



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201432019 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：102148532 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. :            *C09J9/02*    (2006.01)            *C08K5/03*    (2006.01)  
                              *C09J7/02*    (2006.01)            *C09K3/00*    (2006.01)  
                              *H01B5/14*    (2006.01)            *C08J7/04*    (2006.01)

(30)優先權：2013/01/15      美國                            61/752,531  
                  2013/12/12      美國                            14/103,876

(71)申請人：保健潮流健康公司 (美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)  
                  美國

(72)發明人：菲利普 詹姆斯 B 二世 PHILIP, JAMES B. JR. (US)；鄒喬馮 ZOU, CHAOFENG  
                  (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無    申請專利範圍項數：9 項    圖式數：0            共 41 頁

---

(54)名稱

用於透明導電薄膜之防蝕劑

ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)摘要

已發現某些三鹵基芳族化合物在併入含有銀奈米線體之薄膜中時提供防腐性質。此等化合物之有效性可藉由將其引入鄰近於含有銀奈米線體之層安置的層中來增強。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201432019 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

---

(21)申請案號：102148532 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 12 月 26 日

(51)Int. Cl. :            *C09J9/02*    (2006.01)            *C08K5/03*    (2006.01)  
                              *C09J7/02*    (2006.01)            *C09K3/00*    (2006.01)  
                              *H01B5/14*    (2006.01)            *C08J7/04*    (2006.01)

(30)優先權：2013/01/15      美國                            61/752,531  
                  2013/12/12      美國                            14/103,876

(71)申請人：保健潮流健康公司 (美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)  
                  美國

(72)發明人：菲利普 詹姆斯 B 二世 PHILIP, JAMES B. JR. (US)；鄒喬馮 ZOU, CHAOFENG  
                  (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無    申請專利範圍項數：9 項    圖式數：0            共 41 頁

---

(54)名稱

用於透明導電薄膜之防蝕劑

ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(57)摘要

已發現某些三鹵基芳族化合物在併入含有銀奈米線體之薄膜中時提供防腐性質。此等化合物之有效性可藉由將其引入鄰近於含有銀奈米線體之層安置的層中來增強。

# 發明摘要

※ 申請案號：102148532

※ 申請日：102.12.26

※IPC 分類：H01B; H01L

C09J9/02(2006.01)

C08K5/03(2006.01)

C09J7/02(2006.01)

C09K3/00(2006.01)

H01B5/14(2006.01)

C08J7/04(2006.01)

## 【發明名稱】

用於透明導電薄膜之防蝕劑

ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE  
FILM

## 【中文】

已發現某些三鹵基芳族化合物在併入含有銀奈米線體之薄膜中時提供防腐性質。此等化合物之有效性可藉由將其引入鄰近於含有銀奈米線體之層安置的層中來增強。

## 【英文】

Certain tri-halo aromatic compounds have been found to provide anti-corrosion properties when incorporated into silver nanowire containing films. The effectiveness of such compounds may be enhanced by their introduction into a layer disposed adjacent to a silver nanowire containing layer.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】：**(無)

**【本代表圖之符號簡單說明】：**

無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：**

無

# 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】

用於透明導電薄膜之防蝕劑

ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE  
FILM

## 【先前技術】

透明導電薄膜(TCF)近年來已廣泛用於諸如觸摸面板顯示器、液晶顯示器、電場發光二極體裝置、有機發光二極體裝置以及光伏太陽電池之應用中。銦錫氧化物(ITO)基透明導電薄膜已成為大多數應用之首選透明導體，此係歸因於其高導電性、透明度及相對良好的穩定性。然而，由於銦之高成本、對複雜及昂貴真空沈積設備及製程的需要以及銦錫氧化物之固有脆性及裂化趨勢(尤其在該銦錫氧化物沈積於可撓性基板上時的裂化趨勢)，銦錫氧化物基透明導電薄膜具有諸多限制。

量測透明導電薄膜之性質的兩個最重要參數為總透光率(%T)及薄膜表面導電率。較高透光率允許適於顯示器應用的清晰圖像品質、適於發光及太陽能轉換應用之較高效率。較低電阻率最合乎大多數透明導電薄膜應用的需要，該等應用中功率消耗可得以最小化。因此，透明導電薄膜之T/R比愈高，透明導電薄膜愈好。

美國專利申請公開案2006/0257638A1描述一種包含碳奈米管(CNT)及氯乙烯樹脂聚合物黏合劑之透明導電薄膜。

美國專利8,049,333及美國專利申請公開案2008/0286447A1描述一種透明導電薄膜，其中使銀奈米線體沈積於一基板上以形成裸露奈米線體網絡，接著以聚合物基質材料外塗銀奈米線體網絡以形成透明

導電薄膜。諸如聚丙烯酸酯及羧基烷基纖維素醚聚合物之聚合物材料建議用作該基質之適用材料。

美國專利申請公開案2008/0286447A1建議使用芳族三唑及其他含氮化合物作為用於銀奈米線體基透明導體之腐蝕抑制劑。亦已建議將長鏈烷基硫化化合物作為適用的腐蝕抑制劑。

美國專利申請公開案2008/0292979A1描述一種包含銀奈米線體或銀奈米線體及碳奈米管之混合物的透明導電薄膜。透明導電網絡係不使用聚合物黏合劑來形成或形成於光可成像組合物中。透明導電薄膜係塗佈於玻璃及聚對苯二甲酸乙二酯(PET)支撐體上。

美國專利8,052,773描述一種透明導電薄膜，其係由塗佈銀奈米線體以形成網絡，接著外塗一層胺甲酸乙酯丙烯酸酯聚合物而形成。

美國專利申請公開案2011/0024159A1揭露腐蝕抑制劑於透明導電薄膜之外塗層中的用途。

PCT專利公開案WO 2011/115603A1揭露適用於透明導電薄膜的包含1,2-二噻化合物的防蝕劑。

美國公開案2010/0307792A1揭露：向配位配合基添加銀奈米線體水性分散液以形成沈積物，接著使此等沈積物與包含鹵化物鹽之上清液分離，之後將此銀奈米線體分散液應用於透明導電薄膜之塗佈及形成。

歐洲專利申請案第EP2251389A1號揭露一種銀奈米線體(AgNW)基墨水調配物，其中將各種水性銀錯合物離子以不超過1:64 (w:w)的錯合物離子與AgNW之比率添加至銀奈米線體基墨水中。

### 【發明內容】

某些三鹵基芳族化合物尤其適用作用於銀奈米線體基透明導電薄膜網絡之穩定化的防蝕劑，以防此等導電薄膜與諸如硫化氫之腐蝕劑之不良反應。

吾人已發現此等三鹵基芳族化合物之有效性可藉由將該等三鹵基芳族化合物引入用於鄰近於包含銀奈米線體之至少一個層安置的至少一個層的至少一塗層混合物中而增強。若安置於包含銀奈米線體之至少一個層上，則此層可為外塗層或上塗層。此外塗層或上塗層可經例如熱固化或UV固化。或者，若此層安置於包含銀奈米線體之至少一個層與透明支撐體之間，則該層可為底漆層或下塗層。或者，三鹵基芳族化合物可包括於處於包含銀奈米線體之至少一個層上方及下方的層中。在任何此等狀況下，三鹵基芳族化合物亦可視需要添加至包含銀奈米線體之至少一層中。

