



(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 I719976 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：105111619

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 14 日

(51)Int. Cl. : C09D11/52 (2014.01)

H01B13/00 (2006.01)

H01B5/14 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H05K3/12 (2006.01)

(30)優先權：2015/04/16 美國

62/148,207

(71)申請人：德商巴斯夫歐洲公司 (德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：張銳 ZHANG, RUI (CN)；崁利安 加洛 KHANARIAN, GARO (US)；迪許 賀夫 DIETSCH, HERVE (FR)；葛里格瑞寇 尼可萊 A GRIGORENKO, NIKOLAY A (RU)；安格爾 奧立維爾 ENGER, OLIVIER (FR)

(74)代理人：閻啓泰；林景郁

(56)參考文獻：

TW 200707466A

TW 201230075A

CN 103380466A

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 21 頁

(54)名稱

製造圖案化透明導電膜及透明導電膜的方法

(57)摘要

本發明係關於一種用於製造圖案化透明導電膜之方法，該圖案化透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，該方法包含以下步驟：(a)將包含具有或不具有黏合劑之導電奈米物體的油墨塗覆於基板上，從而形成第一層，其中導電奈米物體之量係使得該第一層在乾燥之後具有低導電性；(b)乾燥該第一層；(c)將包含金屬有機錯合物之油墨以預定圖案塗覆於該第一層上；(d)分解步驟(c)中所塗覆之該油墨，從而在該第一層上形成具有較高導電性之圖案。

本發明進一步係關於一種透明導電膜，其包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，其中具有較高導電性之該等區域及具有較低導電性之該等區域包含奈米物體，且在具有較高導電性之該等區域中，該等奈米物體被藉由分解金屬有機錯合物而產生之金屬熔融。

The invention relates to a process for producing a patterned transparent conductive film comprising areas with lower conductivity and areas with higher conductivity, comprising following steps: (a) applying an ink comprising electrically conductive nanoobjects with or without a binder on a substrate, forming a first layer, wherein the amount of conductive nanoobjects is such that the first layer has a low conductivity after drying; (b) drying of the first layer; (c) applying an ink comprising a metallo-organic complex in a predetermined pattern on the first layer; (d) decomposing of the ink applied in step (c), thereby forming a pattern having a higher conductivity on the first layer.

The invention further relates to a transparent conductive film, comprising areas with lower conductivity and areas with higher conductivity, wherein the areas with higher conductivity and the areas with lower

conductivity comprise nanoobjects and in the areas with higher conductivity, the nanoobjects are fused by metal generated by decomposition of a metailo-organic complex.

I719976

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

製造圖案化透明導電膜及透明導電膜的方法

PROCESS FOR PRODUCING A PATTERNED TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM AND A TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

【中文】

本發明係關於一種用於製造圖案化透明導電膜之方法，該圖案化透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，該方法包含以下步驟：

(a) 將包含具有或不具有黏合劑之導電奈米物體的油墨塗覆於基板上，從而形成第一層，其中導電奈米物體之量係使得該第一層在乾燥之後具有低導電性；

(b) 乾燥該第一層；

(c) 將包含金屬有機錯合物之油墨以預定圖案塗覆於該第一層上；

(d) 分解步驟(c)中所塗覆之該油墨，從而在該第一層上形成具有較高導電性之圖案。

本發明進一步係關於一種透明導電膜，其包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，其中具有較高導電性之該等區域及具有較低導電性之該等區域包含奈米物體，且在具有較高導電性之該等區域中，該等

奈米物體被藉由分解金屬有機錯合物而產生之金屬熔融。

【英文】

The invention relates to a process for producing a patterned transparent conductive film comprising areas with lower conductivity and areas with higher conductivity, comprising following steps:

(a) applying an ink comprising electrically conductive nanoobjects with or without a binder on a substrate, forming a first layer, wherein the amount of conductive nanoobjects is such that the first layer has a low conductivity after drying;

(b) drying of the first layer;

(c) applying an ink comprising a metallo-organic complex in a predetermined pattern on the first layer;

(d) decomposing of the ink applied in step (c), thereby forming a pattern having a higher conductivity on the first layer.

The invention further relates to a transparent conductive film, comprising areas with lower conductivity and areas with higher conductivity, wherein the areas with higher conductivity and the areas with lower conductivity comprise nanoobjects and in the areas with higher conductivity, the nanoobjects are fused by metal generated by decomposition of a metallo-organic complex.

