薄片塗覆適於將導電層塗覆於任何基板上，尤其為剛性基板上。

圖13A-13B展示藉由薄片塗覆製造透明導體之一實施例。將捲筒100預浸漬於金屬奈米線分散液中(未展示)。捲筒100可在基板14之整個上表面105上滾軋，從而將金屬奈米線分散液層110留於上表面105上(圖13A)。使層110乾燥且在上表面105上形成一金屬奈米線網路層114(圖13B)。

該基板可需要前處理以使得能夠沈積黏附於該基板之均一金屬

奈米線分散液層110用於後續處理步驟。此處理可包括溶劑或化學洗滌、加熱、沈積視情況經圖案化之中間層以呈予該奈米線分散液適當化學或離子態，以及可包括諸如電漿處理、UV-臭氧處理或電暈放電之進一步表面處理。

舉例而言，中間層可沈積於基板之表面上以固定奈米線。該中間層使該表面功能化且使其改質以使奈米線容易結合至基板。在某些實施例中，中間層可在沈積奈米線之前塗覆於基板上。在其他實施例中，中間層可與奈米線共同沈積。

在某些實施例中，諸如多肽之多功能性生物分子可用作中間層。多肽係指由肽(醯胺)鍵接合之聚合序列之胺基酸(單體)。多肽中之胺基酸單體可相同或不同。具有側鏈官能基(例如胺基或羧酸基)之胺基酸為較佳的。因此合適多肽之實例包括聚-L-離胺酸、聚-L-麩胺酸及其類似物。多肽可在奈米線沈積之前塗覆於基板上。或者，多肽可與奈米線分散液共同沈積於基板上。包括玻璃、聚酯基板(例如聚對苯二甲酸乙二酯)之許多基板展示對多肽之親和力。

有利的是，中間層可以預定圖案沈積，其使得能夠根據相同圖案沈積奈米線。

所形成之奈米線網路層可進一步需要後處理以使其導電。此後處理可為包括如將在下文較詳細描述之經受熱、電漿、電暈放電、UV臭氧或壓力之過程步驟。

在一些實施例中，捲筒100可浸漬於基質材料中且越過網路層114滾軋以形成基質材料層116(圖13C)。如圖13D中所展示，使該基質材料層116固化以獲得基質且可獲得圖10A-10E之結構。

應瞭解刷子、壓印器、噴霧施料器、槽模施料器或任何其他合適施料器可用於替代捲筒100。有利的是，具有預定圖案之凹槽之捲筒或壓印器可用於塗覆經圖案化之金屬奈米線分散液層或基質材料

充分表面活化用於增強之濕潤及黏著性結合。作為一說明性實例，氧電漿處理可在March PX250系統中使用以下操作參數進行：150 W, 30 sec, O<sub>2</sub>流速：62.5 sccm，壓力：約400毫托。

在其他實施例中，表面處理可包括將中間層沈積於基板上。如上文所說明，中間層通常對奈米線與基板均展示親和力。因此，中間層能夠固定奈米線且使得該等奈米線黏附於基板。適用作該中間層之代表性材料包括多功能生物分子，包括多肽(例如，聚-L-離胺酸)。

其他例示性表面處理包括用溶劑進行表面洗滌、電暈放電及UV/臭氧處理，所有均為熟習此項技術者已知。

其後，基板14繼續向金屬奈米線沈積台164行進，其輸送如本文所界定之金屬奈米線分散液166。該沈積台可為如圖14A中所述之儲存槽、噴霧裝置、刷塗裝置及其類似物。金屬奈米線分散液層168沈積於上表面105上。或者，可使用印刷裝置以將圖案化金屬奈米線分散液塗層塗覆於基板上。舉例而言，可使用具有預定圖案凹槽之壓印器或捲筒。該壓印器或捲筒可藉由此項技術中已知之方法連續浸漬於金屬奈米線分散液中。

層168視情況可在漂洗台172處漂洗。其後，層168在乾燥台176處乾燥以形成金屬奈米線網路層180。

視情況，網路層180可在後處理台184處處理。舉例而言，以氬或氧電漿對金屬奈米線進行表面處理可改良網路層180之透明度及電導率。作為一說明性實例，Ar或N<sub>2</sub>電漿可在March PX250系統中使用以下操作參數進行：300 W, 90 sec(或45 sec)，Ar或N<sub>2</sub>氣體流速：12 sccm，壓力：約300毫托。亦可使用其他已知表面處理，例如電暈放電或UV/臭氧處理。舉例而言，Enercon系統可用作空氣中之電暈處理器，在7 kW下歷時70"。

作為後處理之一部分，網路層可進一步經壓力處理。更特定言

之，網路層180經由向網路層180之表面185施加壓力的捲筒186及187饋入。應瞭解亦可使用單一捲筒。

有利的是，向根據本文所述之方法製造之金屬奈米線網路層施加壓力可增加導電層之電導率。

詳言之，可藉由使用一或多個捲筒(例如，圓柱形桿)向根據本文所述之方法製造之導電薄片透明導體的一或兩個表面施加壓力，其中一或兩個捲筒之長度尺寸可(但並非必需)大於導電層之寬度尺寸。若使用單一捲筒，則網路層可置放於剛性表面上且當向該單一捲筒施加壓力時，該捲筒使用已知方法在該導電層之整個暴露表面上滾軋。若使用兩個捲筒，則網路層可如圖15A所展示在兩個捲筒之間被滾軋。

在一實施例中，可藉由一或多個捲筒向透明導體施加50至3400 psi。亦認為可施加100至1000 psi、200至800 psi或300至500 psi。較佳在塗覆任何基質材料之前向透明導體施加壓力。

若使用兩個或兩個以上捲筒嚮導電薄片施加壓力，則可使用"夾持"或"夾緊"捲筒。夾持或夾緊捲筒為此項技術中所充分瞭解且(例如)討論於2004年3月，3M Technical Bulletin "Lamination Techniques for Converters of Laminating Adhesives"中，該文獻以全文引用的方式併入本文中。

確定在應用如上文所討論之電漿處理之前或之後向金屬奈米線網路層施加壓力改良其電導率，且其可與或不與先前或後續電漿處理一起進行。如圖15A中所展示，捲筒186及187可在網路層180之整個表面185上滾軋單次或多次。若該等捲筒在網路層180上滾軋多次，則滾軋可在相對於平行於薄片之受軋表面之軸的相同方向(例如沿行進路徑150)或不同方向(未展示)上進行。

圖15B為使用不銹鋼捲筒施加約300 psi至約500 psi之後金屬奈米線導電網路810之一部分的SEM影像。導電網路810包括複數個奈米線

基質沈積而形成。

隨後將導電層均一轉移至選擇基板上。詳言之，通常不適用於捲軸式塗覆方法之剛性基板(例如，玻璃)可與導電層一起層壓。如圖16B中所展示，藉由使導電層250之表面262與基板260接觸而將層壓結構230轉移至基板260(例如，玻璃)。在某些實施例中，聚合基質(例如PET、PU、聚丙烯酸酯)提供與基板260之充分黏著。其後，如圖16C中所展示，可撓性供體基板240可藉由將釋離層244與導電層250分離而移除。

在其他實施例中，黏接層可用以在層壓步驟期間提供導電層與基板之間的較佳結合。圖17A展示層壓結構270，其除包含可撓性供體基板240、釋離層244及導電層250以外，包含一面塗層274及一黏接層278。黏接層278具有一黏接表面280。

層壓結構270可藉由結合圖15A所述之捲軸式方法製造，此條件下，捲繞塗覆系統146經調適以提供用於塗覆黏接層及面塗層之額外台。該黏接層如本文所界定(例如聚丙烯酸酯、聚矽氧烷)，且可為壓敏性、熱融性、輻射固化性及/或熱固化性。面塗層可為效能增強層中之一或多者，包括硬塗層、抗反射層、保護膜、障壁層及其類似物。

圖17B中，層壓結構270經由黏接表面280與基板260結合。其後，如圖17C中所展示，可撓性供體基板240藉由將釋離層244與面塗層274分離而移除。

在某些實施例中，在層壓製程期間可使用熱或壓力以增強黏接層(或不存在黏接層情況下為導電層)與基板之間的結合。

在其他實施例中，由於導電層相對於可撓性供體基板與選擇基板之親和力差異，釋離層並非必需的。舉例而言，導電層與玻璃之親和力可較與紡織品供體基板之親和力更高。層壓製程之後，可移除紡

織品供體基板而導電層與玻璃基板牢固結合。

在某些實施例中，在層壓製程期間可能進行圖案化轉移。舉例而言，基板可藉由熱梯度加熱，此根據預定圖案在基板上提供受熱區域及未受熱區域。僅該等受熱區域由於增強之親和力(例如黏著力)而將與導電層一起層壓，因此在基板上提供圖案化導電層。基板上之受熱區域可(例如)藉由位於待加熱基板區域下方之鎳鉻合金線加熱器而產生。

在其他實施例中，圖案化轉移可藉由基於由某些基質材料或黏接劑所顯示之壓敏性親和力之壓力梯度而實現。舉例而言，圖案化層壓捲筒可用以根據預定圖案施加不同壓力。該圖案化層壓捲筒亦可經加熱以增進加壓區域與未加壓區域之間的親和力差異。

在其他實施例中，在層壓製程之前，可根據預定圖案對導電層進行預切割(例如模切割)。在將預切割之導電層轉移至基板之後，保留預定圖案之導電層而沿預切割輪廓移除其餘部分。

