(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 109804439 B
(45)授权公告日 2022.02.11

(21)申请号 201780063445.6
(22)申请日 2017.10.11
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109804439 A
(43)申请公布日 2019.05.24
(30)优先权数据
62/408,371 2016.10.14 US
62/427,348 2016.11.29 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.04.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2017/056134 2017.10.11
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2018/071538 EN 2018.04.19

(73)专利权人 C3内诺公司
地址 美国加利福尼亚州
(72)发明人 X·杨 Y·胡 A·维卡亚 A·Y·C·郑 F·A·曼宗亚 Y·S·李
(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205
代理人 江侧燕

(51)Int.Cl.
H01B 1/22(2006.01)
H01B 5/14(2006.01)
C09D 11/52(2014.01)
C09D 7/61(2018.01)

审查员 何亚璠

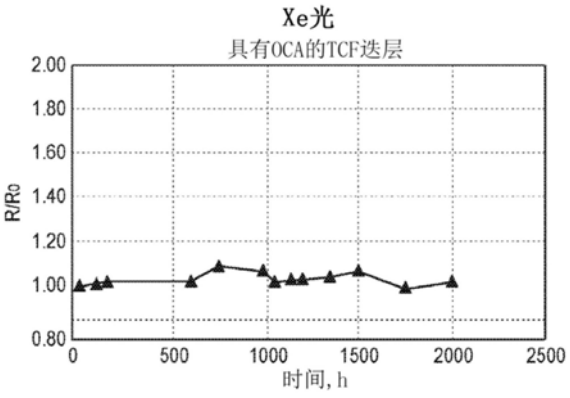
权利要求书2页 说明书20页 附图5页

(54)发明名称

经稳定化的稀疏金属导电膜及用于稳定化合物的递送的溶液

(57)摘要

本发明阐述了基于金属盐的稳定剂,所述基于金属盐的稳定剂有效地改善由金属纳米线特别是银纳米线形成的稀疏金属导电膜的稳定性。特别地,可有效地将钒(+5)组合物置于涂层中,以在加速磨损测试条件下提供所期望的稳定性。稀疏金属导电膜可包含熔融金属纳米结构网络。可将钴(+2)化合物作为稳定剂加入纳米线油墨中,以提供高度的稳定性,而不会显著地干扰熔融过程。



CN 109804439 B

1.一种透明导电结构,其包含基板、由所述基板支撑的稀疏金属导电层以及毗邻所述稀疏金属导电层的涂层,所述涂层包含聚合物基质以及钒+5稳定组合物。

2.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述基板包含透明聚合物片,且所述涂层在基板表面上,使得所述涂层位于所述基板与所述稀疏金属导电层之间。

3.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述稀疏金属导电层在所述基板的表面上且所述稀疏金属导电层位于所述基板与所述涂层之间。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的透明导电结构,其中所述涂层包含0.1wt%至9wt%的钒+5稳定组合物。

5.根据权利要求1-3中任一项所述的透明导电结构,其中钒+5稳定组合物为偏钒酸盐、正钒酸盐、三烷醇氧化钒$VO(OR)_3$、三卤氧化钒,或它们的组合,其中R为正丙基、异丙基、乙基或正丁基。

6.根据权利要求1-3任一项所述的透明导电结构,其中所述涂层的平均厚度为40纳米至1.5微米。

7.根据权利要求1-3中任一项所述的透明导电结构,其中所述稀疏金属导电层包括银,以及薄层电阻不超过100ohms/sq的熔融金属纳米结构网络。

8.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述稀疏金属导电层为熔融金属纳米结构网络,所述涂层的平均厚度为40纳米至1.5微米,且钒+5组合物为偏钒酸铵、钒酸四丁铵、偏钒酸钾、偏钒酸钠、正钒酸钠、三丙醇氧化钒、三乙醇氧化钒、三异丙醇氧化钒、三丁醇氧化钒或它们的混合物,所述涂层包含0.1wt%至9wt%的钒+5稳定组合物。

9.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述透明导电结构的薄层电阻不超过100欧姆/平方,透射率为至少90%,雾度值不超过1.0%。

10.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述透明导电结构的薄层电阻不超过100欧姆/平方,涂层具有25纳米至1微米的平均厚度。

11.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述稀疏金属导电层包括银纳米线和钴+2络合物,其中所述钴+2络合物包含配位基。

12.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述聚合物包括聚硅氧烷、聚倍半硅氧烷、聚氨酯、丙烯酸树脂、丙烯酸共聚物、纤维素醚及酯、硝化纤维素、其它水不溶性结构多糖、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、氟聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含环氧基的聚合物、它们的共聚物及它们的混合物。

13.根据权利要求12所述的透明导电结构,其中所述聚合物是交联的。

14.根据权利要求1所述的透明导电结构,其中所述聚合物包括交联的丙烯酸聚合物。

15.根据权利要求14所述的透明导电结构,其中所述透明导电结构的薄层电阻不超过100欧姆/平方,透射率为至少90%,雾度值不超过1.0%。

16.一种稳定硬涂层前驱物溶液,其包含可交联聚合物前驱物、有机非水溶剂及相对于固体重量0.1wt%至9wt%的稳定组合物,所述稳定组合物包含钒+5离子;所述稳定硬涂层前驱物溶液以液体形式施加至透明稀疏银导电层,以稳定该透明银导电层。

17.根据权利要求16所述的稳定硬涂层前驱物溶液,其包含至少7wt%的有机非水溶剂,其中所述有机非水溶剂包括醇、酮、酯、醚、芳族化合物、烷烃及它们的混合物。

18.根据权利要求17所述的稳定硬涂层前驱物溶液，其中所述有机非水溶剂包括乙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环酮、双丙酮醇、二醇醚、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、碳酸丙二醇酯、碳酸二甲酯、PGMEA、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、甲酸，或它们的混合物。

19.根据权利要求16-18中任一项所述的稳定硬涂层前驱物溶液，其中所述可交联聚合物前驱物包括聚硅氧烷、聚倍半硅氧烷、聚氨酯、丙烯酸树脂、丙烯酸共聚物、纤维素醚及酯、硝化纤维素、其它水不溶性结构多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、含氟聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、多硫化物、含环氧基的聚合物、它们的共聚物及它们的混合物。

20.根据权利要求19所述的稳定硬涂层前驱物溶液，其还包含基于辐射聚合的交联用光引发剂。

经稳定化的稀疏金属导电膜及用于稳定化合物的递送的溶液

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请主张的优先权为同在申请中的于2016年10月14日提出申请且标题为“经稳定化的稀疏金属导电膜及用于稳定化合物的递送的溶液(Stabilized Sparse Metal Conductive Films and Solutions for Delivery of Stabilizing Compounds)”的Yang等人的美国临时专利申请案62/408,371,以及于2016年11月29日提出申请且标题为“经稳定化的稀疏金属导电膜以及用于稳定化合物的递送的溶液(Stabilized Sparse Metal Conductive Films and Solutions for Delivery of Stabilizing Compounds)”的Yang等人的美国临时专利申请案62/427,348,二者皆通过引用并入本案。

技术领域

[0003] 本发明涉及经稳定化的透明导电膜,所述导电膜可在加速磨损测试条件下抗劣化,其中所述导电膜可包含金属纳米结构层,所述金属纳米结构层具有例如金属纳米线或熔融(fused)金属纳米结构网络。本发明还涉及具有稳定剂的用于形成稀疏金属导电层的油墨(ink)以及具有稳定剂的硬涂层前驱物溶液。

背景技术

[0004] 功能膜可在一系列情形中提供重要的作用。例如,当静电是不期望的或危险时,导电膜对于静电的耗散可以是重要的。可使用光学膜来提供各种功能,例如极化、抗反射、相移、亮度增强或其它功能。高质量显示器可包含一或多层光学涂层。

[0005] 透明导体可用于数种光电子应用,包括例如触摸屏、液晶显示器(LCD)、平板显示器、有机发光二极管(OLED)、太阳能电池及智能窗。历史上,氧化铟锡(ITO)由于其在高电导率下具有相对高的透明度而一直为首选材料。但是,ITO有几个缺点。例如,ITO为脆性陶瓷,需要使用溅射来沉积,溅射是一种涉及高温及真空的制造过程,因此会相对较慢。另外,已知ITO容易在挠性基板上裂开。

发明内容

[0006] 在第一方面中,本发明涉及一种透明导电结构,该透明导电结构包含基板、由该基板支撑的稀疏金属导电层,以及毗邻该稀疏金属导电层的涂层。该涂层可包含聚合物基质以及钒(+5)稳定组合物。

[0007] 在再一方面中,本发明涉及一种稳定硬涂层前驱物溶液,该溶液包含可交联聚合物前驱物、溶剂,及相对于固体重量约0.1wt%至约9wt%的稳定组合物,该稳定组合物包含钒(+5)离子。

[0008] 在另一方面中,本发明涉及一种分散体,该分散体包含溶剂、约0.01wt%至约1wt%的银纳米线、银金属离子源、钴+2络合物以及还原剂,其中该钴+2络合物包含Co^{+2}离子及配位基,且配位基与钴离子的摩尔当量比为约0.01至约2.6。在另外的方面中,本发明涉及一种透明导电结构,该结构包含基板、透明导电层,该透明导电层由该基板支撑,且包含

熔融金属纳米结构网络、聚合物黏合剂及包含钴(+2)的稳定化合物，其中熔融金属纳米结构层通过干燥此分散体的湿涂层而形成。

附图说明

[0009] 图1为一膜的局部侧视图，该膜具有稀疏金属导电层以及在稀疏金属导电层任一侧上的多个不同的其它透明层。

[0010] 图2为代表性示意图案化结构的俯视图，该结构具有三个由稀疏金属导电层形成的导电通路。

[0011] 图3为在第一测试结构中并入透明导电层的分层迭层(layered stack)的示意图。

[0012] 图4为在第二测试结构中并入透明导电层的分层迭层的示意图。

[0013] 图5为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，该样品具有一含LS-1稳定剂的上涂层(overcoat)、一光学透明黏合剂及一硬涂PET盖(cover)，呈构造A(全迭层，顶部有一半是黑胶带)。

[0014] 图6为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，所述样品分别含三种不同含量的LS-1的上涂层、光学透明黏合剂及硬涂PET盖，呈构造B(半迭层，顶部有一半是黑胶带)。

[0015] 图7为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，该样品具有含LS-2的上涂层、光学透明黏合剂及硬涂PET盖，呈构造B(半迭层，顶部有一半是黑胶带)。

[0016] 图8为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，所述样品具有含LS-3的上涂层、光学透明黏合剂及硬涂PET盖，呈构造B(半迭层，顶部有一半是黑胶带)。

[0017] 图9为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，所述样品使用添加LS-1的商业上涂层OC-1，分别具有两种来自不同供货商的光学透明黏合剂，及硬涂PET盖，呈构造B(半迭层，顶部有一半是黑胶带)。

[0018] 图10为样品的薄层电阻作为暴露于测试条件的时间的函数而变化的曲线图，所述样品使用的油墨添加有金属离子络合物且上涂层中不含稳定剂，具有任选的光学透明黏合剂，及具有硬涂PET盖，呈构造B(半迭层，顶部有一半是黑胶带)。

具体实施方式

[0019] 理想的稳定剂可为并入透明导电膜中的稀疏金属导电层提供长期稳定的性能。稀疏金属导电层可包含易受降解途径影响的纳米级金属元素的开放结构。光稳定剂描述为可在诸如强光、热及环境化学品等环境攻击下稳定稀疏金属导电层，并且可在加速磨损条件下测试稳定性。特别是，已发现特定的金属盐作为稳定剂是有效的，并且这些金属盐可包含V(+5)。在一些实施方式中，稀疏金属导电层可包含熔融金属纳米结构网络，所述纳米结构网络为单一导电结构。已发现，具有适当配位基的钴(+2)基络合物有效地稳定熔融结构而不干扰熔融过程。在一些实施方式中，稳定组合物可放置在聚合物上涂层组合物中，以有效地稳定稀疏金属导电层。经稳定化的结构可组装到分层迭层中，该分层迭层可形成触摸传感器等的组件。

[0020] 本文特别关注的透明导电组件，例如膜，包含一稀疏金属导电层。导电层通常为稀疏的，以提供期望量的光学透明度，从而金属的覆盖通常在整个导电元件层上有明显的间隙。例如，透明导电膜可包含沿着一层而沉积的金属纳米线，在所述层中可为电子渗透提供充分接触，以提供合适的导电通路。在其它实施方式中，透明导电膜可包含一熔融金属纳米结构网络，已发现其表现出所需的电性质及光学性质。除非另有特别说明，否则本文提及的传导率是指电导率。