【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】(中文/英文)

製造圖案化透明導電膜及透明導電膜的方法

PROCESS FOR PRODUCING A PATTERNED TRANSPARENT
CONDUCTIVE FILM AND A TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製造圖案化透明導電膜之方法，圖案化透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域。

【先前技術】

【0002】 包含透明導電層之圖案化透明導電膜用於(例如)平板液晶顯示器、觸控面板、電致發光裝置、薄膜光伏電池中、用作抗靜電層及用作電磁波屏蔽層。

【0003】 透明導電層通常為複合物，其包含光學透明鄰接固相，及導電奈米物體之導電網路，該等導電奈米物體貫穿該固相而延伸。固相(亦被稱作基質)係由一或多種光學透明聚合物形成。基質在層內與導電奈米物體黏合，填充導電奈米物體之間的空隙，向層提供機械完整性及穩定性，且將層黏合至基板之表面。導電奈米物體之導電網路允許電流在層內之鄰近及重疊導電奈米物體之間流動。歸因於奈米物體之小尺寸，其對複合物之光學行為的影響相當小，因此允許形成光學透明複合物，亦即，具有根據 ASTM D 1003 所量測的在可見區(400 nm 至 700 nm)中為 80%或更大之光透射的複合物。

【0004】 舉例而言，WO-A 2013/095971 中揭示透明導電層及其製造方

法。為了製造透明導電體，將導電層安置至透明基板上。導電層包含複數個互連金屬奈米線及聚合保護塗層。在導電層中形成圖案，其中該圖案以電氣方式包含由電絕緣跡線分離的具有較高導電性之區域。該等跡線係藉由運用雷射進行照射而產生，其中移除導電層之材料。因此，跡線被形成為導電層中之凹谷。凹谷具有在 10 至 100 nm 之範圍內的深度，及在 10 至 1000 μm 之範圍內的橫截面寬度。凹谷進一步包含深度在 50 至 100 nm 之範圍內的複數個裂縫。

【0005】 US-A 2007/0074316 或 US-B 8,018,568 中揭示包含聚合物基質及導電奈米線之另外透明導電層。在具有較高導電性之區域中，奈米線互連。具有較低導電性之區域係藉由蝕刻或使用可光固化基質材料之光圖案化而形成。

【0006】 在此等先前技術中，在圖案化區域中完全地或部分地移除金屬奈米線。因此，圖案可為可見的。

【0007】 US-A 2013/342221 及 US-A2014/238833 揭示在第一步驟中將包含金屬奈米線之非導電層塗覆至基板的方法。在下一步驟中，產生根據圖案的具有增強型導電之區域。為了產生圖案，使用以化學方式將包含金屬奈米物體之層固化成具有增強型導電之熔融網路的助熔劑。助熔劑為（例如）氧化銀或氯化銀，助熔劑沈積至包含作為殼層之連接鄰近奈米線之層的奈米物體上。此等助熔劑可能並非最佳選擇，此係因為氧化銀或氯化銀並不具有良好導電性。歸因於供添加額外銀化合物以連接鄰近奈米線之額外層，在由此等方法產生之圖案導電的區域中具有不同折射率，因此該圖案亦可為可見的。

【0008】 根據 S. Walker 及 J. Lewis 之「Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperatures」(Journal of the American Chemical Society, 2012 年, 第 134(3)卷, 第 1419 頁至第 1421 頁), 知道在適度溫度下分解且產生金屬銀之油墨。

【發明內容】

【0009】 因此, 本發明之目標係提供一種用於製造圖案化透明導電膜之方法, 其中奈米物體被圖案化區域中之高度導電金屬熔融且圖案為不可見的。

【0010】 此目標係藉由一種用於製造圖案化透明導電膜之方法而達成, 該圖案化透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域, 該方法包含以下步驟:

(a) 將包含具有或不具有黏合劑之導電奈米物體的油墨塗覆於基板上, 從而形成第一層, 其中導電奈米物體之量係使得該第一層在乾燥之後具有低導電性;

(b) 乾燥該第一層;

(c) 將包含金屬有機錯合物之油墨以預定圖案塗覆於該第一層上;

