



(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 I595514 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：104134114

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 16 日

(51)Int. Cl. : **H01B5/14 (2006.01)** **C09D5/24 (2006.01)**

(30)優先權：2014/10/17 美國 62/065,314

2015/02/20 美國 14/627,400

(71)申請人：C 3 奈米有限公司 (美國) C3NANO INC. (US)

美國

(72)發明人：楊希強 YANG, XIQIANG (CN)；曹 亞棟 CAO, YADONG (US)；胡永星 HU, YONGXING (CN)；顧華 GU, HUA (CN)；李 英熙 LI, YING-SYI (US)；維卡 艾杰 VIRKAR, AJAY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2001/0002275A1

US 2006/0192486A1

US 2008/0259262A1

US 2010/0261827A1

US 2012/0183768A1

US 2013/0341074A1

審查人員：呂燦

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：13 共 61 頁

(54)名稱

使用奈米級著色劑控制光色相的透明膜

TRANSPARENT FILMS WITH CONTROL OF LIGHT HUE USING NANOSCALE COLORANTS

(57)摘要

引入奈米級著色劑以調整透明導電膜之色相，諸如提供較白膜。該等透明導電膜可具有稀疏金屬導電層，該等稀疏金屬導電層可使用銀奈米線形成。該膜之色彩可使用標準色彩參數評估。詳言之，色彩參數 b^* 之值可藉由該等奈米級著色劑減小而不會不可接受地改變其他參數，諸如濁度、 a^* 及透明度。

Nanoscale colorants are introduced to adjust the hue of transparent conductive films, such as to provide a whiter film. The transparent conductive films can have sparse metal conductive layers, which can be formed using silver nanowires. Color of the film can be evaluated using standard color parameters. In particular, values of color parameter b^* can be reduced with the nanoscale colorants without unacceptably changing other parameters, such as haze, a^* and transparency.

指定代表圖：

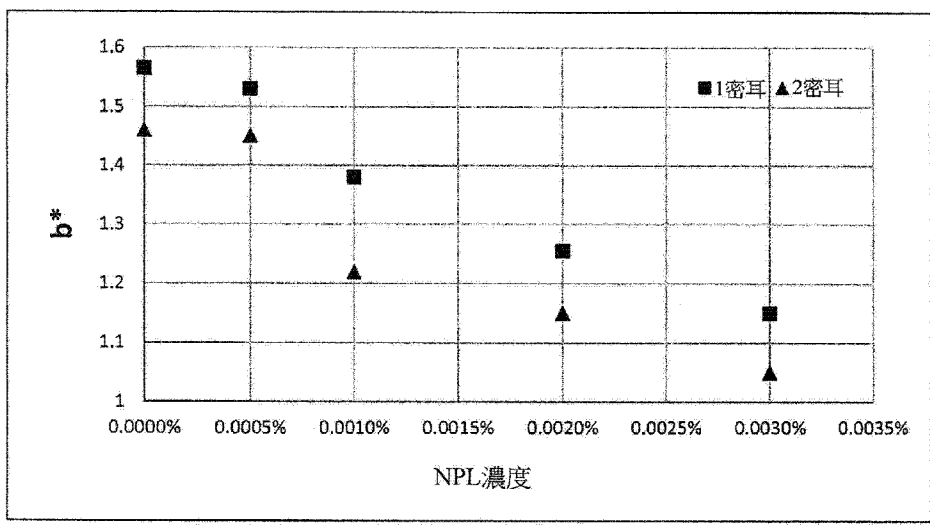


圖6

發明摘要

※ 申請案號： 104134114

※ 申請日： 104/10/16

※IPC 分類： H01B 5/14 (200601)
C09D 5/24 (200601)

【發明名稱】

使用奈米級著色劑控制光色相的透明膜

TRANSPARENT FILMS WITH CONTROL OF LIGHT HUE USING
NANOSCALE COLORANTS

【中文】

引入奈米級著色劑以調整透明導電膜之色相，諸如提供較白膜。該等透明導電膜可具有稀疏金屬導電層，該等稀疏金屬導電層可使用銀奈米線形成。該膜之色彩可使用標準色彩參數評估。詳言之，色彩參數 b^* 之值可藉由該等奈米級著色劑減小而不會不可接受地改變其他參數，諸如濁度、 a^* 及透明度。

【英文】

Nanoscale colorants are introduced to adjust the hue of transparent conductive films, such as to provide a whiter film. The transparent conductive films can have sparse metal conductive layers, which can be formed using silver nanowires. Color of the film can be evaluated using standard color parameters. In particular, values of color parameter b^* can be reduced with the nanoscale colorants without unacceptably changing other parameters, such as haze, a^* and transparency.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（6）圖。

【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】

使用奈米級著色劑控制光色相的透明膜

TRANSPARENT FILMS WITH CONTROL OF LIGHT HUE USING
NANOSCALE COLORANTS

【對相關申請案之交叉參考】

本申請案主張2015年2月20日申請的Yang等人之名為「使用奈米級著色劑控制光色相之透明膜(Transparent Films With Control of Light Hue Using Nanoscale Colorants)」之美國專利申請案第14/627,400號及2014年10月17日申請的Yang等人之名為「光色相受控制之透明導電膜(Transparent Conductive Films With Control of Light Hue)」之美國臨時申請案第62/065,314號的優先權，兩案均以引用之方式併入本文中。

【技術領域】

本發明係關於併入至透明膜中以影響該等膜之色相之奈米級著色劑。本發明進一步係關於具有用以改良白度或引入所要著色之奈米級著色劑之透明導電膜。本發明進一步係關於用以形成具有奈米級著色劑之透明膜及用於形成具有奈米級著色劑之透明層之塗佈調配物的加工。

【先前技術】

透明聚合物膜用於廣泛範圍之產品，諸如電子顯示器。官能性透明膜可提供所要官能性，諸如透明導電膜。舉例而言，當靜電可為非所要或危險的時，導電膜對於耗散靜電可為重要的。光學膜可用於提供各種功能，諸如偏振、抗反射、相移、增亮或其他功能。高品質

顯示器可包含一或多種光學塗層。

透明導體可用於若干光電應用，包括(例如)觸控螢幕、液晶顯示器(LCD)、平板顯示器、有機發光二極體(OLED)、太陽能電池及智慧型窗。歷史上，氧化銦錫(ITO)歸因於其在合理電導率下的相對高透明度已成為首選材料。然而，ITO存在若干缺點。舉例而言，ITO為脆性陶瓷，其通常使用濺鍍沈積，濺鍍為涉及高溫及真空且因此可相對緩慢之製造過程。另外，已知ITO在可撓性基板上易於開裂。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於一種透明導電膜，其包含基板、由該基板支撐之透明導電層、塗層及奈米級顏料。在一些實施例中，相對於不含該奈米級顏料之相對應的膜，該膜之 b^* 之值可減小至少約0.1個單位且可見光之總透射百分率降低的量不超過約2。

在另一態樣中，本發明係關於一種透明導電膜，其包含基板、由該基板支撐之透明導電層及包含奈米級金屬元件及聚合物黏合劑之塗層。

在另一態樣中，本發明係關於一種透明導電膜，其包含基板及包含稀疏金屬導電元件之透明導電層，其中該透明導電層包含奈米結構金屬特徵，該等奈米結構金屬特徵在580 nm時的吸收為在475 nm時的吸收的至少約2倍。

在額外態樣中，本發明係關於一種塗佈溶液，其包含自約0.02 wt%至約80 wt%之非揮發性聚合物黏合劑前驅物化合物、自約0.001 wt%至約2.5 wt%之奈米級金屬元件及溶劑。

【圖式簡單說明】

圖1為具有稀疏金屬導電層及在稀疏金屬導電層之任一側上的各種額外透明層之膜之片段側視圖。

圖2為具有用稀疏金屬導電層形成之三個導電路徑之代表性示意

性經圖案化結構之俯視圖。

圖3為展示基於電容之觸碰感測器之示意圖。

圖4為展示基於電阻之觸碰感測器之示意圖。

圖5為展示在具有或不具有銀奈米板時三個不同基板上之塗飾層之 b^* 值的改變之直方圖。

圖6為在兩種不同濕塗層厚度下隨著導電熔融金屬奈米結構網路上方之聚合物塗飾層中銀奈米板之濃度而改變的 b^* 之曲線。

圖7為隨著具有兩種不同吸收最大値之銀奈米板以及兩種類型之奈米板之混合物在導電熔融金屬奈米結構網路上方之聚合物塗飾層中之濃度而變的 b^* 連同不含奈米板之塗層之參考值之曲線。

圖8為隨著具有兩種不同吸收最大値之銀奈米板以及兩種類型之奈米板之混合物在導電熔融金屬奈米結構網路上方之聚合物塗飾層中之濃度而變的 a^* 連同不含奈米板之塗層之參考值之曲線。

圖9為具有用來自兩個不同供應商之銀奈米線形成之熔融金屬奈米結構網路之樣品(其中塗飾層不含奈米板(對照物)或在塗飾層中含有具有550 nm吸收最大値之矽石塗佈之奈米板)的光學參數 a^* 、 b^* 及以百分比為單位之濁度(H)之直方圖。

圖10為具有用來自兩個不同供應商之銀奈米線形成之熔融金屬奈米結構網路之樣品(其中塗飾層不含奈米板、在塗飾層中含有具有550 nm吸收最大値之矽石塗佈之奈米板，或在聚合物塗飾層與具有熔融金屬奈米結構網路的導電層中均含有矽石塗佈之奈米板)的光學參數 a^* 、 b^* 及以百分比為單位之濁度(H)之直方圖。

圖11為具有熔融金屬奈米結構網路之樣品(其中聚合物塗飾層不含金奈米殼層或含有處於三種不同濃度中之一者的金奈米殼層)之光學參數 a^* 、 b^* 及以百分比為單位之濁度(H)之直方圖。

圖12為具有熔融金屬導電網路上方之聚合物塗飾層之樣品(三個

樣品，一個不含金屬奈米帶，且兩個具有聚合物塗飾層中之不同濃度之金屬奈米帶)之光學參數 b^* 及以百分比為單位之濁度(H)之直方圖。

圖13為具有熔融金屬奈米結構網路及聚合物塗飾層之四個樣品(其中一個對照物不含奈米顏料且三個樣品具有不同濃度之奈米顏料)之光學參數 a^* 、 b^* 及以百分比為單位之濁度(H)之直方圖。

【實施方式】

已發現奈米級著色劑可用於控制經由透明導電膜之光透射之色相而不明顯更改該膜之總體光透射率、濁度或電導率。詳言之，金屬奈米板已經工程設計以基於表面電漿子共振產生特定色彩，且該等金屬奈米板為可商購的。亦可使用其他具有各種形狀的金屬奈米結構(包括(例如)奈米稜柱、奈米殼層、奈米立方體、奈米帶、奈米圓柱體/盤、奈米「杠鈴」或其他奈米形狀)，或顏料，諸如無機奈米粒子或有機顏料。充當著色劑之奈米級填料可與聚合物黏合劑一起併入至導電層及/或塗層中。奈米級著色劑可至少部分地補償歸因於導電元件的經由透明導電膜透射時之色彩及/或可將所要色相引入至該膜。詳言之，透明導電膜可有效地由金屬奈米線及/或熔融金屬奈米結構網路形成，但在額外或替代實施例中，可使用其他透明導電材料，諸如適當之金屬氧化物。在一些實施例中，奈米級著色劑可改良經由基於奈米線之導電層之光透射之白度而不明顯提高濁度或降低光透射率。

可界定色彩空間以使光譜波長與人對色彩之感知相關。CIELAB為由國際照明委員會(CIE)判定之色彩空間。CIELAB色彩空間使用三維座標系： L^* 、 a^* 及 b^* ，其中 L^* 係關於色彩之亮度； a^* 係關於色彩在紅色與綠色之間的位置；且 b^* 係關於色彩在黃色與藍色之間的位置。「 $*$ 」值表示相對於標準白點之正規化值。如下文所描述，此等CIELAB參數可根據在分光光度計中進行之量測使用商業軟體判定。

透明導電膜可由各種奈米材料形成，諸如碳奈米管、金屬奈米

線及其類似物。此外，導電金屬氧化物可用於形成導電膜，諸如氧化銦錫(ITO)、摻雜鋁之氧化鋅(AZO)及其類似物。導電金屬氧化物可形成為導電層或可能形成為具有聚合物黏合劑之層中之微粒。關於用於透明導電膜之銀奈米線，通常對於給定光學透明度，使用較長及較薄奈米線會導致較佳電導率。然而，已觀察到用較薄銀奈米線形成之一些膜可看上去發黃。

已發現經由併入有金屬奈米板、金屬奈米殼層、奈米帶或其他奈米級著色劑(例如，顏料)，可使得透明導電膜之色彩發黃的程度較少，亦即 b^* 之較小絕對值。可基於表面電漿子共振調諧奈米板以獲得特定色彩性質，且可基於奈米級著色劑之色彩及對總透射減少之低貢獻而選擇其他奈米級著色劑。金屬奈米結構可塗佈有聚合物、不同金屬及/或非金屬組合物，諸如矽石。少量奈米級著色劑可併入至膜中以修改總體色彩性質而不在一些實施例中明顯降低總透射及/或提高濁度。已發現某些大小範圍及類型之奈米板及奈米殼層可甚至降低濁度。詳言之，銀奈米板、奈米殼層或其他奈米級元件可補償由膜中之導電元件引入之色彩失真以產生較白透射光。在其他實施例中，若需要，可相應地使用所選擇之奈米級元件將所要色相引入至透射光。本文中之論述集中在產生較白光上，但一般熟習此項技術者將理解，在一些實施例中，可經由引入所選擇之奈米級著色劑而引入透射光之所要色相同時形成通常具有至少約85%之可見光之總透射率的透明膜。在適當之實施例中，奈米級微粒可有效地併入至導電層、塗層或兩者中，且在實例中呈現了所有三個變體之結果。