[0021] 稀疏金属导电层(无论具体结构如何)皆易受环境侵害。稀疏特征意味着结构有些脆弱。假设该元件被适当地保护免受机械损伤，稀疏金属导电层也可能容易受到来自各种其它来源(例如大气氧、水蒸气、局部环境中的其它腐蚀性化学物质、光、热、它们的组合等)的损害。对于商业应用，透明导电结构性质的劣化应在期望的规范(specification)内，换言之，这表明透明导电层为包含它们的装置提供合适的寿命。为了实现这些目的，已发现了稳定化方法，并且本文描述了一些期望的稳定组合物。描述了用以测试透明导电膜的加速磨损研究。

[0022] 已发现，通过适当设计整体结构，可实现稀疏金属导电层的进一步的稳定化。尤其是，稳定组合物可有效地放置在稀疏金属导电层内或毗邻稀疏金属导电元件的层中，该层可为上涂层或底涂层。为了简化讨论，除非另有明确说明，否则提及涂层时是指上涂层、底涂层或二者。已发现一些组合物在不同的层中特别有效。特别是，已发现钒(+5)组合物在涂层中特别有效，同时，已发现钴(+2)络合物在稀疏金属导电层中特别有效。

[0023] 银纳米线导电层的稳定化也描述于以下文件中，例如已公布的Allemand等人的标题为“在电子装置中并入基于银纳米线的透明导体的方法(Methods to Incorporate Silver Nanowire-Based Transparent Conductors in Electronic Devices)”的美国专利申请2014/0234661(’661申请案)，Zou等人的标题为“用于透明导电膜的防腐剂(Anticorrosion Agents for Transparent Conductive Film)”的美国专利申请案2014/0170407(’407申请案)，及Philip,Jr.等人的标题为“用于透明导电膜的稳定剂(Stabilization Agents for Transparent Conductive Films)”的美国专利申请案2014/0205845(’845申请案)，这三个申请案均通过引用并入本案。这些申请案主要关注有机稳定剂。’661申请案指出，例如铑盐、锌盐或镉盐等的“金属光减敏剂”可用作稳定剂。

[0024] 作为稳定剂的金属盐还描述于Allemand的标题为“基于纳米线的透明导体的光稳定性(Light Stability of Nanowire-Based Transparent Conductors)”的已公布的美国专利申请案2015/0270024A1(以下称为’024申请案)中，该申请案通过引用并入本案。特别是，’024申请案发现，在金属纳米线层中或在上涂层中加入铁(+2)盐特别稳定。数种金属盐被浸泡入金属纳米线层中。例如，将乙酰丙酮钴浸泡入导电膜中以提高稳定性。钴+2浸入’024申请案的图13的导电层中的结果较复杂，因为在测试不到500小时之后，胶带边缘处的电阻急剧增加。本文显示的结果表明，若引入合适浓度的合适配位基，则向油墨中引入钴+2离子络合物来形成熔融金属导电网络可提供显著的长期稳定性。与’024申请案中的结果相反，将未络合的Co+2离子引入熔融金属纳米结构网络导致导电结构不稳定。

[0025] 申请人先前发现了有用的有机稳定剂，如已公布的Yang等人的标题为“基于稀疏金属导电层的稳定透明导电元件(Stable Transparent Conductive Elements Based on Sparse Metal Conductive Layers)”的美国专利申请案2016/0122562A1(以下称为’562申

请案)中所描述,该申请案通过引用并入本案。'562申请案发现了各种有用的有机稳定剂,可为稀疏金属导电层提供显著的稳定性。尤其是,涂层中稳定化合物的浓度相对低,任选地与适当选择的光学透明黏合剂组合,发现其可极大地提高稀疏纳米结构金属元件的稳定性。例如,可使用光学透明黏合剂作为膜的组分来将透明导电膜附着到装置,且已发现,光学透明黏合剂的选择大大有助于获得期望的稳定度。尤其是,光学透明黏合剂可包括载体层上的双面黏合层。载体层可为聚酯,例如PET,或为商业阻挡层材料,可提供期望的水分及气体屏障以保护稀疏金属导电层,尽管申请人不希望受到关于特定光学透明黏合剂操作理论的限制。发现本文所揭露的金属盐稳定剂与许多光学透明黏合剂一起使用是有效的。

[0026] 通常,各种稀疏金属导电层可由金属纳米线形成。在Alden等人的标题为"包含金属纳米线的透明导体(Transparent ConductorsComprising Metal Nanowires)"的美国专利8,049,333中描述了用金属纳米线形成的膜,所述金属纳米线经加工,以使在连接点处的纳米线平坦化,从而改善导电性,该专利通过引用并入本文。包含表面嵌入金属纳米线以增加金属导电率的结构在Srinivas等人的标题为"图案化透明导体及相关制造方法(Patterned Transparent Conductors and Related Manufacturing Methods)"的美国专利8,748,749中有描述,该专利通过引用并入本文。然而,已发现熔融金属纳米结构网络在高导电率方面具有期望的性质,并且在透明度及低雾度方面具有期望的光学性质。相邻金属纳米线的熔融可在商业上合适的加工条件下基于化学方法进行。

[0027] 金属纳米线可由一系列金属形成,且金属纳米线可商购。虽然金属纳米线本身是导电的,但是基于金属纳米线的膜的绝大多数电阻被认为是在纳米线之间的连接点处。根据加工条件及纳米线性质,沉积后相对透明的纳米线膜的薄层电阻可非常大,例如在千兆欧姆/平方(giga-ohm/sq)的范围或甚至更高。已提出了各种方法来降低纳米线膜的电阻而不破坏光学透明度。已发现低温化学熔融而形成金属纳米结构网络在降低电阻方面非常有效,同时保持了光学透明度。

[0028] 特别是,在实现基于金属纳米线的导电膜方面的显著进步上,发现了可控性良好的用于形成熔融金属网络的方法,其中相邻的金属纳米线部分进行熔融。金属纳米线与各种熔融源的熔融还描述于下列公布的美国专利申请案中:Virkar等人的标题为"金属纳米线网络及透明导电材料(Metal Nanowire Networks and Transparent Conductive Material)"的美国专利申请案2013/0341074,以及Virkar等人的标题为"金属纳米结构网络及透明导电材料(Metal Nanostructured Networks and Transparent Conductive Material)"的美国专利申请案2013/0342221('221申请案),Virkar等人的标题为"熔融金属纳米结构网络、具有还原剂的熔融溶液及用于形成金属网络的方法(Fused Metal Nanostructured Networks,Fusing Solutions With Reducing Agents and Methods for Forming Metal Networks)"的美国专利申请案2014/0238833('833申请案),Yang等人的标题为"基于金属纳米线的透明导电涂层、其溶液处理及图案化方法(Transparent Conductive Coatings Based on Metal Nanowires and Polymer Binders,Solution Processing Thereof,and Patterning Approaches)"的美国专利申请案2015/0144380('669申请案),以及Li等人的标题为"用于形成具有熔融网络的透明导电膜的金属纳米线油墨(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films With Fused Networks)"的美国专利9,183,968,以上所有文件皆通过引用并入本文。

[0029] 为了并入产品中，透明导电膜通常包含数个组件或层，该数个组件或层有助于结构的可加工性和/或机械性能而不会有害地改变光学性质。在一些实施方式中，可少量加入稳定化合物且在雾度和/或吸收性方面，该少量加入稳定化合物所导致的结构的光学性能改变未观察到超过10％，即透射率降低不超过10％，若此现象发生的话。当并入到透明导电膜中时，稀疏金属导电层可被设计成具有期望的光学性质。稀疏金属导电层进一步可包含或者不包含聚合物黏合剂。除非另有说明，提及厚度时是指整个提到的层或膜的平均厚度，并且相邻的层可根据具体材料而在它们的边界处缠结(intertwine)。在一些实施方式中，总膜结构可具有至少约85％的可见光总透射率、不超过约2％的雾度以及在成形后不超过约250ohm/sq的薄层电阻，并且在进一步的实施方式中，光透射率可显著增大，雾度可显著降低，且薄层电阻可显著降低。

[0030] 在当前的工作的情形下，不稳定性似乎与导电元件中金属的结构重组(restructuring)有关，其导致电导率降低，可测量为薄层电阻的增大。因此，可以根据薄层电阻随时间的增加量来评价稳定性。测试设备可在受控环境中提供强光源、热和/或湿度。

[0031] 已发现，膜被覆盖的部分出现特定的不稳定性，所述部分可对应于实际装置的透明导电膜的边缘，透明导电膜的电连接在该处形成并被隐藏起来而看不到。当被覆盖的膜经受光照条件时，透明导电膜的被覆盖部分可被加热，而热被认为有助于造成本文所要解决的不稳定性。通常，可使用部分覆盖的透明导电膜进行测试，以应用更严格的测试条件。

[0032] 透明导电膜在例如太阳能电池及触摸屏中有重要的应用。由金属纳米线组分形成的透明导电膜相对于传统材料提供实现较低成本的加工以及更具适应性的物理性质的希望。在具有各种结构聚合物层的多层膜中，已发现所得的膜结构在保持所期望的电导率的同时对于加工是稳固的，且如本文所描述的所需组分的引入可另外提供稳定性而不降低膜的功能性质，使得并入所述膜的装置在正常使用中具有合适的寿命。

[0033] 已发现本文所描述的稳定组合物在加速磨损测试中在相对严格的条件下产生期望的稳定程度。已发现稳定组合物使得稳定性对结构中不同光学透明黏合剂的依赖性减小。稳定可藉由在涂层中使用钒(+5)组合物或在具有熔融金属纳米结构网络的层中使用钴(+2)络合物来实现。在下述相对严格的加速磨损测试条件下，透明导电元件在600小时内表现的薄层电阻增加不超过约30％，而在2000小时内的薄层电阻增加不超过约75％。稳定组合物适用于商业装置。

[0034] 稳定组合物

[0035] 已发现并入上涂层的+5价钒化合物在延长的磨损测试下产生期望的稳定性。合适的化合物包括以钒作为阳离子的化合物以及以钒作为多原子阴离子的一部分的化合物，例如偏钒酸根(VO_3^-)或正钒酸根(VO_4^{-3})。在金属氧酸根(oxometalate)中具有五价钒阴离子的相应的盐化合物包括例如偏钒酸铵(NH_4VO_3)、偏钒酸钾(KVO_3)、钒酸四丁铵(NBu_4VO_3)、偏钒酸钠($NaVO_3$)、正钒酸钠(Na_3VO_4)、其它金属盐等，或它们的混合物。合适的五价钒阳离子化合物包括例如三烷醇氧化钒(vanadium oxytrialkoxide)($VO(OR)_3$，R为烷基，例如正丙基、异丙基、乙基、正丁基等，或它们的组合)、三卤氧化钒(VOX_3，其中X为氯(Cl)、氟(F)、溴(Br)，或它们的组合)、钒络合物，例如$VO_2Z_1Z_2$，其中Z_1及Z_2独立地为配位基，例如下文针对Co+2络合物进一步描述的那些，或它们的组合。下面基于三丙醇氧化钒及偏钒酸钠提供实例。在涂层中，可存在例如约0.01wt％至约9wt％的五价钒，在进一步的实施方式中，存在约