### 圖案化

如上文所說明，圖案化導電層可藉由根據圖案選擇性固化預聚物塗層而形成。該固化製程可光解式或熱式進行。圖18說明導電層經光圖案化之實施例。更特定言之，根據本文所述之方法(例如，圖13A-13D)將金屬奈米線網路層114沈積於基板14上。應瞭解基板14可為任何基板，包括可撓性供體基板。

其後，將預聚物塗層300沈積於金屬奈米線網路層114上。照射源310提供用於固化預聚物塗層之光子能。遮罩314位於預聚物塗層300與照射源310之間。曝露之後，僅曝露於照射中之區域(意即，區域320)固化；可藉由用合適溶劑洗滌或刷洗或藉由用黏性捲筒將其除去而移除未固化區域324中之預聚物塗層及奈米線。

光固化預聚物為此項技術中所熟知。在某些實施例中，光固化

裝置。

圖23展示H<sub>2</sub>S氣體自剛煮熟蛋黃之典型釋放分佈圖。

圖24A展示加速H<sub>2</sub>S腐蝕測試前後六個導電膜樣品之透光率。

圖24B展示加速H<sub>2</sub>S腐蝕測試前後六個導電膜樣品之電阻。

圖24C展示加速H<sub>2</sub>S腐蝕測試前後六個導電膜樣品之混濁度。

圖25A展示直接使以奈米線為主之透明導電膜圖案化之一實例。

圖25B展示膠帶處理前後圖案化導電膜之照片。

圖26A-26F展示不同放大倍率程度下膠帶處理前後圖案化導電膜之照片。

圖27A-27D展示溶劑處理前後另一例示性導電膜之照片。

#### 【符號說明】

2	奈米線
4	Ag奈米線
6a	端子
6b	端子
8	蛋白質骨架
8a	結合位點
8b	導電粒子/導電材料
9a	相關肽
9b	相關肽
10	透明導體
10'	透明導體
12	導電層
12'	導電層
12''	導電層
14	基板

384	黏性捲筒
386	非導電區域
400	系統
500	LCD裝置
504	背光
508	偏光器
512	底部玻璃基板
520	第一透明導體條
522	第一對準層
524	資料線
530	間隔器
532	第二對準層
536	液晶
540	第二透明導體條
544	鈍化層
548	有色基質
550	頂部玻璃基板
554	偏光器
560	觸控式螢幕裝置
564	第一透明導體
568	第一基板
572	第一導電層
576	頂部導電表面
580	第二透明導體
584	黏接外殼
584'	黏接外殼

588	第二導電層
592	第二基板
594	內部導電表面
596	間隔器
600	銀奈米線網路層
604	玻璃基板
610	固持器
614	區域
618	光固化基質材料
620	遮罩
624	黑線
630	導電膜
634	較亮區域
638	暗區域
640	導電膜
644	未固化區域
648	固化區域
700	導電膜
710	固化區域/導電區域
720	未固化區域
810	金屬奈米線導電網路
812a	交叉點
812b	交叉點
812c	交叉點
814	頂部奈米線
816	頂部奈米線

818 頂部奈米線  
 $d_1$  直徑  
 $L_1$  長度

## 申請專利範圍

1. 一種製造透明導體之方法，其包含：
  - 將複數個金屬奈米線沈積於基板之表面上，該等金屬奈米線條分散於流體中；
  - 藉由使該液體乾燥而在該基板上形成金屬奈米線網路層；
  - 將基質材料沈積於該金屬奈米線網路層上；
  - 使該基質材料固化以形成基質，該基質及嵌入其中之該等金屬奈米線形成導電層；及
  - 層壓該導電層，其中，該基板係可撓性供體基板。
2. 如請求項1之方法，其中該可撓性供體基板係經釋離層塗覆。
3. 如請求項1或2之方法，其進一步包含自該可撓性供體基板分離該導電層；及施加該導電層轉移至選擇基板。
4. 如請求項3之方法，其中在自該可撓性供體基板分離之前，該導電層係經圖案化。
5. 如請求項1之方法，其中該層壓該導電層係利用一或多個捲筒對該導電層施加壓力。
6. 如請求項5之方法，其中該層壓該導電層係利用所述的一或多個捲筒對該導電層施加約300 psi至約500 psi的壓力。
7. 如請求項1之方法，其中該層壓該導電層係利用一或多個捲筒同時對該導電層施加壓力及熱。
8. 如請求項7之方法，其中所述的一或多個捲筒加熱至約70°C與約200°C之間，並利用加熱後的所述的一或多個捲筒對該導電層施加約10 psi至約500 psi的壓力。
9. 如請求項1之方法，更包含將該金屬奈米線網路層暴露於一金屬

還原劑中之步驟。

10. 如請求項9之方法，其中該金屬奈米線網路層為一銀奈米線網路層，所述的將該金屬奈米線網路層暴露於一金屬還原劑中之步驟包含將該銀奈米線網路層暴露於一銀還原劑中之步驟。
11. 如請求項1之方法，更包含以肥皂及水洗滌該金屬奈米線網路層之步驟。
12. 如請求項1之方法，更包含以氫電漿處理該金屬奈米線網路層之步驟。
13. 如請求項1之方法，其中該基質材料包含預聚物。
14. 如請求項13之方法，其中該預聚物係可光固化的。
15. 如請求項1之方法，其中該基質材料包含交聯劑、聚合抑制劑、UV穩定劑或界面活性劑。
16. 如請求項1之方法，其中該基質材料係可根據圖案沈積，以提供經該金屬奈米線網路層塗覆之區域及未經該金屬奈米線網路層塗覆之區域，該經塗覆之區域固化為圖案化基質。
17. 如請求項1之方法，其中該固化包含選擇性固化，根據圖案，該基質材料形成一固化區域及一未固化區域，其中更包含移除位於該未固化區域中之該基質材料及該等金屬奈米線。
18. 如請求項1之方法，其中該固化包含選擇性固化，根據圖案，該基質材料形成一固化區域及一未固化區域，其中更包含移除位於該未固化區域中之該等金屬奈米線，使位於該未固化區域中之該等金屬奈米線的濃度低於一滲透臨限值，使該未固化區域為非導電性。
19. 一種層壓結構，其包含：  
基板；及  
包含嵌有金屬奈米線網路層之基質且經層壓於基板上之導電

層，

其中，該基板係可撓性供體基板。

20. 如請求項19之層壓結構，其進一步包含位於該可撓性供體基板與該導電層之間之釋離層，該釋離層可自該導電層分離。
21. 如請求項19之層壓結構，其進一步包含位於該導電層之上之黏接層。
22. 如請求項19之層壓結構，其進一步包含位於該可撓性供體基板與該導電層之間之面塗層，該面塗層係與該導電層接觸。
23. 如請求項22之層壓結構，其中該面塗層係硬塗層、保護膜、抗反射層、抗眩光層、障壁層、或其等之組合。
24. 如請求項19之層壓結構，其中該基質係聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚噻吩、聚二乙炔、聚胺基甲酸酯、聚丙烯酸系樹脂、聚矽氧、聚丙烯酸酯、聚矽烷、聚酯、聚氯乙炔、聚苯乙烯，聚烯烴、含氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚降冰片烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、或彼等之共聚物或共混物。
25. 如請求項24之層壓結構，其中該基質係選自聚(3,4-伸乙二氧基噻吩)(PEDOT)、聚苯胺、聚噻吩、及聚二乙炔之導電聚合物。
26. 如請求項19之層壓結構，其中該基質包含交聯劑、聚合抑制劑、UV穩定劑或界面活性劑。
27. 如請求項19之層壓結構，其中該導電層的透光率為至少50%。
28. 如請求項19之層壓結構，其中該導電層的透光率為至少80%。