(d) 分解步驟 (c) 中所塗覆之該油墨, 從而在該第一層上形成具有較高導電性之圖案。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0011】 出人意料地, 已發現, 藉由首先運用包含導電奈米物體之油

墨塗覆第一層（導電奈米物體之量係使得此層在乾燥之後具有低導電性）且隨後將包含金屬有機錯合物之油墨以預定圖案塗覆於第一層上以用於製造具有較高導電性之圖案，可在基板上產生不可見的導電圖案，此係因為奈米物體之數密度在具有低導電性之區與具有高導電性之區中實質上相同。

【0012】 被塗覆有圖案化透明導電膜之基板通常亦為光學透明的。基板較佳地係由玻璃、聚碳酸酯、聚對苯二甲酸伸乙酯、環烯烴聚合物、聚醯亞胺、熱塑性聚胺甲酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯製成。

【0013】 根據本發明，一種透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，其中具有較高導電性之區域及具有較低導電性之區域包含奈米物體，且在具有較高導電性之區域中，奈米物體被藉由分解金屬有機錯合物而產生之金屬熔融。

【0014】 具有較高導電性之區域及具有較低導電性之區域係由其薄片電阻界定。薄片電阻為薄片（即，厚度均一）之電阻的量度。術語「薄片電阻」暗示電流係沿著薄片之平面，不與其垂直。對於具有厚度 t 、長度 L 及寬度 W 之薄片，電阻 R 為

$$R = \rho \cdot \frac{L}{W \cdot t} = \frac{\rho}{t} \cdot \frac{L}{W} = R_{sh} \cdot \frac{L}{W}$$

其中 R_{sh} 為薄片電阻。因此，薄片電阻 R_{sh} 為

$$R_{sh} = R \cdot \frac{W}{L}$$

【0015】 在上文所提供之公式中，體電阻 R 乘以無因次量（ W/L ）以獲得薄片電阻 R_{sh} ，因此，薄片電阻之單位為歐姆（Ohm）。為了避免與體電

阻 R 混淆，薄片電阻之值通常被指示為「歐姆/平方」，此係因為在正方形薄片之特定狀況下， $W=L$ 及 $R_{sh}=R$ 適用。薄片電阻係（例如）藉助於四點探針而量測。

【0016】 在本發明之上下文中，術語「較低導電性」或「低導電性」意謂大於 1000 歐姆/平方（OPS）之薄片電阻。另一方面，術語「較高導電性」或「高導電性」係指小於 1000 OPS 之薄片電阻。

【0017】 然而，具有較低導電性之區域與具有較高導電性之區域中的薄片電阻比率大於 1000 時係特別較佳的。在特別較佳具體實例中，具有較低導電性之區域與具有較高導電性之區域中的薄片電阻比率大於 10000。具有較低導電性之區域的薄片電阻較佳地大於 100,000 歐姆/平方（OPS），更佳地大於 1,000,000 OPS，且特別地大於 10,000,000 OPS。具有較高導電性之區域的薄片電阻較佳地小於 1000 OPS，更佳地在 5 至 500 OPS 之範圍內，且特別地在 10 至 100 OPS 之範圍內。

【0018】 為了達成不可見的圖案化透明導電膜，具有較低導電性之區域與具有較高導電性之區域的光透射差較佳地小於 5%。特別較佳地，具有較低導電性之區域與具有較高導電性之區域的光透射差小於 0.5%。光透射係指透射通過介質之入射光的百分比。根據本發明的具有較高導電性之區域之光透射為至少 80%，其係根據 2013 年 11 月公開之 ASTM D 1003（程序 A）所量測。更佳地，光透射為至少 85%，進一步較佳地為至少 90% 且特別較佳地為至少 95%，其在每一狀況下係根據 2013 年 11 月公開之 ASTM D 1003（程序 A）所量測。

【0019】 具有較低導電性之區域與具有較高導電性之區域的霧度差 5

較佳地小於 0.5%。特別較佳地，霧度差小於 0.01%。透明導電層之具有較高導電性之區域的霧度較佳地為 2%或更小，更佳地為 1.8%或更小，進一步較佳地為 1.5%或更小，且特別較佳地為 1.2%，其在每一狀況下係根據 ASTM D 1003（程序 A）所量測。