如本文中所描述，可形成色彩經調整之塗層，其中可見光之總體透射適度下降。各種聚合物可被引入作為具有相對良好機械強度之黏合劑以提供良好的高透明度基質。一般而言，塗層可經形成而具有小厚度，同時提供所要色彩調整。在一些實施例中，由於可經由薄塗

飾層維持電導率，因此對於相鄰於透明導電層的使用而言，小厚度可為合乎需要的。因此，藉由具有不超過約100微米且在一些實施例中不超過1微米之平均厚度之塗層，可獲得所需水準的色彩調整。

良好塗層性質通常涉及形成奈米級著色劑在基質聚合物之溶液內之良好分散液，以使得所得塗層具有減小之微粒凝集效應。奈米級著色劑通常可併入至相對光滑的薄塗層中且因此粒子並未超過期望地更改光學性質。一般而言，塗層具有不超過約30重量%之奈米級著色劑裝載。在塗佈溶液中之聚合物黏合劑及奈米級著色劑之濃度可經調整以產生溶液之所要塗層性質，諸如黏度及最終塗層之厚度。在塗佈溶液中之固體的濃度比率可經調整以在塗層經乾燥時產生所要之塗層濃度。塗層之聚合物組份通常可藉由UV輻射或適合於聚合物黏合劑之其他方法交聯以進一步加強該塗層。

一般而言，奈米級著色劑可引入至鈍態保護塗層中及/或直接引入至透明導電層中。鈍態透明保護塗層可或可不用於覆蓋透明導電層。此等塗層之共同特徵為塗佈溶液以及所得複合材料中組份之相容性。相容性係指有效地分散成相對均一的材料而無組份之不可接受之程度之集合(諸如，凝集)的能力。詳言之，相容性可允許材料在塗層溶液內之良好分佈以允許形成形成塗層之合理均一的複合材料。威信較均一的複合材料會促成塗層之所要光學性質，諸如良好透明度及低濁度。

對於鈍態塗層，塗佈溶液可包含溶劑、經溶解之基質聚合物、奈米級著色劑、其可能之組合及視情況存在之額外組份。可使用適合於透明膜之一系列基質聚合物，如下文所描述。可使用濕潤劑(諸如，界面活性劑)以及其他加工助劑。一般而言，溶劑可包含水、有機溶劑或其適合之混合物。對於活性塗層，塗佈溶液大體上進一步包含促成活性官能性之組份，諸如，用於促成電導率之金屬奈米線。兩

種類型之塗層之實例描述於以下實例中。

奈米級著色劑可為奈米級金屬結構或奈米級顏料。奈米級金屬結構通常具有不超過約100 nm之至少一種平均尺寸。舉例而言，奈米板具有不超過100 nm之平均厚度；奈米帶可具有不超過約100 nm之厚度及可能不超過100 nm之寬度。金屬奈米板可使用基於溶液之技術合成且其光學性質已經檢測。參見(例如)Ahern等人之名為「銀奈米板(Silver Nanoplates)」之經公開之美國專利申請案2012/0101007及Oldenburg等人之名為「銀奈米板組合物及方法(Silver Nanoplate Compositions and Methods)」之美國專利申請案2014/0105982，兩者均以引用之方式併入本文中。具有基於表面電漿子共振之經調諧吸收性質之銀奈米板可購自nanoComposix有限公司(San Diego, CA, USA)；Beijing Nanomeet Technology有限公司(中國)；及 Suzhou ColdStones Technology有限公司(中國)。下文中呈現經調諧以用於550 nm及/或650 nm峰值光吸收及/或散射之銀奈米板之實例。類似地，奈米板可被直接合成，諸如使用已知合成技術，如舉例而言：Kelly、J.M.等人，ACTA PHYSICA POLONICA A，(2012)，122，337至345，「Triangular Silver Nanoparticles: Their Preparation, Functionalisation and Properties」；Jiang、Li-Ping等人，Inorg.Chem.，(2004)，43，5877至5885，「Ultrasonic-Assisted Synthesis of Monodisperse Single-Crystalline Silver Nanoplates and Gold Nanorings」；及Xiong、Y.等人，Langmuir 2006(20)：8563至8570，「Poly(vinyl pyrrolidone): a dual functional reductant and stabilizer for the facile synthesis of noble metal nanoplates in aqueous solutions」，所有三文獻均以引用之方式併入本文中。如nanoComposix所報告，奈米板具有約10 nm之厚度且分別為40至60 nm之(等效圓形)直徑(550 nm奈米板)或60至80 nm之(等效圓形)直徑(650 nm奈米板)。可獲得一些具有聚乙炔吡咯啉酮(PVP)塗層

或矽石(氧化矽)塗層之商業奈米板。一般而言，觀察到具有任一塗層之銀奈米板皆產生所要結果，但矽石塗佈之550 nm吸收奈米板的結果似乎提供 b^* 之量值之所要降低以及 a^* 之量值之合乎需要的小幅提高。在下文中呈現併入有550 nm奈米板、650 nm奈米板或其組合之膜之實例。

金屬奈米殼層可形成在矽石或類似的陶瓷奈米粒子核心上。矽石上方之商業金奈米殼層可購自 nanoComposix、Sigma-Aldrich及 Nanospectra Biosciences有限公司(Houston, Texas, USA)。金奈米殼層形成電漿子可調諧的材料以引入所要光譜性質。此等材料可提供色相調整，其中光透射適度減少及濁度幾乎不提高及濁度可能降低。固體金奈米粒子為可商購的，例如購自 NanoHybrids(Austin, TX)、Nanopartz有限公司(Loveland, CO)、PlasmaChem有限公司(德國)。可被稱作奈米條帶之銀奈米帶亦可購自 nanoComposix。一般而言，可根據各種不同方法形成特殊形狀之金屬奈米結構，例如可根據公開程序(例如 Hah 等人, Gold Bulletin(2008), 41/1, 23至36, 「Synthesis of gold nanoshells based on the deposition precipitation process」)製備金奈米殼層。

廣泛範圍之額外金屬奈米結構可供用作著色劑，如下文進一步概述，但到目前為止作為透明膜中的著色劑經測試之額外奈米級材料通常相對於奈米板或奈米殼層引發濁度之較大提高，且對於各種應用，濁度可或可不為問題。

廣泛範圍之顏料為已知的且用於廣泛範圍之商業應用，且新顏料之開發在繼續。顏料之特徵在於在至少一些合理溶劑中之明顯不可溶性以使得顏料可作為微粒分散。顏料可為無機的、有機的或有機金屬的。一些顏料可經加工以形成奈米級微粒或可商購具有適當之粒子大小的顏料。在一些實施例中，奈米顏料為結晶化合物，其類似於習

知顏料賦予色彩，但在奈米級(例如，10至50 nm)直接合成。奈米顏料之實例已經描述於以下兩者中：Cavalcante等人，*Dyes and Pigments*，(2009)，80，226至232，名為「Colour Performance of Ceramic Nano-pigments」；及Gardini等人，*Journal of Nanoscience and Nanotechnology*，(2008)，8，1979至1988，名為「Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy」，兩文獻均以引用之方式併入本文中。

已經用具有低表面電阻之銀奈米線或熔融金屬奈米結構網路形成透明導電膜，具有良好光學透明度及低濁度。但在一些實施例中，此等膜可被觀察到具有輕微黃色色調，其在CIELAB標度中對應於 b^* 之正值。已發現包括少量奈米級著色劑可改良色相至更為中性之灰色色彩，其中 b^* 減小。參數 L^* 提供沿著中性灰度的自黑色至白色的範圍。奈米級著色劑儘管可導致透明度輕微降低及 a^* 之絕對值輕微增大，但此等不利影響通常可為較小且在可接受水準內。

關於使用奈米級著色劑以改良經由透明導電膜之透射光之白度，顏料經選擇以具有與導電材料之吸收/散射互補之小的補償性吸收及/或散射。基於CIELAB參數，原則上，該等膜可經工程設計以得到所要程度之白度(通常基於CIELAB標度中 b^* 及 a^* 之小絕對值)。然而，鑒於實用侷限性，該等膜之設計可使結果在某些所要範圍內產生較白光(b^* 及 a^* 之絕對值低於目標截止值)，如藉由本文中所例示之奈米級著色劑已經達成。如下文進一步解釋，可獲得合理之白度值，同時具有可見光之總透射的可接受的減少。

類似地，可選擇奈米級著色劑以引入所要色相或色彩而非白光。對於適當之實施例，在顏料之選擇及顏料之裝載中可考慮基於透明導電膜之導電層的對色彩之固有貢獻，以達成所要色彩，其在CIELAB系統中可由 b^* 及 a^* 值表達。所選擇之色相可適當地經圖案化

以用於特定應用，諸如顯示器或其類似物。

一般而言，金屬奈米板、奈米殼層或其他奈米級著色劑可併入至可固化聚合物基質塗佈材料中及/或直接併入至稀疏金屬導電膜中，該稀疏金屬導電膜可包含聚合物黏合劑(諸如，下文所概述之可固化聚合物)連同金屬奈米線及視情況存在之熔融劑。導電層中之金屬奈米級元件可或可不與熔融金屬奈米結構網路熔融且可或可不併入至熔融金屬奈米結構網路中。然而，在任一情況下，仍可在導電層中有效地使用(例如)金屬奈米板之吸收性質以更改膜之色相。塗佈溶液可被溶液塗佈、乾燥且在一些實施例中經固化(例如，藉由UV光、熱固化、其他輻射固化或其他適當之交聯方法)。塗層之厚度可經選擇以用於特定應用。

適合於溶液塗佈之塗層/黏合劑聚合物為可商購的或可經調配以供使用。聚合物可經選擇以用於溶解在水性或非水性溶劑中。適合之類別之輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物進一步描述於下文中。聚合物黏合劑可在曝露於輻射之後自交聯，及/或其可與光引發劑或其他交聯劑交聯。

為了加工，奈米級著色劑可分散於塗佈溶液中，例如以形成塗層或形成透明導電層。在一些實施例中，奈米板之分散液或其他奈米級著色劑可首先經分散，且接著添加至其他組份(諸如，聚合物黏合劑、金屬奈米線、其他添加劑或其類似物)之溶液中。可選擇奈米級著色劑之濃度以產生由塗佈溶液形成之最終所得層中之所要裝載。基於塗佈溶液之濃度，可基於在乾燥及進一步加工之後塗層厚度之經驗減小選擇濕塗層厚度以產生所要乾燥塗層厚度。

對於透明導電層之形成，各種稀疏金屬導電層可由金屬奈米線形成。金屬奈米線可由一系列金屬形成，且金屬奈米線為可商購的或可經合成。儘管金屬奈米線固有地導電，但咸信基於金屬奈米線之膜

中之絕大部分電阻係歸因於奈米線之間的接合點。取決於加工條件及奈米線性質，沈積成的相對透明奈米線膜之薄層電阻可為極大的，諸如在數十億歐姆/平方範圍中或甚至更高。已提出在不破壞光學透明度之情況下降低奈米線膜之電阻之各種方法。

經加工以平化在接合點處的奈米線以改良電導率之用金屬奈米線形成之膜描述於Alden等人之名為「包含金屬奈米線之透明導體 (Transparent Conductors Comprising Metal Nanowires)」之美國專利 8,049,333 中，該美國專利以引用之方式併入本文中。包含表面內嵌的金屬奈米線以提高金屬電導率之結構描述於Srinivas等人之名為「經圖案化透明導體及相關製造方法 (Patterned Transparent Conductors and Related Manufacturing Methods)」之美國專利 8,748,749 中，該美國專利以引用之方式併入本文中。然而，已發現熔融金屬奈米結構網路在高電導率方面之所要性質及在透明度及低濁度方面之所要光學性質。可基於在商業上適當之加工條件下在低溫下的化學製程執行相鄰金屬奈米線之熔融。

詳言之，關於達成基於金屬奈米線之導電膜的顯著進步為已發現形成熔融金屬網路之非常可控制程，該熔融金屬網路中之金屬奈米線之相鄰部分熔融。藉由各種熔融源對金屬奈米線之熔融進一步描述於以下各者中：Virkar等人之名為「金屬奈米線網路及透明導電材料 (Metal Nanowire Networks and Transparent Conductive Material)」之經公開之美國專利申請案 2013/0341074 及 Virkar 等人之名為「金屬奈米結構網路及透明導電材料 (Metal Nanostructured Networks and Transparent Conductive Material)」之美國專利申請案 2013/0342221 ('221 申請案)；Virkar 等人之名為「熔融金屬奈米結構網路、具有還原劑之熔融溶液及用於形成金屬網路之方法 (Fused Metal Nanostructured Networks, Fusing Solutions with Reducing Agents and

Methods for Forming Metal Networks) 」之美國專利申請案 2014/0238833('833申請案)及Yang等人之名為「基於金屬奈米線之透明導電塗層、其溶液加工及圖案化方法(Transparent Conductive Coatings Based on Metal Nanowires, Solution Processing Thereof, and Patterning Approaches) 」之同在申請中之美國專利申請案 14/087,669('669申請案)；Li等人之名為「用於形成具有熔融網路之透明導電膜之金屬奈米線墨水(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films with Fused Networks) 」之同在申請中之美國專利申請案 14/448,504，所有美國專利申請案均以引用之方式併入本文中。