106年6月6日修正  
圖1至27

圖式

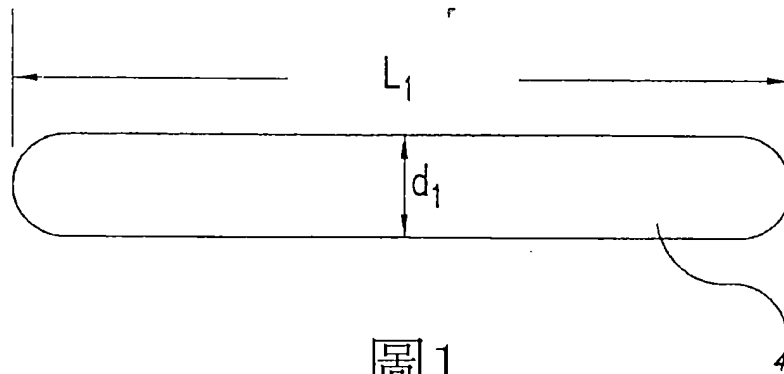


圖1

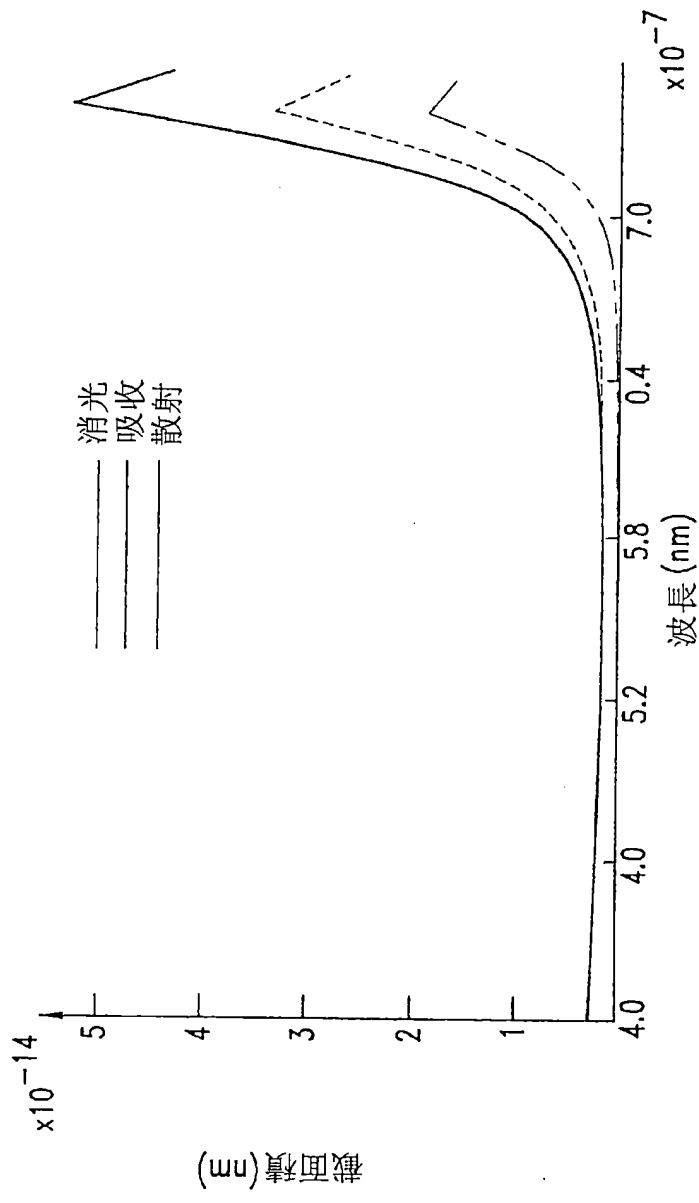


圖2

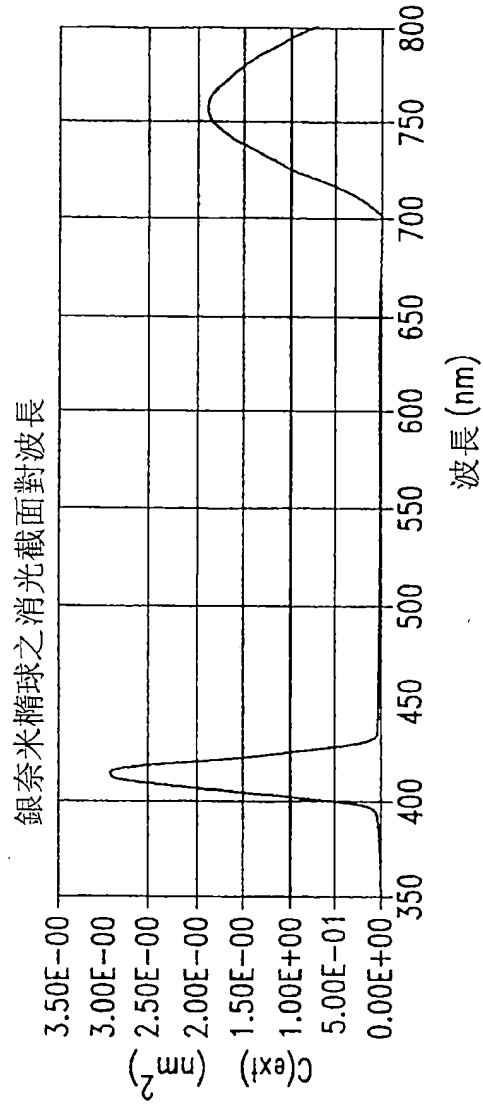


圖3

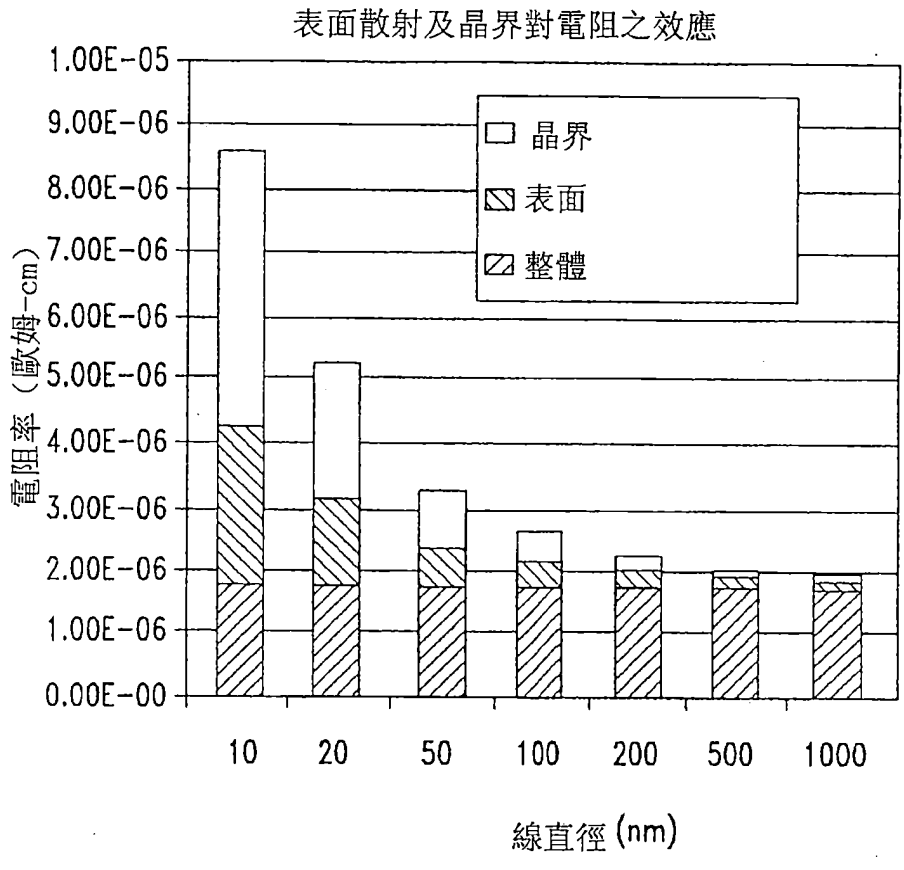


圖 4

奈米線直徑對電阻率之效應

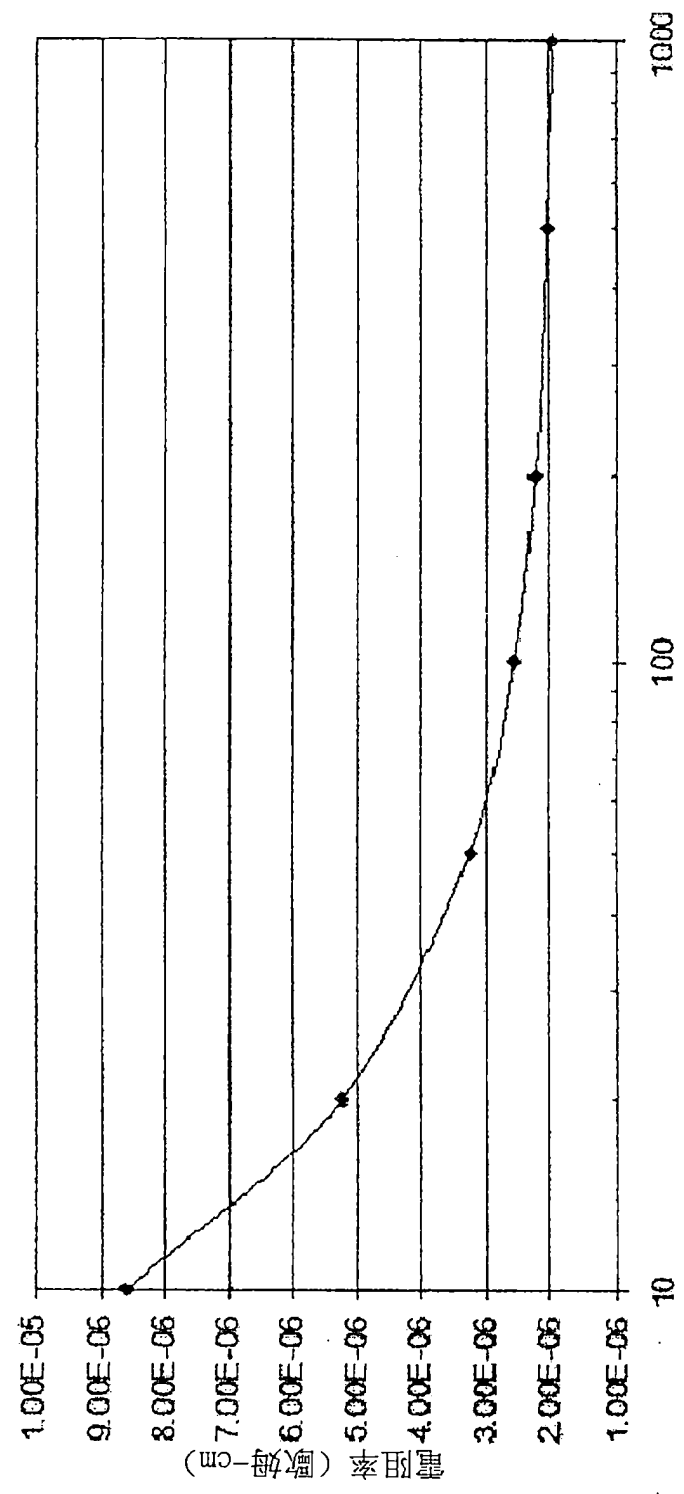