至少一第一實施例提供一種透明導電物品，其包含透明支撐體；安置於該透明支撐體上的至少一第一層，該至少一第一層包含分散於聚合物黏合劑內的銀奈米線體之網絡；及安置於該至少一第一層上的至少一第二層，該至少一第二層包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

在至少一些此等實施例中，該至少一第一層可進一步包含如上所述的一或多種三鹵基芳族化合物。

至少一第二實施例提供一種透明導電物品，其包含透明支撐體；安置於該透明支撐體上的至少一第一層，該至少一第一層包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基；及安置於該至少一第一層上的至少一第二層，該至少一第二層包含分散於聚合物黏合劑內的銀奈米線體之網絡。

在至少一些此等實施例中，該至少一第二層可進一步包含如上所

述的一或三鹵基芳族化合物。

至少一第三實施例提供一種透明導電物品，其包含透明支撐體；安置於該透明支撐體上的至少一第一層；安置於該至少一第一層上的至少一第二層，該至少一第二層包含分散於聚合物黏合劑內的銀奈米線體之網絡；安置於該至少一第二層上的至少一第三層，該至少一第三層包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

在至少一些此等實施例中，該至少一第二層可進一步包含如上所述的一或多種三鹵基芳族化合物。

至少一第四實施例提供方法，其包含塗覆至少一第一塗層混合物於透明支撐體上以形成至少一第一塗層，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種聚合物黏合劑；及塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上以形成至少一第二塗層，該至少一第二塗層混合物包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

在至少一些此等實施例中，該至少一第一塗層混合物可進一步包含如上所述的一或多種三鹵基芳族化合物。

至少一第五實施例提供方法，其包含塗覆至少一第一塗層混合物於透明支撐體上以形成至少一第一塗層，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種聚合物黏合劑；及塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上，該至少一第一層進一步包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

在至少一些此等實施例中，該至少一第二塗層混合物可進一步包含如上所述的一或多種三鹵基芳族化合物。

**【圖式簡單說明】**

無

**【實施方式】**

此文件中所參考之全部公開案、專利及專利文件均係以全文引用之方式併入，如同個別地以引用之方式併入一般。

2013年1月15日申請之標題為ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM(用於透明導電薄膜之防蝕劑)的美國臨時申請案第61/752,531號據此以全文引用之方式併入。

定義：

術語「導電層」或「導電薄膜」涉及包含分散於聚合物黏合劑內的銀奈米線體之網絡層。

術語「導電的」涉及導電性。

術語「物品」涉及塗佈「導電層」或「導電薄膜」於支撐體上。

術語「塗佈重量」、「塗層重量」及「覆蓋率」為同義，且通常以每單位面積之重量數或莫耳數表示，諸如 $\text{g/m}^2$ 或 $\text{mol/m}^2$ 。

術語「透明的」意指能夠透射可見光而無可觀散射或吸收。

「霾」為大角度散射，其在所有方向均勻地擴散光。其為偏離入射光束平均超過2.5度的透射光之百分比。霾減小對比度且造成乳狀或混濁外觀。具有較低霾百分比之材料顯然不及具有較高霾百分比之彼等材料模糊。

術語「有機溶劑」意指「在使用溫度下為液體之材料，其化學式包含一或多個碳原子」。

術語「水性溶劑」意指在使用溫度下為液體之材料，其均質溶液組合物包含佔最大比例之水（亦即，以重量計至少百分之50的水）。 5

術語「水溶性的」意指溶質與水或其中水為主要組分之溶劑混合物形成均質溶液。

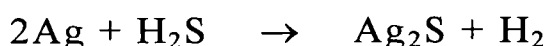
術語「一(個)」或「一(種)」係指「至少一種」該組分(例如，本文所述的防蝕劑、奈米線體及聚合物)。

此外，此文件中所參考之全部公開案、專利及專利文件均係以全文引用之方式併入，如同個別地以引用之方式併入一般。

## 引言

為使銀基透明導體具有實際用途，重要的是此等銀基透明導體在經受環境條件時達到長期穩定。

歸因於空氣中低含量化學品之反應的任何大氣腐蝕將於金屬奈米線體表面誘導不良化學反應，影響金屬奈米線體基透明導體之導電性及效能。眾所周知的是，腐蝕或「鏽污」可容易在銀金屬表面暴露於大氣時發生於該表面上。不希望受理論之約束，此鏽污機制之一實例為銀表面因硫化氫與銀之反應的硫化作用：



因為諸如硫化銀之銀化合物的導電率比銀金屬之導電率低得多，所以銀奈米線體基導體可在暴露於大氣時逐漸地失去導電性。

與暴露於空氣之裸金屬線體對比，於聚合物基質中之銀奈米線體更為穩定，因為聚合物之存在減慢硫化氫(或其他腐蝕劑)向銀奈米線體表面之擴散。然而，重要的是穩定銀奈米線體表面以防止該硫化過程，即使當奈米線體嵌入聚合物基質中時同樣如此。

尋找用於透明導電薄膜之防蝕劑將是有用的，該等透明導電薄膜包含銀奈米線體於聚合物黏合劑中之網絡，該等導電薄膜可利用普通塗佈技術自水性溶劑或自有機溶劑塗佈。

## 銀奈米線體

銀奈米線體為對導電薄膜賦予導電性且對使用該等導電薄膜製<sup>S</sup>

備的物品賦予導電性之必要組分。銀奈米線體基透明導電薄膜之導電性主要由以下控制：a)單個奈米線體之導電性、b)末端之間的奈米線體之數目及c)奈米線體之間的連接數目及接觸電阻率。在某一奈米線體濃度(亦稱為滲濾閾值)之下，末端之間的導電性為零，因為不存在所提供的連續電流路徑，此係由於奈米線體間隔分開太遠。該濃度之上，存在可利用的至少一電流路徑。當提供較多電流路徑時，層之總電阻減小。然而，當提供較多電流路徑時，導電薄膜之透明度(亦即光透射百分比)由於藉由奈米線體之光吸收及反向散射而降低。此外，當導電薄膜中之銀奈米線體數目增加時，透明薄膜之霧由於藉由銀奈米線體之光散射而增加。使用該等導電薄膜製備之透明物品中發生類似效應。

在一實施例中，銀奈米線體具有約20至約3300之縱橫比(長度/寬度)。在另一實施例中，銀奈米線體具有約500至1000之縱橫比(長度/寬度)。具有約5  $\mu\text{m}$ 至約100  $\mu\text{m}$  (測微計)之長度及約10 nm至約200 nm之寬度的銀奈米線體為有用的。具有約20 nm至約100 nm之寬度及約10  $\mu\text{m}$ 至約50  $\mu\text{m}$ 之長度的銀奈米線體亦尤其適用於透明導電網絡薄膜之構造。