透明導電膜大體上可包含促成結構之可加工性及/或機械性質而不會不利地更改光學性質之若干組份或層。稀疏金屬導電層可經設計以當併入至透明導電膜中時具有所要光學性質。稀疏金屬導電層可或可不進一步包含聚合物黏合劑。除非另外指示，否則對厚度之引用係指在所提及之層或膜內之平均厚度，且相鄰層可取決於特定材料而在其邊界處交錯。在一些實施例中，總體膜結構可具有至少約85%之可見光之總透射、不超過約2%之濁度及不超過約250歐姆/平方之薄層電阻，但明顯較佳之效能描述於本文中。

關於奈米級著色劑(例如，銀奈米板及/或金奈米球)，已發現著色劑可以可有效地明顯降低黃度而不明顯犧牲塗層之其他光學性質之量添加至透明塗層組合物及/或添加至稀疏金屬導電層中。為了併入至用於透明導電膜之透明塗層中或直接併入至用於形成稀疏金屬導電層之墨水中，塗飾層及/或透明導電層中之適合量之奈米級著色劑通常並不明顯提高薄層電阻。在一些實施例中，相對於相對應的未裝載膜之薄層電阻，在具有奈米級著色劑之膜中薄層電阻提高不超過約20%；且類似地，相對於未裝載膜，在具有奈米級著色劑之膜中以百

分比為單位之可見光之總透射可降低不超過約5。歸因於奈米級著色劑之存在，濁度可或可不明顯改變，且適合之奈米級著色劑可略微降低濁度。所引用之未裝載膜係藉由具有溶劑中之其他組份之相同濃度之塗佈溶液產生且以相同方式加工以使得最終厚度可稍微不同。

透明導電膜具有重要應用，例如用於太陽能電池及觸控螢幕中。由金屬奈米線組份形成之透明導電膜相對於傳統材料提供較低加工成本及更具適應性的物理性質之前景。在具有各種結構聚合物層之多層膜中，已發現所得膜結構在加工方面為穩固的，同時維持所要電導率，且併入有如本文中所描述之所要組份可另外提供穩定而不降低該膜之官能性性質，以使得併入有該等膜之裝置在正常使用情況下可具有適合之壽命。

透明塗層及膜

如本文中所描述之具有裝載奈米級著色劑之聚合物的透明塗層通常可塗佈至透明基板上以用於併入至所要結構中。描述了一般結構，且在以下部分中可找到透明導電膜之特定應用。一般而言，用於透明經填充塗層之前驅物溶液可使用適當之塗層方法沈積至透明基板上以形成透明結構。在一些實施例中，透明基板可為用於併入至最終裝置或替代或另外地一體式光學組件(諸如，光發射裝置或光接收裝置)中之膜。在此部分中之論述集中在簡單鈍態透明基板上，且其他結構論述於隨後部分中。

一般而言，任何合理的透明基板可為適合的。因此，可(例如)由無機玻璃(諸如，矽酸鹽玻璃)、透明聚合物膜、無機晶體或其類似物形成適合之基板。在一些實施例中，基板為聚合物膜。用於基板之適合之聚合物包括(例如)聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚萘二甲酸伸乙酯(PEN)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烴、聚氯乙烯、氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砜、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降冰

片烯、聚酯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、環狀烯烴聚合物、環狀烯烴共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物或其類似物。用於一些實施例之聚合物膜可具有自約5微米至約5 mm之厚度；在另外的實施例中，為自約10微米至約2 mm；且在額外實施例中，為自約15微米至約1 mm。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之厚度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。基板可包含按組成及/或其他性質區分之複數個層。一些商業透明薄片可包含塗層，諸如硬耐磨塗層。

透明塗層(例如，具有奈米級著色劑填料)通常可具有不超過約100微米之厚度；在另外的實施例中，為自約15奈米(nm)至約50微米；且在額外實施例中，為自約50 nm至約20微米。透明導電層上之塗層性質描述於下文中。透明的色相經調整之塗層可包含自約0.001重量% (wt%)至約10 wt%之奈米級著色劑；在另外的實施例中，為自約0.005 wt%至約6 wt%；在其他實施例中，為自約0.01 wt%至約5 wt%；且在額外實施例中，為自約0.02 wt%至約2.5 wt%之奈米級著色劑。透明塗層可進一步包含用於透明導電膜及視需要稀疏金屬導電層之聚合物黏合劑、視情況存在之性質改質劑(諸如，交聯劑、濕潤劑、黏度改質劑)及/或穩定劑。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之經裝載聚合物之厚度及奈米粒子濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

關於奈米級著色劑，微粒著色劑之奈米級本質可提供在聚合物基質中之良好分佈，使得可針對給定色彩貢獻維持所要程度之透明度。對於一些實施例，各種金屬奈米結構可提供所要色彩性質。詳言之，已經發現金屬奈米板及金屬奈米殼層提供所要色彩貢獻，同時極少或無濁度貢獻及少量之透明度降低。然而，其他金屬奈米結構，諸如金屬奈米帶、奈米稜柱、奈米立方體、奈米籠狀物/奈米盒狀物、

奈米圓柱體/盤、奈米「杠鈴」、奈米棒、類似花之奈米結構、奈米粒子或其他奈米形狀，諸如奈米四面體及奈米十二面體，以及顏料奈米粒子亦可有效地用作透明膜中之著色劑。在金屬奈米結構之色彩調諧之內容脈絡中，參見(例如) Sun等人，「Gold and silver nanoparticles: A class of chromophores with colors tunable in the range from 400 to 750 nm」，Analyst(2003)，128，686至691，其以引用之方式併入本文中。合成條件可經調整以選擇金屬奈米級元件之特定形狀，如Xia等人之名為「奈米結構形成及形狀選擇之方法(Method of Nanostructure Formation and Shape Selection)」之美國專利7,585,349中所描述，該美國專利以引用之方式併入本文中。金屬奈米結構著色劑可包含任何合理的金屬、其合金或其組合，諸如銀、金、銻、錫、鐵、鈷、鉑、鈹、鎳、鈦、鈦、銅及其合金。奈米級顏料可為不可溶的無機組合物、有機組合物或有機金屬組合物。為了降低基於銀之稀疏金屬導電元件之 b^* 標度，已經發現銀奈米板及金奈米殼層尤其有效且該等元件為可商購的。廣泛範圍之顏料為已知的且在商業上廣泛使用。可加工或獲得奈米級形式的代表性顏料。一般而言，奈米級係指微粒之至少一種尺寸之平均值(尺寸截止)不超過約100 nm；在另外的實施例中；為不超過約75 nm；且在額外實施例中，為不超過約50 nm。因此，適合之奈米級微粒可包括(例如)：一維(平均厚度)不超過尺寸截止之奈米板；一維或可能二維(平均厚度及/或平均寬度)不超過尺寸截止之奈米帶；三維(例如沿著粒子主軸之平均直徑)不超過尺寸截止之奈米粒子；及具有不超過尺寸截止之二維的各種其他可能的結構。金屬奈米板、金屬奈米殼層及其他金屬奈米結構可基於大小經由假設的表面電漿子共振提供經調諧色彩貢獻，但申請人並不希望受理論限制。奈米級金屬元件可具有各種塗層，且商業版本可具有塗層選項。如實例中所述，可商購具有聚乙烯吡咯啉酮塗層或氧化矽(矽石)塗層之銀奈米

板。作為實例，以下呈現經金塗佈之銀奈米粒子，其中藉由公開程序塗覆金塗層。歸因於金之惰性，經金塗佈之銀奈米板相對於腐蝕及其他環境侵襲可為穩定的。

透明經裝載塗層可藉由使用適當之塗佈方法塗佈前驅物溶液而形成。奈米級著色劑可併入至經選擇以沈積塗層的具有適當相容性之適合溶劑中。適合之溶劑通常包括(例如)水、醇、酮、酯、醚(諸如，二醇醚)、芳族化合物、烷烴及其類似物及其混合物。特定溶劑包括(例如)水、乙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、甲基乙基酮、二醇醚、甲基異丁基酮、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)、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、乙腈、甲酸、碳酸二甲酯或其混合物。

一般而言，用於塗層之聚合物(通常為可交聯聚合物)可作為商業塗層組合物供應或藉由所選擇之聚合物組合物調配，以用於添加奈米級著色劑及/或其他添加劑。遵循常見慣例，在黏合劑之內容脈絡中，術語聚合物係指寡聚物，其可經衍生以引入額外官能性。交聯劑以及其他黏合劑前驅物組份可為多官能的(例如，三個或三個以上官能基)以用於在適當之交聯條件下形成高度交聯之聚合物產物，其可取決於特定結構被視為官能化單體或官能化寡聚物。用於塗層之適合之聚合物可包括(例如)輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物。適合之類別之輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物包括(例如)聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、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、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。適合之商業塗層組合物包括(例如)來自Dexerials公司(Japan)之塗佈溶液；來自Hybrid Plastics有限

公司(Mississippi,USA)之POSS®塗層；來自California Hardcoating公司(CA,USA)之矽石填充之矽氧烷塗層；來自SDC Technologies有限公司(CA,USA)之CrystalCoat UV可固化塗層。在一些實施例中，可交聯黏合劑前驅物組合物可包含在具有或不具有寡聚物之調配物中之非揮發性相對高分子單體或除該等單體之外的低分子量聚合物。總體而言，可為單體、寡聚物或低分子量聚合物之非揮發性可聚合化合物可被稱作非揮發性聚合物黏合劑前驅物化合物。

聚合物濃度及相對應地其他非揮發性劑之濃度可經選擇以達成塗佈溶液之所要流變，諸如用於所選擇之塗佈製程的適當之黏度。可添加或去除溶劑以調整總體非揮發性濃度，其區分揮發性溶劑。可選擇非揮發性之相對量以調整最終塗層組合物之組成，且可調整固體之總量以達成經乾燥塗層之所要厚度。一般而言，塗佈溶液可具有自約0.1 wt%至約80 wt%之非揮發性組份之濃度；在另外的實施例中；為自約0.5 wt%至約60 wt%；且在額外實施例中，為自約0.75 wt%至約55 wt%。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋上述特定範圍內之聚合物濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

奈米級著色劑可併入至用於形成塗層之塗佈溶液中。塗層前驅物溶液可包含自約0.0001 wt%至約2 wt%之奈米級著色劑；在另外的實施例中，為自約0.00025 wt%至約0.2 wt%；且在額外實施例中，為自約0.0005 wt%至約0.02 wt%之奈米級著色劑。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內的塗佈溶液中之穩定化合物之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。額外添加劑(諸如，交聯劑、濕潤劑、黏度改質劑、分散助劑、穩定劑及其類似物)可按需要添加，且適合之組合物描述於下文中。

在一些實施例中，相對於不含奈米級著色劑之相對應的塗層，具有奈米級著色劑之透明塗層可導致可見光之總透射率降低不超過約

5個百分點；在另外的實施例中，不超過約3個百分點；且在額外實施例中，不超過約1.5個百分點。此外，在一些實施例中，相對於相對應的未裝載塗層，具有奈米級著色劑之透明塗層可導致濁度提高不超過約1.5個百分點；在另外的實施例中，不超過約1個百分點；且在額外實施例中，不超過約0.6個百分點。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內的歸因於經裝載聚合物塗層的光學性質之改質之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。相對應的未裝載塗層具有除不存在之奈米粒子以外的組份之溶劑中之相同濃度且以相同方式經加工，以使得塗層之最終厚度對於相對應的塗層可稍微不同。

為了沈積塗層前驅物溶液，可使用任一合理的沈積方法，諸如浸塗、噴塗、刀口塗佈、棒塗、梅爾桿(Meyer-rod)塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、凹版印刷、噴墨印刷、網板印刷、旋塗或其類似方法。沈積方法控制所沈積之液體之量，且溶液之濃度可經調整以在表面上提供所要厚度之產物塗層。在藉由分散液形成塗層之後，塗層可經乾燥以去除液體且適當地交聯。

透明導電膜

透明導電結構或膜大體上可包含提供電導率而不會明顯不利地更改光學性質之稀疏金屬導電層及提供機械支撐以及對導電元件之保護的各種額外層。聚合物塗飾層可置於稀疏金屬導電層上方。如本文中所描述之奈米級著色劑可置於塗飾層、底塗層中及/或直接置於稀疏金屬導電層中。在額外實施例中，導電層可包含作為膜或作為微粒之導電金屬氧化物。可選擇奈米級著色劑以降低透明膜之 b^* 值，此通常改良所觀察到之白度或將所要色相提供至該膜。

在一些實施例中，透明導電元件(例如，膜)可包含稀疏金屬導電層。導電層通常為稀疏的以提供所要量之光學透明度，因此在導電元件之層內，金屬之覆蓋具有極明顯間隙。舉例而言，透明導電膜可包

含沿著可提供用於電子滲濾之足夠接觸的層沈積之金屬奈米線以提供適合之導電路徑。在其他實施例中，透明導電膜可包含熔融金屬奈米結構網路，已發現其展現所要電性質及光學性質。一般而言，奈米線可由一系列金屬形成，諸如銀、金、銻、錫、鐵、鈷、鉑、鈮、鎳、鈷、鈦、銅、及其合金，該等金屬歸因於高電導率可為合乎需要的。商業金屬奈米線可購自Sigma-Aldrich (Missouri, U.S.A.)、Cangzhou Nano-Channel Material有限公司(中國)、Blue Nano (North Carolina, U.S.A.)、EMFUTUR (西班牙)、Seashell Technologies (California, U.S.A.)、Aiden (韓國)、nanoComposix (U.S.A.)、Nanopyxis (韓國)、K&B (韓國)、ACS Materials (中國)、KeChuang Advanced Materials (中國)及Nanotrons (U.S.A.)。或者，亦可使用各種已知合成途徑或其變化形式合成銀奈米線。

