



(10)授权公告号 CN 105593796 B

(45)授权公告日 2019.01.04

(21)申请号 201480053997.5

(22)申请日 2014.09.22

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105593796 A

(43)申请公布日 2016.05.18

(30)优先权数据

61/884,954 2013.09.30 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.03.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2014/056768 2014.09.22

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2015/047944 EN 2015.04.02

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 安·M·吉尔曼

米哈伊尔·L·佩库罗夫斯基

马修·S·斯泰 肖恩·C·多兹

丹尼尔·J·泰斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

G06F 3/041(2006.01)

(56)对比文件

CN 102120920 A,2011.07.13,

CN 101530010 A,2009.09.09,

CN 103109391 A,2013.05.15,

WO 2013095971 A1,2013.06.27,

US 2009129004 A1,2009.05.21,

WO 2012145157 A1,2012.10.26,

审查员 潘芳芳

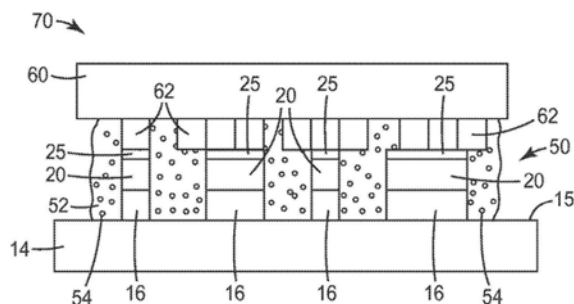
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54)发明名称

用于图案化的纳米线透明导体上的印刷导  
电图案的保护性涂层

(57)摘要

本发明公开了一种用于制备电子组件的方法,该方法包括将包含有机硫化合物的保护层施加至图案化导电互连电路的至少一部分,其中导电互连电路覆盖基板上的导电层的至少一部分,并且其中导电层包含纳米线;以及将电子部件的电触点与保护层接合,以电连接电子部件与图案化导电层。



1. 一种用于制备电子组件的方法,所述方法包括:

将包含有机硫化合物的保护层施加至图案化导电互连电路的至少一部分,其中所述导电互连电路电连接至基板上的导电层,并且其中所述导电层包含纳米线;以及

将电子部件的电触点与所述保护层接合以电连接所述电子部件与图案化导电层。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

3. 根据权利要求1-2中任一项所述的方法,其中所述有机硫化合物为烷基硫醇。

4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述图案化导电层是透明的。

5. 一种方法,所述方法包括:

用包含纳米线的导电层涂布基板;

在所述导电层上施加导电互连材料的图案,以在所述基板上产生暴露的导电层的一个或多个第一区域和导电互连材料的一个或多个第二区域;

使所述导电互连材料硬化或固化以形成图案化互连电路;

在所述图案化互连电路的至少一部分上施加包含有机硫化合物的形成保护层的组合物;

用形成液体可剥离聚合物层的组合物包覆所述图案化互连电路和所述形成保护层的组合物;

使所述形成可剥离聚合物层的组合物硬化或固化以形成可剥离聚合物层;

从所述基板剥离所述可剥离聚合物层;以及

在所述基板的所述一个或多个第一区域中从所述基板移除所述暴露的导电层以在所述基板上形成图案化导电层,其中所述图案化导电层至少部分地由所述图案化互连电路覆盖,并且所述图案化互连电路至少部分地由所述保护层覆盖。

6. 根据权利要求5所述的方法,所述方法还包括在用所述形成可剥离聚合物层的组合物包覆之前使所述形成保护层的组合物干燥以形成保护层。

7. 一种方法,所述方法包括:

用包含纳米线的导电层涂布基板;

用导电互连材料在所述导电层上施加图案,以在所述基板上产生暴露的导电层的一个或多个第一区域和导电互连材料的一个或多个第二区域;

使所述导电互连材料硬化或固化以形成图案化互连电路;

用形成液体可剥离聚合物层的组合物包覆所述图案,其中所述形成可剥离聚合物层的组合物包含有机硫化合物;

使所述形成可剥离聚合物层的组合物硬化或固化以形成可剥离聚合物层;

从所述基板剥离所述可剥离聚合物层;以及

在所述基板的所述一个或多个第一区域中从所述基板移除所述暴露的导电层以在所述基板上形成图案化导电层,其中所述图案化导电层至少部分地由所述图案化互连电路覆盖,并且所述图案化互连电路至少部分地由包含所述有机硫化合物的保护层覆盖。

8. 一种电子组件,所述电子组件是由根据权利要求1-7中任一项所述的方法制备的。

9. 一种电子组件,所述电子组件包括:

基板,所述基板在其上包括导电纳米线的图案,其中所述导电纳米线电连接至导电互

连电路,并且其中所述导电互连电路的至少一部分由包含有机硫化合物的保护层覆盖;以及

电子部件的与所述保护层接触的电触点。

10. 根据权利要求9所述的电子组件,所述电子组件还包括在所述基板与所述电子部件之间的导电层。

11. 根据权利要求10所述的电子组件,其中所述导电层包含导电粘合剂。

12. 根据权利要求9-11中任一项所述的电子组件,其中所述电子部件包括柔性电路。

13. 根据权利要求9-11中任一项所述的电子组件,其中所述有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

14. 根据权利要求9-11中任一项所述的电子组件,其中所述有机硫化合物为烷基硫醇。

15. 一种触摸屏显示器,所述触摸屏显示器包括:

液晶显示器;以及

电子组件,所述电子组件包括:

所述液晶显示器上的玻璃基板,其中所述玻璃基板在其上包括导电纳米线的图案,其中所述导电纳米线电连接至图案化导电互连电路,并且其中所述互连电路的至少一部分由包含有机硫化合物的保护层覆盖;以及

柔性电路的与所述保护层接触的电触点;以及

覆盖所述电子组件的柔性透明表面。

16. 根据权利要求15所述的显示器,所述显示器还包括在所述基板与所述柔性电路之间的导电层。

17. 根据权利要求16所述的显示器,其中所述导电层包含导电粘合剂。

18. 根据权利要求15-17中任一项所述的显示器,其中所述有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

19. 根据权利要求15-17中任一项所述的显示器,其中所述有机硫化合物为烷基硫醇。

## 用于图案化的纳米线透明导体上的印刷导电图案的保护性 涂层

### 背景技术

[0001] 在触摸屏上利用透明导体,可实现人的触摸或手势与电脑、智能手机及其它基于图形的屏幕界面的交互。纳米线是一种适于制备透明导体的材料。例如,标题为“Nanowire-Based Transparent Conductors (基于纳米线的透明导体)”的PCT公布WO 2007/022226公开了一种购自坎布里奥斯技术公司(Cambrios Technologies Corporation)的纳米线材料,该纳米线材料可图案化为合适的网格以便制备用于电脑的触摸屏。

[0002] 3M文件号69879US002描述了一种有效制备触摸屏设备的工艺,其中将导电材料在基板上图案化(例如印刷)为电迹线。该工艺可通过卷绕法进行,其中基板是未卷绕的,执行转化操作诸如印刷和干燥/固化,然后将图案化基板再次卷绕成卷,以供进一步运输和处理。

### 发明内容

[0003] 可在通过3M文件号69879中所述的工艺形成的图案化导电材料上施加由例如导电油墨制备的图案化互连电路层。本公开涉及用于互连电路层的保护性包覆层,该保护性包覆层可防止对互连电路层的损坏。保护性包覆层可防止在互连电路层的加工期间或在后续粘结步骤期间对互连电路层的损坏,在所述粘结步骤中,互连电路层连接至电子电路部件以产生诸如例如在触摸屏显示器中使用的触摸传感器的电子组件。本公开还涉及使用这些互连工艺构造的电子设备,诸如例如触摸屏显示器。

#### [0004] 实施例列举

[0005] A. 一种用于制备电子组件的方法,该方法包括:

[0006] 将包含有机硫化合物的保护层施加至图案化导电互连电路的至少一部分,其中该导电互连电路电连接至基板上的导电层,并且其中导电层包含纳米线;以及

[0007] 将电子部件的电触点与保护层接合,从而电连接电子部件与图案化导电层。

[0008] B. 根据实施例A所述的方法,其中有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

[0009] C. 根据实施例A-B中任一项所述的方法,其中有机硫化合物为烷基硫醇。

[0010] D. 根据实施例A-C中任一项所述的方法,其中图案化导电层是透明的。

[0011] E. 一种方法,该方法包括:

[0012] 用包含纳米线的导电层涂布基板;

[0013] 在导电层上施加导电互连材料的图案,以在基板上产生暴露的导电层的一个或多个第一区域和导电互连材料的一个或多个第二区域;

[0014] 使导电互连材料硬化或固化以形成图案化互连电路;

[0015] 在图案化互连电路的至少一部分上施加包含有机硫化合物的形成保护层的组合物;

[0016] 用形成液体可剥离聚合物层的组合物包覆图案化互连电路和形成保护层的组合物;

物;

[0017] 使形成可剥离聚合物层的组合物硬化或固化以形成可剥离聚合物层;