【0020】 藉助於測霧計來量測霧度及光透射（在 ASTM D 1003 中被稱作發光透射率，其為由主體透射之發光通量與入射於主體上之通量的比率）在 ASTM D 1003 中被定義為「程序 A-測霧計(Procedure A - Hazemeter)」°。在本發明之上下文中提供的霧度及光透射（對應於如 ASTM D 1003 中所定義之發光透射率）之值參考此程序。

【0021】 通常，霧度為光漫射之指數。其係指與入射光分離且在透射期間散射之光之量的百分比。其典型地係由表面粗糙度及介質中之嵌入式粒子或組成異質性造成。

【0022】 根據 ASTM D 1003，在透射中，霧度為由一試樣進行之光散射，該試樣負責縮減通過該試樣所觀察之物體的對比度，亦即，經散射使得方向與入射光束之方向偏離大於指定角度（2.5°）之透射光的百分比。

【0023】 關於本發明之奈米物體為具有處於奈米尺度（亦即，在大約 1 nm 至 100 nm 之大小範圍內）之一個、兩個或三個外部尺寸的物體。待用於本發明之導電奈米物體為如下導電奈米物體：其兩個外部尺寸在 1 nm 至 100 nm 之範圍內，且其第三外部尺寸在 1 μ m 至 100 μ m 之範圍內。典型地，在 1 nm 至 100 nm 之範圍內的該兩個外部尺寸相似，亦即，其大小相差小於三倍。導電奈米物體之第三尺寸顯著地較大，亦即，其與其他兩個外部尺寸相差大於三倍。此等奈米物體亦被稱作奈米纖維。

【0024】 本發明中所使用之導電奈米物體較佳地為奈米線或奈米管。奈米線為導電奈米纖維，奈米管為空心奈米纖維。

【0025】 用於本發明之導電奈米物體典型地具有接近於圓形形狀之橫截面。該橫截面垂直於在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍內的該外部尺寸而延伸。因此，處於奈米尺度之該兩個外部尺寸係由該圓形橫截面之直徑界定。垂直於該直徑而延伸之該第三外部尺寸被稱作長度。

【0026】 較佳地，導電奈米物體之長度在 $1\ \mu\text{m}$ 至 $500\ \mu\text{m}$ 之範圍內，更佳地在 $3\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ 之範圍內，且特別較佳地在 $10\ \mu\text{m}$ 至 $50\ \mu\text{m}$ 之範圍內。導電奈米物體之直徑較佳地在 $1\ \text{nm}$ 至 $100\ \text{nm}$ 之範圍內，更佳地在 $2\ \text{nm}$ 至 $50\ \text{nm}$ 之範圍內，特別較佳地在 $3\ \text{nm}$ 至 $30\ \text{nm}$ 之範圍內。

【0027】 為了提供足夠導電性，導電奈米物體係由金屬或碳製成。較佳地，導電奈米物體係由銀、銅、金、鉑、鈀、鎳或碳製成。倘若導電奈米物體係由金屬（較佳地為銀、銅、金、鉑、鈀或鎳）製成，則奈米物體較佳地為奈米線。倘若導電奈米物體係由碳製成，則奈米物體較佳地為奈米管。特別較佳地，奈米物體為銀奈米線、金奈米線或銅奈米線，特別地為銀奈米線。

【0028】 由金屬製成之奈米線（例如，銀奈米線）典型地可以水性分散液之形式購得，其中聚乙烯吡咯啉酮吸附至奈米線之表面上以便致使分散液穩定。吸附於奈米線之表面上的任何物質不包括於上文所界定之尺寸及組成的導電奈米物體中。

【0029】 為了達成具有低導電性之第一層，在步驟（a）中塗覆以形成第一層的包含導電奈米物體之油墨較佳地包含 0.01 至 $0.5\ \text{wt}\%$ （特別較佳

地為 0.01 至 0.1 wt%) 之導電奈米物體，及溶劑。在一個具體實例中，油墨另外包含 0.02 至 2.5 wt% (特別較佳地為 0.02 至 0.3 wt%) 之黏合劑。在特別較佳具體實例中，油墨不含黏合劑。

