



(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 I516364 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：102129642

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B32B15/02 (2006.01)****H01B5/14 (2006.01)****H01B13/00 (2006.01)**

(30)優先權：2012/08/29 美國

61/694,296

(71)申請人：羅門哈斯電子材料有限公司 (美國) ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS
LLC (US)

美國

(72)發明人：可漢瑞 葛羅 KHANARIAN, GARO (US)；歐康乃爾 凱塞琳 M O'CONNELL,
KATHLEEN M. (US)；崔夫納斯 彼得 TREFONAS, PETER (US)；凱瑞克 傑洛
米 CLARACQ, JEROME (FR)；卜路嘉 BU, LUJIA (CN)；朱 賈布摩 JOO,
JAEBUM (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

US 2008/0286488A1

審查人員：林偉

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 26 頁

(54)名稱

製造銀微絲膜之方法

METHOD OF MANUFACTURING SILVER MINIWIRED FILMS

(57)摘要

提供一種製造銀微絲膜之方法，其中該膜係呈現降低的片電阻。

A method of manufacturing a silver miniwire film is provided, wherein the film exhibits a reduced sheet resistance.

發明摘要

※ 申請案號：102129642

※ 申請日：102 8 19

※IPC 分類：B32B15/02(2006.01)
H01B5/14(2006.01)
H01B13/00(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

製造銀微絲膜之方法

METHOD OF MANUFACTURING SILVER MINIWIRED FILMS

【中文】

提供一種製造銀微絲膜之方法，其中該膜係呈現降低的片電阻。

【英文】

A method of manufacturing a silver miniwire film is provided, wherein the film exhibits a reduced sheet resistance.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

本案無圖式

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無代表化學式

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)

製造銀微絲膜之方法

METHOD OF MANUFACTURING SILVER MINIWIRE FILMS

【技術領域】

【0001】本發明一般係有關於製造傳導膜之領域。更明確言之，本發明係有關於一種呈現降低的片電阻之銀微絲傳導膜的製造方法。

【先前技術】

【0002】呈現高傳導性組合上高透明度的膜用於廣範圍的電子應用(包括例如觸控螢幕顯示器及光伏電池)中作為電極或塗層有高度價值。目前用於此等應用的技術涉及透過物理氣相沈積法沈積的含錫摻雜之氧化銦(ITO)膜的使用。物理氣相沈積法的高資本成本已經導致期望找出替代性透明傳導材料及塗覆辦法。

【0003】ITO 膜的替代方案係由 Hirai 揭示於美國專利申請案公開第 2009/0233086 號。Hirai 揭示包括具有 2 奈米至 1,000 奈米平均粒子直徑的金屬氧化物微粒，及具有 2 奈米至 100 奈米短軸直徑及 10 至 200 縱橫比的銀奈米絲的透明傳導膜。

【0004】儘管如此，仍然需要製備傳導性銀微絲膜的替代方法。更明確言之，需要呈現降低的片電阻性質之傳導性銀微絲膜的製造方法。

【發明內容】

【0005】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：

提供複數個銀微絲；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；視需要地，提供基質材料；視需要地，提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該視需要之基質材料、及該視需要之媒劑以形成一組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0006】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供複數個銀微絲；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；提供基質材料；視需要地，提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該基質材料、及該視需要之媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0007】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供複數個銀微絲；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；視需要地，提供基質材料；提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該視需要之基質材料、及該媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0008】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：

提供複數個銀微絲；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；提供基質材料；提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該基質材料、及該媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0009】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供銀墨水核心成分，其含有 ≥ 60 wt%銀奈米粒子分散於銀載劑中；提供外殼成分，其含有成膜聚合物分散於外殼載劑中；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及該外殼成分，而在該標靶上沈積核殼纖維，其具有核心及環繞該核心之外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內；處理該銀奈米粒子以形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲係呈現 ≥ 10 微米的平均長度 L；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；視需要地，提供基質材料；視需要地，提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該視需要之基質材料、及該視需要之媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0010】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供銀墨水核心成分，其含有 ≥ 60 wt%銀奈米粒子分散於銀載劑中；提供外殼成分，其含有成膜聚合物分散於外殼載劑中；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及該外殼成分，而在該標靶上沈