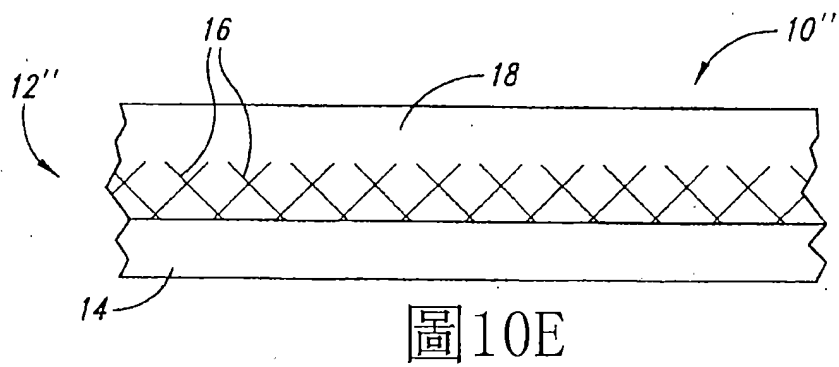
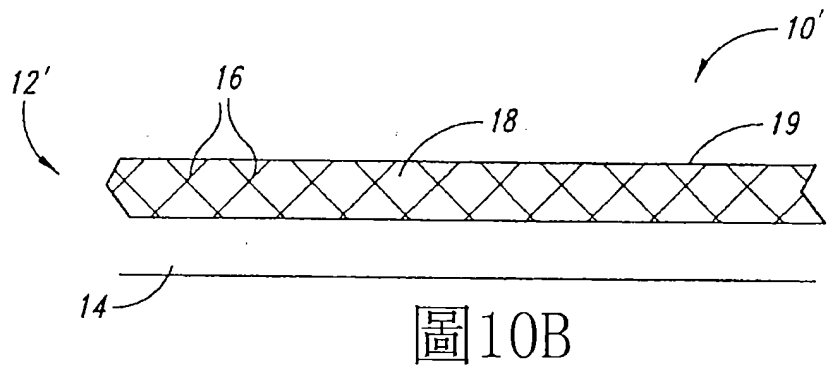
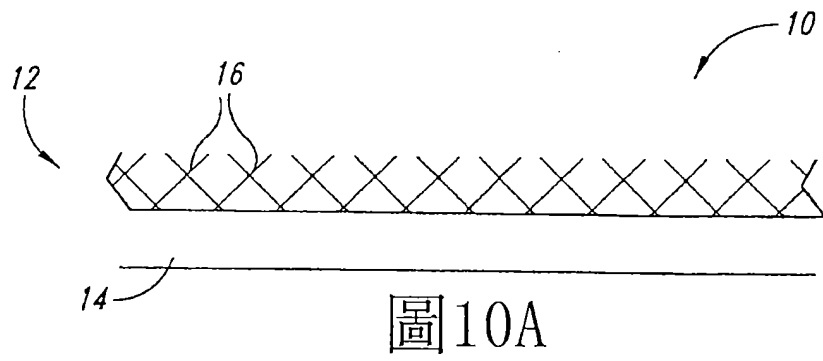


圖5



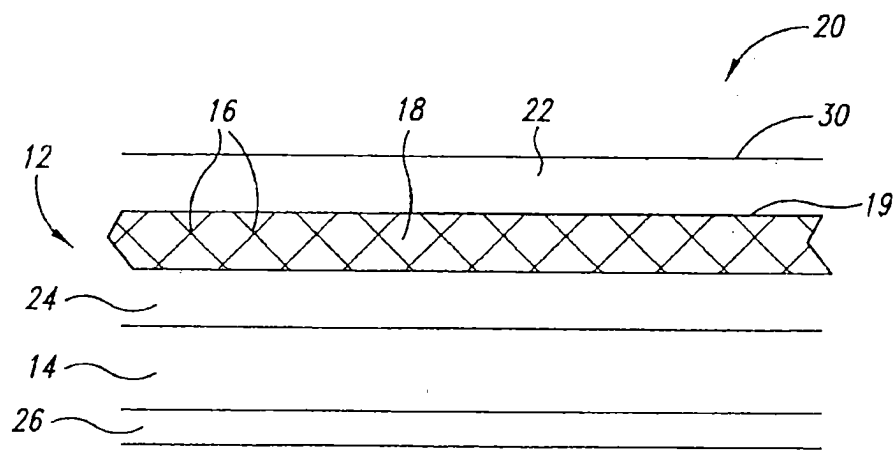


圖11

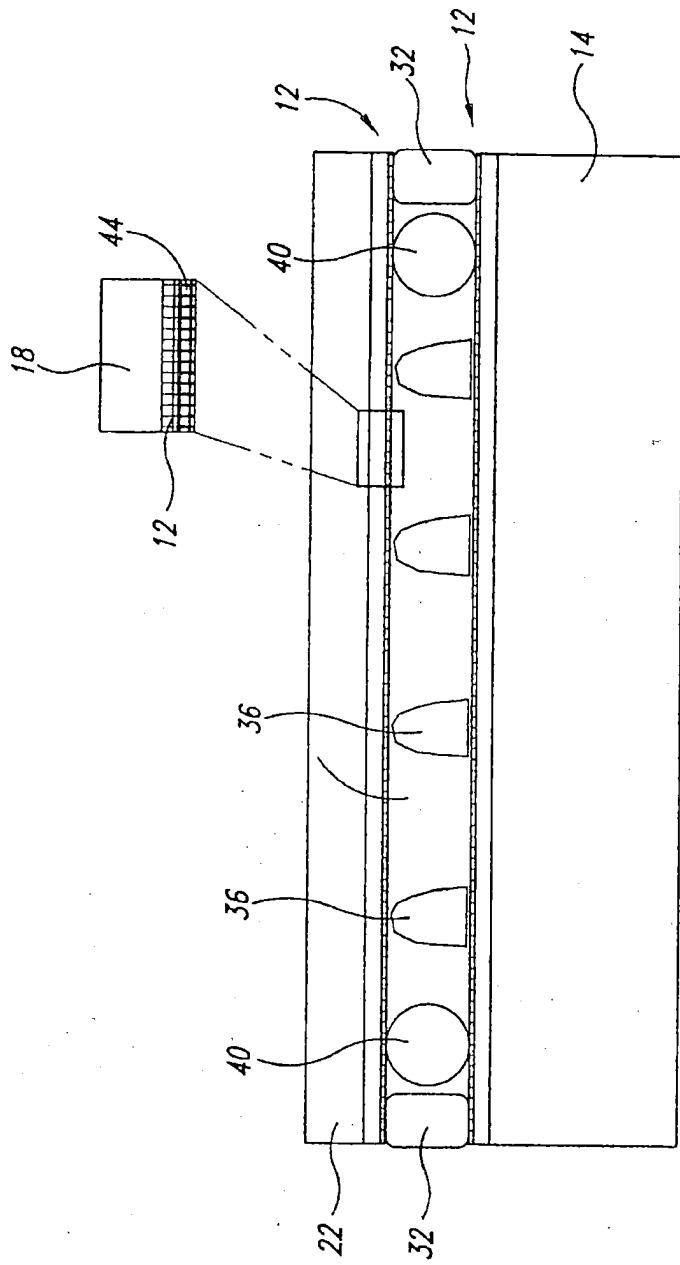
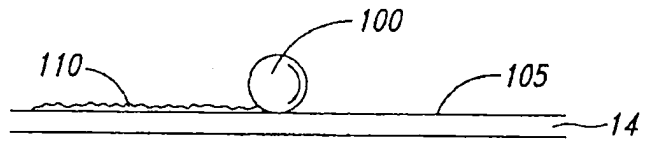
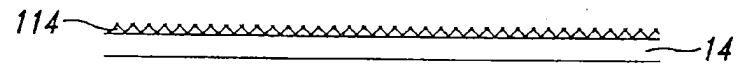