【0030】 可包含於油墨中之黏合劑藉由乾燥而形成第一層之基質。為了提供可塗覆至基板之油墨，選擇溶劑使得黏合劑可溶於溶劑中或可分散於溶劑中作為粒子或纖維。由於奈米線為不可溶的，故奈米線分散於包含經溶解或經分散黏合劑之溶劑中。黏合劑係較佳地選自由以下各者組成之群組：羥丙基甲基纖維素、甲基纖維素、苯乙烯(甲基)丙烯酸共聚物、結晶纖維素、聚(甲基)丙烯酸酯、丙烯酸酯與甲基丙烯酸酯之共聚物、苯乙烯與(甲基)丙烯酸酯之共聚物、羧甲基纖維素、聚丙烯醯胺、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯啉酮、聚苯乙烯磺酸、聚葡萄糖或其摻合物。

【0031】 若使用黏合劑，則溶劑較佳地為水。然而，若不可溶於水中或不能分散於水中作為粒子或纖維之聚合物用作黏合劑，則溶劑較佳地為有機溶劑。較佳地，溶劑係選自由醇、酮、醚、烴或芳族溶劑組成之群組。合適之芳族溶劑為(例如)苯、甲苯或二甲苯。然而，特別較佳地，黏合劑係選自具水溶性的聚合物，且溶劑為水。在一些狀況下，溶劑可為兩種或兩種以上可混溶溶劑(例如，水及異丙醇)之混合物。

【0032】 當不使用黏合劑時，溶劑可為水或有機溶劑。較佳地，此具體實例中之溶劑為有機溶劑。有機溶劑較佳地係選自與包含黏合劑之狀況下所使用之溶劑相同的溶劑。

【0033】 較佳地，以在 100 nm 至 40 μ m (較佳地為 200 nm 至 15 μ m) 之範圍內的厚度將包含導電奈米線之油墨塗覆至基板之表面。厚度亦被稱

作「濕潤厚度」且與在藉由乾燥來移除油墨之液體成分之前的狀態相關。在給定目標厚度（在如上文所解釋的移除組成物之液體成分之後）下且因此在此待製備之導電層之給定目標薄片電阻及光透射下，油墨中的組成物之固體成分之濃度愈低，則濕潤厚度可愈高。當無需使用特定低濕潤厚度時，會促進塗覆油墨之製程。

【0034】 在將油墨塗覆至基板之後，乾燥藉由塗覆油墨而形成之層以移除溶劑且達成固態的第一層。藉由乾燥而由油墨形成之固態的第一層的較佳厚度在 1 nm 至 200 nm 之範圍內，較佳地在 5 nm 至 100 nm 之範圍內。

【0035】 第一層之乾燥較佳地係在 20 至 200°C 之範圍內的溫度下進行達 0.5 至 30 min。特別較佳地，乾燥係在 30 至 150°C 之範圍內的溫度下進行。乾燥製程之持續時間特別較佳地在 1 至 15 min 之範圍內。

【0036】 進行乾燥製程之溫度取決於所使用之溶劑、奈米線之熔點，及塗佈製程。對於銀奈米線，上限為約 200°C。若使用容易蒸發之溶劑，則可使用較低溫度，例如，環境溫度。另一方面，倘若溶劑在低溫下不蒸發或僅少量溶劑蒸發，則必須使用較高溫度來乾燥層。為了加速乾燥製程，較佳地在至少 100°C 之較高溫度下進行乾燥。然而，當藉由捲輪式薄膜輸送塗佈（諸如凹版印刷、柔版印刷及槽模塗佈）而將油墨塗覆至基板時，可在環境條件下進行層之乾燥。

【0037】 乾燥製程之持續時間取決於乾燥溫度、所使用之溶劑、濕潤膜之固體含量，及濕潤膜厚度。持續時間經選擇使得在乾燥製程結束時，油墨中之殘餘水分含量低於經界定值。為了達成所要殘餘水分含量，對於相同溶劑，蒸發之持續時間隨著溫度減低而增加。

【0038】 倘若使用水作為溶劑，則乾燥通常在 100 至 150°C 之範圍內的溫度下進行達 1 至 15 min 之持續時間。在諸如捲輪式薄膜輸送塗佈之一些狀況下，亦可在環境溫度下進行乾燥。

【0039】 進行乾燥之氛圍較佳地經選擇使得氛圍之任何組分與油墨之間不會發生化學反應。進行第一層之乾燥的氛圍較佳地包含空氣、氮氣或稀有氣體，例如，氬氣。特別較佳地提供空氣或氮氣。