積核殼纖維，其具有核心及環繞該核心之外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內；處理該銀奈米粒子以形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲係呈現 ≥ 10 微米的平均長度 L；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；提供基質材料；視需要地，提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該等複數個非傳導性球體、該基質材料、及該視需要之媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0011】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供銀墨水核心成分，其含有 $\geq 60\text{wt}\%$ 銀奈米粒子分散於銀載劑中；提供外殼成分，其含有成膜聚合物分散於外殼載劑中；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及該外殼成分，而在該標靶上沈積核殼纖維，其具有核心及環繞該核心之外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內；處理該銀奈米粒子以形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲係呈現 ≥ 10 微米的平均長度 L；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；視需要地，提供基質材料；提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該視需要之基質材料、及該媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0012】本發明提供一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：提供銀墨水核心成分，其含有 $\geq 60\text{wt}\%$ 銀奈米粒子分散於銀載劑

中；提供外殼成分，其含有成膜聚合物分散於外殼載劑中；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及該外殼成分，而在該標靶上沈積核殼纖維，其具有核心及環繞該核心之外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內；處理該銀奈米粒子以形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲係呈現 ≥ 10 微米的平均長度 L ；提供複數個非傳導性球體，其中該複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；提供基質材料；提供媒劑；提供基板；組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該基質材料、及該媒劑以形成組合物；將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

【0013】本發明提供一種使用本發明方法所製備的銀微絲膜。

【0014】本發明提供一種觸控螢幕，含有使用本發明方法所製備的銀微絲膜。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0015】如本文及隨附之申請專利範圍所使用術語「銀微絲」係指呈現長維度(長度， L)及短維度(直徑， D)的銀奈米結構，其中該銀微絲之平均縱橫比 L/D 為 ≥ 100 。

【0016】如本文及隨附之申請專利範圍中述及所回收的銀微絲時所使用術語「高縱橫比」，表示該所回收銀微絲之平均縱橫比 L/D 為 >100 。較佳地，所回收的銀微絲呈現 ≥ 200 之平均縱橫比。

最佳地，所回收的銀微絲呈現 $\geq 1,000$ 之平均縱橫比。

【0017】如本文及隨附之申請專利範圍中述及形成於基板表面上的膜時所使用術語「降低的片電阻」，表示使用本發明之方法(「本發明方法」)形成於基板表面上之膜的片電阻係小於使用相同材料組合及沈積方法但所沈積的材料不含複數個非傳導性球體(「比較方法」)所形成之膜所呈現的片電阻。

【0018】本發明方法提供的基板可選自傳導性及非傳導性中之任一種已知材料。較佳基板包括玻璃(例如威洛[®](Willow[®])玻璃，得自康寧公司(Corning, Inc.))、塑膠膜(例如聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯)、金屬(例如鋁、銅)、傳導性處理紙、傳導性處理非織物、傳導性液體浴(例如水、水電解質混合物)。較佳地，本發明方法中提供的基板係經選用，以於後來結合入裝置內(例如作為觸控螢幕裝置的透明導體組件之一部分)。

【0019】用於本發明方法的複數個銀微絲並無特殊限制。本文中所提供的教示使得發明所屬技術領域中具有通常知識者將能夠選擇用於本發明方法之適當銀微絲。較佳地，用於本發明方法之銀微絲較佳呈現高縱橫比。較佳地，銀微絲呈現 10 奈米(nm)至 5 微米(μm)(較佳 50 奈米至 5 微米；更佳 75 奈米至 5 微米；又更佳 100 奈米至 5 微米；最佳 1 微米至 5 微米)的平均直徑 D 及 ≥ 10 微米(較佳 10 至 10,000 微米；更佳 20 至 10,000 微米；又更佳 60 至 10,000 微米；最佳 500 至 10,000 微米)的平均長度 L。較佳地，銀微絲呈現 ≥ 100 (更佳 200 至 10,000；又更佳 500 至 10,000；最佳 1,000 至 10,000)的縱橫比 L/D。

【0020】較佳地，用於本發明方法之複數個銀微絲係藉一種方法提供，該方法包含：提供含 $\geq 60\text{wt}\%$ 銀奈米粒子分散於銀載劑的銀墨水核心成分；提供含成膜聚合物分散於外殼載劑的外殼成分；提供標靶；共電紡銀墨水核心成分及外殼成分而在標靶上沈積具有核心及包圍該核心的外殼之核殼纖維，其中該銀奈米粒子係於該核心；及處理該等銀奈米粒子而形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲呈現 ≥ 10 微米(更佳 ≥ 60 微米)的平均長度 L。