0.02wt％至约8wt％的五价钒，以及在另外的实施方式中存在约0.05wt％至约7.5wt％的五价钒。在涂层溶液(coating solution)中，溶液通常包含一些溶剂以及固体，所述固体主要包含可固化聚合物。下面更详细地描述涂层溶液。通常，相应的涂层溶液可具有约0.0001wt％至约1wt％浓度的五价钒化合物。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它浓度范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0036] 当直接用于透明导电膜时，特别是用于具有熔融金属纳米结构网络的透明导电膜时，已发现+2价钴对于稳定而言是有效的，并且不干扰熔融过程。合适的钴化合物包括例如具有各种络合配位基的$Co(NO_3)_2$，例如亚硝酸盐(NO_2^-)、二乙胺、乙二胺(en)、次氮基三乙酸(nitrilotriacetic acid)、亚胺基双(亚甲基膦酸)、胺基三(亚甲基膦酸)、乙二胺四乙酸(EDTA)、1,3-丙二胺四乙酸(1,3-PDTA)、三乙烯四胺、三(2-胺基乙基)胺、1,10-菲咯啉(1,10-phenanthroline)、1,10-菲咯啉-5,6-二酮、2,2’-联吡啶、2,2’-联吡啶-4,4’-二羧酸、二甲基乙二肟、水杨醛肟、二乙烯三胺五乙酸、1,2-环己二胺基四乙酸、亚胺基二乙酸、甲基亚胺基二乙酸、N-(2-乙酰胺)亚胺基乙酸、N-(2-羧乙基)亚胺基二乙酸、N-(2-羧甲基)亚胺基二丙酸、吡啶甲酸、二吡啶甲酸、组胺酸、它们的组合。之前已在上文引用的’833申请案中提出将钴离子作为纳米线连接点(junction)处熔融金属的合适的离子源。如下文实例所示，Co+2实际上使透明导电膜不稳定，除非它与配位基络合。要在具有熔融金属纳米结构网络的层中使用钴+2稳定化合物，需向稳定化合物中加入银盐或其它阳离子盐，该盐容易还原得多，因而钴+2阳离子在熔融过程之后仍保留在材料中。另一方面，已发现化学计量量的钴+2配位基会干扰用以形成熔融纳米结构网络的熔融过程。在具有熔融金属纳米结构网络的层中，钴+2稳定化合物的浓度可为约0.1wt％至约10wt％，在进一步的实施方式中为约0.02wt％至约8wt％，并且在另外的实施方式中为约0.025wt％至约7.5wt％。为了使钴组合物在不干扰熔融过程的情形下是有效的，络合配位基可以约0.1至约2.6配位基结合当量/摩尔钴的量存在，在进一步的实施方式中为约0.5至约2.5配位基结合当量/摩尔钴，以及在其它实施方式中为约0.75至约2.4配位基结合当量/摩尔钴。对于当量，此术语旨在指多牙(multidentate)配位基具有除以其配位数的上述范围的相应摩尔比。对于用于沉积金属纳米线的油墨，溶液可包含浓度为约0.0001wt％至约1wt％的钴+2化合物，尽管纳米线油墨的进一步细节如下所示。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它浓度范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0037] 虽然可使用一系列用于形成涂层的溶液，但在一些实施方式中，溶液基于有机溶剂以及可交联的硬涂层前驱物。通常，涂层溶液包含至少约7wt％的溶剂，在另外的实施方式中包含约10wt％至约70wt％的溶剂，其余为非挥发性固体。通常，溶剂可包括水、有机溶剂或它们的合适混合物。合适的溶剂通常包括例如水、醇、酮、酯、醚(如二醇醚)、芳族化合物、烷烃等，及它们的混合物。具体溶剂包括例如水、乙醇、异丙醇、异丁醇、叔丁醇、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环酮(如环戊酮及环己酮)、双丙酮醇、二醇醚、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、碳酸丙二醇酯、碳酸二甲酯、PGMEA(2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯)、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、乙腈、甲酸，或它们的混合物。在一些实施方式中，非水溶剂是理想的。溶剂选择在某种程度上通常是基于硬涂层聚合物涂层组合物。

[0038] 通常，用于涂层的聚合物(通常为可交联聚合物)可作为商业涂层组合物提供或者用所选择的聚合物组合物配制。合适种类的可辐射固化聚合物和/或可热固化聚合物包括

例如聚硅氧烷、聚倍半硅氧烷、聚氨酯、丙烯酸树脂(acrylic resins)、丙烯酸共聚物(acrylic copolymers)、纤维素醚及酯、硝化纤维素、其它水不溶性结构多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚酰亚胺、氟聚合物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、丙烯腈丁二烯苯乙烯共聚物、聚硫化物、含环氧基的聚合物、它们的共聚物及它们的混合物。合适的商业涂层组合物包括例如来自迪睿合株式会社(Dexerials Corporation)(日本)的涂层溶液、来自混合塑料公司(Hybrid Plastics,Inc.)(美国密西西比)的POSS®涂料、来自加利福尼亚硬涂层公司(California Hardcoating Company)(美国加利福尼亚)的硅石填充的硅氧烷涂料、来自SDC科技公司(SDC Technologies,Inc.)(美国加利福尼亚)的CrystalCoat UV-可固化涂料。可选择聚合物浓度及相应的其它非挥发性物质的浓度,以实现涂层溶液的期望的流变性,例如适合于所选择的涂覆方法的黏度。可添加或除去溶剂来调整总固体浓度。可选择相对量的固体来调节成品涂层组合物的组成,并且可调节固体总量以获得所需的干燥涂层厚度。通常,涂层溶液可具有约0.025wt%至约70wt%的聚合物浓度,在进一步的实施方式中为约0.05wt%至约50wt%,且在另外的实施方式中为约0.075wt%至约40wt%。本领域技术人员将认知到,在上述具体范围内的其它聚合物浓度范围是可设想的并且在本发明范围内。另一类令人关注的硬涂层组合物描述于Gu等人的标题为“透明聚合物硬涂层及相应的透明膜(Transparent Polymer Hardcoats and Corresponding Transparent Films)”的美国专利申请案2016/0369104中,该申请案通过引用并入本文。稳定盐可使用合适的混合设备混合到聚合物涂层组合物中。

[0039] 透明导电膜

[0040] 透明导电结构或膜通常包含稀疏金属导电层以及提供机械支撑及保护导电元件的各种其它层,该稀疏金属导电层提供导电性而不明显不利地改变光学性质。稀疏金属导电层非常薄,因此容易受到机械及其它滥用的损害。关于对环境损害的敏感性,已发现底涂层和/或上涂层可包含可提供期望保护的稳定组合物。虽然此处重点为来自环境化学品、潮湿空气、热及光的环境攻击,但是用于保护导电层免受这些环境攻击的聚合物片(sheet)也可提供防止接触等保护。

[0041] 因此,可在基板上形成稀疏金属导电层,该基板的结构中可具有一或多个层。基板通常可被认定为自支撑膜或片结构。称为底涂层的薄溶液处理层可任选地沿着基板膜的顶表面并且紧邻稀疏金属导电层的下方放置。此外,稀疏金属导电层可涂覆有其它层,所述其它层在稀疏金属导电层与基板相反的一侧提供一些保护。通常,导电结构可以任一取向放置在最终产品中,即基板朝向外部,或者基板抵靠产品的表面,支撑导电结构。

[0042] 参照图1,代表性透明导电膜100包含基板102、底涂层104、稀疏金属导电层106、上涂层108、光学透明黏合层110及保护表层112,当然并非所有实施方式均包括所有层。透明导电膜通常包含稀疏金属导电层以及在稀疏金属导电层的每一侧上的至少一个层。透明导电膜的总厚度通常可具有10微米至约3毫米(mm)的平均厚度,在另外的实施方式中平均厚度为约15微米至约2.5mm,以及在其它实施方式中平均厚度为约25微米至约1.5mm。本领域技术人员将认知到,在上述明确范围内的其它厚度范围是可设想的,并且在本发明范围内。在一些实施方式中,所生产的膜的长度及宽度可选择为适合于特定应用,使得膜可直接并入以进一步加工成产品。在其它或替代实施方式中,可针对特定应用选择膜宽度,同时膜长度可以长至期望膜可被切割成期望的长度以供使用。例如,薄膜可为长片或卷。类似地,在

一些实施方式中，膜可在辊上或是另一种大的标准形式，并且可根据期望的使用长度及宽度切割膜元件。

[0043] 基板102通常包含由一种或多种适当的聚合物形成的耐久支撑层。在一些实施方式中，基板可具有约20微米至约1.5毫米的平均厚度，在进一步的实施方式中平均厚度可为约35微米至约1.25毫米，在另外的实施方式中平均厚度为约50微米至约1毫米。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它基板厚度范围是可设想的并且在本发明范围内。基板可使用具有非常好的透明度、低雾度及良好保护能力的合适的光学透明聚合物。合适的聚合物包括例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烃、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚酰胺、聚酰亚胺、聚砜、聚硅氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯(polynorbornene)、聚酯、聚苯乙烯、聚氨酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、环烯烃聚合物、环烯烃共聚物、聚碳酸酯、它们的共聚物或它们的混合物等。合适的商业聚碳酸酯基板包括例如可从拜耳材料科学公司(Bayer Material Science)购得的MAKROFOL SR243-1-1CG；TAP®塑料，可从TAP塑料公司(TAP Plastics)购得；及LEXAN™ 8010CDE，可从沙伯基础创新塑料公司(SABIC Innovative Plastics)购得。保护性表层112可具有独立的厚度及组成，其厚度及组成范围与此段上面所描述的基板相同。

[0044] 可独立地选择并入的任选底涂层104和/或上涂层108可分别放置在稀疏金属导电层106之下或之上。任选的涂层104、108可包含可固化聚合物，例如可热固化或可辐射固化的聚合物。适用于任选的涂层104、108的聚合物在下文中作为包含在金属纳米线油墨中的黏合剂描述，并且所罗列的聚合物、相应的交联剂及添加剂同样适用于任选的涂层104、108，而不在此赘述。任选的涂层104、108可以具有约25纳米至约2微米的平均厚度，在进一步的实施方式中平均厚度为约40纳米至约1.5微米，以及在另外的实施方式中平均厚度为约50纳米至约1微米。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它上涂层厚度范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0045] 任选的光学透明黏合层110可具有约10微米至约300微米的平均厚度，在进一步的实施方式中平均厚度为约15微米至约250微米，以及在其它实施方式中平均厚度为约20微米至约200微米。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它光学透明黏合层厚度范围是可设想的，并且在本发明范围内。合适的光学透明黏合剂可为接触黏合剂。光学透明黏合剂包括例如可涂覆组合物及黏胶带(adhesive tape)。可获得基于丙烯酸或聚硅氧烷化学成分的可紫外光固化的液体光学透明黏合剂。合适的黏胶带可自下列公司购得：例如，琳得科株式会社(Lintec Corporation)(MO系列)；圣戈班高性能塑料公司(Saint Gobain Performance Plastics)(DF713系列)；日东美洲(Nitto Americas)(日东电工株式会社(Nitto Denko))(LUCIACS CS9621T及LUCIAS CS9622T)；乐金华奥斯OCA(LG Hausys OCA)(OC9102D、OC9052D)；DIC株式会社(DIC Corporation)(DAITAC LT系列OCA、DAITAC WS系列OCA及DAITAC ZB系列)；凡纳克塑料膜公司(PANAC Plastic Film Company)(PANACLEAN系列)；明尼苏达矿业制造公司(Minnesota Mining and Manufacturing)(3M，美国明尼苏达州—产品编号8146、8171、8172、8173、9894及类似产品)及黏合剂研究公司(Adhesive Research)(例如产品8932)。

[0046] 一些光学透明黏胶带包含载体膜，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)，该载体膜可

嵌入在两个黏性表面之间的胶带中。基于早期使用有机稳定剂的工作，发现在光学透明黏合层中存在载体膜，与那些稳定剂相组合，相对于无载体膜的具有光学透明黏胶带的相应膜，可有效地改善光学透明胶带的稳定性。虽然不希望被理论限制，但推测稳定性的改善可能是由于水及氧透过载体膜的渗透性降低的原因。使用本文所描述的金属基稳定剂，发现稳定性质并不显著取决于所使用的具体光学透明黏合剂，此为本发明金属基稳定剂的优点。

[0047] 光学透明黏胶带可以是在两个黏合层之间具有载体膜的双黏胶带，参见例如3M8173KCL。当然，这种双黏结构可使用两个黏合胶带层以及夹在它们之间的诸如保护性表层112的聚合物膜来形成，并且推测若在生产过程中再制，效果将差不多。根据本发明的黏合剂用载体膜可以是像3M 8173KCL中那样的普通PET薄膜。更广泛地，也可使用具有可接受的光学及机械性质的其它聚合物膜，例如聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、环烯烃聚合物(COP)、环烯烃共聚物(COC)等。在所有情形下，载体膜可与黏合剂组合物具有良好的黏合性并提供机械刚度以便于处理。

[0048] 输送到稀疏金属导电层106的基板上的纳米线的量可涉及多个因素之间的平衡，以达到所需量的透明度及导电性。原则上可使用扫描电子显微镜来评估纳米线网络的厚度，但是网络可相对稀疏，以提供光学透明度，这可能使测量复杂化。通常，稀疏金属导电结构(例如熔融金属纳米线网络)将具有不超过约5微米的平均厚度，在进一步的实施方式中平均厚度不超过约2微米，以及在其它实施方式中平均厚度为约10纳米至约500纳米。然而，稀疏金属导电结构通常为具有亚微米尺度的明显表面纹理的相对开放的结构。纳米线的负载(loading)水平可提供可容易地评估的有用的网络参数，并且负载值提供与厚度相关的替代参数。因此，如本文所用，纳米线在基板上的负载水平通常以一平方米基板上纳米线的毫克数表示。通常，纳米线网络可具有约0.1毫克(mg)/m^2至约300mg/m^2的负载，在进一步的实施方式中负载量为约0.5mg/m^2至约200mg/m^2，以及在其它实施方式中负载量为约1mg/m^2至约150mg/m^2。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它厚度及负载范围是可设想的，并且在本发明范围内。若稀疏金属导电层被图案化，则厚度及负载讨论内容仅适用于金属未被图案化过程去除或显著减少的区域。