[0018] 从基板剥离所述可剥离聚合物层;以及

[0019] 在基板的一个或多个第一区域中从基板移除暴露的导电层,以在基板上形成图案化导电层,其中图案化导电层至少部分地由图案化互连电路覆盖,并且图案化互连电路至少部分地由保护层覆盖。

[0020] F.根据实施例E所述的方法,该方法还包括在用形成可剥离聚合物层的组合物包覆之前使形成保护层的组合物干燥以形成保护层。

[0021] G.一种方法,该方法包括:

[0022] 用包含纳米线的导电层涂布基板;

[0023] 用导电互连材料在导电层上施加图案,以在基板上产生暴露的导电层的一个或多个第一区域和导电互连材料的一个或多个第二区域;

[0024] 使导电互连材料硬化或固化以形成图案化互连电路;

[0025] 用形成液体可剥离聚合物层的组合物包覆图案,其中形成可剥离聚合物层的组合物包含有机硫化合物;

[0026] 使形成可剥离聚合物层的组合物硬化或固化以形成可剥离聚合物层;

[0027] 从基板剥离可剥离聚合物层;以及

[0028] 在基板的一个或多个第一区域中从基板移除暴露的导电层,以在基板上形成图案化导电层,其中图案化导电层至少部分地由图案化互连电路覆盖,并且图案化互连电路至少部分地由包含有机硫化合物的保护层覆盖。

[0029] H.一种电子组件,该电子组件是由根据实施例A-G中的任一项制备的。

[0030] I.一种电子组件,该电子组件包括:

[0031] 其上包括导电纳米线的图案的基板,其中导电纳米线电连接至导电互连电路,并且其中导电互连电路的至少一部分由包含有机硫化合物的保护层覆盖;以及

[0032] 电子部件的与保护层接触的电触点。

[0033] J.根据实施例I所述的电子组件,该电子组件还包括介于基板与电子部件之间的导电层。

[0034] K.根据实施例J所述的电子组件,其中导电层包含导电粘合剂。

[0035] L.根据实施例I-K中任一项所述的电子组件,其中电子部件包括柔性电路。

[0036] M.根据实施例I-L中任一项所述的电子组件,其中有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

[0037] N.根据实施例I-M中任一项所述的电子组件,其中有机硫化合物为烷基硫醇。

[0038] O.一种触摸屏显示器,该触摸屏显示器包括:

[0039] 液晶显示器;以及

[0040] 电子组件,该电子组件包括:

[0041] 液晶显示器上的玻璃基板,其中玻璃基板在其上包括导电纳米线的图案,其中导电纳米线电连接至图案化的导电互连电路,并且其中互连电路的至少一部分由包含有机硫化合物的保护层覆盖;以及

[0042] 柔性电路的与保护层接触的电触点;以及

[0043] 覆盖电子组件的柔性透明表面。

[0044] P. 根据实施例0所述的显示器,该显示器还包括介于基板与柔性电路之间的导电层。

[0045] Q. 根据实施例P所述的显示器,其中导电层包含导电粘合剂。

[0046] R. 根据实施例0-Q中任一项所述的显示器,其中有机硫化合物选自烷基硫醇和芳基硫醇中的至少一种。

[0047] S. 根据实施例0-R中任一项所述的显示器,其中有机硫化合物为烷基硫醇。

[0048] 术语“约”或“大约”参照数值、特性或特征而言时意指数值、特性、特征的 $\pm 5\%$ ,但是也明确地包括在数值或特性或特征的 $\pm 5\%$ 内的任何窄范围以及精确数值。例如“约” $100^{\circ}\text{C}$ 的温度是指从 $95^{\circ}\text{C}$ 至 $105^{\circ}\text{C}$ 的温度,包括端值在内,但是也明确地包括温度的任何更窄范围或甚至该范围内的单个温度,包括例如精确地 $100^{\circ}\text{C}$ 的温度。

[0049] 术语“基本上”参照特性或特征而言时意指特性或特征表现为在该特性或特征的 $98\%$ 内,但是也明确地包括该特性或特征的 $2\%$ 内的任何窄范围以及该特性或特征的精确值。例如,“基本上”透明的基板是指透射入射光的 $98\%-100\%$  (包括端值在内)的基板。

[0050] 下文的附图和描述中给出了本发明的一个或多个实施例的详情。从说明书及附图以及从权利要求中可显而易见本发明的其它特征、目的和优点。

## 附图说明

[0051] 图1为基板上的导电纳米线层的示意性剖视图,其中导电纳米线层至少部分地由图案化互连电路层覆盖。

[0052] 图2为至少部分地由可剥离聚合物层覆盖的图1的构造的示意性剖视图。

[0053] 图3为移除可剥离聚合物层之后的图2的构造的示意性剖视图。

[0054] 图4为图3的构造的示意性剖视图,该构造上施加了准备用于粘结至电子部件的导电粘合剂。

[0055] 图5为一种层合构造的示意性剖视图,该层合构造包括粘结至电子部件的图4的构造。

[0056] 图6为触摸屏显示器的示意性剖视图。

[0057] 图7为移除可剥离聚合物层之后的无保护性包覆层的图案化互连电路层的图像。

[0058] 图8为移除可剥离聚合物层之后的具有保护性包覆层的图案化互连电路层的图像。

[0059] 在这些附图中,类似的符号表示类似的元件。

## 具体实施方式

[0060] 现在参见图1,基板14上涂布有导电层16。存在许多可用在导电层16中的导电材料,所述导电材料包括但不限于金属(例如,开放式网孔图案)和金属氧化物诸如氧化铟锡(ITO)、导电聚合物诸如聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)(PEDOT)、粘结剂中的导电颗粒或金属纳米线(例如,美国专利8,049,333中所述的材料)。这些材料必须满足针对导电性和光学透明性的各种所需规范。

[0061] 存在若干将这些导电材料图案化以用于诸如例如触摸传感器的电子组件中的方

法。一种方法是使用标准印刷工艺诸如喷墨、凹版印刷、柔性版印刷或丝网印刷从分散体或油墨来直接印刷材料。此方法是直截了当的,因为它能够以最小的浪费一步产生图案。然而,由于缺陷诸如肋形纹和针孔所致的印刷厚度变化可能产生不可接受的导电性变化以及不利地影响传感器的光学。一种替代性的方法是在基板的表面上均匀地涂布导电材料诸如纳米线材料,做法是形成基本上连续的纳米线层,然后选择性地移除部分纳米线层来产生所需的图案化(消减图案化)。选择性移除常通过湿法化学蚀刻或激光烧蚀实现。在这两种情况下,一种可能既受可加工基板的宽度的限制(所述宽度通常小于30")又受生产量的限制(所述生产量通常为大约1-10ft/min或更低)。另外,蚀刻和激光烧蚀图案化二者均可能存在某些与化学动力学或光解现象的控制有关的工艺控制挑战。因此,需要不需蚀刻或激光烧蚀的消减图案化纳米线层的方法。

[0062] 导电层16在基板14的第一主表面15的至少一部分上是基本连续的,并且有利地在第一主表面面积的至少50%、60%、70%、80%或90%上是基本连续的。导电层16可以离散的块或矩形施加,在离散的块或矩形之间留有未涂布的基板区域,这些块或矩形具有与所制备的预期触摸屏总尺寸相似的尺寸。所谓“基本上连续的”是指纳米线以足够的密度施加,以使得基板的表面导电,已经认识到纳米线层将包含单独的线,这些线之间具有开口或空间,例如,如WO 2007/022226中图15B 所示。

[0063] 在基板14上涂布导电层16可通过印刷成离散的迹线或图案来实现,例如通过柔性版印刷或凹版印刷工艺,从而在离散的迹线或图案之间留下未涂布的基板区域。通常,在基板的至少一些部分,但不一定在基板的整个宽度或长度上施加导电材料的均匀厚度且连续的涂层。例如,可涂布基板的中间部分,而沿各边缘的条带或边界保留不涂布。

[0064] 在并非旨在进行限制的一个实施例中,导电纳米线层16包含导电纳米线。在本专利申请中,术语“纳米线”是指具有高纵横比(例如,高于10)的导电金属或非金属长丝、纤维、棒、线丝、线、晶须或带状物。非金属导电纳米线的示例包括但不限于:碳纳米管(CNT)、金属氧化物纳米线(例如,五氧化二钒)、准金属纳米线(例如硅)、导电聚合物纤维等等。

[0065] 如本文所用,“金属纳米线”是指包含金属元素、金属合金或金属化合物(包括金属氧化物)的金属线。金属纳米线的至少一个横截面尺寸小于500nm、或者小于200nm或者更优选地小于100nm。如上所述,金属纳米线具有大于10、优选地大于50、并且更优选地大于100的纵横比(长度:宽度)。合适的金属纳米线可基于任何金属,所述金属包括但不限于银、金、铜、镍和镀金的银。

[0066] 可采用本领域已知的方法制备金属纳米线。具体地讲,可在多元醇(例如乙二醇)和聚乙烯吡咯烷酮的存在下,通过银盐(例如硝酸银)的液相还原来合成银纳米线。均一尺寸的银纳米线的大规模生产可根据例如Xia,Y.等,材料化学(Chem.Mater.), (2002), 14, 4736-4745 和Xia,Y.等,纳米快报(Nanoletters), (2003) 3(7), 955-960中所述的方法进行制备。更多制备纳米线的方法,诸如使用生物模板的方法,公开于WO 2007/022226中。