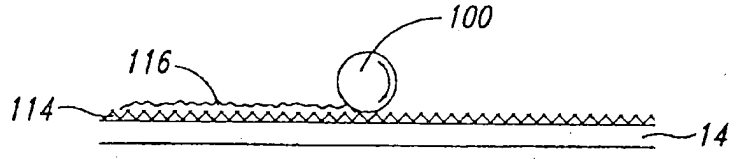
圖12



干燥  
↓  
圖13A



塗覆基質材料  
↓  
圖13B



固化  
↓  
圖13C

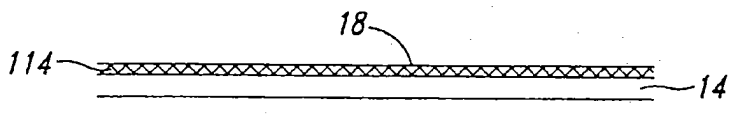


圖13D

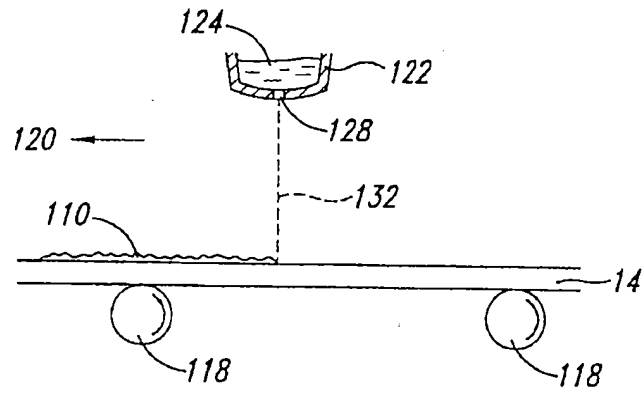


圖 14A

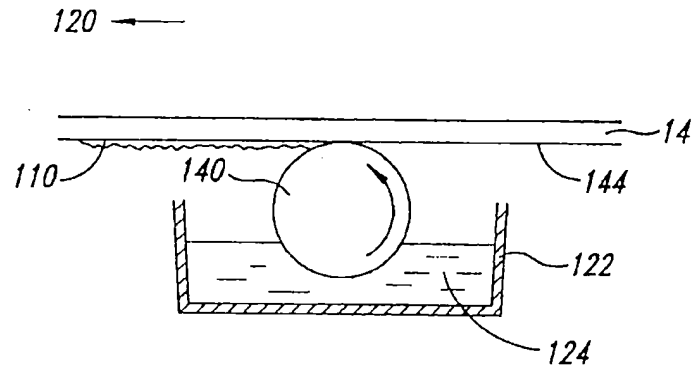


圖 14B