[0049] 通常，在膜100的特定组件的上述总厚度内，可将层102(基板)、104(任选的底涂层)、106(稀疏金属导电层)、108(任选的上涂层)、110(光学透明黏合层)细分为例如具有不同于其它子层的组成的子层。例如，上文讨论了多层光学透明黏合剂。类似地，基板可包含多个层，例如单或双硬涂透明膜。因此，可形成更复杂的层迭。子层可以与特定层内的其它子层类似的方式进行处理，也可不这样处理，例如，可层压一个子层，而另一子层可被涂覆并固化。

[0050] 稳定组合物可放置在合适的层中以稳定稀疏金属导电层。对于其中稀疏金属导电层包括熔融纳米结构金属网络的实施方式，形成的稀疏金属导电层本身可不包含稳定化合物，因为存在此种化合物可抑制化学熔融过程。在替代实施方式中，将稳定剂包含在用于形成稀疏金属导电层的涂层溶液中是可接受的。稀疏金属导电层可包含浓度为约0.1重量％(wt％)至约20wt％的稳定化合物，在进一步实施方式中，稳定化合物浓度为约0.25wt％至约15wt％，在另外的实施方式中稳定化合物浓度为约0.5wt％至约12wt％。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它稳定化合物浓度范围是可设想的且在在本发明范围

内。

[0051] 如本文所述，具有适当配位基的钴(+2)基稳定化合物被描述为适用于熔融金属纳米结构层。类似地，稳定化合物可包含在光学透明黏合剂组合物中。在一些实施方式中，已发现稳定化合物可有效地包含在涂层中，该涂层相应地可制得相对较薄，同时仍然提供有效的稳定性。

[0052] 对于一些应用，期望对膜的导电部分进行图案化以引入所需的功能，例如触摸传感器的不同区域。图案化可如下通过改变基板表面上的金属负载进行：在选定位置印制金属纳米线而其它位置实际上不含金属，或者在熔融纳米线之前和/或之后，从选定的位置蚀刻或以其它方式剥蚀(ablate)金属。此外，可在具有基本相当的金属负载的层的熔融部分与未熔融部分之间实现高导电性对比，使得可藉由选择性地熔融金属纳米线来进行图案化。基于金属纳米线的选择性熔融的图案化描述于上述的'833申请案及'669申请案中。

[0053] 作为示意性实例，熔融金属纳米结构网络可沿着基板表面120形成导电图案，基板表面120具有被电阻区域128、130、132、134包围着的多个导电通路122、124及126，如图2所示。如图2所示，熔融区域对应于与导电通路122、124及126对应的三个不同的导电区域。尽管在图2中已经示出了三个独立连接的导电区域，但是应当理解，可根据需要形成二、四或多于四个的导电的独立导电通路或区域。对于许多商业应用，可对大量元件形成相当复杂的图案。具体而言，利用适用于本文描述的膜图案化的可用图案化技术，可形成具有高分辨(resolved)特征的非常精细的图案。类似地，可根据需要选择特定导电区域的形状。

[0054] 透明导电膜通常围绕经沉积以形成膜功能特征的稀疏金属导电元件构建。使用适当的膜处理方法将各层涂覆、层压或以其它方式加入到结构中。如本文所描述，层的性质可显著改变透明导电膜的长期性能。下文在熔融金属纳米结构层情形下进一步描述了稀疏金属导电层的沉积，但是除了不存在熔融组分之外，可类似地沉积非熔融金属纳米线涂层。

[0055] 稀疏金属导电层通常为涂覆到基板上的溶液，基板可在顶部具有涂层或可不具有涂层，若存在，则该涂层形成毗邻稀疏金属导电层的底涂层。在一些实施方式中，上涂层可为涂覆到稀疏金属导电层上的溶液。可藉由施加紫外光、热或其它辐射进行交联，以交联涂层和/或稀疏金属导电层中的聚合物黏合剂，交联可以一步或多步进行。可将稳定化合物并入用于形成涂层的涂层溶液中。涂层前驱物溶液可包含0.0001重量％(wt％)至约1wt％的稳定化合物，在进一步的实施方式中可包含约0.0005wt％至约0.75wt％的稳定化合物，在另外的实施方式中可包含约0.001wt％至约0.5wt％的稳定化合物，以及在其它实施方式中可包含约0.002wt％至约0.25wt％的稳定化合物。从另一个角度来看，油墨组合物中的钴离子可考虑为相对于银纳米线中的银的摩尔比。钴离子通常可具有相对于银纳米线为约0.01至约0.5的摩尔比，在进一步的实施方式中为相对于银纳米线约0.02至约0.4的摩尔比，以及在另外的实施方式中为相对于银纳米线约0.03至约0.3的摩尔比。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的涂层溶液中稳定化合物或钴离子的其它摩尔比范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0056] 光学透明黏合层可被层压或以其它方式施加到稀疏金属导电层，该稀疏金属导电层可具有或不具有与光学透明黏合剂相邻的一或多个上涂层。稳定组合物可藉由包含稳定化合物的溶液与光学透明黏合剂的接触而与光学透明黏合剂相结合，例如藉由用光学透明黏合剂喷射或浸渍稳定化合物的溶液。替代地或额外地，稳定化合物可在制造黏合剂期间

并入黏合剂组合物中。在一些实施方式中，可在光学透明黏合层上施加另外的保护膜，或者可将保护性聚合物膜层压或以其它方式施加到上涂层或直接施加到稀疏金属导电层，而不需要介于中间的光学导电黏合剂。

[0057] 尽管稀疏金属导电层的导电能力的时间劣化机制尚未完全清楚，但据信分子氧(O_2)和/或水蒸气可能起作用。从此角度来看，氧和/或水蒸气屏障膜将是合意的，物理障壁通常往往阻碍环境污染物的迁移。'661申请案描述了在PET基板上具有无机涂层的商购氧屏障膜，并声称基于这些屏障膜的稳定性有改善。期望的屏障膜可提供良好的光学性能。屏障膜通常可具有约10微米至约300微米的厚度，在进一步的实施方式中厚度为约15微米至约250微米，以及在其它实施方式中厚度为约20微米至约200微米。在一些实施方式中，屏障膜可具有不超过约0.15g/(m^2·天)的水蒸气渗透率，在进一步的实施方式中水蒸气渗透率不超过约0.1g/(m^2·天)，以及在另外的实施方式中水蒸气渗透率不超过约0.06g/(m^2·天)。此外，屏障膜可具有至少约86％的可见光总透光率，在进一步的实施方式中可见光总透光率为至少约88％，以及在其它实施方式中可见光总透光率为至少约90.5％。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它厚度、总透光率及水蒸气渗透率范围是可设想的，并且在本发明范围内。通常，屏障膜可具有类似的聚合物(如PET)与陶瓷、金属或其它有助于屏障功能的材料相组合的支撑芯。

[0058] 可将保护膜放置在光学透明黏合剂上以形成另外的保护层。合适的保护膜可由类似于描述基板材料时的材料形成，或者可使用特定的商业透明膜。例如，保护膜可由具有涂层的聚酯片形成。保护膜也可用作屏障膜，以帮助阻止环境污染物到达导电层。在一些实施方式中，已使用未正式作为屏障膜出售的碱性保护聚合物膜获得良好的稳定性结果。因此，透明保护聚合物膜可包含例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、在一侧或两侧上可具有硬涂层的硬涂层PET(HC-PET)、聚碳酸酯、环烯烃聚合物、环烯烃共聚物，或它们的组合。硬涂层聚酯片可商购，其中硬涂层为交联的丙烯酸聚合物或其它交联聚合物。硬涂层聚酯片是期望的，因为其成本相对低且具有期望的光学性质(如高透明度及低雾度)。可使用较厚的硬涂层聚酯膜来增加其屏障功能，例如厚度为约10微米至约300微米的片材，在一些实施方式中片材厚度为约15微米至约200微米，以及在另外的实施方式中片材厚度为约20微米至约150微米。本领域技术人员将认知到，其它的硬涂层聚酯膜范围是可设想的，并且在本发明范围中。虽然碱性保护聚合物膜使水蒸气或分子氧迁移降低的程度可能与商业屏障膜不相等，但是这些膜可以适当的成本提供适当的稳定性并提供期望的光学性质，特别是当与具有载体膜的光学透明黏合剂组合使用时。

[0059] 覆盖稀疏金属导电层的光学透明黏合层及保护膜可在适当的位置形成有孔等，以提供与导电层的电连接。通常，各种聚合物膜加工技术及设备可用于这些聚合物片材的加工，并且这样的设备及技术在本领域中是成熟的，而未来开发的加工技术及设备可相应地适用于本文的材料。

[0060] 稀疏金属导电层

[0061] 稀疏金属导电层通常由金属纳米线形成。在具有足够的负载及选择的纳米线性质情况下，可用具有相应的适当光学性质的纳米线来实现合理的导电性。本文所描述的稳定的膜结构预期可产生具有各种不同稀疏金属导电结构的膜的期望性能。然而，熔融金属纳米结构网络已经实现了特别理想的性质。

[0062] 如上所概述，已经开发了数种实现金属纳米线熔融的方法。可平衡金属负载以实现期望水平的导电性以及良好的光学性质。通常，金属纳米线加工可藉由沉积两种油墨来实现，其中第一种油墨包含金属纳米线，第二种油墨包含熔融组合物，或者，金属纳米线加工可藉由沉积将熔融成分合并入金属纳米线分散体的油墨来实现。在实例中描述了用于形成熔融金属纳米结构网络的单油墨系统。油墨可进一步包含或不包含另外的加工助剂、黏合剂等。可选择合适的图案化方法以适合于特定的油墨系统。

[0063] 通常，用于形成金属纳米结构网络的一种或多种溶液或油墨总体上可包含充分分散的金属纳米线、熔融剂(fusing agent)以及任选的其它组分，例如聚合物黏合剂、交联剂、润湿剂(例如表面活性剂)、增稠剂、分散剂、其它可选添加剂，或它们的组合。用于金属纳米线油墨和/或熔融溶液(若不同于纳米线油墨)的溶剂可包括水性溶剂、有机溶剂或它们的混合物。特别是，合适的溶剂包括例如水、醇、酮、酯、醚(如二醇醚)、芳族化合物、烷烃等及它们的混合物。具体溶剂包括例如水、乙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇、叔丁醇、甲基乙基酮、二醇醚、甲基异丁基酮、甲苯、己烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、PGMEA(2-甲氧基-1-甲基乙基乙酸酯)或它们的混合物。一些油墨可包含具有浓度为约2重量％至约60重量％的液体醇或液体醇共混物的水溶液，在进一步实施方式中该浓度为约4wt％至约50wt％，以及在另外的实施方式中该浓度为约6wt％至约40wt％。本领域技术人员将认知到，在上述特定范围内的其它范围是可设想的，并且在本发明范围内。虽然溶剂应基于形成良好的金属纳米线分散体的能力来选择，但溶剂也应与其它选择的添加剂兼容，使添加剂溶于溶剂中。对于其中将熔融剂与金属纳米线一起包含在单一溶液中的实施方式，溶剂或其组分可以是或不是熔融溶液的显著(significant)组分，如醇，并且视需要可相应地加以选择。

[0064] 一种油墨或两种油墨构造中的金属纳米线油墨可包括约0.01重量％至约1重量％的金属纳米线，在进一步的实施方式中可包含约0.02重量％至约0.75重量％的金属纳米线，以及在另外的实施方式中可包含约0.04重量％至约0.6重量％的金属纳米线。本领域技术人员将认识到，在上述明确范围内的其它金属纳米线浓度范围是可设想的，并且在本发明范围内。金属纳米线的浓度影响金属在基板表面上的负载以及油墨的物理性质。用于驱动熔融过程的金属离子源可为从金属纳米线中除去金属的氧化剂(例如氧化酸)，或者溶解在油墨中的金属盐。对于特别关注的实施方式，纳米线为银纳米线，且金属离子源为溶解的银盐。油墨可包含银离子的浓度为约0.01mg/mL至约2.0mg/mL银离子，在进一步的实施方式中银离子浓度为约0.02mg/mL至约1.75mg/mL，以及在其它实施方式中银离子浓度为0.025mg/mL至约1.5mg/mL。将银离子加入到钴+2稳定络合物，其浓度通常使得钴2+保持不被还原，而银离子优先被还原。油墨可包含浓度为约0.0001wt％至约0.1wt％的钴稳定组合物，在进一步的实施方式中钴稳定组合物浓度为约0.0005wt％至约0.08wt％，以及在另外的实施方式中钴稳定组合物浓度为约0.001wt％至约0.05wt％。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它银离子浓度及钴稳定组合物浓度范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0065] 通常，纳米线可由一系列金属形成，如银、金、铟、锡、铁、钴、铂、钯、镍、钴、钛、铜及其合金，其由于高电导率而可为理想的。商业金属纳米线可从下列公司获得：西格玛奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)(美国密苏里州)、沧州纳米通道材料有限公司(Cangzhou Nano-Channel Material Co.,Ltd.)(中国)、蓝色纳米公司(Blue Nano)(美国北卡罗来纳州)、