銀奈米線體可藉由此項技術中已知之方法來製備。詳言之，銀奈米線體可經由銀鹽(例如硝酸銀)於多元醇(例如，乙二醇或丙二醇)及聚(乙烷基吡咯啉酮)存在下之液相還原來合成。具有統一大小之銀奈米線體之大規模生產可根據以下者中描述之方法來製備，例如：Ducamp-Sanguesa, C.等人, *J. of Solid State Chemistry*, (1992), **100**, 272-280；Sun, Y.等人., *Chem. Mater.* (2002), **14**, 4736-4745, Sun, Y.等人., *Nano Letters*, (2003), **3**(7), 955-960；2012年3月15日公開之美國專利申請公開案2012/0063948；2012年5月24日公開之美國專利申請公開案2012/0126181；2012年6月14日公開之美國專利申請公開案5

2012/0148436；2012年8月16日公開之美國專利申請公開案2012/0207644；及2012年4月5日申請之標題為「NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES(奈米線體之製備方法、組合物及物品)」的美國專利申請案第13/439,983號，各文獻以全文引用之方式併入。

### 聚合物黏合劑

對於用於透明導電薄膜之實際製造程序而言，重要的是於塗佈溶液中兼具諸如銀奈米線體之導電組分及聚合物黏合劑。聚合物黏合劑溶液起到雙重作用，即用作分散劑以便促進銀奈米線體之分散且用作增黏劑以便穩定銀奈米線體塗佈分散液，以便銀奈米線體之沈積在塗佈程序期間最小化。亦希望使銀奈米線體及聚合物黏合劑處於單一塗佈分散液中。此使得塗佈程序簡單化且允許一遍式塗佈(one-pass coating)，並且避免先塗佈裸露銀奈米線體以形成脆弱及易碎薄膜，隨後再以聚合物外塗來形成透明導電薄膜之方法。

為使透明導電薄膜適用於各種裝置應用，同樣重要的是使透明導電薄膜之聚合物黏合劑為光學透明及可撓的，亦具有高機械強度、良好硬度、高熱穩定性及光穩定性。此通常需要使聚合物黏合劑用於透明導電薄膜以使T<sub>g</sub> (玻璃轉移溫度)大於透明導電薄膜之使用溫度。

透明的光學清晰聚合物黏合劑在此項技術中為已知的。適合聚合物黏合劑之實例包括但不限於：聚丙烯酸系物，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；聚乙烯醇；聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯及聚萘二甲酸乙二酯)；具有高芳香度之聚合物，諸如酚醛樹脂或甲酚-甲醛樹脂(Novolacs®)；聚苯乙烯、聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚醯胺亞胺、聚醚醯胺、聚硫化物、聚砵、聚苯及聚苯基醚、聚胺甲酸乙酯(PU)、聚碳酸酯、環氧樹脂、聚烯烴(例如聚丙烯、聚甲<sup>5</sup>

基戊烯及環狀烯烴)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、纖維素類、矽樹脂及其他含矽聚合物(例如聚矽倍半氧烷及聚矽烷)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙酸乙烯酯、聚降烯、合成橡膠(例如EPR、SBR、EPDM)及含氟聚合物(例如聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯(TFE)或聚六氟丙烯)、氟烯烴與烯屬烴之共聚物(例如LUMIFLON®),及非晶形氟碳聚合物或共聚物(例如Asahi Glass Co.之CYTOP®,或Du Pont之Teflon® AF)、聚乙烯縮丁醛、聚乙烯縮乙醛、明膠、多醣及澱粉。

在某些實施例中,為使銀奈米線體分散且穩定於聚合物塗佈溶液中,使用具有高氧含量之聚合物黏合劑為有利的。諸如羥基及羧酸酯基之含氧基團具有用於結合至銀奈米線體表面之強親和力且有助於分散及穩定化。許多富氧聚合物亦在常用於製備有機溶劑塗佈材料之極性有機溶劑中具有良好溶解度,而其他富氧聚合物在水中或在常用於製備水性溶劑塗佈材料之水性溶劑混合物中具有良好溶解度。

在某些實施例中,諸如乙酸丁酸纖維素(CAB)、乙酸纖維素(CA)或乙酸丙酸纖維素(CAP)之纖維素酯聚合物在用於製備自有機溶劑塗佈之銀奈米線體基透明導電薄膜時優於其他富氧聚合物黏合劑,該等有機溶劑諸如2-丁酮(甲基乙基酮,MEK)、甲基異丁基酮、丙酮、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯或其混合物。其使用得到透明導電薄膜,其中塗佈薄膜之光學透光率及導電性大大改良。另外,此等纖維素酯聚合物具有至少100°C之玻璃轉移溫度且提供具有高機械強度、良好硬度、高熱穩定性及光穩定性之透明、可撓性薄膜。

纖維素酯聚合物可以乾燥透明導電薄膜之約40 wt%至約90 wt%存在。較佳地,其係以乾燥薄膜之約60 wt%至約85 wt%存在。在一些構造中,可使用纖維素酯聚合物及一或多種額外聚合物之混合物。此等聚合物應與纖維素聚合物相容。就相容而言,其意指包含至少一種<sup>5</sup>

纖維素酯聚合物及一或多種額外聚合物之混合物在乾燥時形成透明單相組合物。該額外聚合物或該等額外聚合物可提供其他益處，諸如促進對支撐體之黏附性且改良硬度及抗刮擦性。如上述，所有聚合物之總wt%為乾燥透明導電薄膜之約40 wt%至約95 wt%。較佳地，所有聚合物之總重量為乾燥薄膜之約60 wt%至約85 wt%。聚酯聚合物、胺甲酸乙酯及聚丙烯酸系物為適用於與纖維素酯聚合物摻混之額外聚合物的實例。

在其他實施例中，亦可使用水溶性聚合物黏合劑，諸如聚乙烯醇、明膠、聚丙烯酸、聚醯亞胺。亦可使用其他水可分散乳膠聚合物，諸如聚丙烯酸酯及含有甲基丙烯酸單位之聚甲基丙烯酸酯。自水溶液塗佈有益於環境且減小製造期間揮發性有機化合物之放射。

使用諸如聚乙烯醇或明膠之水溶性聚合物作為用於銀奈米線體基透明導體之黏合劑得到優異的透明導電薄膜，其中薄膜透射率及導電性大大改良。使用聚乙烯醇或明膠聚合物黏合劑製備之透明導電薄膜亦在將聚合物交聯劑添加至聚合物溶液時展示極佳透明度、抗刮擦性及硬度。根據本發明製備之透明導電薄膜提供跨過約350 nm至約1100 nm之整個光譜範圍的至少80%之透射率及500 ohm/sq或500 ohm/sq以下之表面電阻率。

包含銀奈米線體及水溶性聚合物黏合劑之透明導電物品亦展示極佳透明度、高抗刮擦性及硬度。另外，當於包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚碳酸酯及類似物之支撐體與導電層之間塗覆適當次層(subbing layer)時，使用此等聚合物黏合劑製備之透明導電薄膜具有對該支撐體的良好黏附性。