【0021】較佳地，用於本發明方法之複數個銀微絲係藉一種方法提供，該方法包含：提供含 $\geq 60\text{wt}\%$ 銀奈米粒子分散於銀載劑的銀墨水核心成分；提供含成膜聚合物分散於外殼載劑的外殼成分；其中該銀載劑及該外殼載劑係經選擇，使得該外殼成分與該銀墨水核心成分間之界面張力為 2 至 10 毫牛頓/米(mN/m)(較佳為 2 至 5 mN/m)；提供標靶；共電紡銀墨水核心成分及外殼成分而在標靶上沈積具有核心及包圍該核心的外殼之核殼纖維，其中該銀奈米粒子係於該核心；及處理該銀奈米粒子而形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲呈現 ≥ 10 微米(更佳 ≥ 60 微米)的平均長度 L。

【0022】較佳地，用於該方法提供複數個銀微絲之銀墨水核心成分包含 $\geq 60\text{wt}\%$ (更佳 $\geq 70\text{wt}\%$ ；最佳 $\geq 75\text{wt}\%$)銀奈米粒子分散於銀載劑。

【0023】較佳地，用於銀墨水核心成分之銀奈米粒子呈現 ≤ 2 (更佳 ≤ 1.5 ；最佳 ≤ 1.1)的縱橫比。使用的銀奈米粒子視需要地包含處理或表面塗層以協助於銀載劑中形成穩定分散液及抑制團聚物的形成。

【0024】用於提供複數個銀微絲之方法中所用的銀載劑可選自可分散銀奈米粒子於其中的任一種液體。較佳地，銀載劑係選自於由水、醇及其混合物所組成之組群。更佳地，銀載劑係選自於由下列所組成之組群：水；C₁₋₄ 醇(例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇)；二甲亞砜；N,N-二甲基甲醯胺；1-甲基-2-吡咯啉酮；磷酸三甲酯及其混合物。最佳地，銀載劑為水。

【0025】用於提供複數個銀微絲之方法中所用的銀墨水核心成分視需要地進一步包含核心添加劑。核心添加劑可選自於由下列所組成之組群：界面活性劑、抗氧化劑、光酸產生劑、熱酸產生劑、淬熄劑、硬化劑、溶解速率改性劑、光硬化劑、光敏化劑、酸放大劑、塑化劑、定向控制劑、及交聯劑。較佳核心添加劑包括界面活性劑及抗氧化劑。

【0026】較佳地，提供複數個銀微絲之方法所使用的外殼成分包含成膜聚合物分散於外殼載劑。

【0027】提供複數個銀微絲之方法中使用的成膜聚合物可選自於已知可電紡成膜材料。較佳成膜聚合物包括聚丙烯酸、聚環氧乙烷、聚乙烯醇、聚乙基丙烯、纖維素(例如羥丙基纖維素、硝基纖維素)、絲及其摻合物。更佳地，成膜聚合物為聚環氧乙烷。最佳地，成膜聚合物為具有 10,000 至 1,000,000 克/莫耳之重量平均分子量的聚環氧乙烷。

【0028】提供複數個銀微絲之方法中使用的外殼載劑可選自於可分散成膜聚合物於其中的任一種液體。較佳地，外殼載劑可為用於成膜聚合物之任一種良好溶劑。更佳地，外殼載劑係經選擇，使得該外殼成分與銀墨水核心成分間之界面張力為 >0.1

mN/m(較佳>1 mN/m；更佳>2 mN/m；又更佳 2 至 10 mN/m；最佳 2 至 5 mN/m)。當組合含有水作為銀載劑的銀墨水核心成分使用時，該外殼載劑較佳係選自於由水醇混合物所組成之組群；其中該醇係選自於由丙酮、C₁₋₄ 醇類(例如甲醇、乙醇、異丙醇、丙醇、丁醇、第三丁醇)及其混合物所組成之組群；及其中該水醇混合物呈現≥ 50 wt%(更佳>50 wt%)的醇濃度。

【0029】提供複數個銀微絲之方法中使用的外殼成分視需要地進一步包含外殼添加劑。外殼添加劑可選自於由下列所組成之組群：界面活性劑、抗氧化劑、光酸產生劑、熱酸產生劑、淬熄劑、硬化劑、溶解速率改性劑、光硬化劑、光敏化劑、酸放大劑、塑化劑、定向控制劑、及交聯劑。較佳外殼添加劑包括界面活性劑及抗氧化劑。

【0030】於本發明之提供複數個銀微絲之方法中使用的特佳外殼成分包含 1 至 25wt%(更佳 1 至 15wt%；最佳 2 至 10wt%)成膜聚合物分散於水與 C₁₋₄ 醇混合物外殼載劑。較佳地，外殼載劑為具有醇濃度≥ 50wt%(最佳≥ 60wt%醇)的水與 C₁₋₄ 醇混合物。最佳地，該外殼成分包含 2 至 10wt%聚環氧乙烷於外殼載劑，其中該外殼載劑為具有≥ 50wt%乙醇含量之水乙醇混合物。