EMFUTUR(西班牙)、海贝科技公司(Seashell Technologies)(美国加利福尼亚州)、Aiden/C3Nano(韩国/美国)、Nanocomposix(美国)、Nanopyxis(韩国)、K&B(韩国)、ACS材料公司(中国)、科创先进材料公司(KeChuang Advanced Materials)(中国)及Nanotrons(美国)。或者,也可以使用各种已知的合成途径或其变化形式来合成银纳米线。银尤其提供优异的导电性,并且商业银纳米线可供使用。为了具有良好的透明度及低雾度,希望纳米线具有一定范围的小直径。具体而言,期望金属纳米线具有不超过约250nm的平均直径,在进一步的实施方式中平均直径不超过约150nm,以及在其它实施方式中平均直径为约10nm至约120nm。对于平均长度,具有较长长度的纳米线预期将在网络内提供更好的导电性。通常,金属纳米线可具有至少一个微米的平均长度,在进一步的实施方式中,平均长度为至少2.5微米,以及在其它实施方式中平均长度为约5微米至约100微米,然而将来开发的改进的合成技术有可能获得更长的纳米线。长宽比(aspect ratio)可被规定为平均长度除以平均直径的比率,且在一些实施方式中,纳米线可以具有至少约25的长宽比,在进一步的实施方式中长宽比为约50至约10,000,以及在另外的实施方式中长宽比为约100至约2000。本领域技术人员将认知到,在上述明确范围内的其它纳米线尺寸范围是可设想的,并且在本发明范围内。

[0066] 通常一致地选择聚合物黏合剂及溶剂,使得聚合物黏合剂可溶于或分散于溶剂中。在合适的实施方式中,金属纳米线油墨通常包含约0.02重量%至约5重量%的黏合剂,在进一步的实施方式中包含约0.05重量%至约4重量%的黏合剂,以及在另外的实施方式中包含约0.075重量%至约2.5重量%的聚合物黏合剂。在一些实施方式中,聚合物黏合剂包含可交联的有机聚合物,例如可辐射交联的有机聚合物和/或可热固化的有机黏合剂。为了促进黏合剂的交联,金属纳米线油墨在一些实施方式中可包含约0.0005wt%至约1wt%的交联剂,在进一步的实施方式中可包含约0.002wt%至约0.5wt%的交联剂,以及在另外的实施方式中可包含约0.005wt%至约0.25wt%的交联剂。纳米线油墨任选地包含流变改性剂或其组合。在一些实施方式中,油墨可包含润湿剂或表面活性剂以降低表面张力,并且润湿剂可用于改善涂层性质。润湿剂通常可溶于溶剂中。在一些实施方式中,纳米线油墨可包含约0.01重量%至约1重量%的润湿剂,在进一步的实施方式中可包含约0.02重量%至约0.75重量%的润湿剂,以及在其它实施方式中可包含约0.03重量%至约0.6重量%的润湿剂。增稠剂可任选地用作流变改性剂,以稳定分散体并减少或消除沉降。在一些实施方式中,纳米线油墨可任选包含约0.05重量%至约5重量%的增稠剂,在进一步的实施方式中可包含约0.075重量%至约4重量%的增稠剂,以及在其它实施方式中包含约0.1重量%至约3重量%的增稠剂。本领域技术人员将认知到,黏合剂、润湿剂及增稠剂在上述明确范围内的其它浓度范围是可设想的,并且在本发明范围内。

[0067] 一系列聚合物黏合剂可适用于溶解/分散在用于金属纳米线的溶剂中,并且合适的黏合剂包括已开发用于涂覆应用的聚合物。硬涂层聚合物,例如可辐射固化涂层,可商购获得,例如可选择用于溶解于水性或非水性溶剂中的用于一系列应用的硬涂层材料。可辐射固化的聚合物和/或可热固化的聚合物的合适类别包括例如聚氨酯、丙烯酸树脂、丙烯酸共聚物、纤维素醚及酯、其它不溶于水的结构多醣、聚醚、聚酯、含环氧的聚合物及它们的混合物。商业聚合物黏合剂的实例包括例如NEOCRYL®牌丙烯酸树脂(DMS NeoResins)、JONCRYL®牌丙烯酸共聚物(巴斯夫树脂公司(BASF Resins))、ELVACITE®牌丙烯酸树脂(璐彩特国际公司(Lucite International))、SANCURE®牌氨基甲酸乙酯(路博润先进

材料公司(Lubrizol Advanced Materials))、乙酸丁酸纤维素聚合物(来自伊士曼化工公司(Eastman™ Chemical)的CAB牌)、BAYHYDROL™牌聚氨酯分散体(拜耳材料科技公司(Bayer Material Science))、UCECOAT®牌聚氨酯分散体(氰特工业公司(Cytec Industries,Inc.))、MOWITOL®牌聚乙烯醇缩丁醛(可乐丽美国公司(Kuraray America,Inc.))、纤维素醚(例如乙基纤维素或羟丙基甲基纤维素)、其它多醣基聚合物(如壳聚醣及果胶)、合成聚合物(如聚乙酸乙烯酯)等。聚合物黏合剂在暴露于辐射时可自交联,和/或它们可用光引发剂或其它交联剂进行交联。在一些实施方式中,光交联剂可在暴露于辐射之后形成自由基,然后自由基基于自由基聚合机制引发交联反应。合适的光引发剂包括例如商购产品,如IRGACURE®牌(巴斯夫公司(BASF))、GENOCURE™牌(瑞恩美国公司(Rahn USA Corp.))及DOUBLECURE®牌(双键化工股份有限公司(Double Bond Chemical Ind.,Co,Ltd.))、它们的组合等。

[0068] 可使用润湿剂来改善金属纳米线油墨的可涂覆性以及金属纳米线分散体的质量。特别是,润湿剂可降低油墨的表面能,使得油墨在涂覆之后很好地扩散到表面上。润湿剂可为表面活性剂和/或分散剂。表面活性剂为一类能够降低表面能的材料,且表面活性剂可改善材料的溶解性。表面活性剂通常具有有助于其性质的分子的亲水部分以及分子的疏水部分。多种表面活性剂,例如非离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性离子表面活性剂,可商购。在一些实施方式中,若与表面活性剂相关的性质不是问题,则非表面活性剂润湿剂,例如分散剂,在本领域中也是已知的,并且可有效地改善油墨的润湿能力。合适的商业润湿剂包括例如COATOSIL™牌环氧功能化硅烷低聚物(动力性能材料公司(Momentum Performance Materials))、Triton™ X-100、SILWET™牌有机硅表面活性剂(动力性能材料公司)、THETAWET™牌短链非离子氟表面活性剂(ICT工业公司(ICT Industries,Inc.))、ZETASPERSE®牌聚合物分散剂(气体产品公司(Air Products Inc.))、SOLSPERSE®牌聚合物分散剂(路博润公司(Lubrizol))、XOANONS WE-D545表面活性剂(安徽嘉智信诺化工股份有限公司(Anhui Xoanons Chemical Co.,Ltd))、EFKA™ PU 4009聚合物分散剂(巴斯夫公司)、CAPSTONE®FS-30、FS-31、FS-3100、FS-34及FS-35氟表面活性剂(杜邦公司(DuPont))、MASURF FP-815CP、MASURF FS-910(梅森化学品公司(Mason Chemicals))、NOVEC™ FC-4430氟化表面活性剂(3M公司)、它们的混合物等。

[0069] 增稠剂可用于藉由减少或消除来自金属纳米线油墨的固体的沉降来改善分散体的稳定性。增稠剂可能显著或不显著改变油墨的黏度或其它流体性质。合适的增稠剂可商购,且包括例如CRAYVALLAC™牌改性尿素如LA-100(美国克雷谷丙烯酸公司(Cray Valley Acrylics))、聚丙烯酰胺、THIXOL™ 53L牌丙烯酸增稠剂、COAPUR™ 2025、COAPUR™ 830W、COAPUR™ 6050、COAPUR™ XS71(高帝斯公司(Coatex,Inc.))、BYK®牌改性尿素(毕克助剂公司(BYK Additives))、Acrysol DR 73、Acrysol RM-995、Acrysol RM-8W(陶氏涂料事业部(Dow Coating Materials))、Aquaflow NHS-300、Aquaflow XLS-530疏水改性聚醚增稠剂(亚什兰公司(Ashland Inc.))、Borchi Gel L 75N、Borchi Gel PW25(欧蒽吉兄弟公司(OMG Borchers))等。

[0070] 其它添加剂可加入到金属纳米线油墨中,通常每种不超过约5重量%,在进一步的实施方式中不超过约2重量%,以及在进一步的实施方式中不超过约1重量%。其它添加剂可包括例如抗氧化剂、紫外光稳定剂、消泡剂或防泡剂、抗沉降剂、黏度调节剂等。

[0071] 如上所述，金属纳米线的熔融可通过各种试剂实现。虽然不想受到理论限制，但据信熔融剂可动员(mobilize)金属离子，并且自由能似乎在熔融过程中降低。过度的金属迁移或生长在一些实施方式中可能导致光学性质劣化，因此藉由以合理的控制方式(通常在较短的时间内)进行平衡的移动，可实现期望的结果，从而产生足够的熔融以获得期望的导电性，同时保持所需的光学性质。在一些实施方式中，可部分干燥溶液来增加组分的浓度，以此来控制熔融过程的开始，并且可例如通过清洗或更完全地干燥金属层来完成熔融过程的淬火(quenching)。熔融剂可与金属纳米线一起并入单一油墨中。单一油墨溶液能够对熔融过程进行恰当的控制。

[0072] 为了沉积金属纳米线油墨，可使用任何合理的沉积方法，例如浸涂、喷涂、刀刃涂布、棒涂、梅耶棒涂布(Meyer-rod coating)、槽模涂布(slot-die coating)、凹版印刷、旋涂等。油墨的诸如黏度等性质可用添加剂适当地调整，以适用于所需的沉积方法。类似地，沉积方法指导(direct)沉积的液体的量，并且可调节油墨的浓度，以在表面上提供所需的金属纳米线负载。在用分散体形成涂层之后，稀疏金属导电层可进行干燥以除去液体。

[0073] 可使用例如热枪、烤箱、热灯等对膜进行干燥，但是在一些实施方式中，若需要，可以对膜进行空气干燥。在一些实施方式中，在干燥期间，膜可被加热至约50℃至约150℃的温度。干燥后，可例如用醇或其它溶剂或溶剂共混物(如乙醇或异丙醇)将膜洗涤一次或多次，以除去过量的固体以降低雾度。图案化可通过几种简便的方法实现。例如，金属纳米线的印刷可直接导致图案化。另外地或替代地，平版印刷技术可用于在熔融之前或之后去除部分金属纳米线，以形成图案。

[0074] 透明膜电性质及光学性质

[0075] 熔融金属纳米结构网络可提供低电阻，同时提供良好的光学性质。因此，所述膜可用作透明导电电极等。透明导电电极可适用于诸如沿着太阳能电池的光接收表面布置的电极等一系列应用。对于显示器，特别是触摸屏幕，可将膜图案化以提供由该膜形成的导电图案。具有图案化膜的基板在图案的各个部分通常具有良好的光学性质。

[0076] 薄膜的电阻可表示为薄层电阻，薄层电阻以欧姆/平方(Ω/□或ohms/sq)为单位报告，以根据与测量过程相关的参数来区分薄层电阻值与体电阻值。膜的薄层电阻通常使用四点探针法测量或另一适合的方法来测量。在一些实施方式中，熔融金属纳米线网络可具有不超过约300欧姆/平方的薄层电阻，在进一步的实施方式中薄层电阻不超过约200欧姆/平方，在另外的实施方式中薄层电阻不超过约100欧姆/平方，在其它实施方式中薄层电阻不超过约60欧姆/平方。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它薄层电阻范围是可设想的，并且在本发明范围内。视具体应用而定，用于装置的薄层电阻商业规格可能不一定针对较低的薄层电阻值，例如当可能涉及额外的成本时，并且当前的商业相关值可为例如270欧姆/平方对150欧姆/平方、对100欧姆/平方、对50欧姆/平方、对40欧姆/平方、对30欧姆/平方或更小，作为不同质量和/或尺寸触摸屏幕的目标值，且这些值各自定义作为范围的端点的特定值之间的范围，例如270欧姆/平方至150欧姆/平方、270欧姆/平方至100欧姆/平方、150欧姆/平方至100欧姆/平方等，定义了15个特定范围。因此，较低成本的膜可能适合于某些应用，以换取适度较高的薄层电阻值。通常，可藉由增加纳米线的负载来降低薄层电阻，但是从其它观点来看，负载增加可能是不期望的，并且金属负载仅仅是实现低薄层电阻值的一个因素。