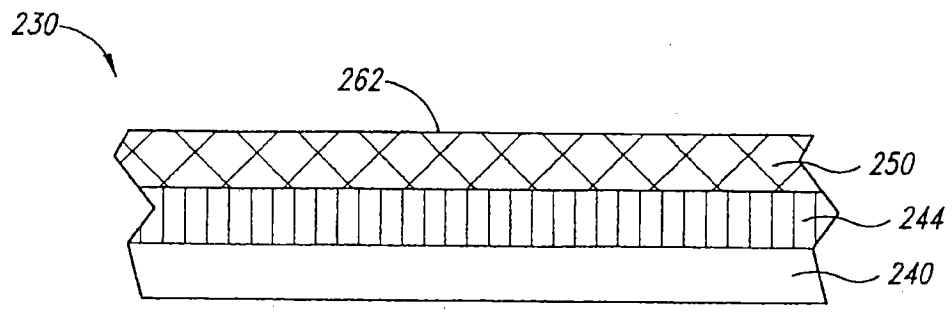


圖 16A

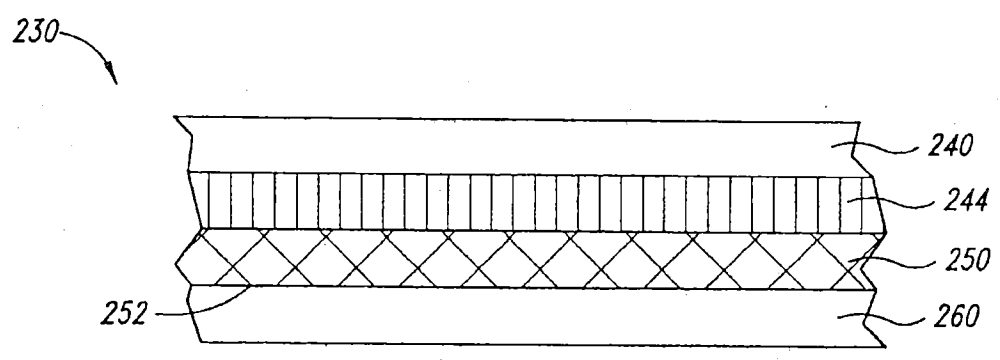


圖 16B

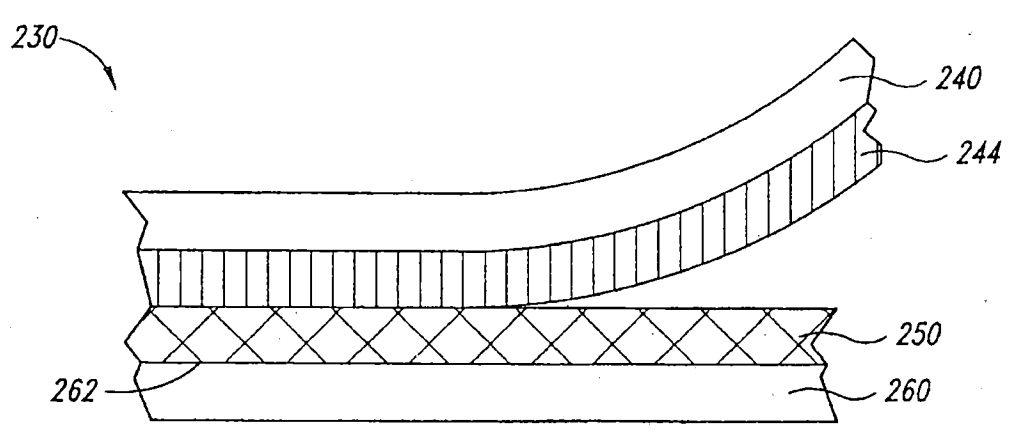


圖 16C

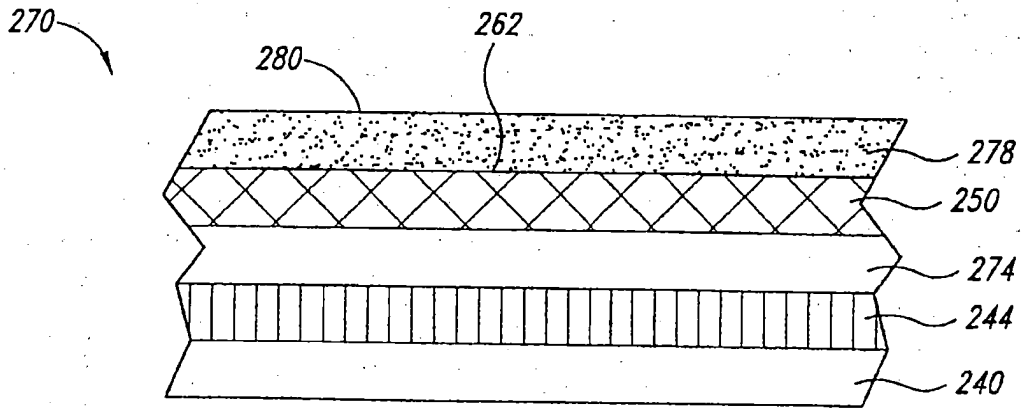


圖17A

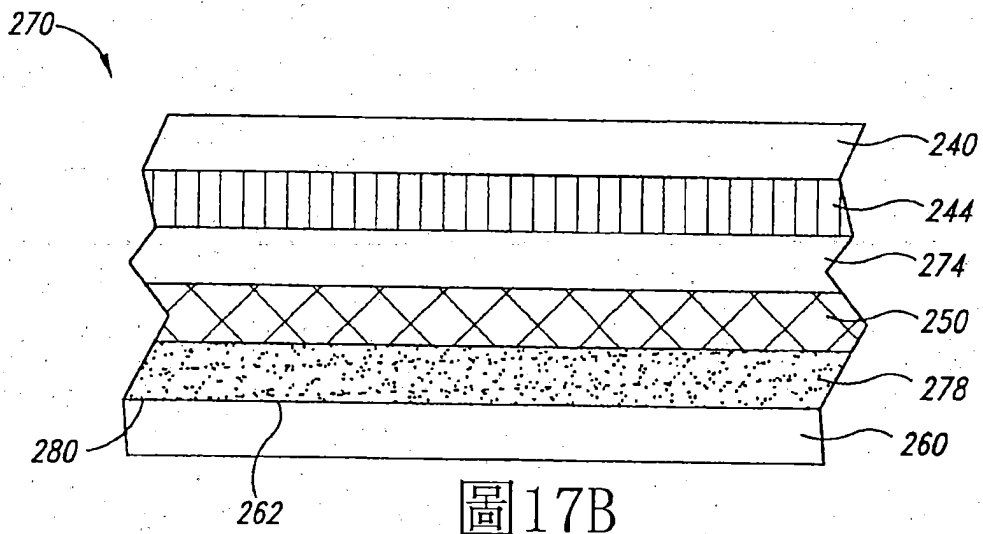


圖17B