對於適當之實施例，稀疏金屬導電層可形成在基板(在該基板之結構中可具有一或多個層)上。基板通常可經識別為自支撐膜或薄片結構。被稱作底塗層之薄的溶液加工層可視需要沿著基板膜之頂部表面且緊鄰稀疏金屬導電層下方置放。此外，稀疏金屬導電層可塗佈有一或多個額外層，其在稀疏金屬導電層之與基板相反之側上提供某種保護。一般而言，導電結構在最終產品中可置於任一定向中，亦即基板面朝外或基板抵靠著產品之支撐導電結構之表面。在一些實施例中，可塗覆複數個塗層(例如，底塗層及/或塗飾層)，且每一層可或不具有所選擇之奈米級著色劑。

參看圖1，代表性透明導電膜100包含基板102、底塗層104、稀疏金屬導電層106、塗飾層108、光學清澈黏接層110及保護性表面層112，但並非所有實施例均包括所有層。透明導電膜大體上包含稀疏金屬導電層及在稀疏金屬導電層之每一側上之至少一個層。透明導電膜之總厚度通常可具有自10微米至約3毫米(mm)之厚度；在另外的實

施例中，為自約15微米至約2.5 mm；且在其他實施例中，為自約25微米至約1.5 mm。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之厚度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。在一些實施例中，可選擇如所產生之膜之長度及寬度以適合於特定應用，以使得該膜可被直接引入以用於進一步加工成產品。在額外或替代實施例中，可選擇膜之寬度以用於特定應用，而膜之長度可為長的(其中期望該膜可經切分成用於使用之所要長度)。舉例而言，該膜可呈長薄片或卷形式。類似地，在一些實施例中，膜可成卷或呈另一大型標準格式，且該膜之元件可根據用於使用之所要長度及寬度而切分。

基板102大體上包含由適當之聚合物形成之耐久支撐層。在一些實施例中，基板可具有自約10微米至約1.5 mm之厚度；在另外的實施例中，為自約15微米至約1.25 mm；且在額外實施例中，為自約25微米至約1 mm。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內的基板之厚度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。具有極好透明度、低濁度及良好保護能力之適合之光學清澈聚合物可用於基板。適合之聚合物包括(例如)聚對苯二甲酸伸乙酯(PET)、聚萘二甲酸伸乙酯(PEN)、聚丙烯酸酯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚烯烴、聚氯乙烯、氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砜、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降冰片烯、聚酯、聚苯乙烯、聚胺基甲酸酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙酯、丙烯酸丁二烯苯乙烯共聚物、環狀烯烴聚合物、環狀烯烴共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物或其類似物。適合之商業聚碳酸酯基板包括(例如)MAKROFOL SR243 1-1 CG，可購自Bayer Material Science；TAP®塑膠，可購自TAP Plastics；及LEXAN™ 8010CDE，可購自SABIC Innovative Plastics。保護性表面層112可獨立地具有覆蓋與上文此段中所描述之基板相同的厚度範圍及組成範圍之厚度及組成。

可獨立地選擇以包括的視情況存在之底塗層104及/或視情況存在之塗飾層108可分別置於稀疏金屬導電層106下方或上方。視情況存在之塗層104、108可包含可固化聚合物，例如熱可固化或輻射可固化聚合物。用於塗層104、108之適合之聚合物描述於下文中，作為用於包括於金屬奈米線墨水中之黏合劑；且聚合物、相對應的交聯劑及添加劑的清單同樣適用於視情況存在之塗層104、108而無須在此明確地重複論述。塗層104、108可具有自約25 nm至約2微米之厚度；在另外的實施例中，為自約40 nm至約1.5微米；且在額外實施例中，為自約50 nm至約1微米。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之塗飾層厚度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。一般而言，塗飾層108之小厚度允許經由塗飾層108導電，以使得可電連接至稀疏金屬導電層106，但在一些實施例中，塗飾層可包含子層，其中經由一些子層但不一定經由所有子層提供電導率。

視情況存在之光學清澈黏接層110可具有自約10微米至約300微米之厚度；在另外的實施例中，為自約15微米至約250微米；且在其他實施例中，為自約20微米至約200微米。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內的光學清澈黏接層之厚度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。適合之光學清澈黏著劑可為接觸黏著劑。光學清澈黏著劑包括(例如)可塗佈組合物及膠帶。可獲得基於丙烯酸系或聚矽氧烷化學性質的UV可固化液體光學清澈黏著劑。適合之膠帶為可商購的，例如購自Lintec公司(MO系列)；Saint Gobain Performance Plastics (DF713系列)；Nitto Americas (Nitto Denko) (LUCIACS CS9621T及LUCIAS CS9622T)；DIC公司(DAITAC LT系列OCA、DAITAC WS系列OCA及DAITAC ZB系列)；PANAC Plastic Film公司(PANACLEAN系列)；Minnesota Mining and Manufacturing (3M，美國明尼蘇達州-產品編號8146,8171,8172,8173及類似產品)；

及Adhesive Research (例如，產品8932)。

遞送到稀疏金屬導電層106之基板上之奈米線之量可涉及因素之平衡以達成所要量的透明度及電導率。雖然奈米線網路之厚度原則上可使用掃描電子顯微法評估，但網路可相對稀疏以提供光學透明度，其可使測量複雜化。一般而言，稀疏金屬導電結構(例如，熔融金屬奈米線網路)將具有不超過約5微米之平均厚度；在另外的實施例中，不超過約2微米；且在其他實施例中，為自約10 nm至約500 nm。然而，稀疏金屬導電結構通常為相對敞開結構，其具有次微米尺度之大量表面紋理。奈米線之裝載量可提供可易於評估之有用網路參數，且裝載值提供與厚度相關之替代參數。因此，如本文中所使用，奈米線在基板上之裝載量一般呈現為一平方公尺基板中奈米線的毫克量。一般而言，金屬導電網路(不管是否熔融)可具有自約0.1毫克(mg)/m²至約300 mg/m²之裝載；在另外的實施例中，為自約0.5 mg/m²至約200 mg/m²；且在其他實施例中，為自約1 mg/m²至約150 mg/m²。透明導電層可包含導電網路中自約0.05 wt%至約70 wt%之金屬；在其他實施例中，為自約0.075 wt%至約60 wt%；且在另外的實施例中，為自約0.1 wt%至約50 wt%之金屬。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之厚度、金屬裝載量及濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。若稀疏金屬導電層經圖案化，則厚度及裝載論述僅適用於金屬未由於圖案化製程被排除或顯著減少之區域。除聚合物黏合劑及其他加工助劑及其類似物之外，稀疏金屬導電層亦可包含奈米級著色劑。上文針對透明聚合物層中的裝載所描述之奈米級著色劑之濃度之範圍通常亦適用於稀疏金屬導電層。以另一方式表達，用於形成稀疏金屬導電元件之金屬奈米線與奈米級著色劑之重量比可為自約250:1至約5:1；且在另外的實施例中，為自約100:1至約10:1。有可能在相關實施例中，併入至稀疏金屬導電層中之金屬奈米結構可或可不

熔融或部分熔融至熔融金屬奈米結構網路中，但除非明確陳述，否則對具有熔融金屬奈米結構網路之層中之金屬奈米結構之引用通常係指不管金屬奈米結構是否熔融至網路中之結構。在稀疏金屬導電層中引入金屬奈米板之情況下，未觀察到電導率或色彩預期的明顯改變。相對應地，對作為奈米級著色劑之金屬奈米結構之引用並非係指併入至熔融金屬奈米結構網路中之金屬奈米線。

一般而言，在上文對於膜100之特定組份的總體厚度範圍內，層102、104、106、108、110、112可再分成子層，例如具有不同於其他子層之組成。舉例而言，塗飾層可包含具有不同性質增進組份之子層。因此，可形成更為複雜之層堆疊。可類似於特定層內之其他子層或可不類似於特定層內之其他子層地加工子層，例如一個子層可經層壓而另一子層可經塗佈及固化。舉例而言，可為塗層供應奈米級著色劑，且可為在此層上方之另一層供應性質增進奈米粒子，諸如奈米金剛石，以提供保護性硬度。具有性質增進奈米粒子(諸如，奈米金剛石)之聚合物塗層描述於Virkar等人之名為「用於透明塗層及透明導電膜之性質增進填料(Property Enhancing Fillers for Transparent Coatings and Transparent Conductive films)」之同在申請中之美國專利申請案14/577,669中，該案以引用之方式併入本文中。

對於一些應用，需要使膜之導電部分圖案化以引入所要官能性，諸如觸碰感測器之不同區域。可藉由改變基板表面上之金屬裝載(藉由在所選擇之位置處印刷金屬奈米線(而其他位置實際上沒有金屬)，或在熔融奈米線(若在特定實施例中熔融奈米線)之前及/或之後自所選擇之位置蝕刻或以其他方式剝蝕金屬)來執行圖案化。對於適當之實施例，已發現可在具有基本上等效之金屬裝載之情況下在層之熔融與不熔融部分之間達成電導率之高對比度，以使得可藉由選擇性地熔融金屬奈米線執行圖案化。此基於熔融而進行圖案化之能力提供

基於奈米線之選擇性熔融(例如，經由選擇性遞送熔融溶液或蒸氣)之重要額外圖案化選項。基於金屬奈米線之選擇性熔融之圖案化描述於上述'833申請案及'669申請案中。

作為示意性實例，熔融金屬奈米結構網路可沿著基板表面120形成導電圖案，其中複數個導電路徑122、124及126由電阻性區域128、130、132、134環繞，如圖2中所示。如圖2中所展示，熔融區與對應於導電路徑122、124及126之三個不同導電區域相對應。儘管已經在圖2中說明三個獨立連接之導電區域，但應理解，可按需要形成具有兩個、四個或四個以上導電獨立導電路徑或區域之圖案。對於許多商業應用，可形成具有大量元件之相當錯綜之圖案。詳言之，藉由適用於圖案化本文中所描述之膜的可用之圖案化技術，可形成具有高解析度特徵之極精細圖案。類似地，可按需要選擇特定導電區域之形狀。

透明導電膜通常建立在稀疏金屬導電元件(其經沈積以形成膜之官能性特徵)周圍。使用適當之膜加工方法將各種層塗佈、層壓或以其他方式添加至結構。進一步在下文熔融金屬奈米結構層之內容脈絡中描述稀疏金屬導電層之沈積，但未熔融金屬奈米線塗層可類似地經沈積(不過不存在熔融組份)。

稀疏金屬導電層通常經溶液塗佈於基板上，在該基板之頂部上可或可不具有接著形成相鄰於稀疏金屬導電層之底塗層的塗層。在一些實施例中，塗飾層可經溶液塗佈於稀疏金屬導電層上。可執行藉由應用UV光、熱或其他輻射之交聯以使塗層及/或稀疏金屬導電層中之聚合物黏合劑交聯，此可以一個步驟或多個步驟執行。

稀疏金屬導電層

稀疏金屬導電層通常由金屬奈米線形成。藉由足夠的裝載及所選擇之奈米線性質，可藉由具有相對應的適當之光學性質之奈米線達成合理的電導率。預期本文中所描述之穩定膜結構可對於具有各種稀

疏金屬導電結構之膜產生所要效能。然而，已藉由熔融金屬奈米結構網路達成尤其所要之性質。

如上文所概述，已經開發若干實用方法以實現金屬奈米線熔融。可平衡金屬裝載以達成所要位準之電導率以及良好光學性質。一般而言，金屬奈米線加工可經由沈積兩種墨水(其中第一墨水包含金屬奈米線且第二墨水包含熔融組合物)，或經由沈積將熔融元件組合至金屬奈米線分散液中之墨水而實現。墨水可或可不進一步包含額外加工助劑、黏合劑或其類似物。可選擇適合之圖案化方法以適用於特定墨水系統。

一般而言，用於形成金屬奈米結構網路之一或多種溶液或墨水可共同地包含良好地分散之金屬奈米線、熔融劑及視情況存在之額外組份，例如，聚合物黏合劑、交聯劑、濕潤劑(例如，界面活性劑)、增稠劑、分散劑、其他視情況存在之添加劑或其組合。用於金屬奈米線墨水及/或熔融溶液(若不同於奈米線墨水)之溶劑可包含水性溶劑、有機溶劑或其混合物。詳言之，適合之溶劑包括(例如)水、醇、酮、酯、醚(諸如，二醇醚)、芳族化合物、烷烴及其類似物及其混合物。特定溶劑包括(例如)水、乙醇、異丙醇、異丁醇、第三丁醇、甲基乙基酮、二醇醚、甲基異丁基酮、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)、碳酸二甲酯或其混合物。儘管應基於形成金屬奈米線之良好分散液之能力選擇溶劑，但溶劑亦應與其他所選擇之添加劑相容以使添加劑可溶於溶劑。對於熔融劑以及金屬奈米線包括於單一溶液中之實施例，溶劑或其組份可或可不為熔融溶液之明顯組份(諸如，醇)且若需要則可相應地選擇。

呈單墨水或雙墨水組態之金屬奈米線墨水可包括自約0.01至約1重量%之金屬奈米線；在另外的實施例中，為自約0.02至約0.75重量%之金屬奈米線；且在額外實施例中，為自約0.04至約0.5重量%之金

屬奈米線。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之金屬奈米線濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。金屬奈米線濃度影響基板表面上之金屬之裝載以及墨水之物理性質。