【0031】視需要地，本發明之提供複數個銀微絲之方法進一步包含：提供至少一種含有成膜聚合物分散於外殼載劑之額外的外殼成分；及共電紡至少一個額外的外殼成分與銀墨水核心成分及外殼成分，而在標靶上沈積核心外殼纖維，核心外殼纖維具有核心及環繞該核心的至少二外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內。

【0032】提供複數個銀微絲之方法所使用的標靶可選自任一種已知的傳導性及非傳導性材料。較佳標靶包括玻璃(例如威洛[®]玻璃，得自康寧公司)、塑膠膜(例如聚乙烯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯)、金屬(例如鋁、銅)、傳導性處理紙、傳導性處理非織物、傳導性液體浴(例如水、水電解質混合物)。

【0033】較佳地，本發明提供複數個銀微絲之方法係包含：提供含有 $\geq 60\text{wt}\%$ (更佳 $\geq 70\text{wt}\%$ ；最佳 $\geq 75\text{wt}\%$)銀奈米粒子分散於銀載劑之銀墨水核心成分；提供含有成膜聚合物分散於外殼載劑之外殼成分；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及外殼成分而於標靶上沈積具有核心及包圍該核心之外殼的核心外殼纖維，其中該銀奈米粒子係在核心；及處理該銀奈米粒子而形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲呈現 ≥ 10 微米(較佳 ≥ 60 微米；更佳 60 至 10,000 微米；最佳 100 至 10,000 微米)的平均長度 L。

【0034】較佳地，提供複數個銀微絲之方法係包含：提供含有 $\geq 60\text{wt}\%$ (更佳 $\geq 70\text{wt}\%$ ；最佳 $\geq 75\text{wt}\%$)銀奈米粒子分散於銀載劑之銀墨水核心成分；提供含有成膜聚合物分散於外殼載劑之外殼成分；提供標靶；共電紡該銀墨水核心成分及外殼成分而於標靶上沈積具有核心及包圍該核心之外殼的核心外殼纖維，其中該銀奈米粒子係在核心；及處理該銀奈米粒子而形成複數個銀微絲，其中該複數個銀微絲呈現 10 奈米至 5 微米(較佳 100 奈米至 5 微米；更佳 1 至 5 微米)的平均直徑 D 及 ≥ 10 微米(較佳 ≥ 60 微米；更佳 60 至 10,000 微米；最佳 100 至 10,000 微米)的平均長度 L。較佳地，銀微絲呈現 ≥ 100 (更佳 ≥ 150 ；又更佳 ≥ 200 ；最佳 200

至 10,000)的縱橫比 L/D。

【0035】較佳地，於製備複數個銀微絲之方法中，沈積於標靶上的該核心外殼纖維中的該銀奈米粒子係使用選自於由下列所組成之組群中之技術處理：燒結(例如光燒結、熱燒結)；加熱(例如燒掉、微脈衝光子加熱、連續光子加熱、微波加熱、烤爐加熱、電爐加熱)及其組合。較佳地，沈積於標靶上的核心外殼纖維中的銀奈米粒子係藉光燒結處理。

【0036】較佳地，製備複數個銀微絲之方法包含通過具有中心開口及周圍環狀開口的共環狀噴嘴，饋入銀墨水核心成分及該外殼成分，其中該銀墨水核心成分係經由該中心開口饋入，及該外殼成分係經由該周圍環狀開口饋入。較佳地，通過周圍環狀開口饋入的外殼材料之體積流速($VFR_{\text{外殼}}$)對通過該中心開口饋入的核心材料之體積流速($VFR_{\text{核心}}$)之比係大於或等於該周圍環狀開口垂直於流向的截面積($CSA_{\text{環狀}}$)對該中心開口垂直於流向的截面積($CSA_{\text{中心}}$)之比。更佳地，處理條件滿足如下表示式：

$$VFR_{\text{外殼}} / VFR_{\text{核心}} \geq 1.2 * \left(CSA_{\text{環狀}} / CSA_{\text{中心}} \right)$$

最佳地，藉加工條件滿足如下表示式：

$$VFR_{\text{外殼}} / VFR_{\text{核心}} \geq 1.4 * \left(CSA_{\text{環狀}} / CSA_{\text{中心}} \right)$$