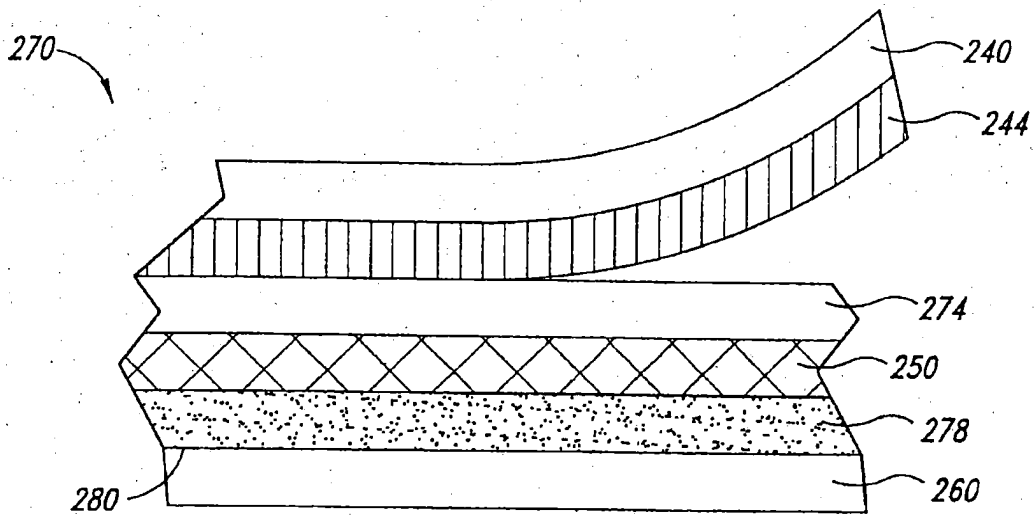


圖17C

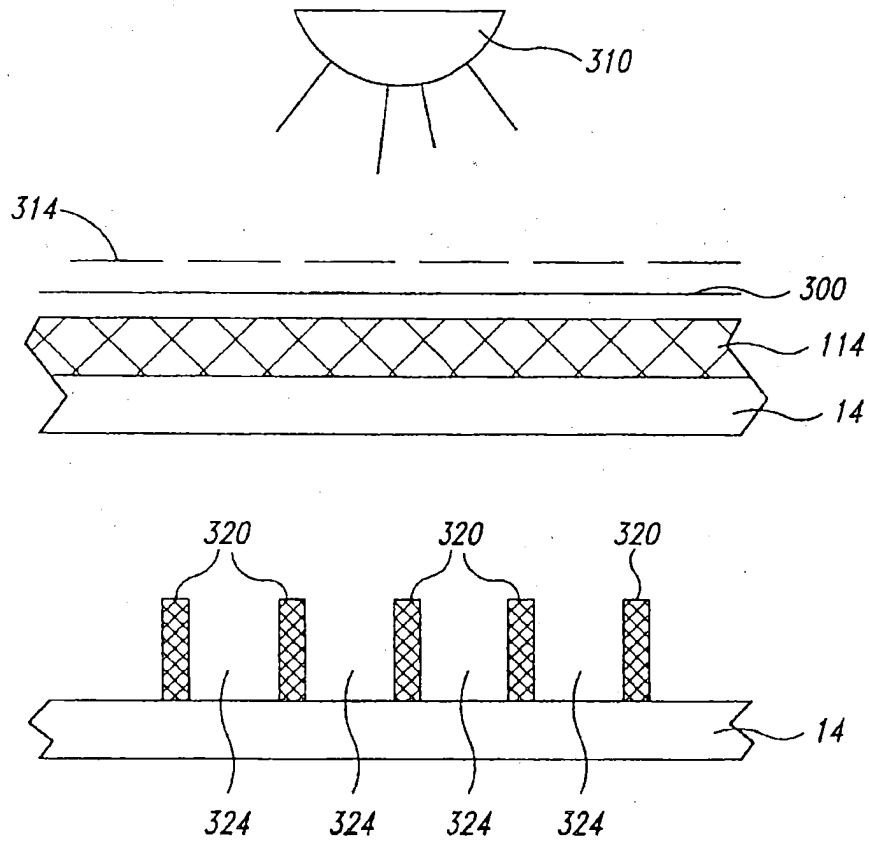


圖18

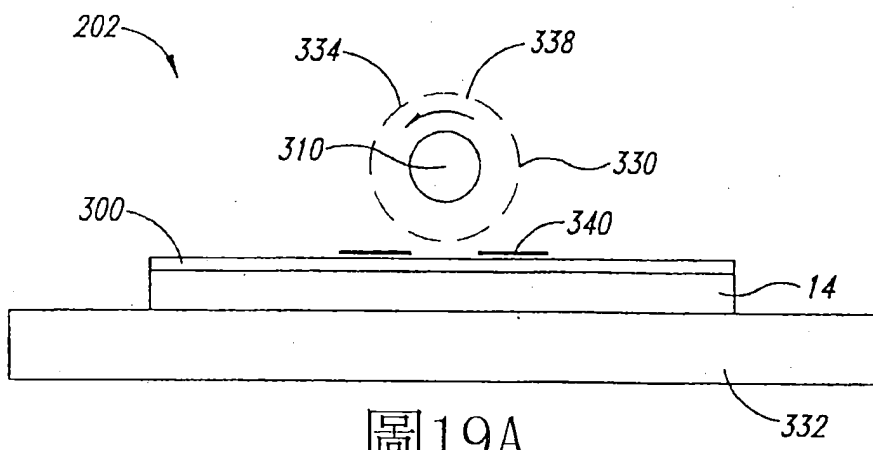


圖19A

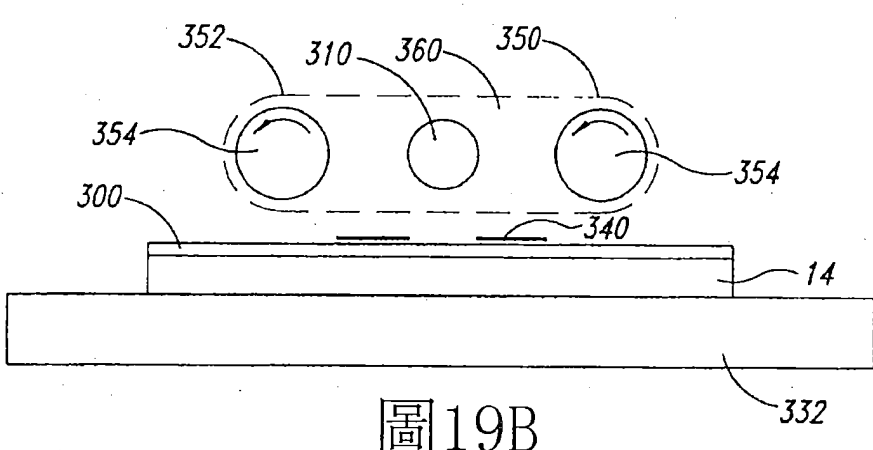


圖19B

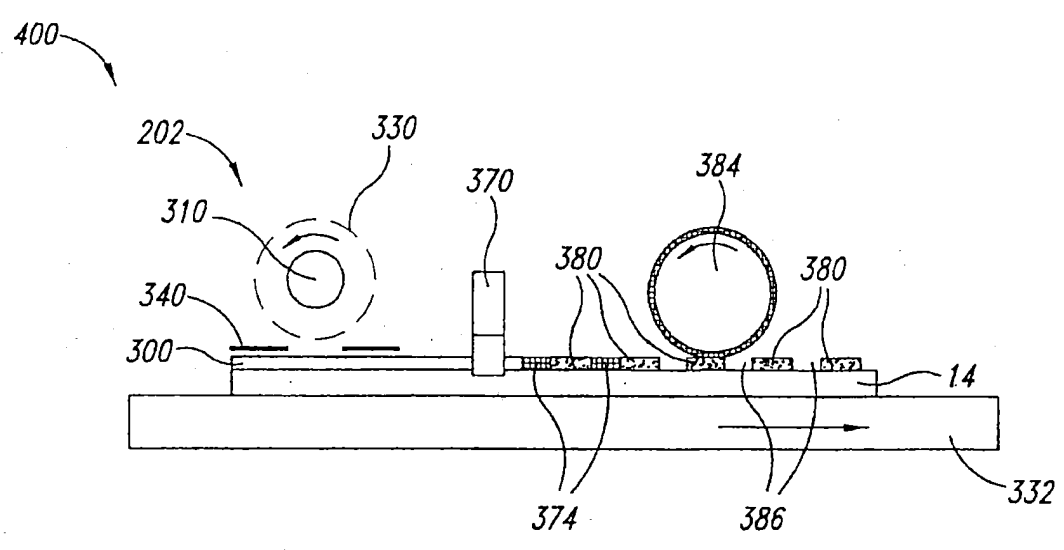


圖20

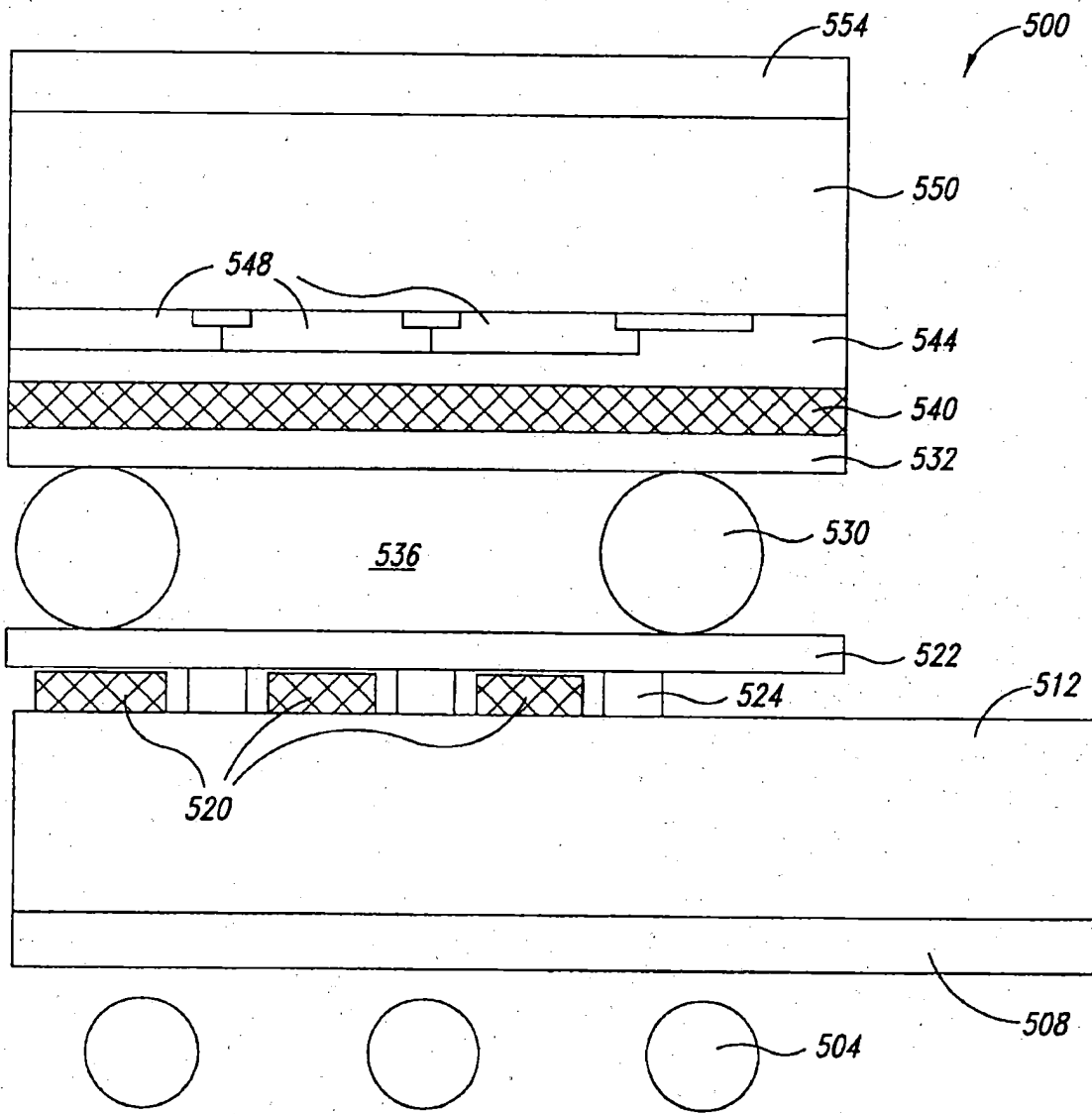