一般而言，奈米線可由一系列金屬形成，諸如銀、金、鈮、錫、鐵、鈷、鉑、鈮、鎳、鈷、鈦、銅、及其合金，其歸因於高電導率可為合乎需要的。商業金屬奈米線可購自Sigma-Aldrich (Missouri, U.S.A.)、Cangzhou Nano-Channel Material有限公司(中國)、Blue Nano (North Carolina, U.S.A.)、EMFUTUR (西班牙)、Seashell Technologies (California, U.S.A.)、Aiden (韓國)、nanoComposix (U.S.A.)、Nanopyxis (韓國)、K&B (韓國)、ACS Materials (中國)、KeChuang Advanced Materials (中國)及Nanotrons (U.S.A.)。銀尤其提供極佳電導率，且商業銀奈米線為可獲得的。或者，銀奈米線亦可使用各種已知合成途徑或其變化形式合成。為了具有良好透明度及低濁度，奈米線需要具有一系列小直徑。詳言之，金屬奈米線需要具有不超過約250 nm之平均直徑；在另外的實施例中，為不超過約150 nm；且在其他實施例中，為自約10 nm至約120 nm。關於平均長度，預期具有較長長度之奈米線在網路內提供較佳電導率。一般而言，金屬奈米線可具有至少1微米之平均長度；在另外的實施例中，為至少2.5微米；且在其他實施例中，為自約5微米至約100微米，但未來開發之改良合成技術可使得較長奈米線成為可能。可指定縱橫比為平均長度除以平均直徑之比率，且在一些實施例中，奈米線可具有至少約25之縱橫比；在另外的實施例中，為自約50至約10,000；且在額外實施例中，為自約100至約2000。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之奈米線尺寸之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

聚合物黏合劑及溶劑通常經一致地選擇使得聚合物黏合劑可溶於或可分散於溶劑中。在適當之實施例中，金屬奈米線墨水大體上包

含自約0.02至約5重量%之黏合劑；在另外的實施例中，為自約0.05至約4重量%之黏合劑；且在額外實施例中，為自約0.1至約2.5重量%之聚合物黏合劑。在一些實施例中，聚合物黏合劑包含可交聯有機聚合物，諸如輻射可交聯有機聚合物及/或熱可固化有機黏合劑。為了促進黏合劑之交聯，在一些實施例中，金屬奈米線墨水可包含自約0.0005 wt%至約1 wt%之交聯劑；在另外的實施例中，為自約0.002 wt%至約0.5 wt%；且在額外實施例中，為自約0.005 wt%至約0.25 wt%。奈米線墨水可視需要包含流變改質劑或其組合。在一些實施例中，墨水可包含濕潤劑或界面活性劑以降低表面張力，且濕潤劑可用於改良塗層性質。濕潤劑通常可溶於溶劑。在一些實施例中，奈米線墨水可包含自約0.01重量%至約1重量%之濕潤劑；在另外的實施例中，為自約0.02至約0.75重量%；且在其他實施例中，為自約0.03至約0.6重量%之濕潤劑。增稠劑可視需要作為流變改質劑使用以穩定分散液且減少或消除沉降。在一些實施例中，奈米線墨水可視需要包含自約0.05至約5重量%之增稠劑；在另外的實施例中，為自約0.075至約4重量%；且在其他實施例中，為自約0.1至約3重量%之增稠劑。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之黏合劑、濕潤劑及增稠劑濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

一系列聚合物黏合劑可適於溶解/分散於金屬奈米線之溶劑中，且適合之黏合劑包括已為塗層應用開發之聚合物。硬塗層聚合物(例如，輻射可固化塗層)為可商購的，例如作為可經選擇以用於溶解於水性或非水性溶劑中的用於一系列應用之硬塗層材料。適合之類別之輻射可固化聚合物及/或熱可固化聚合物包括(例如)聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、含有環氧基之聚合物及其混合物。商業聚合物黏合劑之實例包括(例如)NEOCRYL®品牌丙烯酸系樹脂(DMS

NeoResins)、JONCRYL® 品牌丙烯酸系共聚物(BASF Resins)、ELVACITE® 品牌丙烯酸系樹脂(Lucite International)、SANCURE® 品牌胺基甲酸酯(Lubrizol Advanced Materials)、乙酸丁酸纖維素聚合物(來自Eastman™ Chemical之CAB品牌)、BAYHYDROL™ 品牌聚胺基甲酸酯分散液(Bayer Material Science)、UCECOAT® 品牌聚胺基甲酸酯分散液(Cytec Industries有限公司)、MOWITOL® 品牌聚乙烯醇縮丁醛(Kuraray America有限公司)、纖維素醚(例如,乙基纖維素或羥丙基甲基纖維素)、其他基於多醣之聚合物(諸如,聚葡萄糖胺糖及果膠)、類似聚乙酸乙烯酯之合成聚合物及其類似物。聚合物黏合劑可在曝露於輻射之後自交聯,及/或其可與光引發劑或其他交聯劑交聯。在一些實施例中,光交聯劑可在曝露於輻射之後形成自由基,且隨後自由基基於自由基聚合機制而引發交聯反應。適合之光引發劑包括(例如)可商購之產品,諸如IRGACURE® 品牌(BASF)、GENOCURE™ 品牌(Rahn USA公司)及DOUBLECURE® 品牌(Double Bond Chemical Ind.有限公司)、其組合或其類似物。

濕潤劑可用於改良金屬奈米線墨水之可塗佈性以及金屬奈米線分散液之品質。詳言之,濕潤劑可降低墨水之表面能以使得墨水在塗佈之後很好地擴散至表面上。濕潤劑可為界面活性劑及/或分散劑。界面活性劑為起到降低表面能作用之一類材料,且界面活性劑可改良材料之溶解性。界面活性劑通常具有有助於其性質之親水性分子部分及疏水性分子部分。廣泛範圍之界面活性劑,諸如非離子界面活性劑、陽離子界面活性劑、陰離子界面活性劑、兩性離子界面活性劑,為可商購的。在一些實施例中,若與界面活性劑相關聯之性質不成問題,則非界面活性劑之濕潤劑(例如,分散劑)亦為此項技術中已知的且可有效地改良墨水之濕潤能力。適合之商業濕潤劑包括(例如)COATOSIL™ 品牌經環氧基官能化之矽烷寡聚物(Momentum

Performance Materials)、SILWET™ 品牌有機聚矽氧界面活性劑 (Momentum Performance Materials)、THETAWET™ 品牌短鏈非離子氟界面活性劑 (ICT Industries 有限公司)、ZETASPERSE® 品牌聚合分散劑 (Air Products 有限公司)、SOLSPERSE® 品牌聚合分散劑 (Lubrizol)、XOANONS WE-D545 界面活性劑 (Anhui Xoanons Chemical 有限公司)、EFKA™ PU 4009 聚合分散劑 (BASF)、MASURF FP-815 CP、MASURF FS-910 (Mason Chemicals)、NOVEC™ FC-4430 氟化界面活性劑 (3M)，其混合物及其類似物。

增稠劑可用於藉由減少或消除自金屬奈米線墨水的固體沈降來改良分散液之穩定性。增稠劑可或可不明顯改變墨水之黏度或其他流體性質。適合之增稠劑為可商購的且包括(例如)CRAYVALLAC™ 品牌改質尿素(諸如LA-100) (Cray Valley Acrylics, USA)、聚丙烯醯胺、THIXOL™ 53L 品牌丙烯酸系增稠劑、COAPUR™ 2025、COAPUR™ 830W、COAPUR™ 6050、COAPUR™ XS71 (Coatex 有限公司)、BYK® 品牌改質尿素 (BYK Additives)、Acrysol DR 73、Acrysol RM-995、Acrysol RM-8W (Dow Coating Materials)、Aquaflow NHS-300、Aquaflow XLS-530 疏水性改質聚醚增稠劑 (Ashland 有限公司)、Borchi Gel L 75 N、Borchi Gel PW25 (OMG Borchers) 及其類似物。

如上文所示，用於沈積稀疏金屬導電層之墨水可進一步包含奈米級著色劑。適合之奈米級著色劑包括(例如)金屬奈米結構著色劑以及上文所呈現之其他奈米級顏料(其特定地併入至本論述中)。此外，上文在塗層之內容脈絡中概述奈米級著色劑大小之範圍且該等範圍類似地併入在此。形成稀疏金屬導電層之溶液可包含自約0.0001 wt%至約2.5 wt%之奈米級著色劑；在另外的實施例中，為自約0.0002 wt%至約2 wt%；且在額外實施例中，為自約0.0005 wt%至約1.5 wt%之奈米級著色劑。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內

之奈米粒子濃度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

額外添加劑可添加至金屬奈米線墨水，該等添加劑通常各自呈不超過約5重量%之量；在另外的實施例中，為不超過約2重量%；且在另外的實施例中，為不超過約1重量%。其他添加劑可包括(例如)抗氧化劑、UV穩定劑、去泡劑或抗起泡劑、抗沈降劑、黏度改質劑或其類似物。

如上文所示，金屬奈米線之熔融可經由各種劑實現。在不希望受理論限制之情況下，咸信熔融劑使金屬離子活動，且自由能似乎在熔融過程中降低。在一些實施例中，過度的金屬遷移或生長可導致光學性質之退化，因此可經由以合理受控方式使平衡偏移(通常持續短時間段)以產生足夠的熔融來達成所要結果，以獲得所要電導率同時維持所要光學性質。在一些實施例中，可經由溶液之局部乾燥以提高組份之濃度來控制熔融過程之起始，且可(例如)經由對金屬層之沖洗或更為完全之乾燥實現熔融過程之淬滅。熔融劑可連同金屬奈米線一起併入至單一墨水中。單一墨水溶液可提供對熔融過程之適當控制。

在一些實施例中，使用起初沈積稀疏奈米線膜之製程，且沈積或不沈積另一墨水之後續加工為將金屬奈米線熔融至導電之金屬奈米結構網路中作準備。熔融過程可藉由受控的曝露於熔融蒸氣及/或經由溶液中熔融劑之沈積執行。稀疏金屬導電層通常形成在所選擇之基板表面上。所沈積之奈米線膜通常經乾燥以去除溶劑。加工可被調適用於膜之圖案化。

對於金屬奈米線墨水之沈積，可使用任一合理之沈積方法，諸如浸塗、噴塗、刀口塗佈、棒塗、梅爾桿塗佈、狹縫型擠壓式塗佈、凹版印刷、旋塗或其類似方法。墨水可具有針對所要沈積方法之藉由添加劑適當調整之性質，諸如黏度。類似地，沈積方法控制所沈積之液體之量，且墨水之濃度可經調整以提供金屬奈米線在表面上之所要

裝載。在藉由分散液形成塗層之後，稀疏金屬導電層可經乾燥以去除液體。

可(例如)藉由空氣加熱槍、烘箱、熱燈或其類似物乾燥膜，但在一些實施例中，可經空氣乾燥之膜可為合乎需要的。在一些實施例中，在乾燥期間膜可加熱至自約50°C至約150°C之溫度。在乾燥之後，膜可(例如)藉由醇或其他溶劑或溶劑摻合物(諸如，乙醇或異丙醇)洗滌一或多次以去除過量固體來降低濁度。圖案化可以若干方便的方式達成。舉例而言，金屬奈米線之印刷可直接導致圖案化。另外或替代地，微影技術及/或剝蝕方法可用於在熔融之前或之後去除金屬奈米線之部分以形成圖案。一或多個塗飾層可塗覆於稀疏金屬導電層上方，如上文所描述。

覆蓋稀疏金屬導電層之光學清澈黏接層及較厚保護膜可經形成而在適當之位置中具有孔或其類似物，以提供至導電層之電連接。一般而言，各種聚合物膜加工技術及設備可用於此等聚合物薄片之加工，且在所屬領域中該等設備及技術十分完備，且未來開發之加工技術及設備可相應地經調適用於本文中之材料。

色相調整之膜之性質

通常選擇奈米級著色劑以提供對透明膜之所要色彩調整而不減少總透明度超過可接受的量。可接受量之透明度降低可為應用特定的。在一些實施例中，進一步需要具有奈米級著色劑之膜具有持續之低濁度。詳言之，已經發現奈米板及奈米殼層提供良好色彩調整以及對濁度之低貢獻。一般而言，透明膜進一步包含透明導電層，諸如稀疏金屬導電層。

在稀疏金屬導電層之內容脈絡中，可選擇著色劑以降低CIE色彩標度中之 b^* 之總體值。可發現高度導電之稀疏金屬導電層具有黃色色調，且 b^* 之降低可導致膜之較白外觀。如實例中所表明，已經發現若

干特定奈米級著色劑成功地降低膜之 b^* 值。另外或替代地，可經由併入有所選擇之奈米級著色劑而引入所選擇之色彩或色彩圖案。舉例而言，可引入著色面板之圖案。

在一些實施例中，相對於不含奈米級著色劑之相對應的膜，奈米級著色劑可導致 b^* 降低至少約0.2；在另外的實施例中；為至少約0.25；且在額外實施例中，為至少約0.3。此外，可能需要透明膜之 b^* 之絕對值不超過1.2；在另外的實施例中，為不超過1.1；且在額外實施例中，為不超過1.0之值。對於具有所要的較白透射之實施例，具有奈米級著色劑之膜中 a^* 之絕對值可不超過約1；在額外實施例中，為不超過約0.65；在其他實施例中，為不超過約0.6；且在另外的實施例中，為不超過約0.5。一般熟習此項技術者應認識到，涵蓋在上述明確範圍內之光學參數之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。 b^* 及 a^* 之值可使用標準CIE DE2000，中心國際照明委員會(國際照明委員會)中之方程式評估，參見Colorimetry，第3版，CIE，2004，其以引用之方式併入本文中。可使用商業分光光度計及軟體(諸如，Konica Minolta分光光度計CM-3700A以及SpectraMagic™ NX軟體)執行此等計算。