水溶性聚合物黏合劑係以乾燥透明導電薄膜之約40 wt%至約95 wt%存在。較佳地，其係以乾燥薄膜之約60 wt%至約85 wt%存在。

在一些構造中，至多50 wt%之明膠或聚乙烯醇聚合物黏合劑可由S

一或多種額外聚合物所替代。此等聚合物應與明膠或聚乙烯醇聚合物黏合劑相容。就相容而言，其意指所有聚合物在乾燥時形成透明單相組合物。該額外聚合物或該等額外聚合物可提供其他益處，諸如促進對支撐體之黏附性且改良硬度及抗刮擦性。水溶性丙烯酸聚合物作為額外聚合物尤其較佳。此等聚合物之實例為聚丙烯酸及聚丙烯醯胺及其共聚物。如上述，所有聚合物之總wt%為乾燥透明導電薄膜之約50 wt%至約95 wt%。較佳地，所有聚合物之總重量為乾燥薄膜之約70 wt%至約85 wt%。

若需要，塗於支撐體之具有此等聚合物黏合劑的透明導電薄膜之抗刮擦性及硬度可藉由使用交聯劑來交聯該等聚合物黏合劑而改良。異氰酸酯、烷氧基矽烷及三聚氰胺為用於含有游離羥基之纖維素酯聚合物的典型交聯劑之實例。乙烯基矽及醛為用於明膠黏合劑之典型交聯劑的實例。

### 防蝕劑

防蝕劑為在添加至透明導電薄膜時改良構造之穩定性的化合物，該穩定性係就由大氣中之氧或一或多種其他化學品與薄膜中之一或多種組分反應所造成的大氣腐蝕而論。此反應可導致薄膜導電率、光學性質及/或實體完整性之劣化。防蝕劑應在用於透明導電薄膜中時為無色及無臭，且應對使用透明導電薄膜之環境中的熱、光及濕度之條件穩定。

然而實際上，許多此等化合物在結合至銀奈米線體表面時將顯著地減小所得導電薄膜之導電率。不希望受理論之約束，此等化合物之隔離效應似乎防止奈米線體接觸點處之電子「流動」。因此，重要的是識別一類化合物，其將對透明導電薄膜提供防蝕保護而不造成導電性之明顯降低及其他消極效應。有利地，延遲引入防蝕劑至導電奈米線體網絡直至該導電奈米線體網絡形成之後才引入可最小化網絡中導電

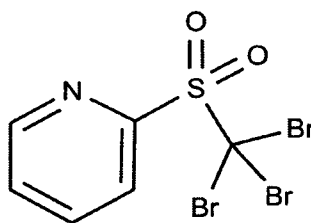
路徑之破壞。

吾人已發現三鹵基芳族化合物在併入含銀奈米線體薄膜中時提供防蝕及穩定效應。不希望受理論之約束，咸信在正常室內光照射下，三鹵基化合物將經歷光解以釋放鹵素離子強氧化劑，其與奈米線體表面處之銀奈米線體(AgNW)快速反應以形成更穩定的鹵化銀(Ag)錯合物。據認為，奈米線體表面處之鹵化銀錯合物之存在防止奈米線體與空氣中存在的含腐蝕性硫之化學物質(諸如H<sub>2</sub>S及SO<sub>2</sub>)的進一步的反應。

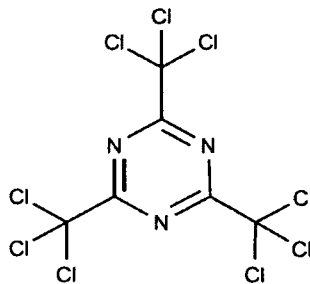
在至少一實施例中，三鹵基芳族化合物包含任何經取代芳族化合物，其中取代於化合物中一或多個芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至同一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

在某些實施例中，三鹵基芳族化合物包含以下一或多者：

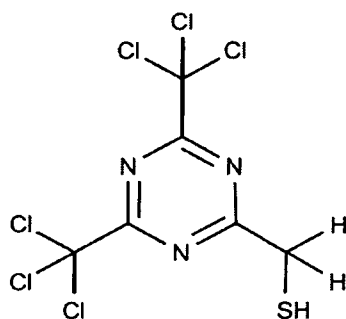
2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)；其結構展示於以下：



參-三氯甲基三氮烯(TTT)；其結構展示於以下：



雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯(BTT)；其結構展示於以下：



## 導電薄膜之塗佈

用於透明銀奈米線體薄膜的基於有機溶劑之塗層調配物可藉由在適合有機溶劑系統中使各種組分與一或多種聚合物黏合劑混合來製備，該有機溶劑系統通常包括一或多種溶劑，諸如甲苯、2-丁酮(甲基乙基酮，MEK)、甲基異丁基酮、丙酮、甲醇、乙醇、2-丙醇、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、四氫呋喃或其混合物。用於透明銀奈米線體薄膜的基於水溶液之塗層調配物可藉由在水中或在水與水可混溶性溶劑之混合物中使各種組分與一或多種聚合物黏合劑混合來製備，該水可混溶性溶劑諸如丙酮、乙腈、甲醇、乙醇、2-丙醇或四氫呋喃或其混合物。含有銀奈米線體之透明薄膜可藉由使用各種塗佈程序來塗佈調配物而製備，該等塗佈程序諸如線繞竿塗佈、浸塗、刮刀塗佈或刀片塗佈、簾塗佈、滑動塗佈、槽模塗佈、輥式塗佈或凹版塗佈。表面活性劑及其他塗佈助劑可併入塗層調配物中。

在一實施例中，銀奈米線體之塗佈重量為約10 mg/m<sup>2</sup>至約500 mg/m<sup>2</sup>。在另一實施例中，銀奈米線體之塗佈重量為約20 mg/m<sup>2</sup>至約200 mg/m<sup>2</sup>。在另一實施例中，銀奈米線體之塗佈重量為約30 mg/m<sup>2</sup>至約120 mg/m<sup>2</sup>。透明導電塗層之有用塗層乾燥厚度為約0.05 μm至約2.0 μm，且較佳約0.1 μm至約0.5 μm。

在塗佈及乾燥之後，透明導電薄膜應具有小於1,000 ohms/sq及較佳小於約500 ohm/sq之表面電阻率。

在塗佈及乾燥之後，透明導電薄膜應具有盡可能高的透射率  $S$

(%)。至少70%之透射率為有用的。至少80%且甚至至少90%之透射率為更加有用的。

具有至少70%之透射率及小於500 ohm/sq之表面電阻率的薄膜尤其有用。

此等透明導電薄膜提供跨過約350 nm至約1100 nm之整個光譜範圍的至少80%之透射率及小於500 ohm/sq之表面電阻率。

### 透明支撐體

在一實施例中，導電材料塗佈於支撐體上。支撐體可為剛性或可撓性的。

適合的剛性基板包括例如玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸系物及類似物。

當導電材料塗佈於可撓性支撐體上時，該支撐體較佳為可撓性、透明聚合物薄膜，其具有任何所要厚度且由一或多種聚合物材料組成。需要支撐體在塗佈及乾燥導電層期間顯示尺寸穩定性且具有適於上覆層之適合黏合性質。用於製作此等支撐體之適用聚合物材料包括聚酯[諸如聚(對苯二甲酸乙二酯)(PET)及聚(萘二甲酸乙二酯)(PEN)]、乙酸纖維素及其他纖維素酯、聚乙烯縮醛、聚烯烴、聚碳酸酯及聚苯乙烯。較佳支撐體由具有良好熱穩定性之聚合物組成，該等聚合物諸如聚酯及聚碳酸酯。支撐體材料亦可經處理或退火來減少收縮且促進尺寸穩定性。亦可使用透明多層支撐體。