[0077] 对于作为透明导电膜的应用，希望熔融金属纳米线网络保持良好的光学透明度。原则上，光学透明度与负载成反比，较高的负载导致透明度降低，但是对网络的处理亦可显著地影响透明度。此外，可选择聚合物黏合剂及其它添加剂以保持良好的光学透明度。可相对于穿过基板的透射光来评估光学透明度。例如，本文所述导电膜的透明度可藉由使用紫外-可见分光光度计并测量透过导电膜及支撑基板的总透射来测量。透射率为透射光强度(I)与入射光强度(I_o)之比。通过膜的透射率(T_{film})可藉由将测量的总透射率(T)除以透过支撑基板的透射率(T_{sub})来评估。($T=I/I_o$且$T/T_{sub}=(I/I_o)/(I_{sub}/I_o)=I/I_{sub}=T_{film}$)。因此，报告的总透射可加以校正，以去除透过基板的透射，从而获得膜单独的透射。虽然通常期望在整个可见光谱上具有良好的光学透明度，但为了方便起见，可报告在550纳米波长的光下的光透射。替代地或额外地，可将透射报告为从400纳米到700纳米波长的光的总透射率，并且这样的结果在下面的实例中报告。通常，对于熔融金属纳米线膜，550纳米透射率与从400纳米到700纳米的总透射率(或者为了方便而仅仅是“总透射率”)的测量并无性质上的不同。在一些实施方式中，由熔融网络形成的膜具有至少80％的总透射率(TT％)，在进一步的实施方式中总透射率为至少约85％，在另外的实施方式中总透射率为至少约90％，在其它实施方式中总透射率为至少约94％，以及在一些实施方式中总透射率为约95％至约99％。可使用标准ASTM D1003(“透明塑料雾度及光透射率的标准测试方法(Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)”)评估透明聚合物基板上的膜的透明度，标准ASTM D1003通过引用并入本案。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它透射率范围是可设想的并且在本发明范围内。当调整(用于基板的)以下实例中膜的测量的光学性质时，膜具有非常好的透射及雾度值，这些与观察到的低薄层电阻一起实现。

[0078] 熔融金属网络也可具有低雾度以及高可见光透射率，同时具有期望的低薄层电阻。可基于上述ASTM D1003使用雾度计来测量雾度，并且可以去除基板的雾度贡献(haze contribution)，以得到透明导电膜的雾度值。在一些实施方式中，烧结的网络膜可具有不超过约1.2％的雾度值，在进一步的实施方式中，雾度值不超过约1.1％，在另外的实施方式中，雾度值不超过约1.0％，以及在其它实施方式中雾度值为约0.9％至约0.2％。如实例中所描述，利用适当选择的银纳米线，已经同时实现了非常低的雾度值及薄层电阻值。可调整负载以平衡薄层电阻值与雾度值，可实现非常低的雾度值，并且仍然具有良好的薄层电阻值。特别地，可实现不超过0.8％的雾度值，且在进一步的实施方式中可实现约0.4％至约0.7％的雾度值，而薄层电阻值为至少约45欧姆/平方。此外，可实现不超过0.7％至约1.2％的雾度值，且在一些实施方式中可实现约0.75％至约1.05％的雾度值，而薄层电阻值为约30欧姆/平方至约45欧姆/平方。所有这些膜均保持良好的光学透明度。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它雾度范围是可设想的，并且在本发明范围内。

[0079] 关于多层膜的相应性质，通常选择对光学性质影响小的其它组分，并且用于透明元件的各种涂料及基板可商购获得。上文总结了合适的光学涂层、基板及相关材料。一些结构材料可为电绝缘的，并且若使用较厚的绝缘层，则可对膜进行图案化，以提供穿过绝缘层的间隙或空隙可接近另外嵌入的导电元件并进行电接触的位置。最终装置的一些部件可用不透明或半透明的覆盖物遮挡视线，以隐藏部分结构，使其看不到，例如直到导电透明元件的连接。覆盖物可为导电层遮挡光线，但是会由于吸收光而变热，并且覆盖胶带以及在透明

区域与覆盖区域之间的过渡处的边缘可能具有实例中所解决的稳定性问题。

[0080] 透明导电膜的稳定性以及稳定性测试

[0081] 在使用中，期望透明导电膜可维持商业上可接受的时间，例如相应装置的寿命。本文所描述的稳定组合物及结构考虑到了此目的，且稀疏金属导电层的性质得到充分保持。为了测试性能，可使用加速老化程序在合理的时间内提供客观评估。这些测试可使用商购的环境测试设备进行。

[0082] 在实例中使用的选定测试涉及60℃的黑标准温度(设备的设定)，空气温度为38℃，相对湿度为50％，辐照度为60瓦特/平方米(W/m^2)(300纳米至400纳米)，辐照来自具有日光滤光器的氙灯。各种适合的测试设备可商购，例如Atlas Suntest™ XXL设备(阿特拉斯材料测试解决方案公司(Atlas Material Testing Solutions)，美国伊利诺斯州芝加哥市)及SUGA环境测试仪、超氙耐候仪(Super Xenon Weather Meter)、SX75(SUGA试验机有限公司(SUGA Test Instruments Co.,Limited)，日本)。实例提供了使用两种并入熔融金属纳米结构网络的不同迭层结构进行的测试，具体的迭层结构如下所描述。

[0083] 在上一段规定的测试条件下，可藉由作为时间函数的薄层电阻的变化来评估样品。值可归一化至初始薄层电阻，以集中于时间演化。因此通常绘制R_t/R_0的时间演化，其中R_t为随时间演变的薄层电阻测量值，R_0为薄层电阻初始值。在一些实施方式中，在1000小时后，R_t/R_0值可不超过1.8的值，在进一步的实施方式中R_t/R_0值不超过1.6的值，以及在另外的实施方式中，在1000小时环境测试后，R_t/R_0值不超过1.4的值。从另一个角度来看，在约1000小时后，R_t/R_0值可不超过1.5的值，在进一步的实施方式中，在约1500小时后，R_t/R_0值不超过1.5的值，在另外的实施方式中，约2000小时的环境测试后R_t/R_0值不超过1.5的值。在另外的实施方式中，在约750小时后，R_t/R_0值可不超过1.2的值。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的其它R_t/R_0及稳定时间范围是可设想的并且在本发明范围内。

[0084] 稳定化的导电膜的一个有用的特征是R_t/R_0的变化是逐渐的，使得在测试中膜不会在短时间内发生灾难性故障。在一些实施方式中，R_t/R_0的变化在总共约2000小时内在任何100小时增量中保持小于0.5，在进一步的实施方式中不超过约0.3，在其它实施方式中不超过约0.2，以及在另外的实施方式中在总共约2000小时内在任何100小时增量中保持不超过约0.15。本领域技术人员将认知到，在上述明确范围内的稳定性随时间增量的其它范围是可设想的并且在本发明范围内。

[0085] 实例

[0086] 以下实例使用单一油墨，该单一油墨包含溶剂以及稳定的银纳米线分散体、聚合物黏合剂及熔融溶液。银纳米线油墨基本上如Li等人的标题为“用于形成具有熔融网络的透明导电膜的金属纳米线油墨(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films With Fused Networks)”的美国专利9,150,746B1的实例5所描述，该专利通过引用并入本案。AgNW通常以0.06wt％至1.0wt％的水平存在于油墨中，且黏合剂为约0.01wt％至1wt％。油墨经狭缝涂布方式涂覆在PET聚酯膜上。在涂覆纳米线油墨之后，接着将膜在120℃烘箱中加热2分钟以干燥膜。稳定化合物涂层组合物类似地经狭缝涂布方式涂覆在熔融金属纳米结构层上。除非另有说明，否则稳定化合物在溶液中的浓度为约0.01wt％至0.03wt％，在涂层中的浓度为1.0wt％至3.5wt％。然后用紫外光使该膜固化。特定的涂层溶液被设计用于形成薄层电阻不超过约100欧姆/平方且透明度至少为

约90％的熔融金属纳米结构网络。但是预期所观察到的稳定性将相应地在基于金属纳米线的导电膜中观察到。在所有实例中，稳定化膜的光学性质相对于无化学稳定剂的相应膜通常不会显著改变。

[0087] 偏钒酸盐化合物在http://vanadium.atomistry.com/metavanadates.html中描述，其作为本申请案的申请日期时的形式通过引用并入本案。

[0088] 以相似但有些不同的测试构造进行了两组实验。按顺序对两组实验进行讨论。

[0089] 第一组实验——测试构造A

[0090] 测试使用具有PET基板(50微米)、熔融金属纳米结构层、聚合物上涂层(200纳米)、光学透明黏合剂(50或125微米)及层压聚合物盖(50微米)的膜进行，该膜为商业硬涂PET聚酯。测试膜构造如图3所示。除了具体实例中指出的情形外，向PET基板的背面施加另一光学透明黏合剂(50或125微米)及另外的层压硬涂聚酯盖(125微米)。膜总厚度为约325微米或约475微米。所有形成的样品皆一式两份，并报告平均结果。

[0091] 在Atlas Suntest™ XXL设备(阿特拉斯材料测试解决方案公司，美国伊利诺斯州芝加哥市(Atlas Material Testing Solutions,Chicago,IL,USA))中进行加速风化(weathering)测试。测试设备中的条件为60℃的黑标准温度(设备的设定)，空气温度为38℃，相对湿度为50％，辐照度为60瓦特/平方米(W/m^2)(300纳米至400纳米)，辐照来自具有日光滤光器的氙灯。将硬涂PET后盖片在设备中朝上面对光放置，并且除非另有说明，否则大约一半的区域被黑胶带覆盖。

[0092] 第二组实验——测试构造B

[0093] 测试使用具有PET基板(50微米)、熔融金属纳米结构层、聚合物上涂层(200纳米)、光学透明黏合剂(50或125微米)及层压聚合物盖(125微米)的膜进行，该膜为商业硬涂PET聚酯。测试膜构造如图4所示。膜总厚度为约200微米至约350微米。所有样品皆形成为一式两份，并报告平均结果。

[0094] 在Atlas Suntest™ XXL设备(阿特拉斯材料测试解决方案公司，美国伊利诺斯州芝加哥市(Atlas Material Testing Solutions,Chicago,IL,USA))中进行加速风化测试。测试设备中的条件为60℃的黑标准温度(设备的设定)，空气温度为38℃，相对湿度为50％，辐照度为60瓦特/平方米(W/m^2)(300纳米至400纳米)，辐照来自具有日光滤光器的氙灯。将层压硬涂PET盖片在设备中朝上面对光放置，并且除非另有说明，否则大约一半的区域被黑胶带覆盖。

[0095] 实例1—具有含三丙醇氧化钒(LS-1)稳定组合物的上涂层的透明导电膜

[0096] 此实例证明置于上涂层中的稳定化合物LS-1的有效性。

[0097] 根据测试构造A制备一组样品，在商业上涂层溶液OC-1中含有LS-1稳定剂。相对于层中的固体，稳定化合物在上涂层中的浓度为3wt％。对于光辐照稳定性，LS-1的测试结果如图5所示。结果证明，在测试条件下稳定性优异，大于2000小时。

[0098] 实例2—呈构造B且具有含不同水平的三丙醇氧化钒(LS-1)稳定组合物的上涂层的透明导电膜

[0099] 该实例证明稳定化合物LS-1放置在上涂层以及迭层构造B中的有效性。

[0100] 根据测试构造B制备一组样品，在商业上涂层溶液OC-1中含有三种不同水平的LS-1稳定剂。相对于层中的固体，稳定化合物在上涂层中的浓度为2wt％、3wt％及5wt％。Xe光

辐照稳定性的测试结果如图6所示。结果表明，在测试条件下，在Xe光辐照稳定性方面稳定性优异，大于1700小时。

[0101] 实例3.具有含偏钒酸钠(LS-2)稳定组合物的上涂层的透明导电膜

[0102] 此实例证明置于上涂层中的稳定化合物LS-2的有效性。

[0103] 根据测试构造B制备一组样品，在商业上涂层溶液OC-1中含LS-2稳定剂。将稳定化合物以相对于层中固体为3wt％的浓度置于上涂层中。LS-2的Xe光辐照稳定性结果示于图7。结果表明，在测试条件下稳定性优异，达到近2000小时。