[0067] 在某些实施例中,纳米线分散于液体中,而基板上的纳米线层是通过将含有纳米线的液体涂布到基板上然后使液体蒸发(干燥)或固化形成的。纳米线通常分散于液体中,从而有助于使用涂布机或喷涂机将纳米线更均匀地沉积到基板上。

[0068] 可使用纳米线在其中可形成稳定分散体(也称为“纳米线分散体”)的任何无腐蚀性液体。优选地,纳米线分散于水、醇、酮、醚、烃或芳香族溶剂(苯、甲苯、二甲苯等)中。更优

选地,该液体是挥发性的,具有不超过200摄氏度(°C)、不超过150°C或不超过100°C的沸点。

[0069] 此外,纳米线分散体可包含添加剂或粘结剂,以控制粘度、腐蚀性、粘合性和纳米线分散性。合适的添加剂或粘结剂的示例包括但不限于羧甲基纤维素(CMC)、2-羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素(MC)、聚乙烯醇(PVA)、三丙二醇(TPG)和黄原胶(XG),以及表面活性剂诸如乙氧基化物、烷氧基化物、环氧乙烷和环氧丙烷及它们的共聚物、磺酸盐、硫酸盐、二磺酸盐、磺基琥珀酸盐、磷酸酯和含氟表面活性剂(例如可以商品名Zonyl购自杜邦(DuPont)的那些)。

[0070] 在一个示例中,纳米线分散体或“油墨”包含按重量计0.0025%至0.1%的表面活性剂(例如,对于Zonyl®FSO-100,优选的范围是0.0025%至0.05%)、0.02%至4%的粘度调节剂(例如,对于HPMC,优选的范围是0.02%至0.5%)、94.5%至99.0%的溶剂和0.05%至1.4%的金属纳米线。合适的表面活性剂的代表性示例包括Zonyl FSN、Zonyl FSO、Zonyl FSH、Triton(x100、x114、x45)、Dynol(604、607)、正十二烷基-b-D-麦芽糖苷和Novek。合适的粘度调节剂的示例包括羟丙基甲基纤维素(HPMC)、甲基纤维素、黄原胶、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素。可存在于包含上述粘结剂或添加剂的纳米线分散体中的合适溶剂的示例包括水和异丙醇。

[0071] 如果期望改变以上公开分散体的浓度,可增大或减小溶剂的百分比。然而,在优选实施例中,其它成分的相对比率可保持不变。具体地讲,表面活性剂与粘度调节剂之比优选地在约80:1至约0.01:1的范围内;粘度调节剂与纳米线之比优选地在约5:1至约0.000625:1的范围内;纳米线与表面活性剂之比优选地在约560:1至约5:1的范围内。分散体中各组分的比率可根据基板和所用方法而改变。纳米线分散体的优选粘度范围为介于约1和1000cP(0.001和1Pa-s)之间。

[0072] 图1中的基板14可以是刚性或柔性的。该基板可以是透明的或不透明的。合适的刚性基板包括(例如)玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸类树脂等等。合适的柔性基板包括但不限于:聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)和聚碳酸酯(PC))、聚烯烃(例如直链、支链和环状聚烯烃)、聚乙烯化合物(例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚乙烯醇缩醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯等等)、纤维素酯基(例如三乙酸纤维素、乙酸纤维素)、聚砜诸如聚醚砜、聚酰亚胺、有机硅和其它常规聚合物膜。合适基板的另外的示例可见于(例如)美国专利6,975,067中。

[0073] 任选地,可将基板的表面预处理,以制备更好地接收纳米线的后续沉积的表面。表面预处理产生多个功能。例如,它们使纳米线分散体层均匀沉积。另外,它们可将纳米线固定在基板上以便于后续工序。此外,预处理可与图案化步骤结合进行,以形成纳米线的图案化沉积。如WO 2007/02226中所述,预处理可包括任选的图案化的中间层的溶剂或化学清洗、加热、沉积,使纳米线分散体呈现适当的化学或离子状态,以及进一步表面处理,诸如等离子体处理、紫外线辐射(UV)-臭氧处理,或电晕放电。

[0074] 以给定的厚度向基板施加纳米线分散体以取得期望的光学和电学特性。使用已知的涂布方法执行这一施加过程,所述涂布方法诸如狭缝式涂布、辊涂、Mayer棒涂、浸涂、帘式涂布、坡流涂布、刮涂、凹版涂布、缺口棒涂或喷涂,从而在基板上得到导电纳米线层。可按照卷绕法或以配件形式(piece-part fashion)执行这一涂布步骤。沉积后,通常通过蒸发移除分散体中的液体。可通过加热(例如,使用干燥器)加速蒸发。所得的导电纳米线层



可能需要后处理,以使其导电性更强。这一后处理可为涉及暴露于热、等离子体、电晕放电、UV-臭氧或压力的工序,该工序在WO 2007/02226中被进一步描述。任选地,使用纳米线层涂布基板后可使纳米线层硬化或固化。

[0075] 任选地,可通过一种工艺将导电纳米线层16涂布到基板14上,其中使用除了液体分散体涂布之外的手段将该层递送至基板表面15。例如,纳米线层可从供体基板干转移至基板表面。又如,可由气相悬浮液将纳米线递送至基板表面。

[0076] 在一个具体实施例中,使用狭缝模涂布技术,将纳米线的含水分散体层(例如,可以商品名ClearOhm Ink购自坎布里奥斯的分散体)以10.0至25微米范围内的厚度施加到PET基板。可选择涂布配方(例如总固体重量百分比和银纳米线固体重量百分比)以及涂布和干燥工艺条件,以产生具有指定电学特性(例如期望的薄层电阻( $\Omega/\text{Sq}$ ))和光学特性(诸如透射率(%) 和雾度(%))的纳米线层。

[0077] 通过(例如从纳米线分散体)在基板上涂布纳米线得到的导电纳米线层16包含纳米线和任选的粘结剂或添加剂。纳米线层优选地包括互连的纳米线网。构成纳米线层的纳米线优选地彼此电连接,大约或有效地形成片状导体。纳米线层包括构成该层的各纳米线之间的空隙,使其至少部分地透明(即透光)。具有互连的纳米线网且各纳米线之间存在空隙的纳米线层可被描述为透明导体层。

[0078] 通常,可通过可测量的特性(包括透光率和雾度)来定量地描述纳米线层16的光学质量。“透光率”是指透过介质的入射光的百分比。在各种实施例中,导电纳米线层的透光率为至少80%,并且可高达99.9%。在各种实施例中,导电层(诸如纳米线层)的透光率为至少80%,并且可高达99.9%(例如90%至99.9%、95%至99.5%、97.5%至99%)。对于透明导体来说(其中纳米线层沉积或层合(例如涂布)在基板(例如透明基板)上),整体结构的透光率可比成份纳米线层的透光率略微降低。可与导电纳米线层和基板结合存在的其它层,诸如粘合剂层、防反射层、防眩光层,可改善或降低透明导体的总透光率。在各种实施例中,包括沉积或层合在基板上的导电纳米线层及一个或多个其它层的透明导体的透光率可为至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少90%或至少91%,并且可高达至少91%至99%。

[0079] 雾度是光漫射的指标。它是指在透射期间从入射光中分离并散射的光的量的百分比。透光率在很大程度上是介质的特性,而雾度不同,它通常是生产方面的关注,通常由表面粗糙度和介质中嵌入的颗粒或成分不均匀性所导致。根据ASTM D1003-11号标准,雾度可被定义为偏转角度大于2.5度的透射光的比例。在各种实施例中,导电纳米线层的雾度为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如0.1%至5%或者0.5至2%)。对于透明导体来说(其中导电纳米线层沉积或层合(例如涂布)在基板(例如透明基板)上),整体结构的雾度可比成份纳米线层的雾度略微升高。可与导电纳米线层和基板结合存在的其它层,诸如粘合剂层、防反射层、防眩光层,可改善或降低包含纳米线层的透明导体的总雾度。在各种实施例中,包含沉积或层合在基板上的导电纳米线层的透明导体的雾度可为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如0.1%至5%或者0.5至2%)。“清晰度”是偏转角度小于2.5度的透射光的比例。

[0080] 可以通过改变导电纳米线层16与其组成材料(诸如纳米线)的某些属性来定制该

层的薄层电阻、透射率和雾度。对于纳米线,可在以下方面对其进行改变:(例如)组成(例如Ag、Cu、Cu-Ni合金、Au、Pd)、长度(例如1微米、10微米、100微米或大于100微米)、横截面尺寸(例如直径为10纳米、20纳米、30纳米、40纳米、50纳米、75纳米或大于75纳米)。对于包含纳米线的导电层,可(例如)对其其它组成(例如纤维素粘结剂、加工助剂诸如表面活性剂、或者导电增强剂诸如导电聚合物)或者其纳米线面密度(例如,每平方毫米大于10、每平方毫米大于100、每平方毫米大于1000、或者甚至每平方毫米大于10000)进行改变。因此,导电层或纳米线层的薄层电阻可为小于1,000,000hm/Sq、小于1,0000hm/Sq、小于1000hm/Sq、或甚至小于100hm/Sq(例如,10hm/Sq至1,0000hm/Sq、100hm/Sq至5000hm/Sq、200hm/Sq至2000hm/Sq、或者25至1500hm/Sq)。导电层或纳米线层的透射率可为至少80%,并且可高达99.9%(例如90%至99.9%、95%至99.5%、或97.5%至99%)。导电层或纳米线层的雾度可为不超过10%、不超过8%、不超过5%、不超过2%、不超过1%、不超过0.5%或不超过0.1%(例如0.1%至5%或者0.5至2%)。