【0040】 歸因於形成第一層之油墨中的導電奈米物體之及第一層之厚度，第一層具有低導電性。為了形成具有較高導電性之圖案，針對具有較高導電性之區域在步驟 (c) 中將包含金屬有機錯合物之油墨以所要圖案塗覆至第一層上。

【0041】 典型地，圖案包含具有較低導電性之線及具有較高導電性之區域，具有較高導電性之區域被具有較低導電性之線環繞。具有較低導電性之線的寬度較佳地在 10 至 1000 μm 之範圍內，特別地在 50 至 500 μm 之範圍內。

【0042】 金屬有機錯合物之金屬可為可以錯合物之形式而存在且能夠在適度溫度下分解以結合導電奈米物體而在第一層上形成具有較高導電性之區域的任何合適金屬。本發明之上下文中的適度溫度為小於 150°C 之溫度，較佳地小於 100°C。合適之金屬為（例如）與用於導電奈米物體之金屬相同的金屬，較佳地為銀、金、銅或鉑。特別較佳的金屬為銀。

【0043】 可使用能夠在適度溫度下分解的用以形成金屬有機錯合物之所有合適配位體作為配位配位體 (coordinating ligand)。然而，較佳地提供選自羧酸及羧酸衍生物、碳酸銨、氨基甲酸銨之配位體，或包括至少一個

氮配位體及諸如硝酸根、乙酸根、硫酸根、氯離子、氰離子或吡啶之其他配位體的一組配位體。特別較佳地提供碳酸銨。特別較佳的金屬有機錯合物為碳酸銨銀。

【0044】 油墨中之金屬有機錯合物之濃度較佳地在 0.0001 至 1 mol/l 之範圍內。特別較佳地，濃度在 0.001 至 0.1 mol/l 之範圍內。

【0045】 溶解金屬有機錯合物以形成油墨之合適溶劑為水或有機溶劑。可使用與用於包含導電奈米物體之油墨之溶劑相同的溶劑作為有機溶劑。合適之有機溶劑為（例如）醇、酮、醚、烴或芳族溶劑。合適之芳族溶劑為（例如）苯、甲苯或二甲苯。較佳地提供水或醇作為溶劑。

【0046】 用以在步驟（a）中塗覆包含導電奈米線之油墨以及在步驟（c）中塗覆包含金屬有機錯合物之油墨的合適製程為旋塗、下引塗佈、捲輪式薄膜輸送塗佈、凹版印刷、微凹版印刷、網版印刷、柔版印刷及槽模塗佈。從而，有可能使用相同製程以在步驟（a）中塗覆包含導電奈米線之油墨且在步驟（c）中塗覆包含金屬有機錯合物之油墨。然而，亦有可能使用不同印刷製程以在步驟（a）中塗覆第一層且在步驟（c）中塗覆包含金屬有機錯合物之油墨。在步驟（c）中塗覆包含金屬有機錯合物之油墨期間，遮罩可用以界定圖案且保護將不由金屬有機錯合物接觸之區域。

【0047】 在塗覆包含金屬有機錯合物之油墨之後，執行分解步驟以將具有較高導電性之圖案形成至第一層上。分解步驟從而較佳地係以與針對第一層之乾燥步驟相同的方式進行。較佳地，分解係在 20 至 150°C 之範圍內的溫度下進行達 0.5 至 30 min。特別較佳地，分解係在 30 至 150°C 之範圍內的溫度下進行。分解製程之持續時間特別較佳地在 1 至 15 min 之範圍內。 5

在分解步驟期間亦可涉及光照射。在分解步驟期間，同時乾燥油墨。

實施例

製作實施例 1：在玻璃基板上製備銀奈米線膜

【0048】 在水中混合銀奈米線於水中之分散液（銀奈米線之量為 0.5 wt%）及 1 wt% 羥丙基甲基纖維素（HPMC）於水中之溶液，使得銀奈米線之最終濃度為 0.05 wt%，且 HPMC 及銀奈米線之質量比分別為 2:1。以 1000 rpm 將混合物旋塗於玻璃基板上達 30 sec，且在 135°C 下乾燥達 5 min。由 4 點探針台（Lucas lap Pro-4）量測薄片電阻，且由 BYK haze gard plus 量測光學性質。