[0104] 当测试终止时，样品没有显示出电阻增加的趋势。

[0105] 实例4—具有含四正丁基偏钒酸铵(LS-3)稳定组合物的上涂层的透明导电膜

[0106] 此实例证明置于上涂层中的稳定化合物LS-3的有效性。

[0107] 根据测试构造B制备一组样品，在商业上涂层溶液OC-1中含有LS-3稳定剂。相对于层中的固体，稳定化合物分别以2wt％及3wt％的浓度置于上涂层中。还准备了一组不含LS-3的样品进行比较。Xe光辐照稳定性结果示于图8中。结果表明，在测试条件下稳定性优异，达到近800小时，即使在相对于固体为2wt％的较低浓度下，LS-3亦显示非常显著的稳定作用。

[0108] 钒(+5)稳定组合物产生光学性质几乎没有变化的膜。相比之下，当以相同方式并入时，本领域其它稳定剂可导致膜具有较高的黄色度(用参数b*评估)。在表1中，对具有含LS-3或三乙酰丙酮铁(Fe(acac)$_3$，LSF)的上涂层的膜进行性质比较。

[0109] 可定义色彩空间以将光谱波长与人类对色彩的感知相关联。CIELAB为由国际照明委员会(International Commission on Illumination，CIE)确定的色彩空间。CIELAB色彩空间使用三维坐标系L*、a*及b*，其中L*涉及颜色的亮度，a*涉及红色与绿色之间的颜色的位置，而b*涉及黄色与蓝色之间颜色的位置。“*”值表示相对于标准白点的归一化值。CIELAB参数可使用商业软件自分光光度计测量结果来确定。

[0110] 表1

[0111]

膜	涂层	OC	薄层电阻 (Ω/□)	TT%	H%	b*
1	对照 (OC-1)	OC之前	55.0	91.6	0.90	1.39
		OC之后	58.0	91.5	0.70	1.45
2	具有LS-3的OC1（固体中1.5%）	OC之前	54.7	91.5	0.89	1.42
		OC之后	55.3	91.3	0.66	1.43
3	具有LSF的OC1（固体中3%）	OC之前	53.0	91.5	0.92	1.50
		OC之后	55.0	91.3	0.72	1.70

[0112] 实例5—具有不同光导黏合剂的稳定剂的稳定作用

[0113] 此实例证明，本发明的稳定组合物通过在制备装置迭层时使用各种光学透明黏合剂而提供优异的稳定性。

[0114] 根据测试构造B，使用不具有载体膜的两种不同光学透明黏胶带OCA-1＝3M 8146-2及OCA-2＝LG Hausys 9052D制备两组样品。结果绘制在图9中。两种不同光学透明黏胶带的稳定性相似，两种样品都获得了良好的结果。

[0115] 实例6—通过导电油墨制剂并入的稳定剂的稳定作用

[0116] 此实例证明，当通过导电油墨制剂并入时，稳定组合物提供优异的稳定性。

[0117] 根据测试构造B，用四种不同的油墨制备四组样品，各种油墨分别为不含稳定组合物、含有$Co(NO_3)_2$盐、含有$Co(NO_3)_2$+EN(乙二胺)及含有$Co(NO_3)_2$+$NaNO_2$，外边涂覆以商业OC-1、光学透明黏胶带3M 8146-5及硬涂PET盖。在加入到油墨中之前，分别将$Co(NO_3)_2$+EN及$Co(NO_3)_2$+$NaNO_2$组合物从分开制备的溶液预混合，Co:EN及$Co:NO_2^-$的摩尔比皆为1:2。假定由于EN与NO_2^-的强络合能力，在混合溶液及油墨中形成了稳定的络合物Co(EN)及$Co(NO_2)_2$。油墨中钴离子与银纳米线的摩尔比为0.05至0.15。加速磨损测试结果示于图10中。当$Co(NO_3)_2$+EN和$Co(NO_3)_2$+$NaNO_2$在油墨中组合时，观察到稳定效果。使用这些组合物在测试条件下实现了超过1000小时的稳定性，而单独使用$Co(NO_3)_2$时得到的光稳定性非常差。结果表明，Co^{2+}络合物为有效的光稳定剂，而仅仅$Co(NO_3)_2$盐并不能为膜提供稳定作用。

[0118] 上述实施方式旨在是说明性的而非限制性的。其它实施方式在权利要求范围内。另外，尽管已参考特定实施方式描述了本发明，但是本领域技术人员将认知到，在不背离本发明的精神及范围的情形下，可在形式及细节上进行改变。通过引用将上面的文件进行任何并入皆是有限制的，使得没有并入与本文明确披露的内容相反的主题。对于在本文中使用组件、元件、成分或其它划分来描述特定结构、组合物和/或过程方法而言，应当理解，本文的披露内容涵盖该具体实施方式、包含所述特定组件、元件、成分、其它划分或它们的组合的实施方式，以及基本上由可包括其它特征的特定组件、成分或其它划分或其组合组成的实施方式，所述其它特征不改变主题的基本性质，如讨论中所建议，除非另有具体说明。

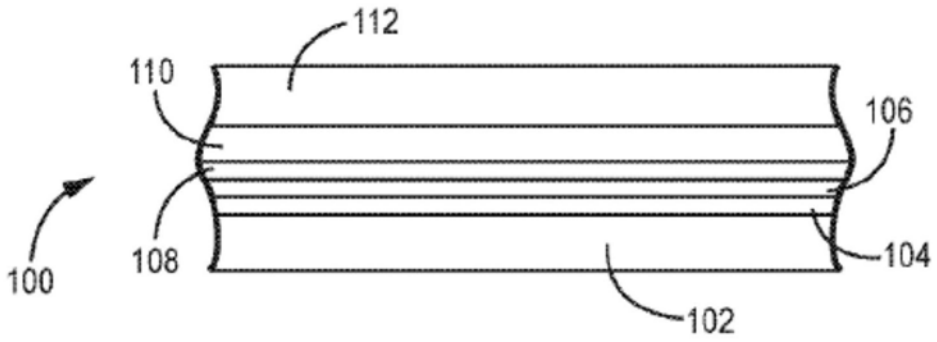


图1

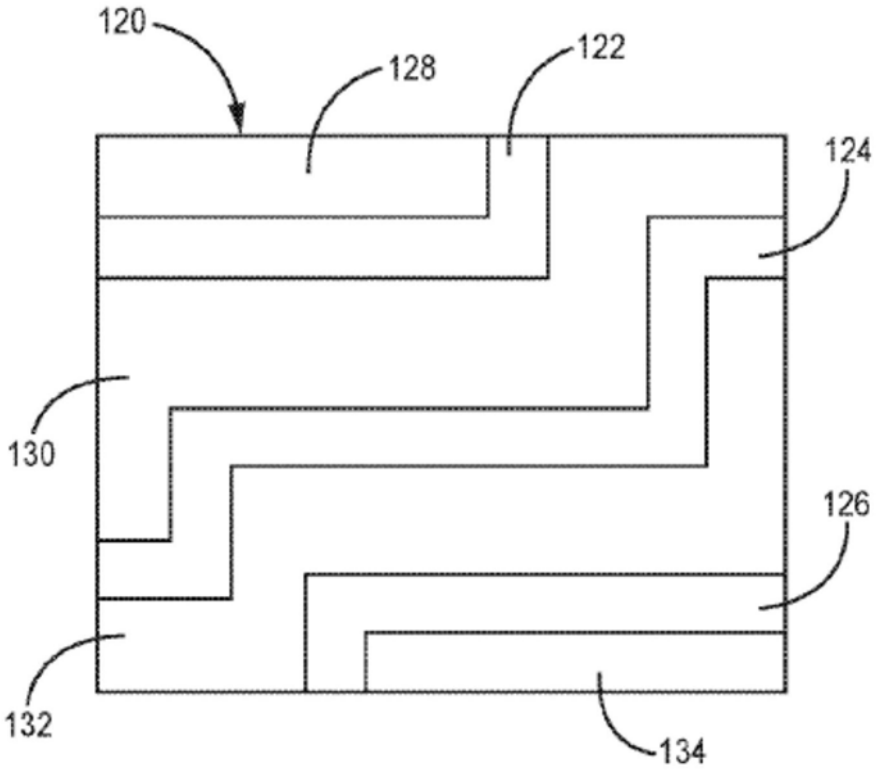


图2

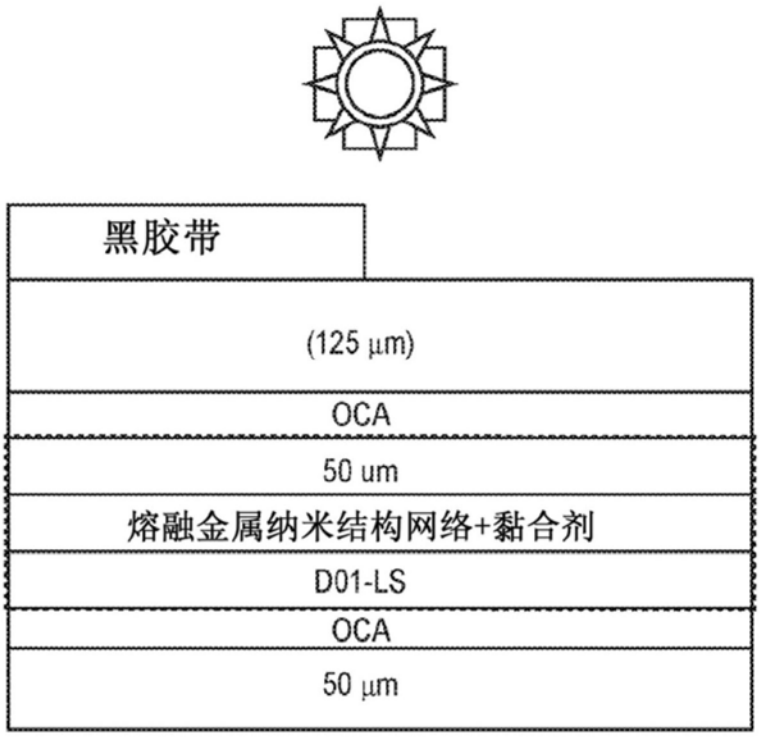

黑胶带
(125 μm)
OCA
50 um
熔融金属纳米结构网络+黏合剂
D01-LS
OCA
50 μm

图3

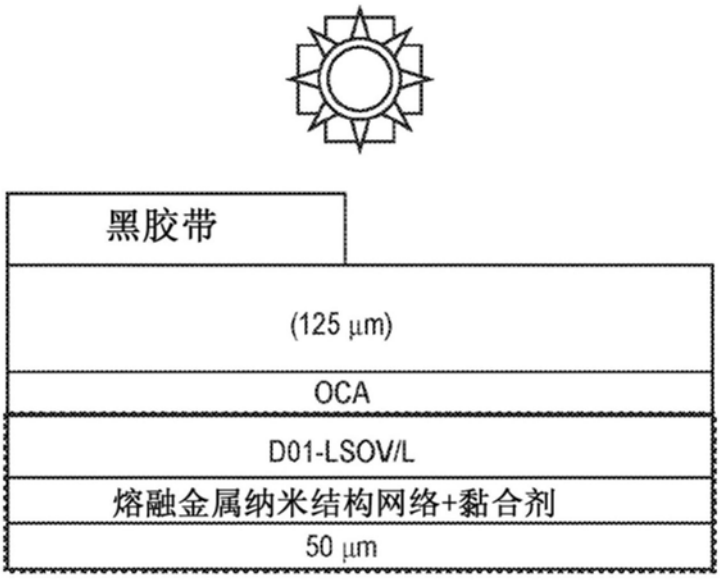

黑胶带
(125 μm)
OCA
D01-LSOV/L
熔融金属纳米结构网络+黏合剂
50 μm

图4

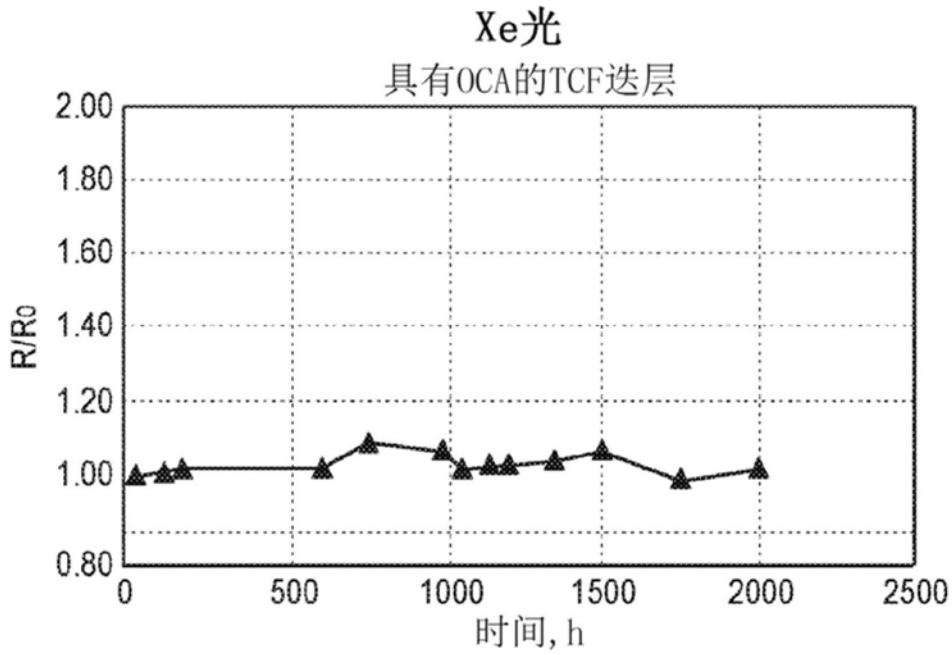

Xe光
具有OCA的TCF迭层
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
500
1000
1500
2000
2500
时间, h