[0081] 再次参见图1,可将本文称为导电互连电路20的导电引线形成材料电连接至导电纳米线层16,以在基板14上产生暴露的导电纳米线层的一个或多个第一区域17和被互连电路占据的一个或多个第二图案化区域22(例如,用于触摸屏的电路图案)。在一些实施例中,可例如通过印刷或柔性版印刷将互连电路20施加到导电纳米线层16或在导电纳米线层16上图案化,并且一旦这样施加,会使导电纳米线层在基板上更强地附着或被更有力地保护。

[0082] 互连电路20提供图案化纳米线层16与工业标准的“挠曲电路”或“柔性尾线”之间的跨接。互连电路20允许使用简单且“直的”柔性电路或尾线,这相对于t形或扩张的尾线。这继而允许更细的互连电路迹线和空间的可能性(以及因此可坐接在窄显示器屏框后面的尾线),并且降低了制造成本。合适的互连电路材料在例如美国专利8,179,381中有所描述。

[0083] 通常将可称为导电“油墨”的互连电路20以液体形式施加至纳米线层16,所述互连电路包括在液体载体中的导电材料(例如在施加过程中)。液体载体可任选地在施加过程中例如在用如下所述的附加层包覆之前被移除。

[0084] 在一些示例性实施例中,导电油墨包括用于柔性版印刷和卷筒纸凹版印刷工艺中的快速蒸发的乙酸丁酯。在其它实施例中,当蒸发时间不是问题并且采用丝网印刷时,使用二醇酯。

[0085] 导电油墨中的导电材料可以是银薄片或球体、碳/石墨颗粒的共混物或者银薄片/碳颗粒的共混物。粒度通常在例如约0.5微米至约10.0微米直径的范围内。当这些薄片或颗粒悬浮于聚合物粘结剂中时,它们通过液体无规地间隔开。一旦溶剂蒸发,它们就凝聚,从而形成导电路径或电路。在导电材料中,银是电阻最小的并且最贵的,而碳/石墨提供低电阻和低价格的最佳组合。合适的导电油墨购自威斯康星州新柏林市的Tekra公司(Tekra, Inc., New Berlin, WI)。

[0086] 在其它实施例中,导电油墨可包括直径在20至500nm的范围内的金属纳米颗粒(例如银)。金属纳米颗粒被设计成在适中温度(例如约100℃至约150℃)下烧结在一起,这使它们适于在聚合物膜上的处理。合适的金属纳米颗粒油墨可以商品名PFI-722和PSI-211购自宾夕法尼亚州本萨勒姆市的辟凯姆联合有限公司(PChem Associates, Bensalem, PA)。

[0087] 在一些实施例中,用于形成互连电路20的导电油墨具有约10纳米和50微米、约20

纳米至1微米、约50纳米和50微米、或者约50 纳米至200纳米的干燥厚度。

[0088] 导电油墨可在选定区域中如例如US 20120177897中所述被固化和/或硬化或烧结成互连电路20,从而在导电纳米线层16上形成图案。“固化或固化的”是指其中从导电油墨移除溶剂或液体载体以形成印刷的互连电路图案的过程。合适的固化条件在本领域中是熟知的,包括例如加热、使用可见光或紫外(UV)光、电子束照射等等。另选地,“硬化或硬化的”可通过在干燥期间移除溶剂而(例如)未聚合或交联所引起。

[0089] 通过合适的图案化工艺使导电油墨图案化以形成互连电路20。合适的图案化工艺包括消减法,诸如光刻法(其中抗蚀基体材料是光致抗蚀剂)。合适的图案化工艺还包括直接印刷。如上所述,优选在下一道工序之前执行导电油墨的硬化或固化。合适的印刷机或图案化方法是已知的,并且包括示出的柔性版印刷、凹版印刷、喷墨印刷、丝网印刷、喷涂、针涂、光刻法图案化以及胶版印刷。

[0090] 合适的互连电路图案包括其最小尺寸(无论是宽度还是长度)大于0微米,诸如大于0.001微米且小于1微米、小于10微米、小于100 微米、小于1mm、或小于10mm的特征结构。特征结构尺寸的任何上限仅由基板上发生印刷的基板的尺寸所限制。在卷绕法印刷中,幅材的纵向尺寸实际上是不确定的。这些特征结构可呈现可被图案化的任何形状,诸如星形、正方形、矩形或圆形。通常这些特征结构将为对触摸敏感的平行线或网格,以用作触摸屏中的部件。

[0091] 参见图2,将包覆层组合物施加至图案化的互连电路20以在其上形成保护性包覆层25。可使用任何合适的涂布技术,包括但不限于狭缝式涂布、使用Mayer棒涂布、凹版印刷、蒸镀、压印、真空涂布等等,将保护层25施加在互连电路20上。

[0092] 用于形成包覆层25的包覆层组合物包含如美国已公布的专利申请2010/0258968中所述的一种或多种有机硫化合物,该专利申请以引用方式并入本文。在一些实施例中,有机硫化合物是能够在互连电路层20的选定表面上形成层的硫醇化合物。硫醇(thiol)包括—SH官能团,并且也可被称作硫醇(mercaptan)。可用的硫醇包括但不限于烷基硫醇和芳基硫醇。其它可用的有机硫化合物包括二烷基二硫化物、二烷基硫化物、烷基黄原酸酯、二硫代磷酸酯和二烷基硫代氨基甲酸酯。

[0093] 优选地,保护层25所来源的包覆层组合物包含烷基硫醇诸如例如直链烷基硫醇:  $\text{HS}(\text{CH}_2)_n\text{X}$ , 其中n是亚甲基单元数,并且X是烷基链的端基(例如,  $\text{X} = \text{---CH}_3$ 、 $\text{---OH}$ 、 $\text{---COOH}$ 、 $\text{---NH}_2$ 等)。优选地,  $\text{X} = \text{---CH}_3$ 。其它可用的官能团包括例如以下各项中所述的那些: (1) 乌尔曼(Ulman), “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers(自组装单层的形成和结构)”, 化学综述(Chemical Reviews)第96卷,第 1533-1554页(1996); 和(2) 洛夫(Love)等人, “Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology(作为纳米技术的一种形式的金属上硫醇盐的自组装单层)”, 化学综述(Chemical Reviews)第105卷,第1103-1169页(2005)。

[0094] 可用的烷基硫醇可以是直链的烷基硫醇(即直链烷基硫醇)或支链的烷基硫醇,并且可以是取代或未取代的。可用的支链烷基硫醇的示例包括具有甲基基团的烷基硫醇,该甲基基团连接至直链烷基主链的每第三或每第四个碳原子(例如植烷基硫醇)。可用的烷基硫醇内的中链取代基的示例包括醚基和芳环。可用的硫醇也可以包括三维的环状化合物(例如1-金刚烷硫醇)。

[0095] 优选的直链烷基硫醇具有10至20个碳原子(更优选地12至20个碳原子;最优选地16个碳原子、18个碳原子或20个碳原子)。

[0096] 合适的烷基硫醇包括可商购获得的烷基硫醇(威斯康星州密尔沃基的奥德里奇化学公司(Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI))。优选地,保护层25所来源的包覆层组合物主要由溶剂和有机硫化化合物组成,其中杂质占包覆层组合物重量的小于约5%或小于约1%或小于约0.1%。可用的包覆层组合物可以包含溶于常用溶剂的不同有机硫化化合物的混合物,诸如例如烷基硫醇与二烷基二硫化物的混合物。

[0097] 包含衔接至芳环的硫醇基团的芳基硫醇也可用于产生保护层25的包覆层组合物中。可用的芳基硫醇的示例包括联苯硫醇和三联苯硫醇。联苯硫醇和三联苯硫醇可以在多个位置中的任何位置处被一个或多个官能团取代。可用的芳基硫醇的其它示例包括可被官能团取代或可未被官能团取代的并苯硫醇。

[0098] 可用的硫醇可以包括直链的共轭碳-碳键,例如双键或三键,并且可以是部分或完全氟化的。

[0099] 保护层25所来源的包覆层组合物可包含两种或更多种化学上不同的有机硫化化合物。例如,包覆层组合物可以包含各自具有不同链长的两种直链烷基硫醇化合物。又如,包覆层组合物可以包含具有不同尾基的两种直链烷基硫醇化合物。

[0100] 保护层25可由纯有机硫化化合物形成,或者可来源于溶剂型包覆层组合物。在一些实施例中,包覆层组合物包含多于一种溶剂,但是最可用的配方仅需要包含单种溶剂。仅用一种溶剂配制的包覆层组合物可以包含少量的杂质或添加剂,例如稳定剂或干燥剂。