透明導電膜之一般電性質及光學性質在以下部分中呈現，且在下文中論述奈米級著色劑對此等性質之一系列影響。為了併入至透明導電膜之透明塗層中或直接併入至用於形成稀疏金屬導電層之墨水中，相對於不含奈米級著色劑之等效膜，經裝載之塗飾層通常並不明顯提高具有薄塗飾層之稀疏金屬導電層之薄層電阻，且在一些實施例中，薄層電阻提高不超過約20%；在另外的實施例中，為不超過約15%；且在額外實施例中，為不超過約10% (相對於不含奈米級著色劑之對應膜之薄層電阻)。在達成 b^* 之所要降低的同時，相對於不含奈米級著色劑之對應膜，在一些實施例中，奈米級著色劑可將相對於

入射可見光的以透射百分比為單位之總透射降低小於約3；且在另外的實施例中，為小於約2；且在一些實施例中，為不超過約1.5。此外，可能需要濁度不會由於膜中之奈米級著色劑而大量提高。在一些實施例中，相對於不含奈米級著色劑之對應膜，以百分比為單位之濁度之量測值的增加不超過約0.5；在另外的實施例中，為不超過約0.4；在額外實施例中，為不超過約0.3；在其他實施例中，為不超過約0.25；在一些實施例中，為不超過約0.2；且在額外實施例中，為不超過約0.15。儘管到目前為止所測試之奈米級顏料會明顯提高濁度，但在具有銀奈米板及銀奈米殼層之一些實施例中，實際上觀察到濁度降低，因此處於適當濃度之一些奈米級著色劑除可用於改良透射光之白度之外，亦可用於降低濁度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之薄層電阻提高、總透射率改變及濁度改變之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

在一些實施例中，相對於對應未裝載膜之濁度值(呈通常報告為百分比之濁度單位)，濁度值可提高。

透明導電膜-電性質及光學性質

稀疏金屬導電層(例如，熔融金屬奈米結構網路)可提供低電阻同時提供良好光學性質。因此，膜可用作透明導電電極或其類似物。透明導電電極可適合於一系列應用，諸如沿太陽能電池之光接收表面之電極。對於顯示器且尤其觸控螢幕，膜可經圖案化以提供由該膜形成之導電圖案。具有經圖案化膜之基板通常在圖案之各別部分具有良好光學性質。

薄膜之電阻可表達為薄層電阻，其以歐姆每平方之單位(Ω/\square 或歐姆/平方)報告以區分薄層電阻值與根據與量測過程相關之參數的塊體電阻值。膜之薄層電阻通常使用四點探針量測或另一適合之過程量測。在一些實施例中，熔融金屬奈米線網路可具有不超過約300歐姆/

平方之薄層電阻；在另外的實施例中，為不超過約200歐姆/平方；在額外實施例中，為不超過約100歐姆/平方；且在其他實施例中，為不超過約60歐姆/平方。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之薄層電阻之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。視特定應用而定，用於裝置之薄層電阻之商業規格可不一定係針對較低薄層電阻值(諸如當可涉及額外成本時)，且當前商業上相關值可為作為不同品質及/或大小的觸控螢幕之目標值的(例如)270歐姆/平方，對比150歐姆/平方、對比100歐姆/平方、對比50歐姆/平方、對比40歐姆/平方、對比30歐姆/平方或30歐姆/平方以下，且此等值中之每一者界定作為範圍之端點的特定值之間的範圍，諸如270歐姆/平方至150歐姆/平方、270歐姆/平方至100歐姆/平方、150歐姆/平方至100歐姆/平方及其類似者，其中界定15個特定範圍。因此，較低成本之膜可適合於某些應用，代價是適當較高之薄層電阻值。一般而言，可藉由增加奈米線之裝載來降低薄層電阻，但出於其他角度，增加之裝載可能並非為合乎需要的，且金屬裝載僅為達成低薄層電阻值之許多因素中的一個因素。

對於作為透明導電膜之應用，需要熔融金屬奈米線網路或其他稀疏金屬導電層維持良好光學透明度。原則上，光學透明度與裝載反向相關，較高裝載導致透明度降低，但對網路之加工亦可明顯影響透明度。此外，可選擇聚合物黏合劑及其他添加劑以維持良好光學透明度。可相對於穿過基板的透射光評估光學透明度。舉例而言，可藉由使用UV可見光分光光度計及量測經由導電膜及支撐基板之總透射來量測本文中所描述之導電膜之透明度。透射率為透射光強度(I)與入射光強度(I_0)之比率。可藉由將所量測之總透射率(T)除以穿過支撐基板之透射率(T_{sub})來估計經由膜之透射率(T_{film})。 $(T = I/I_0$ 且 $T/T_{sub} = (I/I_0)/(I_{sub}/I_0) = I/I_{sub} = T_{film})$ 。因此，可校正所報告之總透射以去除穿

過基板之透射，從而僅獲得導電層、塗飾層或其他組份之透射。雖然通常需要具有跨越可見光譜之良好光學透明度，但為方便起見，可報告550 nm波長之光的光學透射。替代或另外地，透射可被報告為400 nm至700 nm波長之光之總透射率，且此類結果報告於以下實例中。一般而言，對於熔融金屬奈米線膜，對550 nm透射率及400 nm至700 nm之總透射率(或為方便起見僅用「總透射率」)之量測無質的差別。在一些實施例中，由熔融網路形成之膜具有至少80%之總透射率(TT%)；在另外的實施例中，為至少約85%；在額外實施例中，為至少約90%；在其他實施例中，為至少約94%；且在一些實施例中，為自約95%至約99%。透明聚合物基板上之膜之透明度可使用標準ASTM D1003 (「Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics」)評估，該標準以引用之方式併入本文中。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之透射率之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。當在以下基板之實例中調整膜之所量測之光學性質時，膜具有極好透射與濁度值，這些性質連同所觀測到的低薄層電阻一起達成。

熔融金屬網路亦可具有低濁度以及可見光之高透射，同時具有合乎需要的低薄層電阻。可基於上文所引用之ASTM D1003使用濁度計來量測濁度，且可去除基板之濁度貢獻以提供透明導電膜之濁度值。在一些實施例中，經燒結之網路膜可具有不超過約1.2%之濁度值；在另外的實施例中，為不超過約1.1%；在額外實施例中，為不超過約1.0%；且在其他實施例中，為自約0.9%至約0.2%。如實例中所描述，藉由適當選擇之銀奈米線，已同時實現極低的濁度與薄層電阻之值。可調整裝載來平衡薄層電阻值與濁度值，具有極低濁度值同時可能仍具有良好薄層電阻值。具體言之，可在薄層電阻值為至少約45 歐姆/平方之情況下達成不超過0.8%且在另外的實施例中自約0.4%至

約0.7%之濁度值。此外，可在薄層電阻值為約30歐姆/平方至約45歐姆/平方之情況下實現0.7%至約1.2%且在一些實施例中約0.75%至約1.05%之濁度值。所有此等膜均維持良好光學透明度。一般熟習此項技術者將認識到，涵蓋在上述明確範圍內之濁度之額外範圍，且該等範圍在本發明範圍內。

關於多層膜之對應性質，通常選擇額外組份以對光學性質具有小影響，且各種塗層及基板為可商購的以用於透明元件中。適合之光學塗層、基板及相關聯之材料概述於上文中。結構材料中之一些可為電絕緣的，且若使用較厚絕緣層，則可圖案化膜以提供若干位置，在該等位置處穿過絕緣層之間隙或空隙可提供對原本內嵌的導電元件之存取及電接觸。

觸碰感測器

本文中所描述之透明導電膜可有效併入至可經調適用於供許多電子裝置使用之觸控螢幕之觸碰感測器中。此處大體上描述一些代表性實施例，但透明導電膜可經調適用於其他所要設計。觸碰感測器之常見特徵通常為存在在自然狀態下(亦即，當未經觸碰或未以其他方式經外部接觸時)處於間隔組態的兩個透明導電電極結構。對於基於電容操作之感測器，介電層通常在兩個電極結構之間。參看圖3，代表性的基於電容之觸碰感測器202包含顯示組件204、視情況存在之底部基板206、第一透明導電電極結構208、介電層210(諸如，聚合物或玻璃薄片)、第二透明導電電極結構212、視情況存在之頂部蓋214及量測與對感測器之觸碰相關聯之電容改變的量測電路216。參看圖4，代表性的基於電阻之觸碰感測器240包含顯示組件242、視情況存在之下部基板244、第一透明導電電極結構246、第二透明導電電極結構248、支撐處於自然組態之電極結構之間隔組態的支撐結構250、252，上部覆蓋層254及電阻量測電路256。

顯示組件204、242可為(例如)基於LED之顯示器、LCD顯示器或其他所要顯示器組件。基板206、244及覆蓋層214、254可為獨立透明聚合物薄片或其他透明薄片。支撐結構可由介電材料形成，且感測器結構可包含額外支撐件以提供所要穩定裝置。量測電路216、256在所屬領域中已知。

透明導電電極208、212、246及248可使用熔融金屬網路或其他稀疏金屬導電層有效地形成，稀疏金屬導電層可適當地經圖案化以形成不同感測器，但在一些實施例中，稀疏金屬導電層形成一些透明電極結構，而裝置中之其他透明電極結構可包含諸如氧化銻錫、摻雜鋁之氧化鋅或其類似物之材料。可能需要使電極結構中之一或多者中的經圖案化之膜形成感測器，使得透明導電結構中之複數個電極可用於提供與觸碰過程相關之位置資訊。用於形成圖案化觸碰感測器之圖案化透明導電電極之使用係描述於(例如)Miyamoto等人之名為「觸碰感測器、具有觸碰感測器之顯示器及用於產生位置資料之方法(Touch Sensor, Display With Touch Sensor, and Method for Generating Position Data)」的美國專利8,031,180及Sakata等人之名為「窄框觸控輸入薄片、其製造方法及窄框觸控輸入薄片中所使用之導電薄片(Narrow Frame Touch Input Sheet, Manufacturing Method of Same, and Conductive Sheet Used in Narrow Frame Touch Input Sheet)」的公開美國專利申請案2012/0073947中，此二案均以引用之方式併入本文中。

實例

以下實例涉及將裝載奈米級著色劑之聚合物前驅物溶液塗佈至適當之基板上。藉由銀奈米板、奈米顏料、銀奈米帶、金殼層/矽石奈米球及金包封之銀奈米板呈現表明奈米級著色劑對色相之影響的實例。實例涉及與導致形成透明導電膜之熔融金屬導電網路相關聯之奈米級著色劑。藉由在具有熔融金屬奈米結構網路之導電層或置於具有

熔融金屬奈米結構網路之層上方之塗層中之奈米級著色劑呈現實例。使用來自兩個不同商業來源之銀奈米線形成熔融金屬奈米結構網路。一般而言，包括奈米級著色劑中的一些明顯降低 b^* 而不會不可接受地降低其他性質。

本文中所描述之測試涉及在PET聚酯基板上形成熔融金屬奈米結構網路以及對其他材料(諸如，氧化銦錫(ITO)膜)之某種測試。熔融金屬奈米結構網路係用具有熔融組合物之包含銀奈米線之單一墨水形成。在熔融金屬奈米結構網路或ITO膜上方塗覆聚合物硬塗層。在整體結構中，對色彩參數 b^* 之貢獻可由膜之各種組份產生，因此呈現僅有PET基板且無透明導電層時的一組實驗結果以僅展示基板之影響。

以下實例中使用平均直徑在25 nm與50 nm之間且平均長度為10微米至30微米之商業銀奈米線。銀奈米線墨水基本上如Li等人的名為「用於形成具有熔融網路之透明導電膜之金屬奈米線墨水(Metal Nanowire Inks for the Formation of Transparent Conductive Films With Fused Networks)」之同在申請中之美國專利申請案14/448,504之實例5中所描述，該專利申請案以引用之方式併入本文中。金屬奈米線墨水包含0.1 wt%至1.0 wt%之間的量的銀奈米線；0.05 mg/ml與2.5 mg/ml之間的銀離子；及濃度為約0.01 wt%至1 wt%的基於纖維素之黏合劑。銀奈米線墨水為具有少量醇之水性溶液。墨水被狹縫塗佈至PET聚酯膜上。在塗佈奈米線墨水之後，膜接著在烘箱中在100°C下加熱10分鐘以乾燥該等膜。ITO膜係由從Sigma-Aldrich獲得之材料形成，該膜經設計以具有近似100歐姆/平方之薄層電阻。在以下特定實例中描述塗飾層之形成程序。

使用濁度儀量測膜樣品之總透射(TT)及濁度。為了調整以下樣品之濁度量測，可自量測中減去基板濁度值，從而僅得到透明導電膜之大致濁度量測。儀器經設計以基於ASTM D 1003標準(「透明塑膠之

濁度及發光透射率之標準測試方法」)評估光學性質，該標準以引用之方式併入本文中。此等膜之總透射及濁度包括PET基板，PET基板之基礎總透射及濁度分別為約92.9%及0.1%至0.4%。在以下實例中，呈現熔融金屬奈米線墨水之兩個不同調配物以及光學與薄層電阻量測結果。CIELAB值 b^* 及 a^* 係使用商業軟體根據藉由具有SpectraMagic™ NX軟體之Konica Minolta分光光度計CM-3700A進行之量測判定。

藉由4點探針法、非接觸式電阻計或藉由量測膜之電阻(藉由使用銀漿料形成之兩個固體(不透明)的銀線所界定之正方形)量測薄層電阻，在一些實施例中，為了進行薄層電阻量測，有時使用一對平行的銀漿料條帶，其係藉由將漿料塗刷至樣品之表面上以界定正方形或矩形形狀，接著在大致120°C下將樣品退火20分鐘以便固化及乾燥銀漿料而形成。將鱷魚夾連接至銀漿料條帶，且將導線連接至商業電阻量測裝置。