製作實施例 2：在水中製備銀有機錯合物油墨

【0049】 在室溫下攪拌後就將 1.67 g（10 mmol）乙酸銀添加至 5 ml 之水。在大約 2 min 內將 3 ml（2.7 g）之 28% 氨水溶液逐滴添加至乙酸銀之懸浮液，且允許混合物攪拌幾分鐘以溶解乙酸銀。將 0.316 g（5 mmol）之甲酸銨溶解於 2 ml 之水中，且將此溶液添加至乙酸銀溶液以提供大約 10.5 ml 之無粒子銀油墨。在使用之前由 0.45 μ m 針筒過濾器過濾油墨。

製作實施例 3：在乙醇中製備銀有機錯合物油墨

【0050】 在室溫下攪拌後就將 1.67 g（10 mmol）乙酸銀添加至 7 ml 之乙醇。在大約 2 min 內將 1.83 ml（25 mmol）之正丁胺逐滴添加至乙酸銀之懸浮液，且允許混合物攪拌幾分鐘以溶解乙酸銀。將 0.316 g（5 mmol）之甲酸銨溶解於 1 ml 之水中，且將此溶液添加至乙酸銀溶液以提供大約 10.5 ml 之無粒子銀油墨。在使用之前由 0.45 μ m 針筒過濾器過濾油墨。

製作實施例 4：在玻璃基板上製備銀奈米線膜

【0051】 以 1000 rpm 將銀奈米線於異丙醇中之分散液（銀奈米線之量為 0.13 wt%）旋塗於玻璃基板上達 30 sec。由 4 點探針台（Lucas lap Pro-4）量測薄片電阻，且由 BYK haze gard plus 量測光學性質。

實施例 1 及 2

【0052】 已根據製作實施例 2 而製備之銀有機錯合物油墨由水稀釋成各種濃度，且以 1000 rpm 旋塗至根據製作實施例 1 而製備之銀奈米線膜上達 30 sec。隨後在 135°C 下乾燥膜達 5 min。隨後如在製作實施例 1 中一樣量測薄片電阻（Rsh）及光學性質（透射率 T 及霧度 H）。表 1 中展示結果。在表 1 中，「之前」指示已根據製作實施例 1 而製備之奈米線膜的結果，且「之後」指示在塗覆銀有機錯合物油墨之後的結果。

表 1

實施例	用於銀有機錯合物油墨之稀釋因數	之前的 Rsh [OPS]	之後的 Rsh [OPS]	之前的 T [%]	之後的 T [%]	之前的 H [%]	之後的 H [%]
1	100	1606±235	723±30	92.9	89.7	0.29	0.74
2	500	1699±339	734±73	92.9	92.4	0.26	0.29

實施例 3

【0053】 已根據製作實施例 3 而製備之銀有機錯合物油墨由乙醇稀釋 500 倍，且以 1000 rpm 旋塗至根據製作實施例 1 而製備之銀奈米線膜上達 30 sec。隨後在 135°C 下乾燥膜達 5 min。隨後如在製作實施例 1 中一樣量測薄片電阻（Rsh）及光學性質（透射率 T 及霧度 H）。表 2 中展示結果。在表 2 中，「之前」指示已根據製作實施例 1 而製備之奈米線膜的結果，且「之後」指示在塗覆銀有機錯合物油墨之後的結果。

表 2

實施例	用於銀有機錯合物 油墨之稀釋因數	之前的 Rsh [OPS]	之後的 Rsh [OPS]	之前的 T [%]	之後的 T [%]	之前的 H [%]	之後的 H [%]
3	500	1079±218	607±49	93.0	92.1	0.27	0.28

實施例 4

【0054】 已根據製作實施例 2 而製備之銀有機錯合物油墨由水稀釋 10000 倍，且滴塗至根據製作實施例 4 而製備之銀奈米線膜上。隨後在 135℃ 下乾燥膜達 5 min。隨後如在製作實施例 1 中一樣量測薄片電阻 (Rsh) 及光學性質 (透射率 T 及霧度 H)。表 3 中展示結果。在表 3 中，「之前」指示已根據製作實施例 4 而製備之奈米線膜的結果，且「之後」指示在塗覆銀有機錯合物油墨之後的結果。