[0101] 酮可为产生保护层25的包覆层组合物的合适溶剂。在一些实施例中,合适的溶剂包括例如丙酮、甲基乙基酮、乙酸乙酯等、以及它们的组合。一种或多种有机硫化化合物(例如硫醇化合物)在溶剂中存在的总浓度为至少约3毫摩尔(mM)。如本文所用,“总浓度”是指所有溶解的有机硫化化合物合计的摩尔浓度。一种或多种有机硫化化合物(例如硫醇化合物)可以以任何总浓度存在,其中包覆层组合物基本上由单相组成。一种或多种有机硫化化合物(例如硫醇化合物)可以至少约5mM、至少约10mM、至少约20mM、至少50mM和甚至至少约100mM的总浓度存在。

[0102] 保护性包覆层25可通过合适的图案化方法图案化,该图案化方法包括但不限于消减法诸如光刻法、或直接印刷。优选在下一道工序之前执行硫醇化合物层的硬化或固化。合适的印刷机或图案化方法是已知的,并且包括柔性版印刷、凹版印刷、喷墨印刷、丝网印刷、喷涂、针涂、光刻法图案化和胶版印刷。

[0103] 合适的保护性包覆层图案包括其最小尺寸(无论是宽度还是长度)大于0微米,诸如大于0.001微米且小于1微米、小于10微米、小于100微米、小于1mm、或小于10mm的特征结构。该特征结构尺寸的任何上限仅由基板上发生印刷的基板的尺寸所限制。在卷绕法印刷中,幅材的纵向尺寸实际上是不确定的。这些特征结构可呈现可被图案化的任何形状,诸如星形、正方形、矩形或圆形。通常所述特征结构将为对触摸敏感的平行线或网格,以用作触摸屏的部件。

[0104] 液体包覆层组合物可被固化和/或硬化以移除任何载体溶剂或过量的硫醇材料,以在选定区域中形成保护层25,从而在互连电路20上形成图案。液体包覆层组合物通常在烘箱中干燥,但是可使用任何合适的干燥技术形成保护层25。

[0105] 在一些实施例中,在已固化或干燥时,保护性包覆层25是光学透明的材料,在本专利申请中是指在可见区域(400nm-700nm)中的透光率为至少80%的材料。在各种实施例中,有机硫化合物的保护层25具有小于约500nm、或小于约100nm、或小于约50nm、或小于约10nm、或至少约1nm的厚度。

[0106] 再次参见图2,在液体包覆层组合物被固化和/或干燥以形成保护性包覆层25之后,将形成可剥离聚合物层的组合物施加在基板14上的保护性包覆层25、互连电路20和导电纳米线层16上方(例如,涂布到或者例如通过印刷图案化到基板14上的导电纳米线层16的一个或多个区域上)。在已固化或硬化时,形成可剥离聚合物层的组合物形成了可剥离聚合物层30,该可剥离聚合物层可从基板14剥离,并且当这样移除时,从基板14剥离导电纳米线层16(例如,在其中可剥离聚合物层30被图案化的一个或多个区域中)。

[0107] 用于可剥离聚合物层30的合适的可剥离聚合物材料易于涂布和附着到导电纳米线层16,同时不会过度地附着到基板14、互连电路20 或保护性包覆层25,以使得可剥离聚合物层30可从保护性包覆层25、互连电路20和基板14干净地剥离。可剥离聚合物层30的化学组成的选择取决于基板14、互连电路20、保护性包覆层25、以及导电纳米线层16的具体组成的选择。

[0108] 一种合适的形成可剥离聚合物层的组合物包含聚乙烯醇(PVA)。在一些实施例中已发现,分子量为大约8,000至9,000Da的PVA是优选的。包含PVA的合适的可商购获得的涂层组合物为购自伊利诺伊州罗灵梅多斯的麦德美柯图泰公司(MacDermid Autotype, Inc., Rolling Meadows, IL)的MacDermid's Print&Peel. Print and Peel是一种水基可丝网印刷的清漆,其被设计用于选择性地印刷到一系列表面抛光件上,用作可易于移除的保护性掩模。令人惊奇的是,人们发现这种组合物对纳米线层16的附着力足以将其从基板14的不期望区域完全移除,同时容易留下由互连电路图案20覆盖的纳米线区域,该纳米线区域在随后的剥离操作中附接至基板14。

[0109] 另一种适用于形成可剥离聚合物的组合物的可商购获得的聚合物材料为购自堪萨斯州肖尼的丽色达油墨技术(Nazdar Ink Technologies, Shawnee, KS)的Nazdar 303440WB水基可剥离掩膜。另一种用于形成可剥离聚合物层的组合物的合适的材料可通过将聚乙烯醇(PVA)和购自联合碳化物公司(Union Carbide)的Triton X-114(或另一种合适的表面活性剂)以及去离子水混合来配制。一种合适的配方可包括20重量%的PVA(分子量8,000至9,000Da)、2重量%的Triton X-114和余量的去离子水。

[0110] 在一些实施例中,形成可剥离聚合物层的组合物可包含如美国已公布的专利申请2010/0258968中所述的在保护层25中使用的一种或多种有机硫化合物。如果将有机硫化合物掺入到形成可剥离聚合物层的组合物中,那么不需要施加形成保护层的组合物,并且移除可剥离聚合物层30留下了互连电路层20上的有机硫化合物的保护层。在各种实施例中,在移除可剥离聚合物层30之后保留的有机硫化合物的保护层25具有小于约500nm、或小于约100nm、或小于约50nm、或小于约10nm、或至少约1nm的厚度。

[0111] 优选地,形成可剥离聚合物层的组合物以液体状态施加。可剥离聚合物层30通过在保护性包覆层25(如果存在的话)、互连电路20、纳米线层16和基板14上施加形成可剥离聚合物层的液体组合物来形成。通过涂布机施加后,可任选地使用干燥器来硬化或固化形成可剥离聚合物层的组合物。可使用已知的施加方法,诸如狭缝式涂布、凹版涂布、辊涂、灌

涂、缺口棒涂、喷涂、热压缩层合或真空层合,将形成可剥离聚合物层的组合物施加至基板。

[0112] 如图1所示,具有导电纳米线层16和互连电路图案20的基板的主表面15包括:i)暴露的导电纳米线层16的一个或多个第一区域17,和ii)由互连电路20覆盖的导电纳米线层的一个或多个第二区域22。一般来讲,由互连电路20覆盖的第二区域22相对于暴露的导电纳米线层区域17是凸起的。一般来讲,在互连电路区域22和暴露的纳米线层区域17之间的边界处存在浮雕的变化。此类浮雕变化的示例是第一暴露纳米线区域17和第二互连电路区域22之间的阶跃边缘。该阶跃边缘可具有高度(接近互连电路层20的厚度),并且它可具有横向范围(例如距离,大致在平行于基板的、存在该阶跃边缘的平面内)。根据该浮雕的变化,并根据第二互连电路区域22和第一暴露纳米线区域17的面内几何结构(例如形状和尺寸),使用形成可剥离聚合物层的组合物接触到基本上整个暴露纳米线区域17可具有挑战性。如果暴露导电纳米线层区域17的一部分未接触可剥离聚合物层30,那么在下述的随后的剥离步骤中,该部分可能无法成功移除或者以高图案保真度移除。因此,在一些实施例中,将形成可剥离聚合物的液体组合物施加至互连电路图案化的基板,其中暴露纳米线层17的至少50%、优选地至少75%、更优选地至少90%、更优选地至少95%、更优选地至少99%、最优选地至少100%与可剥离聚合物层材料接触。

[0113] 形成可剥离聚合物层的组合物可为聚合物溶液、聚合物分散体、单体溶液、单体、单体混合物或熔体。该组合物可包含微量的次要组分(例如,光引发剂、表面活性剂、粘度调节剂)。可剥离聚合物层30不以固体形式(例如粘弹性固体,诸如交联的压敏粘合剂,该交联的压敏粘合剂表现出明显的屈服应力,所述屈服应力将限制粘合剂与暴露纳米线材料区域中的暴露导电材料或纳米线材料之间的接触程度)递送。施加液态的可剥离层使得在剥离可剥离聚合物层30之后,导电层或纳米线层16被高分辨率(高保真)图案化。

[0114] 可根据待用于将形成可剥离聚合物层的液体组合物递送到导电油墨图案化的基板的施加方法,来选择形成可剥离聚合物层的液体组合物的粘度。例如,对于聚合物溶液、单体或单体溶液的狭缝式涂布、辊涂、灌涂、缺口棒涂或喷涂:粘度可介于1cps和10,000cps (0.001 和10Pa-s)之间、优选地介于10cps和2,500cps (0.01和2.5Pa-s)之间。对于聚合物熔体的热压缩层合或真空层合,粘度可介于10,000cps和 100,000,000cps (10Pa-s和100Pa-s)之间。形成可剥离聚合物层的液体组合物优选地具有零屈服应力。一些可用的形成可剥离聚合物层的液体可具有非常低的屈服应力,优选地小于100Pa、更优选地小于50Pa、甚至更优选地小于5Pa、甚至更优选地小于1Pa。