【0037】較佳地，於提供複數個銀微絲之方法中，該銀墨水核心成分係以 0.1 至 3 微升/分鐘(較佳 0.1 至 1 微升/分鐘；更佳 0.1

至 0.7 微升/分鐘；最佳 0.4 至 0.6 微升/分鐘)之體積流速通過該中心開口饋入。

【0038】較佳地，於該提供複數個銀微絲之方法中，該外殼成分係以 1 至 30 微升/分鐘(較佳地 1 至 10 微升/分鐘；更佳地 1 至 7 微升/分鐘；最佳地 4 至 6 微升/分鐘)之流速通過該周圍環狀開口饋入。

【0039】較佳地，於提供該複數個銀微絲之方法中，該共環狀噴嘴係設定於相對於該基板為施加正電位差。更佳地，其中該施加的電位差為 3 至 50 kV(較佳 4 至 30 kV；更佳 5 至 25 kV；最佳 5 至 10 kV)。

【0040】用於本發明方法之複數個非傳導性球體並無特殊限制。本文提供的教示使得發明所屬技術領域中具有通常知識者將能夠選擇用在本發明方法之適當非傳導性球體。較佳地，複數個非傳導性球體係選自於聚苯乙烯球及玻璃球。更佳地，複數個非傳導性球體為玻璃球。

【0041】較佳地，用於本發明方法之複數個非傳導性球體具有 0.1 至 300 微米之平均粒徑。更佳地，用於本發明方法之複數個非傳導性球體具有 10 至 300 微米之平均粒徑。又更佳地，用於本發明方法之複數個非傳導性球體具有 20 至 200 微米之平均粒徑。又更佳地，用於本發明方法之複數個非傳導性球體具有 50 至 200 微米之平均粒徑。最佳地，用於本發明方法之複數個非傳導性球體具有 70 至 200 微米之平均粒徑。非傳導性球體之平均粒徑可使用眾所周知之低角雷射光散射雷射繞射測量。

【0042】用於本發明方法之視需要之基質材料並無特殊限

制。發明所屬技術領域中具有通常知識者將能夠根據使用本發明方法所製備膜之期望最終用途應用而選擇適當基質材料。較佳地，基質材料係選自於由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、苯乙烯系、聚胺基甲酸酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、纖維素、明膠、幾丁質、多肽、多醣及其混合物所組成之組群。更佳地，基質材料係選自於由透明纖維素酯聚合物與透明纖維素醚聚合物所組成之組群。

【0043】用於本發明方法之視需要之媒劑並無特殊限制。發明所屬技術領域中具有通常知識者將能夠選擇用於本發明方法之適當媒劑。較佳地，媒劑係選自於由有機溶劑及水性溶劑所組成之組群。更佳地，媒劑係選自 C_{1-5} 醇類、甲苯、二甲苯、甲基乙基酮(MEK)、水及其混合物所組成之組群。最佳地，媒劑為水。

【0044】複數個銀微絲、複數個非傳導性球體、視需要的基質材料及視需要的媒劑可使用眾所周知之混合技術組合而形成組合物。

【0045】較佳地，用於本發明方法之組合包括 2 至 15wt%(更佳 2 至 10wt%)銀微絲；10 至 20wt%非傳導性球體；5 至 70wt%(更佳 5 至 20wt%)基質材料；0 至 85wt%(更佳 50 至 75wt%)媒劑。

【0046】該組合物可使用眾所周知之沈積方法施用至基板表面。較佳地，該組合物係使用選自於由噴塗法、浸塗法、旋塗法、刀塗法、輥塗法、膠輥塗法、網版印刷、噴墨印刷及襯墊印刷所組成之組群之方法而施用至該基板表面。更佳地，該組合物係使用選自於浸塗法、旋塗法、刀塗法、輥塗法及膠輥塗覆法所組成之組群中之一種方法施用至該基板表面。最佳地，該組合物係藉

旋塗法施用至該基板表面。

【0047】較佳地，含在沈積於基板表面上的該組合中之任何揮發性成分係從形成於該基板上的膜去除。較佳地，揮發性成分係藉烘烤形成於基板上的膜去除。較佳地，去除揮發性成分後膜中的銀微絲濃度係為 10 至 40wt%(更佳 15 至 35wt%；最佳 15 至 25wt%)。

【0048】較佳地，使用本發明方法形成於基板表面上的該膜呈現降低的片電阻。較佳地，由使用本發明方法所沈積的膜呈現的片電阻係比使用比較性方法所沈積的膜之片電阻至少低 30%(更佳地至少低 50%；最佳地至少低 80%)。

【0049】現在將於下列實施例中詳細說明本發明之若干實施例。

【0050】用於下列實施例之複數個非傳導性玻璃球係得自普瑪來(Prixmalite)(P2075SL)。該等玻璃球據報告呈現 67 微米平均直徑及 1.5 折射率。