表 3

實施例	用於銀有機錯合物 油墨之稀釋因數	之前的 Rsh [OPS]	之後的 Rsh [OPS]	之前的 T [%]	之後的 T [%]	之前的 H [%]	之後的 H [%]
4	10000	>20k	57±7	91.4	91.1	0.82	0.87

實施例 5

【0055】 已根據製作實施例 3 而製備之銀有機錯合物油墨由水稀釋 1000 倍，且以 1000 rpm 旋塗至根據製作實施例 4 而製備之銀奈米線膜上達 30 sec。隨後在 135℃ 下乾燥膜達 5 min。隨後如在製作實施例 1 中一樣量測薄片電阻 (Rsh) 及光學性質 (透射率 T 及霧度 H)。表 4 中展示結果。在表 4 中，「之前」指示已根據製作實施例 4 而製備之奈米線膜的結果，且「之後」指示在塗覆銀有機錯合物油墨之後的結果。

表 4

實施例	用於銀有機錯合物 油墨之稀釋因數	之前的 Rsh [OPS]	之後的 Rsh [OPS]	之前的 T [%]	之後的 T [%]	之前的 H [%]	之後的 H [%]
5	1000	>20k	83±6	91.9	91.0	0.64	0.69

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種用於製造圖案化透明導電膜之方法，該圖案化透明導電膜包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，該方法包含以下步驟：
 - (a) 將包含具有或不具有黏合劑之導電奈米物體的油墨塗覆於基板上，從而形成第一層，其中導電奈米物體之量係使得該第一層在乾燥之後具有低導電性；
 - (b) 乾燥該第一層；
 - (c) 將包含金屬有機錯合物之油墨以預定圖案塗覆於該第一層上，其中該金屬有機錯合物由選自羧酸及羧酸衍生物的配位體形成；
 - (d) 分解步驟(c)中所塗覆之該油墨，從而在該第一層上形成具有較高導電性之圖案其中具有較低導電性之該等區域及具有較高導電性之該等區域具有實質上相同的導電奈米物體的數密度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等導電奈米物體為奈米線或奈米管。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等導電奈米物體係由銀、銅、金、鉑、鈮、鎳或碳製成。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該等導電奈米物體具有在 1 至 100 nm 之範圍內的直徑，及在 1 至 100 μm 之範圍內的長度。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含導電奈米物體之該油墨包含 0.01 至 0.5 wt% 之導電奈米物體，及溶劑。
6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該油墨另外包含 0.02 至 2.5 wt% 之

黏合劑。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該溶劑係選自由水、醇、酮、醚、烴或芳族溶劑組成之群組。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中包含該等導電奈米物體之該油墨經塗覆使得該第一層之濕潤厚度在 100 nm 至 40 μ m 之範圍內。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中步驟 (b) 中之該乾燥及步驟 (d) 中之該分解各自係在 20 至 200°C 之範圍內的溫度下進行達 0.5 至 30 min。
10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬有機錯合物之金屬係選自銀、金、銅及鉑。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬有機錯合物進一步包含選自碳酸銨、氨基甲酸銨之配位體，或包括至少一個氨配位體及硝酸根、乙酸根、硫酸根、氯離子、氰離子或吡啶中的至少一者的一組配位體。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該油墨中之該金屬有機錯合物之濃度在 0.0001 至 1 mol/l 之範圍內。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該在步驟 (a) 中塗覆包含導電奈米物體之該油墨及該在步驟 (c) 中塗覆包含金屬有機錯合物之該油墨各自係藉由旋塗、下引塗佈、捲輪式薄膜輸送塗佈、凹版印刷、微凹版印刷、網版印刷、柔版印刷及槽模塗佈而獨立地進行。
14. 一種透明導電膜，其包含具有較低導電性之區域及具有較高導電性之區域，其中具有較高導電性之該等區域及具有較低導電性之該等區域包含奈米物體，且在具有較高導電性之該等區域中，該等奈米物體被

藉由分解金屬有機錯合物而產生之金屬熔融，其中具有較低導電性之該等區域及具有較高導電性之該等區域具有實質上相同的導電奈米物體的數密度。

15. 如申請專利範圍第 14 項之透明導電膜，其中該等奈米物體為奈米線或奈米管。
16. 如申請專利範圍第 14 項或第 15 項之透明導電膜，其中該等奈米物體係由銀、銅、金、鉑、鈮、鎳或碳製成。