[0115] 可剥离聚合物层30在基板14的主表面的至少一部分上是基本连续的,并且有利地在主表面15的面积至少50%、60%、70%、80%或90%上是基本连续的。形成可剥离聚合物层的液体可以离散的块或矩形施加,在离散的块或矩形之间留有未涂布的基板区域,这些块或矩形具有与所制备的预期触摸屏总尺寸相似的尺寸。

[0116] 本文所述的方法具有若干优点。首先,通过从液体浇铸可剥离聚合物层30,可以在可剥离聚合物层30与导电纳米线层16之间形成非常紧密的接触。其次,这种紧密接触防止在移除可剥离聚合物层之后,导电纳米线层16的被移除的部分落到基板表面15上,这样就避免了污染基板14,这种污染可能引起产品产率大幅降低。最后,在使用形成可剥离聚合物的液体组合物进行的包覆步骤后,已固化或硬化的可剥离聚合物层30在运输、搬动和转换操作过程中可保持在原位用作保护膜,而无需在事后施加额外的衬垫,使用激光烧蚀对导

电纳米线材料16进行图案化便属于这种情况。

[0117] 可剥离聚合物层具有足够的厚度以同时覆盖包覆层保护的互连电路20、和导电纳米线层16。可剥离聚合物层30的典型厚度为约2 $\mu\text{m}$  至约10 $\mu\text{m}$ 、或10 $\mu\text{m}$ 至25 $\mu\text{m}$ 、或25 $\mu\text{m}$ 至100 $\mu\text{m}$ 。在施加形成可剥离聚合物层的液体组合物之后,根据需要可将可剥离聚合物层30硬化或固化。可使用任选的干燥器来加快硬化或固化过程。较薄的可剥离聚合物材料层是优选的,因为该层越薄,从形成可剥离聚合物的液体组合物移除溶剂所需的能量就越少,导致干燥更快,因此处理时间更短。然而,可剥离聚合物的最小干燥厚度是在剥离步骤期间保持稳定的膜所必需的。

[0118] 现在参见图3,可剥离聚合物层30被剥离。可通过各种各样的技术移除可剥离聚合物层30,诸如例如将具有全部已施加层的基板14通过分层辊隙(图3中未示出)。可剥离聚合物层30连同处于基板的未受图案化的(例如,印刷的)互连电路20保护的区域中的附接的导电纳米线材料16被从基板14移除。从基板14剥离了可剥离聚合物层30 会移除基板14的选定区域中的导电纳米线材料16,从而形成图案化的纳米线层,在该层中,保留在基板14上的纳米线层的各区域由互连电路层20覆盖,互连电路层20继而由保护性包覆层25覆盖。

[0119] 虽然不受任何理论的束缚,但是现有证据表明,当可剥离聚合物层30和导电纳米线材料16从基板14移除时,保护性包覆层25充当防粘涂层以保护互连电路20。在没有保护性包覆层25的情况下,互连电路20中的导电材料可附着至可剥离聚合物层30并且脱离互连电路 20。保护性包覆层25防止导电材料从互连电路层20移除和后续的损失,这保持了互连电路20的完整性。在移除可剥离聚合物层30之前和之后,保护性包覆层25 均还防止互连电路20的不希望的腐蚀。

[0120] 现在参见图4,将任选的导电材料层50施加至电连接至图案化的互连电路20的图案化的导电纳米线层16。互连电路20受保护性包覆层25的保护。可使用任何合适的导电材料50,包括但不限于氧化铟锡(ITO)、透明氧化物、导电网片、PEDOT、导电粘合剂等等。

[0121] 在一些实施例中,导电材料层50包括具有导电材料54的粘合剂基体52。导电材料54包括但不限于银、金、铜、铝等等的金属颗粒或稀松布,以及它们的混合物。

[0122] 导电材料54可提供沿如图4所示的Z方向或任选地沿x、y和z 方向穿过粘合剂基体52的导电性。在一些实施例中,导电材料层50 中的导电材料54接触从导电纳米线层16和/或互连电路20伸出的纳米线(图4中未示出),并形成与导电层16中的纳米线的电互连。

[0123] 导电粘合剂层50可有很大差异,但在一些实施例中包括但不限于以商品名3M各向异性导电膜(3M Anisotropically Conductive Film) 5363、7303、7371、7376和7379购自明尼苏达州圣保罗市3M公司(3M, St. Paul, MN)的各向异性导电膜。这些膜包含其中具有导电颗粒的粘合剂基体。在一些实施例中,粘合剂基体选自丙烯酸酯粘合剂、环氧树脂粘合剂、有机硅粘合剂,或者它们的混合物或组合。在各种实施例中,导电颗粒包括但不限于银、金、铜、铝等等和它们的混合物,以及具有由例如银、金、铜、铝及它们的混合物和组合制成的导电涂层的其它金属或非导电颗粒(例如,聚合物)。

[0124] 在一些实施例中,导电粘合剂具有约10微米至约50微米的厚度,而且在可剥离衬垫上供应。一旦移除衬垫,就可采用热、压力或它们的组合将导电粘合剂粘结至电子部件。在一些实施例中,可在约140 $^{\circ}\text{C}$ 至约170 $^{\circ}\text{C}$ 的温度和约1至2MPa的粘结压力下粘结导电粘合剂。



[0125] 在另一个实施例中,导电粘合剂层为导电转移带。转移带的第一主表面上涂布有第一导电粘合剂(诸如上述粘合剂)层,并且转移带的第二相背对侧上涂布有第二导电粘合剂(诸如上述粘合剂)层,第二导电粘合剂与第一导电粘合剂可以是相同或不同的。合适的导电转移带的示例包括但不限于以商品名3M导电粘合剂转移带(3M Electrically Conductive Adhesive Transfer Tape) 8703、9703、9704和9705 购自明尼苏达州圣保罗市3M公司的转移带。这些粘合剂转移带包括加载有银颗粒的丙烯酸类压敏粘合剂基体,并且可沿z方向穿过粘合剂基体导电。

[0126] 在各种示例性实施例中,这些转移带具有约0.05mm至约0.55mm、约0.05mm至约0.10mm,或约0.05mm至约0.127mm的厚度。

[0127] 再次参见图4,可沿箭头A的方向朝向保护层25的配合表面27 移动包括金属触点62(例如,导电垫)的电子部件60。根据预期用途,电子部件可有很大差异,在一些实施例中电子部件包括柔性电路、印刷电路板(PCB)、玻璃面板,或导线图案。

[0128] 电子部件60上的触点62接合保护层25的配合表面27,从而形成如图5所示的电子组件构造70。电子组件70包括基板14,在该基板的表面15上具有包含纳米线(图5中未示出)的导电层16。导电纳米线层16电连接至图案化互连电路20,图案化互连电路20继而至少部分地由保护层25覆盖。

[0129] 在一些实施例中,纳米线层16中的纳米线接触任选的导电粘合剂层50中的导电材料54,并且粘合剂基体52将电子部件60粘结至基板 14以形成层合构造。在一些实施例中,导电粘合剂层50中的导电材料 54还接触电子部件60上的金属触点62,从而增强了电子部件60与导电层16之间的电互连。

[0130] 虽然不受任何理论的束缚,但是现有证据表明,保护层25可以足够薄以允许电信号从触点62穿过保护层25传播至电互连电路20。同样,不受任何理论的束缚,在其它实施例中,触点62可贯穿保护层25 的一些区域并且直接接合互连电路20以允许电信号从触点62直接传播至互连电路20。

[0131] 参见图6,触摸屏组件200的一个示例包括与玻璃层相邻的LCD 层272。玻璃层用作电子组件270(诸如例如图5中所示的组件)的基板。电子组件构造270经由互连电路20电连接至柔性电路260,互连电路20继而至少部分地由保护层25覆盖(参见图5)。柔性电路260上的电迹线280将组件200连接至显示设备诸如计算机、移动电话、平板电脑等等的部件。覆盖电子组件构造270的柔性透明表面276用作与显示设备用户的交互点。

[0132] 实例

[0133] 实例1

[0134] 将纳米银互连件印刷于在膜的涂底漆侧上涂布有银纳米线溶液的 5密耳聚对苯二甲酸乙二酯(PET)基板(杜邦Melinex ST-504)上。

[0135] 纳米线溶液是95重量%的来自坎布里奥斯技术公司(Cambrios Technologies Corporation)的ClearOhm Ink和5重量%的来自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)的异丙醇的混合物。在3M公司的威斯康星州坎伯兰(3M Cumberland,WI)厂区使用狭缝模将纳米线溶液涂布成13英寸(33cm)宽。对于40fpm的幅材速度,目标湿膜厚度为15微米。

[0136] 使用50fpm的3BCM、9001pi网纹辊,用来自辟凯姆联合有限公司(PChem, Associates)的PFI-722纳米银柔性版印刷油墨来印刷互连电路。使用在50fpm下缩放至