### 導電薄膜於支撐體上之塗佈

透明導電物品可藉由使用各種塗佈程序將上述調配物塗佈於透明支撐體上來製備，該等塗佈程序諸如線繞竿塗佈、浸塗、刮刀塗佈、簾塗佈、滑動塗佈、槽模塗佈、輥式塗佈、凹版塗佈或擠壓塗佈。

或者，透明導電物品可藉由將如上所述製備之透明導電薄膜層壓於透明支撐體上來製備。

在一些實施例中，包含兩種或兩種以上聚合物之單相混合物之<sup>S</sup>

「載體」層調配物可直接塗覆於該支撐體上，且進而定位於該支撐體與該銀奈米線體層之間。載體層用以促進支撐體與含有銀奈米線體之透明聚合物層之黏附性。載體層調配物可與塗覆透明導電銀奈米線體層調配物順序地或同時地塗覆。較佳的是，所有塗層均同時地塗覆於支撐體上。載體層常常稱為「黏附促進層」、「間層」或「中間層」。

如上所述，在一實施例中，銀奈米線體之塗佈重量為約20 mg/m<sup>2</sup>至約500 mg/m<sup>2</sup>。在其他實施例中，銀奈米線體之塗佈重量為約10 mg/m<sup>2</sup>至約200 mg/m<sup>2</sup>。亦涵蓋其中銀奈米線體以約10 mg/m<sup>2</sup>至約120 mg/m<sup>2</sup>來塗佈之實施例。

在塗佈及乾燥之後，透明導電物品應具有小於1,000 ohms/sq及較佳小於500 ohm/sq之表面電阻率。

同樣地，在塗佈及乾燥透明支撐體之後，透明導電物品應具有盡可能高的光學透射率。至少70%之透射率為有用的。至少80%且甚至至少90%之透射率為更加有用的。

具有至少80%之透射率及小於約500 ohm/sq之表面電阻率的物品尤其較佳。

### 示範性實施例

2013年1月15日申請之標題為ANTICORROSION AGENTS FOR TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM(用於透明導電薄膜之防蝕劑)的美國臨時申請案第61/752,531號據此以全文引用之方式併入，其揭露以下62個非限定性示範性實施例：

A. 一種透明導電物品，其包含：

一透明支撐體；

安置於該透明支撐體上的至少一第一層，該至少一第一層包含分散於至少一種聚合物黏合劑內的銀奈米線體之一網絡；以及

安置於該至少一第一層上的至少一第二層，該至少一第二層包含

至少一種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基。

B. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含以下至少一種：2-(三溴甲基磺醯基)吡啶、參-三氯甲基三氮烯或雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯。

C. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

D. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一第二層進一步包含至少一種有機酸。

E. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一第二層進一步包含具有介於-3.5與約3之間的pKa的至少一種有機酸。

F. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一第二層進一步包含順丁烯二酸。

G. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一第二層進一步包含順丁烯二酸且該三鹵基芳族化合物為2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

H. 如實施例A之透明導電物品，其中該透明支撐體為可撓性透明聚合物薄膜。

J. 如實施例A之透明導電物品，其中該等銀奈米線體係以足以提供小於約1000 ohm/sq之表面電阻率的量存在。

K. 如實施例A之透明導電物品，其中該等銀奈米線體具有約20至約3300之縱橫比。

L. 如實施例A之透明導電物品，其中該等銀奈米線體係以約10 mg/m<sup>2</sup>至約500 mg/m<sup>2</sup>之量存在。

M. 如實施例A之透明導電物品，其具有跨過約350 nm至約1100 nm之整個光譜範圍的至少約80%之透射率及500 ohm/sq或500 ohm/sq<sup>S</sup>

以下之表面電阻率。

N. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含至少一種水溶性聚合物。

P. 如實施例N之透明導電物品，其中該至少一種水溶性聚合物包含明膠、聚乙烯醇或其混合物。

Q. 如實施例P之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑進一步包含至多約50 wt%之一或多種額外水溶性聚合物。

R. 如實施例Q之透明導電物品，其中該等額外水溶性聚合物中之一或多者為聚丙烯酸聚合物。

S. 如實施例A之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含有機溶劑可溶性聚合物。

T. 如實施例S之透明導電物品，其中該有機溶劑可溶性聚合物黏合劑包含至少一種纖維素酯聚合物。

U. 如實施例S之透明導電物品，其中該有機溶劑可溶性聚合物黏合劑包含乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素或乙酸丙酸纖維素，或其混合物。

V. 如實施例T之透明導電物品，其中該至少一種纖維素酯聚合物具有至少約100°C之玻璃轉移溫度。

W. 如實施例S之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑進一步包含至多50 wt%之一或多種額外有機溶劑可溶性聚合物。

X. 如實施例W之透明導電物品，其中該等額外有機溶劑可溶性聚合物中之該一或多者為聚酯聚合物。

Y. 一種透明導電物品，其包含：

一透明支撐體；

安置於該透明支撐體上的至少一第一層，該至少一第一層包含銀奈米線體之網絡及聚合物黏合劑，以及至少一種三鹵基芳族化合物，s

其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三個鹵素原子的任何官能基；及

由透明聚合物組成之至少一第二層。

Z. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含以下至少一種：2-(三溴甲基磺醯基)吡啶、參-三氯甲基三氮烯或雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯。

AA. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

AB. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一第一層進一步包含至少一種有機酸。

AC. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一第一層進一步包含具有介於-3.5與3.0之間的pKa的至少一種有機酸。

AD. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一第一層進一步包含順丁烯二酸。

AE. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶且該至少一第一層進一步包含順丁烯二酸。

AF. 如實施例Y之透明導電物品，其中該透明支撐體為可撓性透明聚合物薄膜。

AG. 如實施例Y之透明導電物品，其中該等銀奈米線體係以足以提供小於約1000 ohm/sq之表面電阻率的量存在。

AH. 如實施例Y之透明導電物品，其中該等銀奈米線體具有約20至約3300之縱橫比。

AJ. 如實施例Y之透明導電物品，其中該等銀奈米線體係以約10 mg/m<sup>2</sup>至約500 mg/m<sup>2</sup>之量存在。

AK. 如實施例Y之透明導電物品，其具有跨過約350 nm至約1100 nm之整個光譜範圍的至少約80%之透射率及500 ohm/sq或500 ohm/sq以下之表面電阻率。