實例1 在具有導電層之透明基板上方的商業塗飾層中之銀奈米板之影響

此實例測試併入有商業塗飾層(其併入有銀奈米板)之透明導電膜之光學性質，用非導電基板上之兩個樣品進行比較。

藉由形成具有銀奈米板之塗飾層而不形成稀疏金屬導電層來製備第一組之三個樣品。用商業硬塗層聚合物及商業銀奈米板(其具有接近550 nm之光學吸收最大值)之溶液形成塗飾層。銀奈米板具有聚乙烯吡咯啉酮(PVP)塗層。狹縫塗佈塗佈溶液達到1密耳(約25微米)之濕厚度。乾燥且藉由UV光交聯塗層。基板包括兩個商業雙硬塗佈之PET，一個為50微米厚之透明膜且另一個為125微米厚之透明膜，且一個透明膜塗佈有經設計以產生約100歐姆/平方之氧化銻錫(ITO)。結果呈現在表1及圖5中。奈米板可有效地適度減小 b^* ，但塗佈ITO之基板之 b^* 較高。

表 1

基板	奈米板(NPL) (wt%)	b* wo/NPL	b* w/NPL
塗佈ITO	0.004%	3.230	2.995
PET-1 (50微米)	0.004%	0.455	0.330
PET-2 (125微米)	0.004%	0.650	0.460

藉由塗佈至具有熔融金屬奈米結構網路之基板上之塗層獲得額外結果。藉由將銀奈米線墨水塗佈至透明基板上且加以乾燥來製備基板。在乾燥之後，層包含熔融金屬奈米結構網路，其中導電層之薄層電阻在50歐姆/平方與60歐姆/平方之間。藉由商業硬塗層聚合物及銀奈米板塗覆塗飾層。乾燥且藉由UV光交聯塗層。在塗覆及固化塗飾層之後，具有銀奈米板之薄塗飾層並未明顯改變膜之薄層電阻。測試具有從兩個不同供應商獲得之銀奈米線的兩個不同金屬奈米線墨水系統。用來自供應商2之奈米線(AgNW-2)形成之透明導電膜起初在無任何補償奈米級著色劑的情況下具有b*之較低值。塗層係用兩種不同大小之奈米板中之一種或其組合形成。在塗覆塗飾層之前，具有熔融金屬奈米結構網路之基板具有1.12%之初始濁度(具有來自第一供應商的銀奈米線的第一奈米線墨水系統)及1.28%之初始濁度(具有由第二供應商供應的奈米線之第二奈米線墨水系統)。藉由狹縫塗佈將塗佈溶液以1密耳或2密耳之濕厚度沈積至基板上。比較用具有奈米板之塗層形成之膜與用不含奈米板之塗層形成之膜的光學性質。

藉由第一銀奈米線墨水系統(供應商1, AgNW-1)製備第一組樣品。將來自Dexerials之商業塗層聚合物溶解於具有0.5 wt%之聚合物濃度之丙二醇單乙醚(PGME)溶液中。形成呈各種聚合物濃度及兩種濕厚度(1密耳(25.4微米)或2密耳)中之一者的十二種溶液，其中七種溶液具有吸收峰值接近650 nm的塗佈PVP之銀奈米板，且其中五種溶液具有吸收峰值接近550 nm的塗佈PVP之銀奈米板。製備不含奈米板之另一樣品以作為對照物。兩種奈米板均以分散液形式從商業供應商

獲得。在塗覆塗飾層之後，在使用空氣加熱槍乾燥之後，接著在氮氣氛中使用處於60%功率之Heraeus DRS10/12QN Fusion UV系統以25 ft/min之速度在0.8 J/cm²固化膜。在固化膜上獲得色彩量測，且結果呈現在表2中。表1中以百分比為單位之濁度值係整個膜之平均值。如表2中所示，包括銀奈米板明顯降低了b*而不會不可接受地降低其他性質，且隨著銀奈米板之濃度提高，b*進一步降低。此外，在銀奈米板濃度相同時，較厚塗飾層使b*降低更多。參見圖6。

表2

樣品	奈米板 (wt%)	奈米板吸收最大值	濕厚度 (密耳)	% TT	濁度%	b*
對照物	0	不適用	1	91.7	0.90	1.56
1	0.0005	650 nm	1	91.5	0.90	1.53
2	0.0010	650 nm	1	91.0	0.83	1.38
3	0.0010	650 nm	2	90.6	1.03	1.22
4	0.0020	650 nm	1	90.7	0.86	1.26
5	0.0020	650 nm	2	90.5	1.02	1.15
6	0.0030	650 nm	1	90.5	0.80	1.15
7	0.0030	650 nm	2	90.3	1.03	1.05
8	0.0010	550 nm	1	91.4	0.94	1.37
9	0.0020	550 nm	1	91.6	0.78	1.33
10	0.0020	550 nm	2	90.6	0.85	1.15
11	0.0030	550 nm	1	91.3	0.80	1.32
12	0.0030	550 nm	2	90.2	0.91	1.07

藉由第二銀奈米線墨水系統(供應商2, AgNW-2)製備第二組樣品。藉由PGME溶劑及來自Dexerials之硬塗層聚合物製備塗佈溶液。塗佈溶液具有0.5 wt%之聚合物濃度且係以1密耳之濕厚度沈積。連同不含奈米板之對照樣品一起，以五種聚合物濃度中之一者形成十種溶液，且其中五種溶液具有650 nm吸收之塗佈PVP之銀奈米板，且五種溶液具有550 nm及650 nm吸收的塗佈PVP之銀奈米板之組合。在用第二銀奈米線墨水系統形成之熔融金屬奈米結構網路上方塗佈溶液。在乾燥及固化之後獲得色彩量測，且結果呈現在表3中。包括銀奈米板明顯降低了b*而不會不可接受地降低其他性質。可分別在圖7及圖8中找到650 nm奈米板及混合(500 nm及650 nm)奈米板之濃度對b*及a*之

影響之比較。

表3

樣品	奈米板(wt%)	奈米板吸收最大值	% TT	濁度%	b*	a*
對照物	0	不適用	91.9	1.10	1.34	-0.18
1	0.0010	650 nm	91.5	0.98	1.12	-0.29
2	0.0020	650 nm	90.6	1.06	1.09	-0.45
3	0.0030	650 nm	90.7	1.05	1.14	-0.49
4	0.0040	650 nm	90.5	1.19	0.79	-0.05
5	0.0080	650 nm	89.6	0.97	0.55	-0.79
6	0.0010	550 nm + 650 nm	91.6	1.03	1.20	-0.25
7	0.0020	550 nm + 650 nm	91.1	1.08	1.15	-0.18
8	0.0030	550 nm + 650 nm	91.3	0.98	1.10	-0.24
9	0.0040	550 nm + 650 nm	91.0	1.00	0.96	-0.18
10	0.0080	550 nm + 650 nm	90.3	1.03	0.83	-0.61

製備四個額外樣品，其中兩個樣品用第一銀奈米線墨水系統(供應商1，AgNW-1)形成且兩個樣品用第二銀奈米線墨水系統(供應商2，AgNW-2)形成。藉由PGME溶劑、來自Dexerials之塗層聚合物及奈米板製備塗佈溶液。塗佈溶液具有0.5 wt%之聚合物濃度。藉由狹縫塗佈將塗佈溶液以1密耳(25.4微米)濕厚度沈積至基板上。兩種溶液包含以分散液形式來自商業供應商之0.004 wt%之550 nm吸收的塗佈矽石之銀奈米板，且兩種塗佈溶液不包括任何奈米板。在用第一銀奈米線墨水系統或第二銀奈米線墨水系統形成之熔融金屬奈米結構網路上方塗佈溶液。在乾燥及固化之後獲得色彩量測，且結果呈現在表4中。包括550 nm吸收的塗佈矽石之銀奈米板明顯降低b*且適度提高a*之絕對值而不會不可接受地降低其他性質。參見圖9。

表4

奈米線供應商	樣品	% TT	濁度%	b*	a*
1	對照物	92.0	0.71	1.49	-0.22
	550 nm塗佈矽石之奈米板	90.4	0.76	0.75	-0.31
2	對照物	92.0	0.95	1.35	-0.21
	550 nm塗佈矽石之奈米板	90.1	0.96	0.55	-0.33

實例2 導電墨水中之銀奈米板之影響

此實例測試具有熔融金屬奈米結構層的具有併入至導電層中之

銀奈米板的膜之光學性質。

如上文所描述製備銀奈米線墨水(AgNW-2)，但將0.1 ml之0.1 wt%之奈米板分散液添加至銀奈米線墨水中。在混合至5 ml之銀奈米線墨水中之前，奈米板分散液起初分散於水中。亦使用不含奈米板之對照樣品。將奈米線墨水以1.5密耳(43微米)之濕厚度狹縫塗佈至PET膜基板上，且經乾燥以將奈米線熔融至形成導電層之熔融金屬奈米結構網路中。測試兩個不同金屬奈米線墨水系統，且此等墨水系統依賴於如實例1中所述之兩個不同奈米線供應商。對於每一墨水系統，製得五個樣品：一個對照物及具有不同銀奈米板、兩種不同奈米板大小(650 nm峰值吸收或550 nm峰值吸收)及在奈米板上的兩種不同塗層材料(PVP或矽石)之四個樣品。在塗覆塗飾層之前，具有熔融金屬奈米結構網路之基板具有1.12% (第一墨水系統)及1.28% (第二墨水系統)之初始濁度。在該等膜之間比較色彩量測、透射及濁度。第一銀奈米線系統之結果呈現在表5中且第二銀奈米線系統之結果呈現在表6中。表5及表6中以百分比為單位之濁度值為整個膜之平均值。

如表5中所示，包括銀奈米板降低了 b^* 而不會不可接受地降低其他性質。具體言之，包括550 nm吸收奈米板(具有PVP及矽石塗層兩種情況)並不明顯提高 a^* 之絕對值，但包括650 nm吸收奈米板(包封PVP及矽石兩種情況)展示 a^* 之絕對值的略多但通常可接受的提高。對於 b^* ，包括650 nm塗佈PVP之銀奈米板或550 nm塗佈矽石之銀奈米板適度降低了 b^* ，而550 nm吸收塗佈PVP之銀奈米板或650 nm吸收塗佈矽石之銀奈米板展示了 b^* 之較少降低。

表5

樣品	% TT	濁度%	b^*	a^*
對照物	91.3	0.86	1.22	-0.30
650 nm塗佈PVP之銀奈米板	90.5	0.84	0.87	-0.66
550 nm塗佈PVP之銀奈米板	91.0	0.90	1.16	-0.30
650 nm塗佈矽石之銀奈米板	91.0	0.85	1.06	-0.67
550 nm塗佈矽石之銀奈米板	90.7	0.85	0.78	-0.39

如表6中所示，包括銀奈米板降低了 b^* 及 a^* 而不會不可接受地降低其他性質。具體言之，在熔融金屬奈米結構網路上包括650 nm吸收奈米板(塗佈有PVP或矽石)適度降低 b^* 之量值而不會不可接受地提高 a^* 之量值且略微降低濁度。在此墨水系統中包括550 nm吸收塗佈PVP之銀奈米板展示對色彩之輕微影響，但包括550 nm吸收塗佈矽石之銀奈米板展現 b^* 之量值之明顯下降、 a^* 之小提高及濁度之降低。

表6

樣品	% TT	濁度%	b^*	a^*
對照物	91.3	1.07	1.11	-0.26
650 nm塗佈PVP之奈米板	90.5	1.05	0.86	-0.64
550 nm塗佈PVP之奈米板	90.8	1.15	1.06	-0.27
650 nm塗佈矽石之奈米板	90.9	1.06	0.86	-0.65
550 nm塗佈矽石之奈米板	90.6	1.06	0.66	-0.37

另一組兩個樣品係用550 nm吸收塗佈矽石之銀奈米板形成，其中在塗飾層中均有奈米板，如實例1中所描述，且在稀疏金屬導電層中亦有奈米板，如此實例中上文所描述。製備此等雙層結構樣品，其中一個樣品用於第一墨水系統且一個樣品用於第二墨水系統。在表7及圖10中呈現濁度、 b^* 及 a^* 之值的結果，以及與不含奈米板之對照物及僅在塗飾層中具有奈米板之對應樣品之比較。雙層結構樣品展現 b^* 之某種額外降低以及 a^* 之量值的適度額外增加。在雙層結構樣品中，濁度略微降低。

表7

樣品	% TT	薄層電阻(ohm/sq)	濁度%	b^*	a^*
墨水1 +塗飾層(無奈米板)	91.9	78	0.71	1.49	-0.22
墨水1雙層結構	89.7	64	0.72	0.49	-0.47
墨水2 +塗飾層(無奈米板)	91.9	70	0.95	1.35	-0.21
墨水2雙層結構	89.6	71	0.96	0.38	-0.48

實例3 具有金奈米殼層之塗飾層

此實例表明在熔融金屬奈米結構網路上方之塗層中之金奈米殼層降低 b^* 之值之有效性。

基板塗佈有第一銀奈米線墨水且經乾燥以在該基板上形成熔融金屬奈米結構網路。如實例1中所描述藉由PGME溶劑中之呈0.5重量%之商業硬塗層聚合物形成塗飾溶液，但是將金奈米殼層添加至塗佈溶液。製備四個樣品，其中一個為對照物且三個具有不同奈米殼層濃度。奈米殼層具有在SiO₂核心上的金殼層，核心具有約100 nm之總體平均初始粒徑。如上文所描述，以1密耳之濕厚度塗覆塗飾溶液，乾燥及固化。經塗佈之膜之光學結果呈現在表8及圖11中。金奈米殼層達成b*之降低而不提高a*之量值，同時濁度僅小幅提高且總透射率適度下降。