100%的一个IR单元和各自具有六个干燥棒的两个串联的Flexair空气冲击干燥器来干燥纳米银油墨。两个干燥器均设置成275°F的空气温度和15psi的歧管供应压力。除了对应于每个连接部的接触垫之外,印刷的互连电路图案由分别具有52和51个连接部的在顺维方向上取向的两个互连件组成。互连电路具有300微米的间距、具有100微米的连接线以及在连接线之间的200微米的间距。用于制备互连电路的光致聚合物柔性版印刷板由南方图形系统(Southern Graphics Systems)(SGS)制备。

[0137] 通过用浸有硫醇的布料轻轻地擦拭互连电路的整个表面,将硫醇(1-十六碳硫醇,来自TCI美国公司(TCI America))施加至印刷的纳米银膜的样本。在使硫醇干燥之后,用print&peel制剂涂布每个样本以制备可剥离聚合物层。该制剂由97重量%的McDermid Print and Peel 和3重量%的Dawn洗洁精(柑橘)组成。使用#8Mayer棒用此制剂包覆每个样本并且将其在100°C的间歇式炉中放置2分钟,之后将其移除并且使其冷却5分钟。冷却后,将可剥离聚合物层从膜移除并且评估纳米银印刷状况。

[0138] 为测试硫醇是否成功保护互连电路免于被剥离,使用万用表来测试互连电阻。无硫醇涂层的互连件不含短路,但是通常具有多个开放连接部以及仍然导电的较高电阻的迹线。涂布有硫醇的互连件被显示出是导电的并且也不短路,这表明Print and Peel制剂仍然能够剥离位于每个互连连接器之间的纳米线材料。

[0139] 图7是移除可剥离聚合物层之后的互连电路的图像。图7中的互连电路不受硫醇保护性涂层的保护,并且观察到互连图案的部分连同可剥离聚合物层一起被剥离。

[0140] 图8是移除可剥离聚合物层之后的互连电路的图像。图8中的互连电路受硫醇保护性涂层的保护,并且观察到在移除可剥离聚合物层之后,互连图案基本上保持完整。

#### [0141] 实例2

[0142] 将纳米银互连件印刷于在膜的涂底漆侧上涂布有银纳米线溶液的5密耳聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)基板(杜邦Melinex ST-504)上。

[0143] 所述纳米线溶液是95重量%的来自坎布里奥斯技术公司(Cambrios Technologies Corporation)的ClearOhm Ink和5重量%的来自西格玛奥德里奇(Sigma Aldrich)的异丙醇的混合物。在3M公司的威斯康星州坎伯兰厂区使用狭缝模将纳米线溶液涂布成13英寸(33cm)宽。对于40fpm的幅材速度,目标湿膜厚度为15微米。

[0144] 使用50fpm的3BCM、9001pi网纹辊,用来自辟凯姆联合有限公司的PFI-722纳米银柔性版印刷油墨来印刷互连电路。使用在50fpm下缩放至100%的一个IR单元和各自具有六个干燥棒的两个串联的Flexair空气冲击干燥器来干燥纳米银油墨。两个干燥器均设置成275°F的空气温度和15psi的歧管供应压力。

[0145] 除了对应于每个连接部的接触垫之外,印刷的互连电路图案由分别具有52和51个连接部的在顺维方向上取向的两个互连件组成。互连电路具有300微米的间距、具有100微米的连接线以及在连接线之间的200微米的间距。用于制备互连电路的光致聚合物柔性版印刷板由南方图形系统(SGS)制备。

[0146] 将硫醇(1-十六碳硫醇,来自TCI美国公司)添加至由97重量%的Print and Peel 和3重量%的Dawn洗洁精(柑橘)组成的可剥离聚合物的制剂中。向该可剥离聚合物制剂中添加3重量%的硫醇。使用#8 Mayer棒用这种硫醇改性的可剥离聚合物制剂包覆每个样本并且将其在100°C的间歇式炉中放置2分钟,之后将其移除并且使其冷却5分钟。冷却后,将

可剥离聚合物层从膜移除并且评估纳米银印刷状况。

[0147] 为测试硫醇是否成功保护互连电路免于被剥离,使用万用表测试互连电阻。涂布有标准可剥离聚合物的互联件不含短路,但是通常具有多个开放连接部以及仍然导电的较高电阻的迹线。涂布有硫醇改性的可剥离聚合物的互连件被显示出是导电的且也不是短路的。这表明硫醇改性的制剂仍然能够剥离位于每个互连连接器之间的纳米线材料并且不剥离纳米银互连件。