AL. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含至少一種水溶性聚合物。

AM. 如實施例AL之透明導電物品，其中該至少一種水溶性聚合物包含明膠、聚乙烯醇或其混合物。

AN. 如實施例AM之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑進一步包含至多約50 wt%之一或多種額外水溶性聚合物。

AP. 如實施例AN之透明導電物品，其中該等額外水溶性聚合物中之一或多者為聚丙烯酸聚合物。

AQ. 如實施例Y之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含有機溶劑可溶性聚合物。

AR. 如實施例AQ之透明導電物品，其中該有機溶劑可溶性聚合物黏合劑包含至少一種纖維素酯聚合物。

AS. 如實施例AQ之透明導電物品，其中該有機溶劑可溶性聚合物黏合劑包含乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素或乙酸丙酸纖維素，或其混合物。

AT. 如實施例AR之透明導電物品，其中該至少一種纖維素酯聚合物具有至少約100°C之玻璃轉移溫度。

AU. 如實施例AQ之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑進一步包含至多約50 wt%之一或多種額外有機溶劑可溶性聚合物。

AV. 如實施例AU之透明導電物品，其中該等額外有機溶劑可溶性聚合物中之該一或多者為聚酯聚合物。

AW. 一種方法，其包含：

塗覆至少一第一塗層混合物於一透明支撐體上以形成至少一第s

一塗層，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種聚合物黏合劑；以及

塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上以形成至少一第二塗層，該至少一第二塗層混合物包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三鹵素原子的任何官能基。

AX. 根據實施例AW之方法，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含以下至少一種：2-(三溴甲基磺醯基)吡啶、參-三氯甲基三氮烯或雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯。

AY. 根據實施例AW之方法，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

AZ. 根據實施例AW之方法，其中該至少一第二層進一步包含至少一種有機酸。

BA. 根據實施例AW之方法，其中該至少一第二層進一步包含具有介於-3.5與約3之間的pKa的至少一種有機酸。

BB. 根據實施例AW之方法，其中該至少一第二層進一步包含順丁烯二酸。

BC. 根據實施例AW之方法，其中該至少一第二層進一步包含順丁烯二酸且該三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

BD. 根據實施例AW之方法，其中該塗覆該至少一第一塗層混合物及該塗覆該至少一第二塗層混合物同時發生。

BE. 根據實施例AW之方法，其進一步包含乾燥該至少一第一層或該至少一第二層或兩者。

BF. 一種方法，其包含：

塗覆至少一第一塗層混合物於透明支撐體上以形成至少一第一—S

塗層，該至少一第一塗層混合物包含至少一種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三鹵素原子的任何官能基；及

塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種聚合物黏合劑。

BG. 根據實施例BF之方法，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含以下至少一種：2-(三溴甲基磺醯基)吡啶、參-三氯甲基三氮烯或雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯。

BH. 根據實施例BF之方法，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。

BJ. 根據實施例BF之方法，其中該至少一第一層進一步包含至少一種有機酸。

BK. 根據實施例BF之方法，其中該至少一第一層進一步包含具有介於-3.5與3.0之間的pKa的至少一種有機酸。

BL. 根據實施例BF之方法，其中該至少一第一層進一步包含順丁烯二酸。

BM. 根據實施例BF之方法，其中該至少一第一層進一步包含順丁烯二酸且該至少一第一層進一步包含順丁烯二酸。

BN. 根據實施例BF之方法，其中該塗覆該至少一第一塗層混合物及該塗覆該至少一第二塗層混合物同時發生。

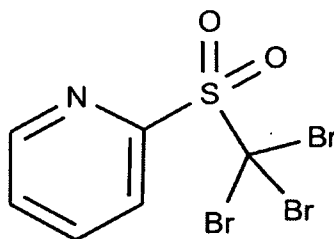
BP. 根據實施例BF之方法，其進一步包含乾燥該至少一第一層或該至少一第二層或兩者。

## 實例

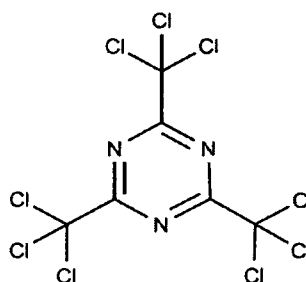
## 材料及方法

除非另外指定，否則以下實例中使用之所有材料易自諸如Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, Wisconsin)之標準商業來源購得。除非另外指示，否則所有百分比均係以重量計。使用以下額外方法及材料。

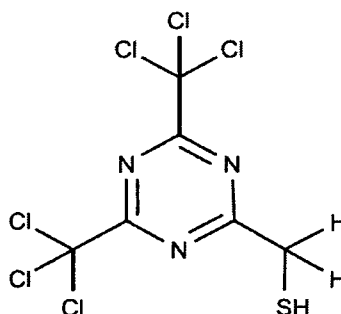
BSP為2-(三溴甲基磺醯基)吡啶；其結構展示於以下：



TTT為參-三氯甲基三氮烯；其結構展示於以下：



BTT為雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯；其結構展示於以下：



CAB 381-20為可購自Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)之乙酸丁酸纖維素樹脂。其具有141°C之玻璃轉移溫度。

CAB 553-0.4為可購自Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)之乙酸丁酸纖維素樹脂。其具有136°C之玻璃轉移溫度。

CYMEL 303 (六甲氧基甲基三聚氰胺)為液體交聯劑(Cytec Industries, West Paterson, NJ)。

DAROCUR 1173(2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙-1-酮, Ciba)為具有



## 實例1

### 銀奈米線體塗佈分散液之製備

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 381-20 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)與85重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)混合來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

將17.32重量份數之CAB聚合物預混溶液與18.18重量份數乳酸乙酯(純度>99.8%)、56.16重量份數之銀奈米線體於異丙醇中之1.85%固體分散液及8.34重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)組合以形成含3.64%固體之銀奈米線體塗佈分散液。

成品銀溶液係藉由將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)之各種填料添加至母料溶液之等分試樣來製備,如表I所示。將成品銀奈米線體塗佈分散液於實驗室塗佈機上以每吋350列(LPI)盤塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上,且在280°F下乾燥2 min。

### 上塗層溶液之製備

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 553-0.4 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)混合於42.50重量份數之變性乙醇及42.50重量份數甲醇(純度>99%)中來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

上塗層母料溶液係藉由向5000重量份數之CAB聚合物預混溶液添加1405重量份數之變性乙醇、2250重量份數之於變性乙醇中之33 wt % SR399 (五丙烯酸二季戊四醇酯, Sartomer)、150重量份數之於變性乙醇中之10 wt % SLIP-AYD FS-444 (於二丙烯甘醇醚中之聚矽氧烷, Elementis)、435重量份數之31 wt % Darocur1173 (Ciba)及1027重量份數之正丁醇(純度>98%)來製備。上塗層母料溶液具有16.0%固體。