【0051】用在下列實施例之複數個非傳導性聚苯乙烯(PS)球體系使用習知技術製備。所使用的複數個非傳導性聚苯乙烯球體系呈現 20 微米、45 微米、73 微米、100 微米、156 微米及 200 微米之平均直徑。所使用的複數個非傳導性聚苯乙烯球體皆呈現 1.59 之折射率。

【0052】下列實施例中使用的銀微絲係得自藍奈諾(Blue Nano)(SLV BN 90)。所使用的銀微絲據藍奈諾報告呈現 90 奈米平均直徑及 20 至 60 微米長度。銀微絲係以 2.5 wt%銀濃度組合上視需要之媒劑異丙醇溶液而提供。

【0053】用於下列實施例之基質材料為美索賽[®](Methocel[®])K 100M(得自道沃夫纖維素公司(Dow Wolff Cellulosics))，於水中稀釋成 0.5 wt%濃度。

比較例 C1-C5 及實施例 1-19

膜沈積組合物之製備

【0054】於比較例 C1-C5 及實施例 1-19 中，於外部嵌合磁攪棒的燒瓶內以物理方式組合表 1 識別的材料及註記的量而製備包含複數個銀微絲、複數個非傳導性球體、基質材料(美索賽)及水的組合物。更明確言之，稱量得自藍奈諾的銀微絲於異丙醇中之溶液及添加至燒瓶而提供表 1 記錄的銀微絲質量。然後將呈乾燥形式之表 1 標示的複數個非傳導性球體添加至燒瓶內的銀微絲溶液內。美索賽[®]組合水，然後添加至燒杯內容物而形成期望的組合物。

【0055】 表 1

實施例	球體材料	球體平均直徑 (μm)	銀微絲 (g)	球體 (g)	美索賽 [®] (g)	水 (g)
C1	--	--	0.35	--	3.2	0.44
C2	--	--	0.21	--	3.2	0.58
C3	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C4	--	--	0.16	--	3.2	0.63
C5	--	--	0.11	--	3.2	0.68
1	PS	73	0.39	0.64	0.4	2.6
2	PS	156	0.39	0.64	0.4	2.6
3	PS	200	0.39	0.64	0.4	2.6
4	PS	73	0.24	0.64	0.4	2.7
5	PS	156	0.24	0.64	0.4	2.7
6	PS	200	0.24	0.64	0.4	2.7
7	PS	73	0.18	0.64	0.4	2.8
8	PS	156	0.18	0.64	0.4	2.8
9	PS	200	0.18	0.64	0.4	2.8
10	PS	73	0.13	0.64	0.4	2.8
11	PS	156	0.13	0.64	0.4	2.8
12	PS	200	0.13	0.64	0.4	2.8
13	玻璃	67	0.24	0.02	0.4	3.3
14	玻璃	20	0.16	0.64	--	3.2
15	玻璃	45	0.16	0.64	--	3.2
16	玻璃	73	0.16	0.64	--	3.2
17	玻璃	100	0.16	0.64	--	3.2
18	玻璃	156	0.16	0.64	--	3.2
19	玻璃	200	0.16	0.64	--	3.2

實施例 20-43：膜之旋塗

【0056】依據比較例 C1 至 C5 及實施例 1 至 13 各者所製備的組合物，以 1,500 rpm 旋塗至載玻片上，然後於設定於 120℃ 之烤爐內乾燥 5 分鐘而分別形成實施例 20 至 37 之產物膜。

【0057】依據實施例 14 至 19 各者所製備的組合物，以 1,000 rpm 旋塗至載玻片上，然後於設定於 120℃ 之烤爐內乾燥 5 分鐘而

分別形成實施例 38 至 43 之產物膜。

實施例 44：膜性質

【0058】實施例 20-43 沈積之膜分析濁度、總透射、及片電阻。這些分析結果提供於表 2。

【0059】表 2 所報告的膜之濁度及總透射值係以根據 ASTM D1003-11e1 使用漢特實驗室公司(HunterLab)超掃描(Ultra Scan) XE 分光光度計測量。

【0060】薄膜之直接透射值係使用惠普公司(Hewlett Packard) 8453 UV vis 光譜儀測量，扣除玻璃背景值。

【0061】表 2 報告之膜的片電阻值係根據 SEMI MF84-02 使用 4 點探頭設備測量：使用線上四點探頭測量矽晶圓電阻率之測試方法，最新由 ASTM 國際公告為 ASTM F 84-02。若干測量值係對每個試樣進行測量及平均值係報告於表 2。