图5

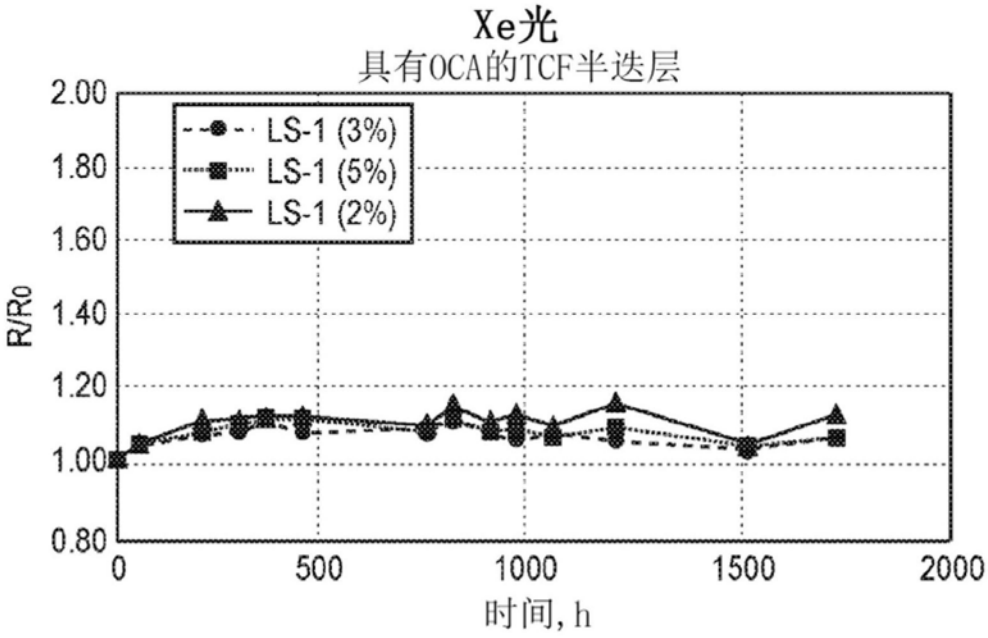

Xe光
具有OCA的TCF半迭层
LS-1 (3%)
LS-1 (5%)
LS-1 (2%)
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
500
1000
1500
2000
时间, h

图6

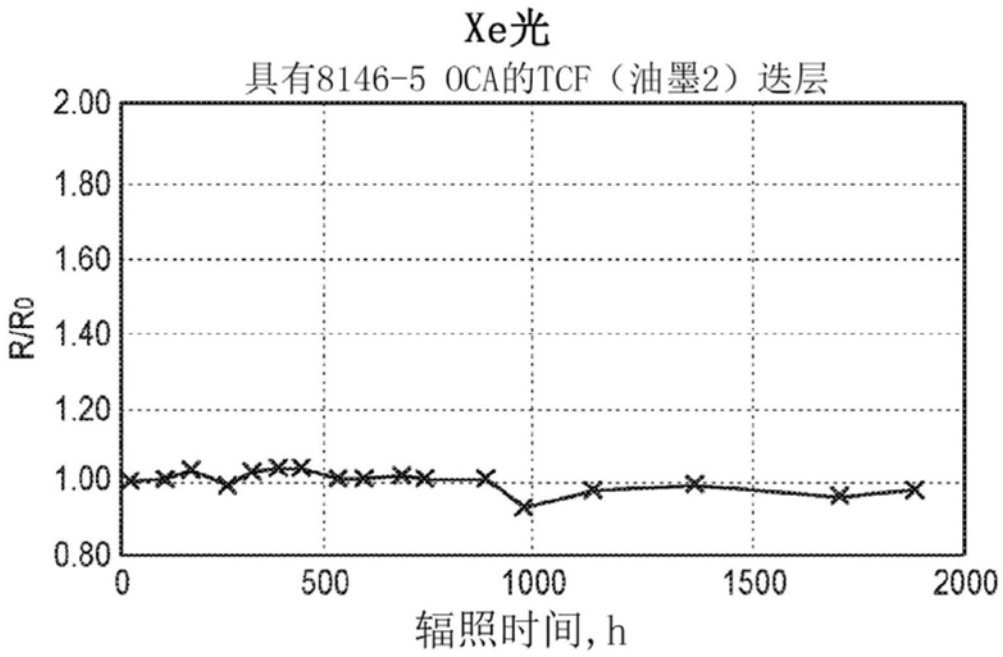

Xe光
具有8146-5 OCA的TCF（油墨2）迭层
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
500
1000
1500
2000
辐照时间,h

图7

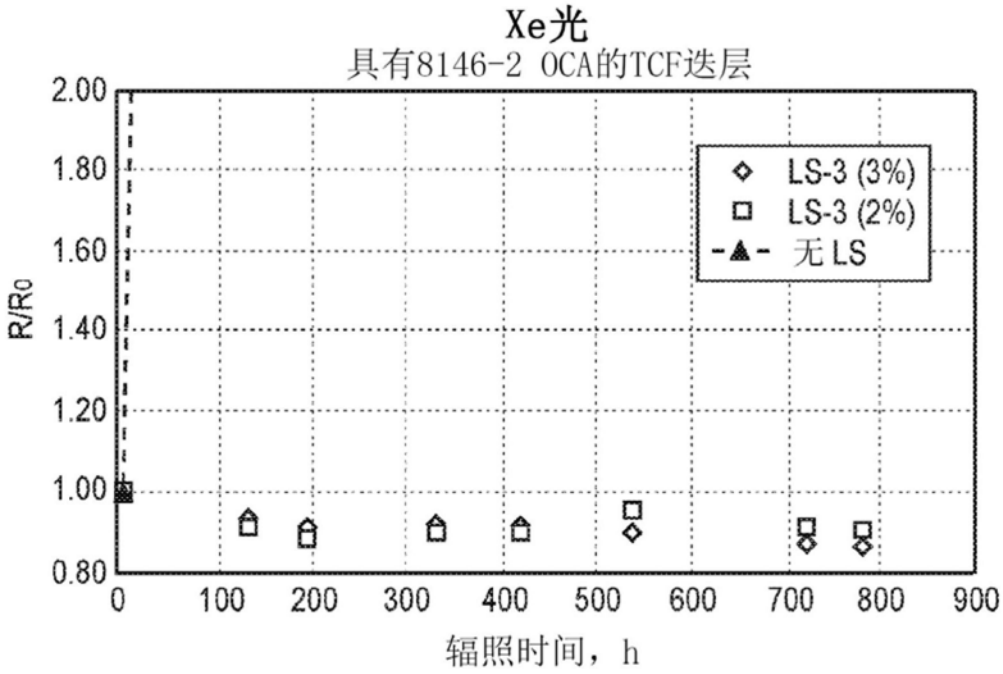

Xe光
具有8146-2 OCA的TCF迭层
LS-3 (3%)
LS-3 (2%)
无 LS
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
辐照时间，h

图8

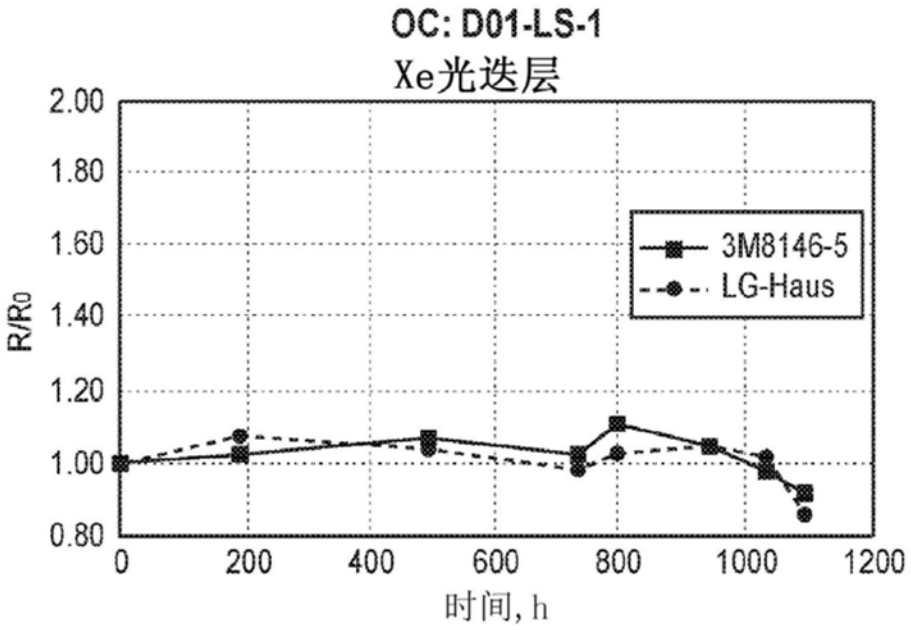

OC: D01-LS-1
Xe光迭层
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
200
400
600
800
1000
1200
时间, h
3M8146-5
LG-Haus

图9

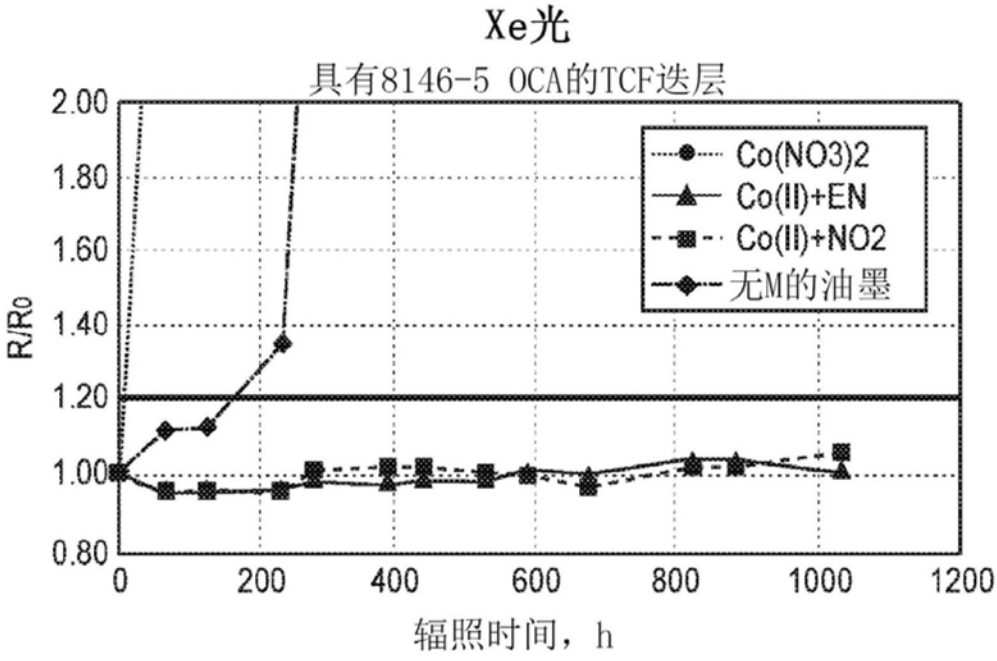

Xe光
具有8146-5 OCA的TCF迭层
2.00
1.80
1.60
1.40
1.20
1.00
0.80
R/R0
0
200
400
600
800
1000
1200
辐照时间，h
Co(NO3)2
Co(II)+EN
Co(II)+NO2
无M的油墨

图10