### 塗佈薄膜之製備

將上述上塗層溶液以450 LPI板外塗於含銀奈米線體之層上。隨S

後，在烘箱中以220 °F乾燥塗層2 min，接著用Fusion 300 UV-H燈以20ft/min速度進行二遍式UV固化。

### 塗佈薄膜之評估

在80°C下及實驗室桌上評估透明導電薄膜(TCF)表面電阻率、透光率及霧，如下文所概述。

### 80°C下TCF穩定性測試

在塗佈後以RCHEK RC3175 4點電阻儀或DELCOM 707無觸點電導監視器立即量測塗層之表面電阻率(初始值)。隨後將此等TCF樣本置放於空氣自由流動之Blue-M烘箱中，置於80°C下歷時10天。測試期之後，隨後再次檢查TCF樣本以記錄薄膜電阻率之變化。

### 桌上TCF穩定性測試

在塗佈後以RC3175 4點或DELCOM 707無觸點電導監視器立即量測塗層之表面電阻率(初始值)。隨後將此等TCF樣本置放於實驗室桌上，置於1500-2000 LUX螢光燈下，以TCF側朝向該燈歷時1及2個月。測試期之後，隨後再次檢查TCF樣本以記錄薄膜電阻率之變化。

表I中之穩定性測試結果展示：在將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)直接添加至銀奈米線體塗佈分散液之後，80°C穩定性及桌上穩定性皆獲改良。

表I

樣本	Ag 溶液中之 BSP (wt %)	線體與BSP之 比率 (g/g)	初始表面電 阻率 (ohms/sq)	總透光率 (%T)	霧 (%)	表面電阻率 變化 80 °C t=10天 (變化%)	表面電阻率 變化 桌上 t=1個月 (變化%)	表面電阻率 變化 桌上 t=2個月 (變化%)
Com-1-1	無		91	88.9	2.15	+130	+15	+22
1-1	0.005	530	105	88.9	2.17	+58	+1	+5
1-2	0.010	106	135	88.7	2.32	+18	+14	+6
1-3	0.049	21	170	88.7	2.17	+75	-4	-8

## 實例2

### 銀奈米線體塗佈分散液之製備

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 381-20 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)與85重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)混合來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

將19.52重量份數之CAB聚合物預混溶液與9.25重量份數乳酸乙酯(純度>99.8%)、42.52重量份數之銀奈米線體於異丙醇中之1.85%固體分散液及28.71重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)組合以形成含3.71%固體之銀奈米線體塗佈分散液。

成品銀溶液係藉由將參-三氯甲基三氮烯(TTT)及雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯(BTT)之各種填料添加至母料溶液之等分試樣來製備,如表II所示。

將成品銀奈米線體塗佈分散液於實驗室塗佈機上以320 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上,且在225°F下乾燥3 min。

### 上塗層溶液之製備

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 553-0.4 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)混合於42.50重量份數之變性乙醇及42.50重量份數甲醇(純度>99%)中來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

上塗層母料溶液係藉由向5000重量份數之CAB聚合物預混溶液添加39737重量份數之2-丁酮(MEK)、6767重量份數SR399 (五丙烯酸二季戊四醇酯, Sartomer)、1316重量份數之於2-丁酮(MEK)中之10 wt % SLIP-AYD FS-444 (於二丙烯甘醇醚中之聚矽氧烷, Elementis)及3008重量份數之於2-丁酮(MEK)中之10 wt % XCURE 184 (Dalian)來製備。上塗層母料溶液具有14.0%固體。

### 塗佈薄膜之製備

將上述上塗層溶液以450 LPI板外塗於含銀奈米線體之層上。隨後，在烘箱中以185 °F乾燥塗層2 min，接著用Fusion 300 UV-H燈以6 ft/min速度進行UV固化。

**塗佈薄膜之評估：**

使用實例1之方法評估塗佈薄膜。表II中之穩定性測試結果展示：在將參-三氯甲基三氮烯(TTT)及雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯(BTT)直接添加至銀奈米線體塗佈分散液之後，桌上穩定性獲改良。

表II

樣本	線體與 TTT或 BTT之 比率 (g/g)	Ag 溶液中 之TTT (wt %)	Ag 溶液中 之BTT (wt %)	初始 表面 電阻率 (ohms/sq)	總 透光率 (%T)	霧 (%)	表面 電阻率 變化 80 °C t=10天 (變化%)	表面 電阻率 桌上 變化 t=2週 (變化%)	表面 電阻率 桌上 變化 t=1個月 (變化%)	表面 電阻率 桌上 變化 t=2個月 (變化%)
Com-2-1		無	無	44	91.7	1.98	+15	+16	+21	+51
2-1	23	0.038	無	52	91.6	1.98	+17	+15	+7	+38
2-2	12	0.076	無	54	91.4	1.92	+35	+16	+30	+34
2-3	6	0.153	無	59	91.4	1.93	+38	+20	+17	+42
2-4	23	無	0.038	55	91.6	1.87	+22	+7	+20	+46
2-5	12	無	0.076	53	91.3	1.94	+31	+11	+23	+28
2-6	6	無	0.153	54	91.7	1.90	+37	+17	+1	+33

### 實例3

#### 銀奈米線體塗佈分散液之製備：

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 381-20 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)與85重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)混合來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

將15.00重量份數之CAB聚合物預混溶液與10.00重量份數乳酸乙酯(純度>99.8%)、40.55重量份數之銀奈米線體於異丙醇中之1.85%固體分散液及34.44重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)組合以形成固體3.00%之銀奈米線體塗佈分散液。

將成品銀奈米線體塗佈分散液於實驗室塗佈機上以380 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上，且在275°F下乾燥2 min。

#### 上塗層溶液1(含12%固體之TC-1)之製備：

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 553-0.4 (乙酸丁酸纖維素聚合物, Eastman Chemical)混合於42.50重量份數之變性乙醇及42.50重量份數甲醇(純度>99%)中來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

上塗層母料溶液係藉由向5000重量份數之CAB聚合物預混溶液添加7450重量份數之變性乙醇、4500重量份數之於變性乙醇中之33 wt% CYMEL 303(六甲氧基甲基三聚氰胺, Cytec)、150重量份數之於變性乙醇中之10 wt% SLIP-AYD FS-444 (於二丙烯甘醇醚中之聚矽氧烷, Elementis)、375重量份數之於變性乙醇中之20 wt%對甲苯磺酸(PTSA, Fisher/Univar)及1940重量份數之正丁醇(純度>98%)來製備。上塗層母料溶液具有12.0%固體。

成品上塗層溶液係藉由將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)之各種填料添加至母料溶液(TC-1)之等分試樣來製備，如表V所示。

#### 塗佈薄膜之製備：

5

將成品上塗層於實驗室塗佈機上以450 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上，且在275°F下乾燥3 min。

#### 上塗層溶液2 (含17%固體之TC-2)之製備：

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 553-0.4 (乙酸丁酸纖維素聚合物，Eastman Chemical)混合於42.50重量份數之變性乙醇及42.50重量份數甲醇(純度>99%)中來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