【0062】 表 2

實施例	膜材料	濁度(%)	透射總(%)	透射 直接(%)	片電阻 (Ω/sq)
20	比較例 C1	3.83	88.40	92.50	37.4
21	比較例 C2	2.57	89.94	95.38	361.0
22	比較例 C3	2.22	90.19	96.11	125,000.0
23	比較例 C4	1.59	90.14	97.48	2,520.0
24	比較例 C5	1.20	90.50	98.56	--
25	實施例 1	4.51	87.54	89.60	24.3
26	實施例 2	3.28	88.58	93.64	36.8
27	實施例 3	3.75	87.99	92.01	25.6
28	實施例 4	2.11	89.94	95.66	149.0
29	實施例 5	2.33	89.95	94.82	165.0
30	實施例 6	3.29	88.58	92.88	27.1
31	實施例 7	1.96	90.17	96.27	183.0
32	實施例 8	1.89	90.30	96.61	207.0
33	實施例 9	1.66	90.41	97.09	283.0
34	實施例 10	1.43	90.75	97.26	614.0
35	實施例 11	1.46	90.63	97.74	474.0
36	實施例 12	1.43	90.64	97.37	652.0
37	實施例 13	1.31	90.09	98.03	195.0
38	實施例 14	3.65	88.70	93.54	59.3
39	實施例 15	3.20	89.11	93.51	620.0
40	實施例 16	3.14	88.66	93.49	63.6
41	實施例 17	2.90	89.04	93.95	70.4
42	實施例 18	3.85	88.41	91.75	45.5
43	實施例 19	3.28	88.64	92.79	49.5

電紡微絲實施例

【0063】得自 IME 技術公司(IME Technologies)的雙重噴嘴電紡機器型號 EC-DIG 係用於實施例中電紡銀微絲。實施例中使用的噴嘴為同軸噴嘴(EM-CAX，得自 IME 技術公司)，具有內部開口，其具有 0.4 毫米直徑之垂直於材料流向的圓形截面；及具有垂直於材料流向的環狀截面且與內部開口同中心的外部開口；且該外部開口具有 0.6 毫米內直徑及 1.2 毫米外直徑。當紡絲材料時，銀墨水核心成分通過同軸噴嘴的內部開口饋入，而外殼成分通過同軸噴嘴的外部開口饋入。銀墨水核心成分及外殼成分通過同軸噴嘴饋入，使用獨立注射泵浦(得自 IME 技術公司的 EP-NE1)

控制銀墨水核心成分的體積流速(VFR_{核心})於 0.5 微升/分鐘及外殼成分的體積流速(VFR_{外殼})於 5 微升/分鐘。實施例中之電紡方法係於周圍大氣壓條件下於氣候經控制的實驗室內於 20℃ 及 25-35% 相對濕度進行。

【0064】用於實施例中收集纖維的基板為具有 60 毫米(mm)直徑，0.16-0.19 毫米厚的載玻片。紡絲操作期間，載玻片置於經研磨的電極頂上，而紡絲頭垂直位在基板頂上。紡絲期間施加正電位至紡絲頭。一旦紡絲過程變穩定，實施例使用的電壓從開始紡絲時的 9 kV 降至 7 kV。

【0065】實施例中述及的光子燒結係使用得自諾瓦桑翠(Novacentrix)的派斯佛吉(Pulseforge) 3100 光子產生器進行。光子產生器外部嵌合可發射紫外光至短紅外光之寬廣頻譜之光的高強度氙燈。光子產生器設定於 350 伏特，以產生 400 微秒脈衝，具有 5 Hz 頻率於連續模式產生 2.46 焦耳/平方厘米。試樣係以 7.62 米/分鐘之速率通過輸送帶上的光子產生器饋入。

實施例 21：藉同軸電紡之銀微絲製備

【0066】銀微絲係電紡及沈積於載玻片基板上。所使用的銀墨水核心成分包含 75 wt%具有 50 奈米標稱粒徑的銀奈米粒子分散於水(得自卡波特公司(Cabot Corporation)為 CDS-95)。使用的外殼成分包含 6 wt%聚環氧乙烷(400,000 克/莫耳，得自亞利胥(Aldrich))溶解於 40/60 wt%水/乙醇溶液；其中該銀墨水核心成分與外殼成分間的界面張力測得為 2-5 mN/m。

【0067】燒結後產物銀微絲係藉光學顯微術分析，且觀察得呈現具有 1 至 5 微米範圍直徑及 800-1,000 微米範圍長度的銀微

絲。

比較例 A1

【0068】使用的銀墨水核心成分包含 60 wt%銀奈米粒子分散於水(得自披肯公司(PChem Associates, Inc.)，為 PFI-722 墨水)。使用多種外殼成分，包括下列：