[0148] 上文描述了本发明的各种实施例。这些实施例以及其它实施例均在如下权利要求书的范围内。

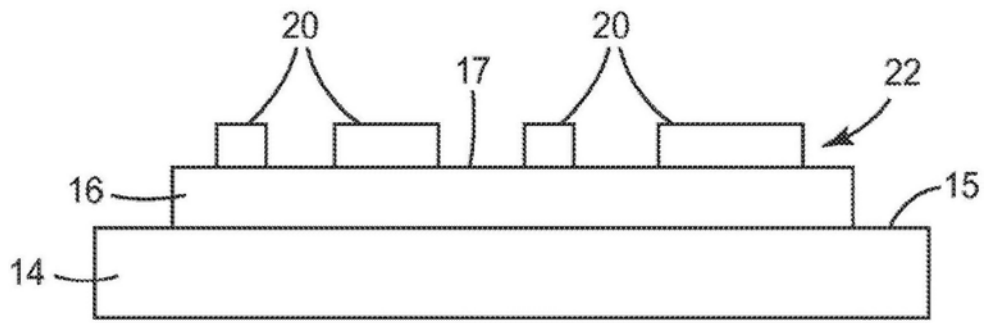


图1

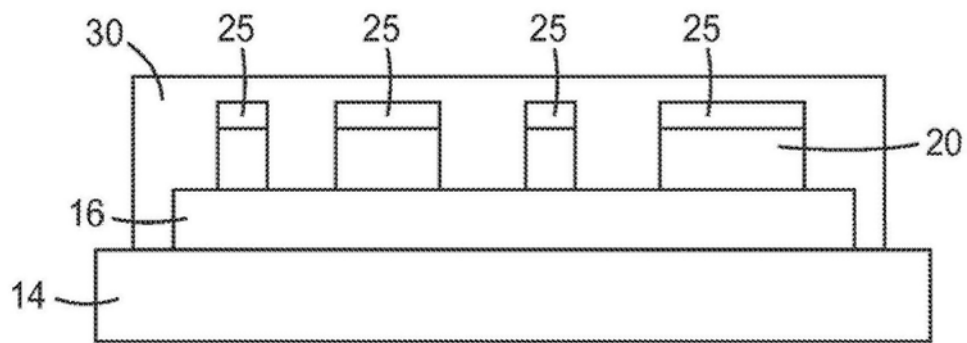


图2

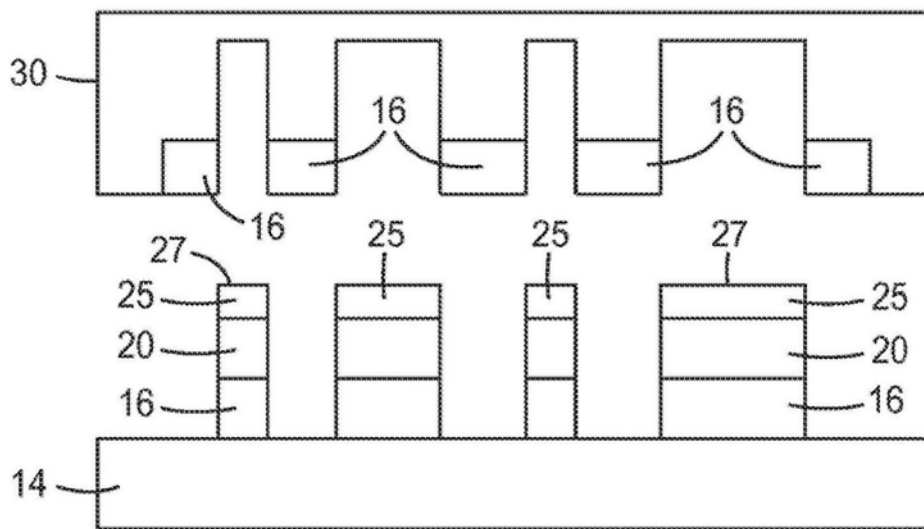


图3

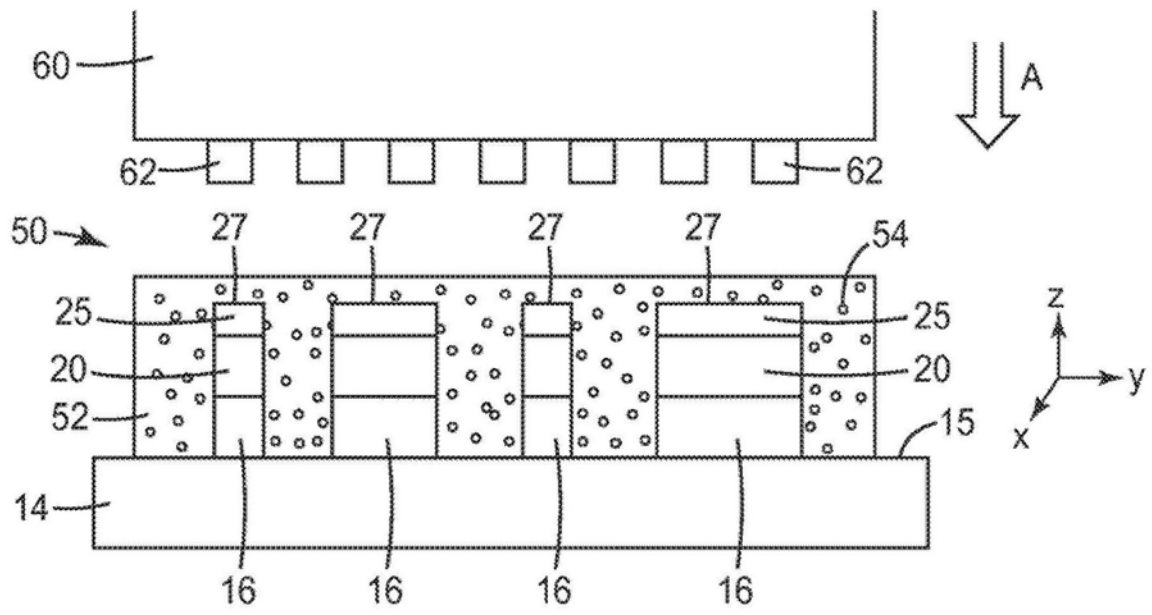


图4

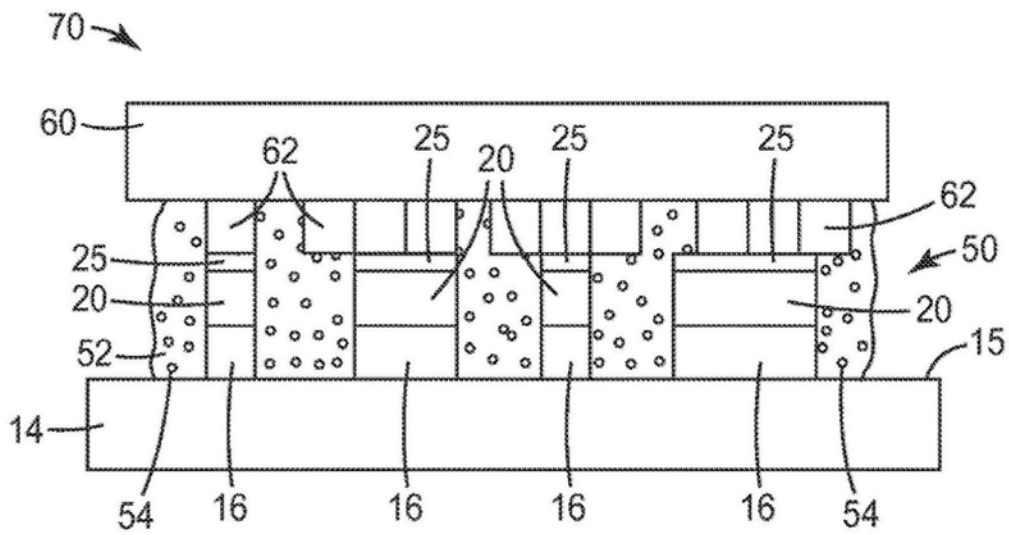


图5

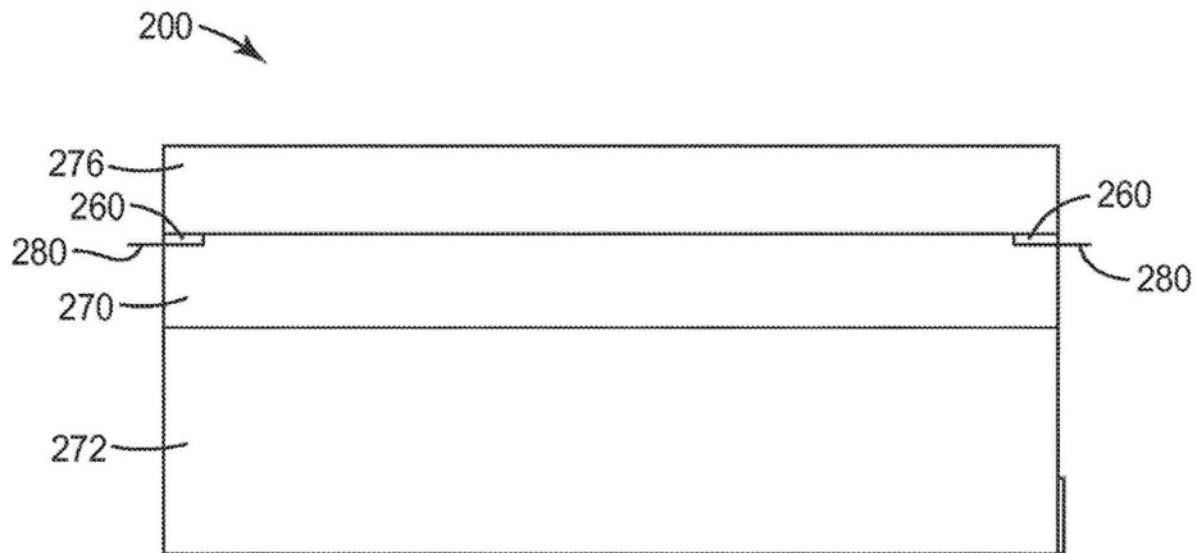


图6

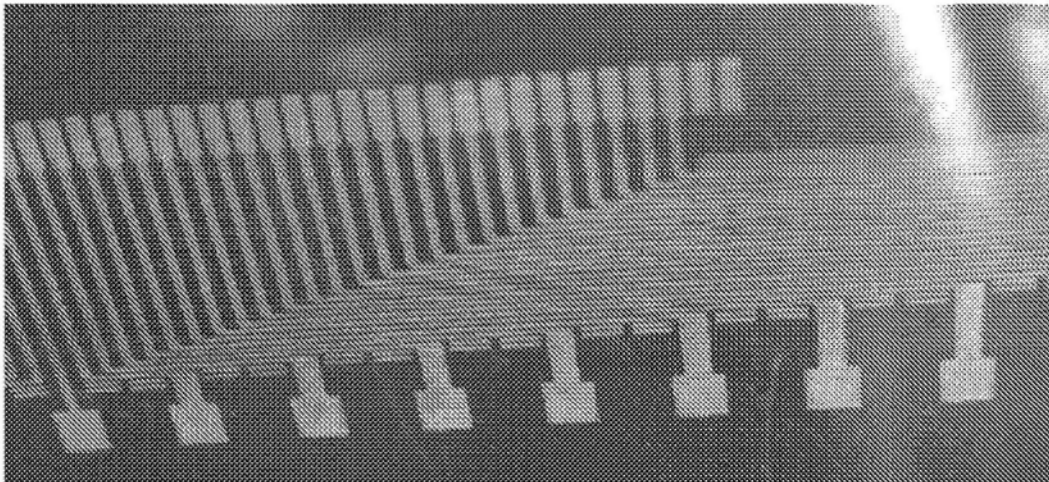


图7

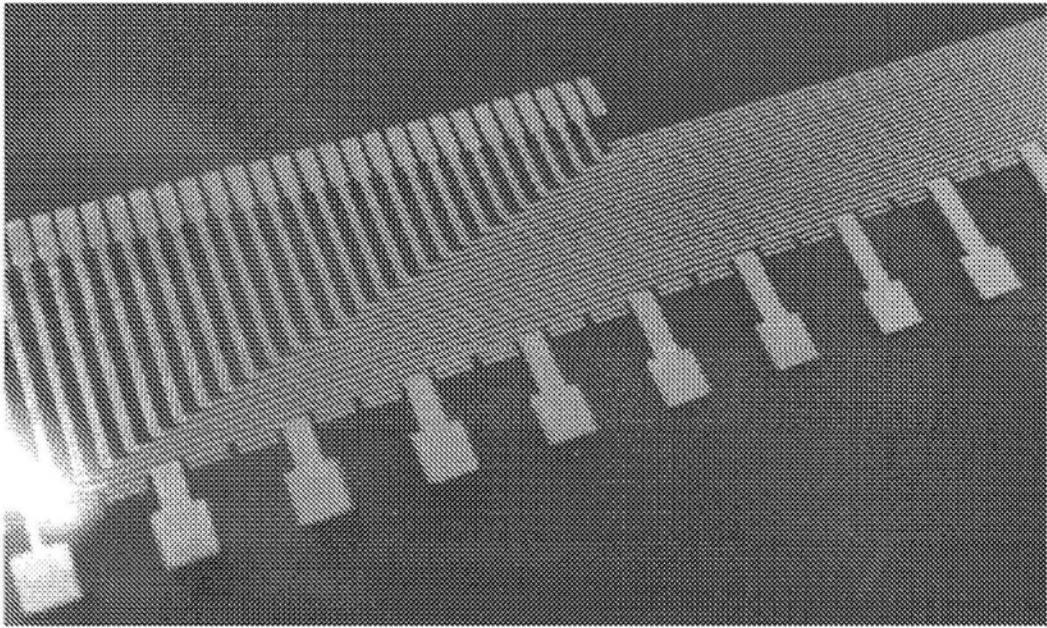


图8