圖21

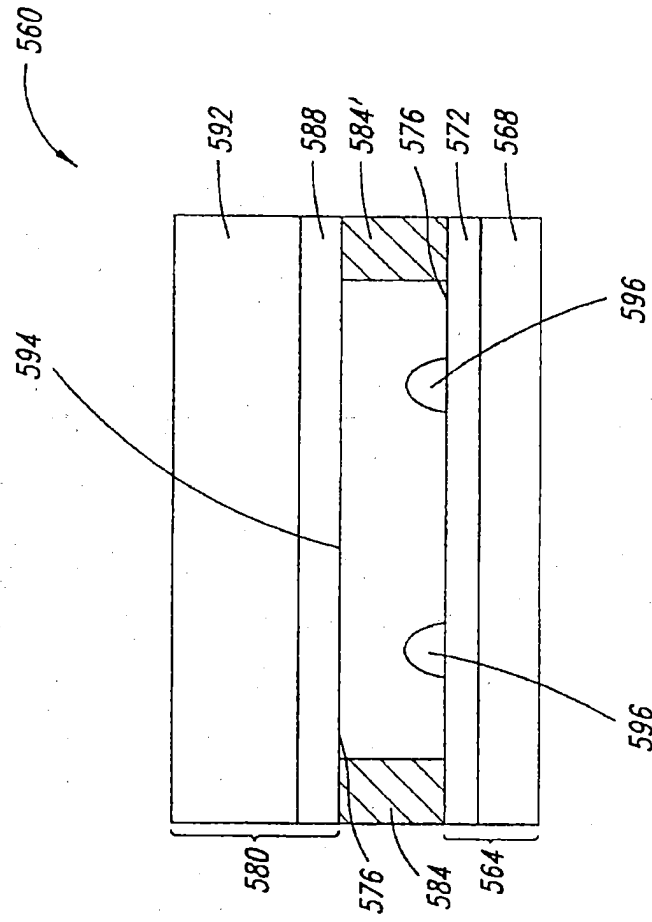


圖22

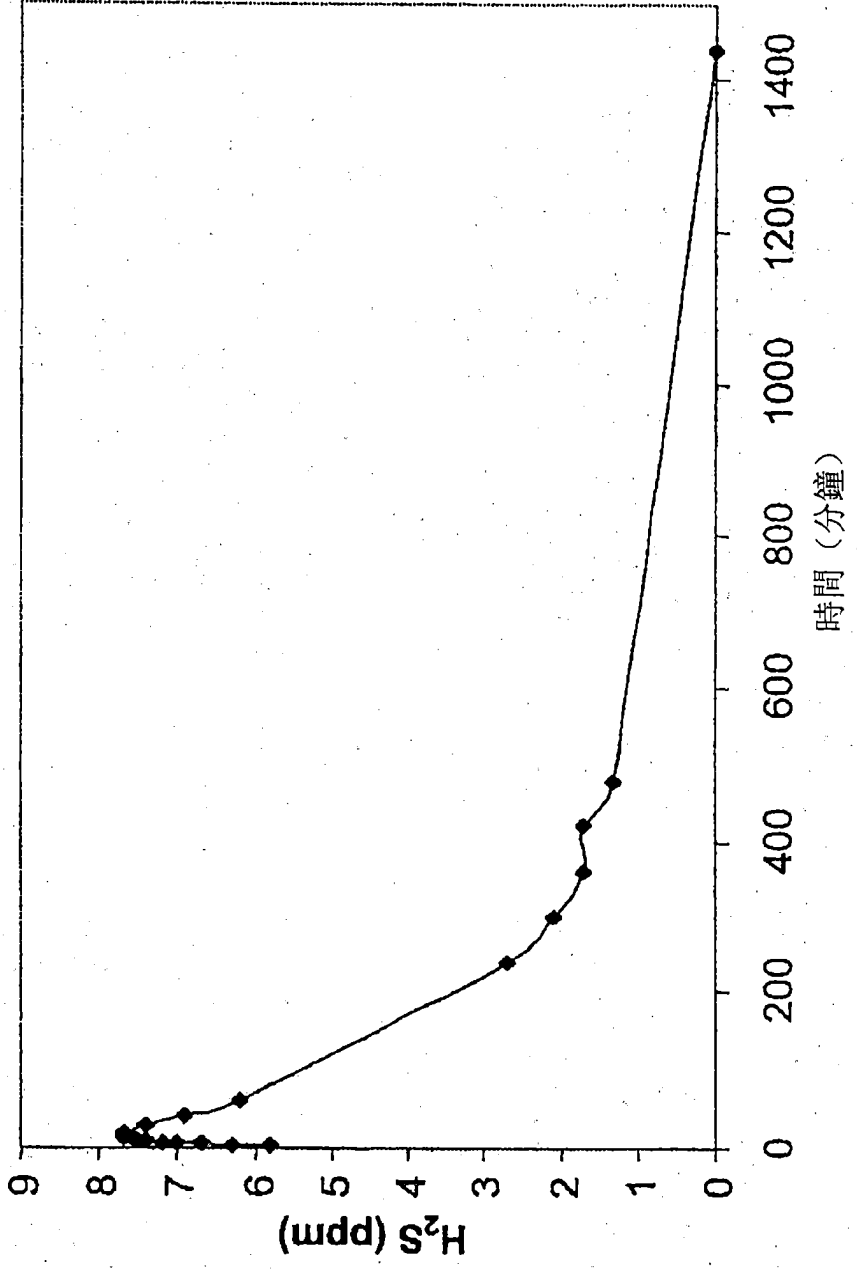


圖23

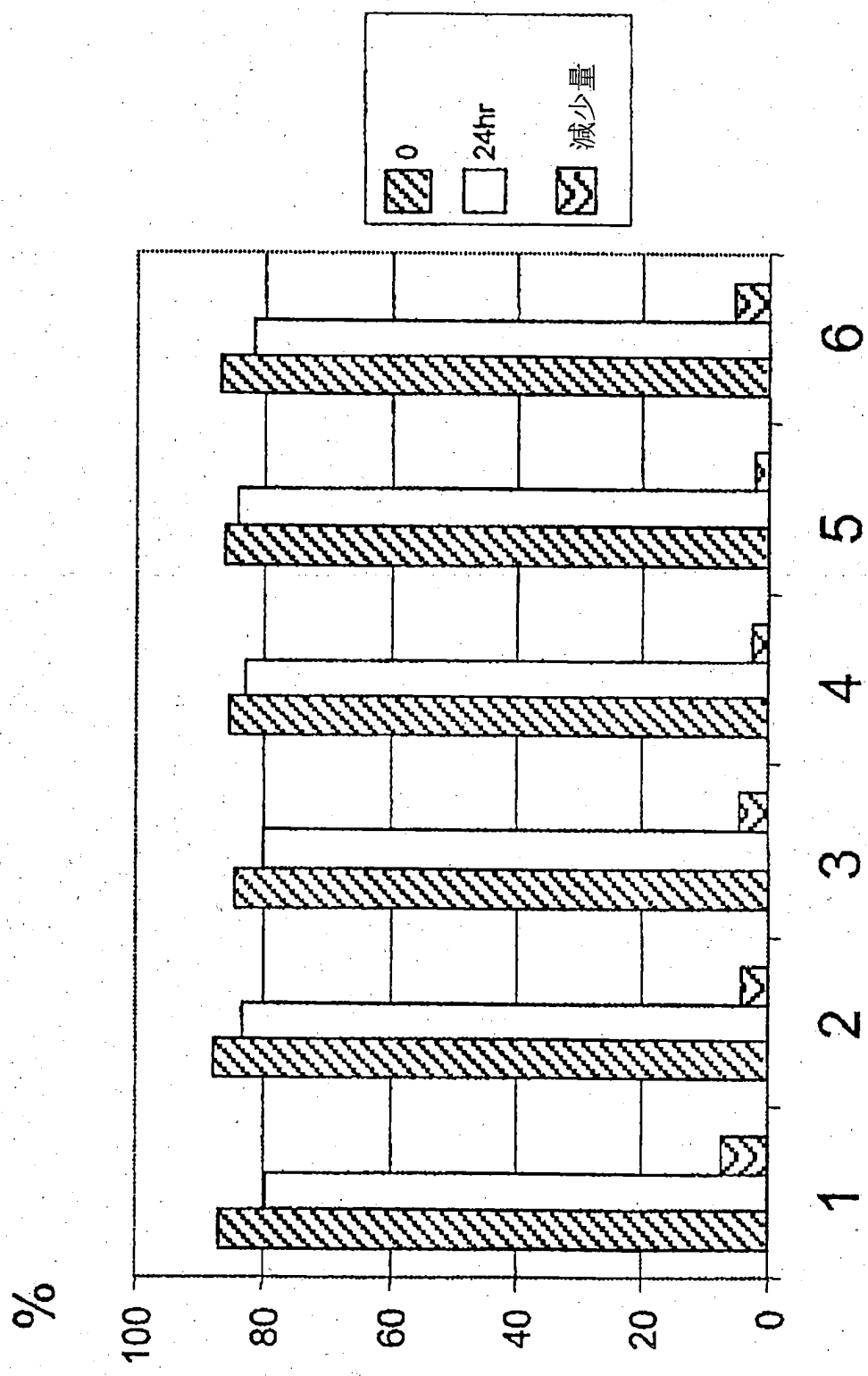


圖24A

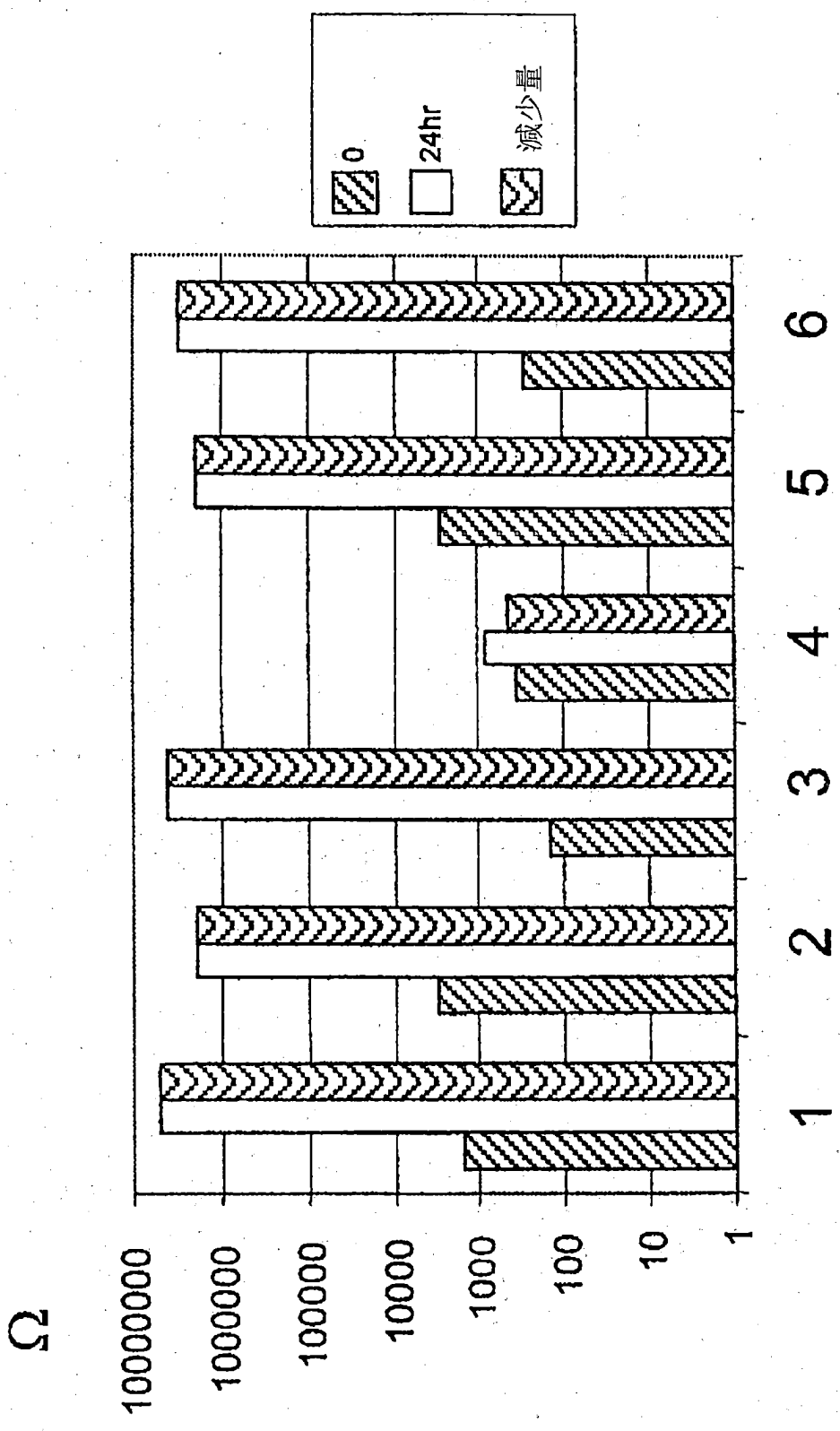


圖24B

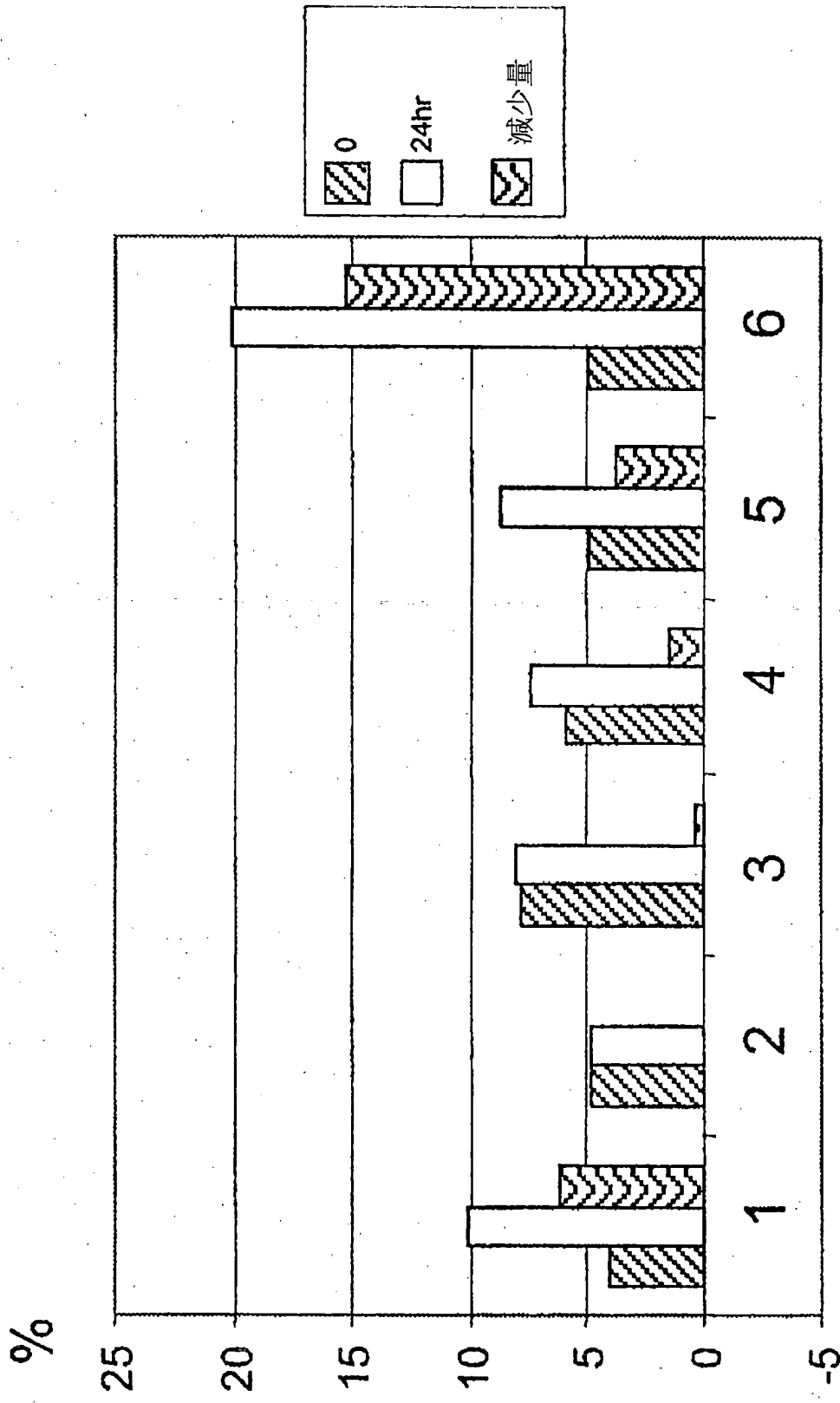


圖24C