6 wt%聚丙烯酸於水；

4 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%乙醇/水混合物；

6 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%異丙醇/水混合物；

8 wt%聚丙烯酸於 30/20/50 wt%水/異丙醇/丁醇混合物；

4-6 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%乙醇/水混合物；

4-8 wt%聚丙烯酸於 60/40 wt%乙醇/水混合物；及

4-8 wt%聚丙烯酸於 40/60 wt%乙醇/水混合物。

【0069】於此等系統各自中之銀墨水核心成分與外殼成分之界面張力經測得為 0.4-2 mN/m。

【0070】使用此種銀墨水核心成分組合所列舉的外殼成分製造銀微絲的努力皆未成功。

比較例 A2

【0071】使用的銀墨水核心成分包含 60 wt%銀奈米粒子分散於水(得自披肯公司，為 PFI-722 墨水)。使用多種外殼成分，包括下列：

6 wt%聚丙烯酸於水；

4 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%乙醇/水混合物；

6 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%異丙醇/水混合物；

8 wt%聚丙烯酸於 30/20/50 wt%水/異丙醇/丁醇混合物；

4-6 wt%聚環氧乙烷於 60/40 wt%乙醇/水混合物；

4-8 wt%聚丙烯酸於 60/40 wt%乙醇/水混合物；及

4-8 wt%聚丙烯酸於 40/60 wt%乙醇/水混合物。

【0072】於此等系統各自中之銀墨水核心成分與外殼成分之界面張力經測得為 0.4-2 mN/m。

【0073】藉共電紡方法(如前文所述及用於實施例 21)使用此銀墨水核心成分個別組合所列舉的各外殼成分製造銀微絲的努力皆未成功。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種製造銀微絲膜之方法，其係包含：

提供基板；

提供複數個銀微絲；

提供複數個非傳導性球體，其中該等複數個非傳導性球體係具有 ≤ 300 微米的平均粒徑；

視需要地，提供基質材料；

視需要地，提供媒劑；

組合該複數個銀微絲、該複數個非傳導性球體、該視需要之基質材料、及該視需要之媒劑以形成組合物；

將該組合物施用至該基板之表面以形成膜；

從形成於該基板上的該膜去除任何揮發性成分；

其中形成於該基板之該表面上的該膜係呈現降低的片電阻。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中該複數個銀微絲係藉如下步驟提供：

提供銀墨水核心成分，其含有 $\geq 60\text{wt}\%$ 銀奈米粒子分散於銀載劑中；

提供外殼成分，其含有膜聚合物分散於外殼載劑中；

提供標靶；

共電紡該銀墨水核心成分及該外殼成分，而在該標靶上沈積核殼纖維，其具有核心及環繞該核心之外殼，其中該銀奈米粒子係在該核心內；

處理該銀奈米粒子以形成複數個銀微絲，其中，該處理係

選自於由燒結、加熱、及其組合所組成之群組中之技術，以及該複數個銀微絲係呈現 ≥ 10 微米的平均長度 L；及

從該標靶表面回收該銀微絲以提供該複數個銀微絲，而用於與該複數個非傳導性球體、該基質材料、及該視需要之媒劑組合以形成該組合物。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之方法，其中該銀載劑及該外殼載劑係經選擇，使得該外殼成分與該銀墨水核心成分間之界面張力為 2 至 10 毫牛頓/米。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該銀奈米粒子係藉光燒結處理。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該共電紡係包含通過具有中心開口及周圍環狀開口之共環狀噴嘴饋入該銀墨水核心成分及該外殼成分，其中該銀墨水核心成分係通過該中心開口饋入，及該外殼成分係通過該周圍環狀開口饋入。
6. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該銀奈米粒子係呈現 ≤ 2 的縱橫比(L/D)。
7. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中該銀載劑為水，及該外殼載劑為水醇混合物，其中該水醇混合物係含有 $\geq 50\text{wt}\%$ 醇。
8. 如申請專利範圍第 6 項所述之方法，其中該銀墨水核心成分係以 0.1 至 3 微升/分鐘($\mu\text{L}/\text{min}$)的流速通過該中心開口饋入，及該外殼成分係以 1 至 30 微升/分鐘的流速通過該周圍環狀開口饋入。
9. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中該噴嘴係設定於相對

於該基板的施加正電位差。

10. 如申請專利範圍第 5 項所述之方法，其中該噴嘴係設定於相對於該標靶為 3 至 50 千伏特(kV)的施加正電位差。