上塗層母料溶液係藉由向5000重量份數之CAB聚合物預混溶液添加2335重量份數之變性乙醇、4500重量份數之於變性乙醇中之33 wt % CYMEL 303 (六甲氧基甲基三聚氰胺，Cytec)、150重量份數之於變性乙醇中之10 wt % SLIP-AYD FS-444 (於二丙烯甘醇醚中之聚矽氧烷，Elementis)、375重量份數之於變性乙醇中之20 wt % 對甲苯磺酸 (PTSA，Fisher/Univar)及1374重量份數之正丁醇(純度>98%)來製備。上塗層母料溶液具有17.0%固體。

成品上塗層溶液係藉由將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)之各種填料添加至母料溶液(TC-2)之等分試樣來製備，如表III所示。

#### 塗佈薄膜之製備：

將成品上塗層於實驗室塗佈機上以450 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上，且在275°F下乾燥3 min。

#### 塗佈薄膜之評估：

使用實例1之方法評估塗佈薄膜。表III中之穩定性測試結果展示：在將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)添加至上塗層溶液之後，80°C穩定性及桌上穩定性皆獲改良。

表III

樣本	上塗層 固體 (%)	上塗層 溶液中 之BSP (wt %)	初始 表面 電阻率 (ohms/sq)	表面 電阻率 變化 80 °C t=10天 (變化%)	表面 電阻率 變化 桌上 t=1個月 (變化%)	表面 電阻率 變化 桌上 t=2個月 (變化%)
Com-3-1	12	無	54	+1428	+38	+39
3-1	12	0.060	57	+169	+22	+20
3-2	12	0.120	56	+55	+16	+25
3-3	12	0.238	57	+79	+16	+21
Com-3-2	17	無	56	+1202	+86	+82
3-4	17	0.120	60	+503	+7	+5

#### 實例4

銀奈米線體塗佈分散液之製備：

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 381-20 (乙酸丁酸纖維素聚合物，Eastman Chemical)與85重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)混合來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

將15.00重量份數之CAB聚合物預混溶液與10.00重量份數乳酸乙酯(純度>99.8%)、40.55重量份數之銀奈米線體於異丙醇中之1.85%固體分散液及34.44重量份數之乙酸正丙酯(Oxea)組合以形成固體3.00%之銀奈米線體塗佈分散液。

將成品銀奈米線體塗佈分散液於實驗室塗佈機上以380 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上，且在275°F下乾燥2 min。

上塗層溶液之製備：

CAB聚合物預混溶液係藉由將15重量份數之CAB 553-0.4 (乙酸丁酸纖維素聚合物，Eastman Chemical)混合於42.50重量份數之變性乙醇及42.50重量份數甲醇(純度>99%)中來製備。在使用之前過濾所得CAB聚合物預混溶液。

上塗層母料溶液係藉由向5000重量份數之CAB聚合物預混溶液添

加10080重量份數之變性乙醇、4500重量份數之於變性乙醇中之33 wt% CYMEL 303(六甲氧基甲基三聚氰胺, Cytec)、150重量份數之於變性乙醇中之10 wt% SLIP-AYD FS-444 (於二丙烯甘醇醚中之聚矽氧烷, Elementis)、1125重量份數之於變性乙醇中之20 wt%順丁烯二酸(Univar)及250重量份數之於變性乙醇中之20 wt %對甲苯磺酸(PTSA, Fisher/Univar)來製備。上塗層母料溶液具有12.0%固體。

成品上塗層溶液係藉由將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)之各種填料添加至母料溶液之等分試樣來製備, 如表IV所示。

#### 塗佈薄膜之製備：

將成品上塗層於實驗室塗佈機上以450 LPI板塗佈於5密耳ESTAR LS聚酯支撐體上, 且在275°F下乾燥3 min。

#### 塗佈薄膜之評估：

使用實例1之方法評估塗佈薄膜。表IV中之穩定性測試結果展示：在將2-(三溴甲基磺醯基)吡啶(BSP)添加至上塗層溶液之後, 80°C穩定性及桌上穩定性皆獲改良。在此實例中, BSP增強順丁烯二酸效應。

表IV

樣本	上塗層 溶液中 之BSP (wt %)	初始 表面 電阻率 (ohms/sq)	總透光率 (%T)	霧 (%)	表面 電阻率 變化 80 °C t=10天 (變化%)	表面 電阻率 變化 桌上 t=1個月 (變化%)	表面 電阻率 變化 桌上 t=2個月 (變化%)
Com-4-1	無	51	89.6	1.96	+57	+42	+79
4-1	0.059	53	89.6	1.97	+37	+13	+16
4-2	0.118	54	89.7	1.90	+35	+11	+16
4-3	0.236	56	89.7	1.91	+43	+10	+17

本發明已特定地參閱本發明之較佳實施例來詳細地描述，但應理解，在本發明之精神及範疇內可實現變化及修改。因此，本發明揭露之實施例在所有態樣中皆視為說明性而非限制性的。本發明之範疇由附加申請專利範圍指定，且落入該範疇之等效者的含義及範圍內之所有改變均欲涵蓋於本發明之範疇中。

**【符號說明】**

無

## 申請專利範圍

1. 一種透明導電物品，其包含：  
一透明支撐體；  
安置於該透明支撐體上的至少一第一層，該至少一第一層包含分散於至少一種聚合物黏合劑內的銀奈米線體之一網絡；以及  
鄰近於該至少一第一層安置的至少一第二層，該至少一第二層包含至少一種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三鹵素原子的任何官能基。
2. 如請求項1之透明導電薄膜，其中該至少一第二層安置於該至少一第一層上。
3. 如請求項1之透明導電薄膜，其中該至少一第二層安置於該透明支撐體與該至少一第一層之間。
4. 如請求項1之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含以下至少一種：2-(三溴甲基磺醯基)吡啶、參-三氯甲基三氮烯或雙(三氯甲基)-硫甲基三氮烯。
5. 如請求項1之透明導電物品，其中該至少一種三鹵基芳族化合物包含2-(三溴甲基磺醯基)吡啶。
6. 如請求項1之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含明膠、聚乙烯醇或其混合物。
7. 如請求項1之透明導電物品，其中該至少一種聚合物黏合劑包含乙酸纖維素、乙酸丁酸纖維素或乙酸丙酸纖維素，或其混合物。
8. 一種方法，其包含：  
塗覆至少一第一塗層混合物於一透明支撐體上以形成至少一第一塗層，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種

聚合物黏合劑；以及

塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上以形成至少一第二塗層，該至少一第二塗層混合物包含一或多種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三鹵素原子的任何官能基。

9. 一種方法，其包含：

塗覆至少一第一塗層混合物於一透明支撐體上以形成至少一第一塗層，該至少一第一塗層混合物包含至少一種三鹵基芳族化合物，其具有通用結構：任何經取代芳族化合物，其中取代於至少一芳族環上之一或多個官能基包含含有共價鍵結至一碳原子之三鹵素原子的任何官能基；及

塗覆至少一第二塗層混合物於該至少一第一塗層上，該至少一第一塗層混合物包含銀奈米線體及至少一種聚合物黏合劑。