表8

塗佈溶液之濃度	% TT	濁度%	b*	a*
0	91.4	0.86	1.68	-0.23
0.002 wt%之金奈米殼層	91.3	0.93	1.61	-0.22
0.003 wt%之金奈米殼層	91.3	0.88	1.55	-0.23
0.004 wt%之金奈米殼層	91.1	0.90	1.52	-0.22

實例4 具有金屬奈米帶之塗飾層

此實例表明銀奈米帶降低透明導電膜之b*之有效性。

基板塗佈有第一銀奈米線墨水且經乾燥以在該基板上形成熔融金屬奈米結構網路。如實例1中所描述，藉由PGME溶劑中之呈0.5重量%之商業硬塗層聚合物形成塗飾溶液，但是將商購之銀奈米帶添加至塗佈溶液。銀奈米帶具有約100微米之平均長度、約20 nm之平均寬度及約10 nm之平均厚度。製備三個樣品，其中一個為對照物且兩個具有不同奈米帶濃度。如上文所描述，以1密耳之濕厚度塗覆塗飾層，乾燥及固化。經塗佈之膜之光學結果呈現在表9及圖12中。銀奈米帶達成b*之降低而無總透射率之適度下降。濁度尤其在較高濃度下展現出提高。

表9

奈米帶濃度	% TT	濁度%	b*
0	91.4	0.91	1.63

0.001 wt%之奈米帶	91.3	0.99	1.50
0.0025 wt%之奈米帶	90.6	1.22	1.40

實例5 具有奈米顏料之塗飾層

此實例探索奈米顏料粒子降低透明導電膜之 b^* 值之有效性。

基板塗佈有第一銀奈米線墨水且經乾燥以在該基板上形成熔融金屬奈米結構網路。如實例1中所描述，藉由PGME溶劑中之呈0.5重量%之商業硬塗層聚合物形成塗飾層溶液，但是將奈米顏料粒子添加至塗佈溶液。奈米顏料分散液係根據Gotoh等人，Nanotechnology，(2007)，18，345609，名為「Simple synthesis of three primary colour nanoparticle inks of Prussian blue and its analogues」之文獻程序製備，該文獻以引用之方式併入本文中。在水中以0.1 wt%濃度製備奈米顏料分散液。製備四個樣品，其中一個為對照物且三個具有不同奈米顏料濃度。如上文所描述，以1密耳之濕厚度塗覆塗飾層，乾燥及固化。經塗佈之膜之光學結果呈現在表10及圖13中。塗飾層中之奈米顏料達成 b^* 之良好降低。然而， a^* 展現出適度改變為絕對值較大的負值且總透射展現適度降低。此外，濁度明顯提高，此對於一些應用並不造成問題。此外，已知大範圍之商業顏料，有可能選擇具有所要性質之奈米顏料以用於某些應用。

表8

奈米顏料濃度	% TT	濁度%	b^*	a^*
0	91.3	0.82	1.39	-0.20
0.01 wt%之奈米顏料	90.5	1.50	1.16	-0.36
0.02 wt%之奈米顏料	89.9	2.46	0.79	-0.58
0.04 wt%之奈米顏料	88.6	3.83	0.48	-0.81

實例6 具有塗佈金之銀奈米板之塗飾層

根據Gao等人，Angew. Chem., Int. Ed.，(2012)，51，5620至5633，名為「Highly Stable Silver Nanoplates for Surface Plasmon Resonance Biosensing」之程序對展示接近570 nm之吸收峰值之銀奈米板塗佈金殼層之薄層，該文獻以引用之方式併入本文中。接著在塗

佈至PET基板上之透明導電層上的塗飾溶液中使用塗佈金之銀奈米板。在此實例中，基板係塗佈有第一銀奈米線墨水且經乾燥以在該基板上形成熔融金屬奈米結構網路。如實例1中所描述，藉由PGME溶劑中之呈0.5重量%之兩種不同商業硬塗層聚合物形成塗飾溶液，但是將塗佈金之銀奈米板添加至塗佈溶液。製備四個樣品，其中針對每一種商業硬塗層聚合物，一個樣品為對照物且一個樣品為在塗佈溶液中有約0.0025 wt%之塗佈金之銀奈米板。奈米板在溶液中展現接近530 nm之吸收峰值。如上文所描述，以1密耳之濕厚度塗覆塗飾溶液，乾燥及固化。經塗佈之膜之光學結果呈現在表9中。塗佈金之銀奈米板達成 b^* 之降低而不提高 a^* 之量值，同時透射僅小幅降低且濁度無提高。

表9

	OPS	% TT	% H	b^*	a^*
僅OC-1	54.7	91.1	0.84	1.56	-0.20
OC-1 +塗佈金之銀奈米板	60.0	90.1	0.82	1.04	-0.18
僅OC-2	58.3	91.4	0.84	1.64	-0.18
OC-2 +塗佈金之銀奈米板	54.3	90.3	0.82	1.21	-0.09

以上實施例意欲為說明性的，而非限制性的。額外實施例在申請專利範圍內。另外，儘管已參考特定實施例描述了本發明，但熟習此項技術者應認識到，可在不背離本發明之精神及範疇之情況下在形式及細節方面作出改變。上述任何以引用方式對文獻進行的併入受到限制，使得不會併入與本文中明確揭示的內容矛盾之標的物。

【符號說明】

100	透明導電膜
102	基板
104	底塗層
106	稀疏金屬導電層
108	塗飾層

110	光學清澈黏接層
112	保護性表面層
120	基板表面
122	導電路徑
124	導電路徑
126	導電路徑
128	電阻性區域
130	電阻性區域
132	電阻性區域
134	電阻性區域
202	觸碰感測器
204	顯示組件
206	底部基板
208	第一透明導電電極結構
210	介電層
212	第二透明導電電極結構
214	頂部蓋/覆蓋層
216	量測電路
240	觸碰感測器
242	顯示組件
244	下部基板
246	第一透明導電電極結構
248	第二透明導電電極結構
250	支撐結構
252	支撐結構
254	上部覆蓋層
256	電阻量測電路

申請專利範圍

1. 一種透明導電膜，其包含基板、由該基板支撐之透明導電層、塗層及奈米級著色劑，其中相對於不含該奈米級著色劑之相對應的膜，該膜之 b^* 值減小至少約0.1個單位且可見光之總透射百分率降低的量不超過約2。
2. 如請求項1之透明導電膜，其中該奈米級著色劑包含具有不超過約100奈米(nm)之厚度之金屬奈米板。
3. 如請求項1之透明導電膜，其中該奈米級著色劑包含具有陶瓷核心之金屬奈米殼層，該陶瓷核心具有不超過約100 nm之初始粒子平均直徑。
4. 如請求項1之透明導電膜，其中該透明導電層包含稀疏金屬導電層。
5. 如請求項1之透明導電膜，其中該透明導電層包含熔融金屬奈米結構網路。
6. 如請求項1之透明導電膜，其中以百分比為單位之該濁度相對於不含該奈米級著色劑之該相對應的膜提高不超過0.5。
7. 如請求項1之透明導電膜，其具有至少約85%之可見光之總透射率及不超過約1.2%之濁度，其中該透明導電層具有不超過約100 歐姆/平方之薄層電阻。
8. 如請求項7之透明導電膜，其中在色彩標度中 b^* 及 a^* 之絕對值各自不超過約1。
9. 如請求項1之透明導電膜，其中該奈米級著色劑在該塗層中的濃度為自約0.1 wt%至約50 wt%。
10. 如請求項1之透明導電膜，其中該透明導電膜包含稀疏金屬導電層，且其中該奈米級著色劑及聚合物黏合劑在該稀疏金屬導電

層中且該奈米級著色劑在該層中之濃度為自約0.1 wt%至約50 wt%。

11. 如請求項1之透明導電膜，其中該奈米級著色劑包含金屬奈米殼層、金屬奈米板、金屬奈米帶或其組合。
12. 如請求項1之透明導電膜，其中該奈米級著色劑包含金屬元件及其中該塗層具有自約0.1 wt%至約50 wt%之奈米級金屬元件。
13. 如請求項1之透明導電膜，其進一步包含聚合物及其中該聚合物包含聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、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、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。
14. 如請求項1之透明導電膜，其中該膜的表達為該色彩標度 b^* 、 a^* 或兩者之絕對值的色相相對於不含該奈米級著色劑之等效膜調整至少約0.1。
15. 如請求項1之透明導電膜，其具有至少約85%之可見光之總透射率及不超過約1.2%之濁度。
16. 如請求項1之透明導電膜，其具有自約5微米至約1 mm之厚度。
17. 一種透明導電膜，其包含基板及包含稀疏金屬導電元件及聚合物黏合劑之透明導電層，其中該透明導電層包含奈米結構金屬特徵，該等奈米結構金屬特徵在580 nm時的吸收至少約為在475 nm時的吸收之2倍，其中相對於不含該等奈米結構金屬特徵之相對應的膜，該膜之 b^* 值減小至少約0.1個單位且可見光之總透射百分率降低的量不超過約2。
18. 如請求項17之透明導電膜，其中該稀疏金屬導電元件包含熔融

金屬奈米結構網路。

19. 如請求項17之透明導電膜，其中該等奈米結構金屬特徵包含金屬奈米板、金屬奈米殼層或其組合，該等特徵可熔融至該熔融金屬奈米結構網路中。
20. 如請求項17之透明導電膜，其具有至少約85%之可見光之總透射率及不超過約1.2之 b^* 之絕對值及不超過約1.2%之濁度，且其中該稀疏金屬導電元件具有不超過約100歐姆/平方之薄層電阻。
21. 一種塗佈溶液，其包含自約0.02 wt%至約80 wt%之非揮發性聚合物黏合劑前驅物化合物、自約0.001 wt%至約2.5 wt%之奈米級金屬元件、自約0.01 wt%至約1 wt%之金屬奈米線及溶劑，其中該等奈米級金屬元件在580 nm時的吸收至少約為在475 nm時的吸收之2倍。
22. 如請求項21之塗佈溶液，其中該等奈米級金屬元件包含金屬奈米板、金屬奈米殼層或金屬奈米帶或其組合。
23. 如請求項21之塗佈溶液，其中該聚合物包含聚矽氧烷、聚倍半矽氧烷、聚胺基甲酸酯、丙烯酸系樹脂、丙烯酸系共聚物、纖維素醚及纖維素酯、硝化纖維素、其他不可溶於水之結構多醣、聚醚、聚酯、聚苯乙烯、聚醯亞胺、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、含有環氧基之聚合物、其共聚物及其混合物。
24. 如請求項21之塗佈溶液，其中該溶液可經塗佈以乾燥成具有不超過約1 mm之厚度同時具有至少85%之可見光之總透射率的膜，同時將該經乾燥之膜之表達為該色彩標度 b^* 、 a^* 或兩者之絕對值的色相相對於不含該等奈米級金屬元件之等效膜調整至少約0.1。

圖式

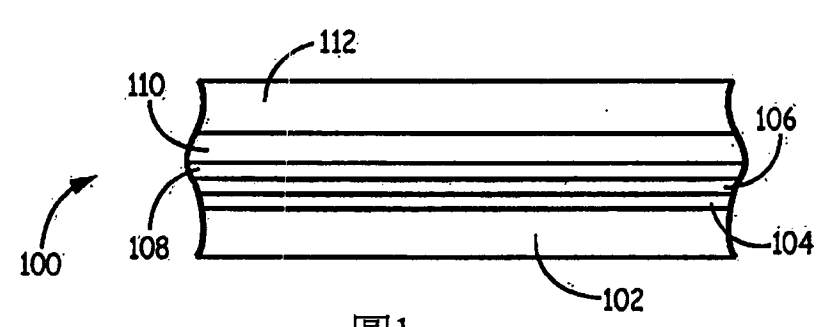


圖 1

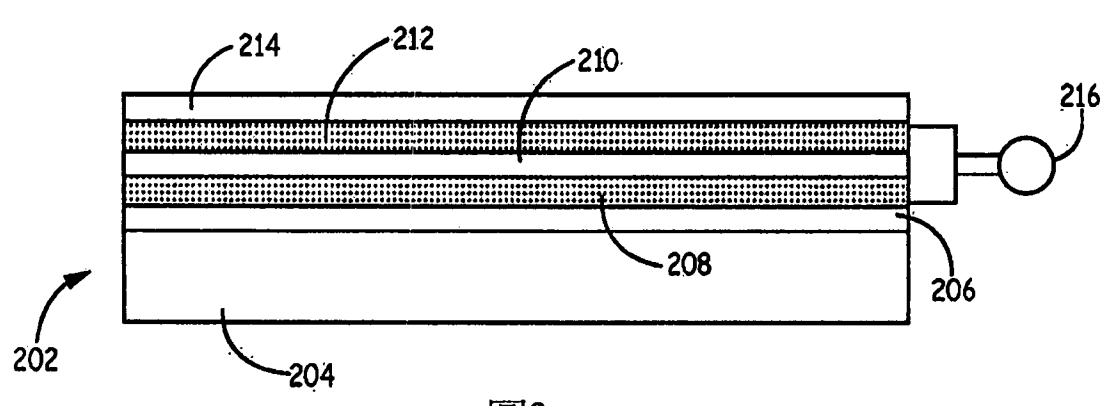


圖 3

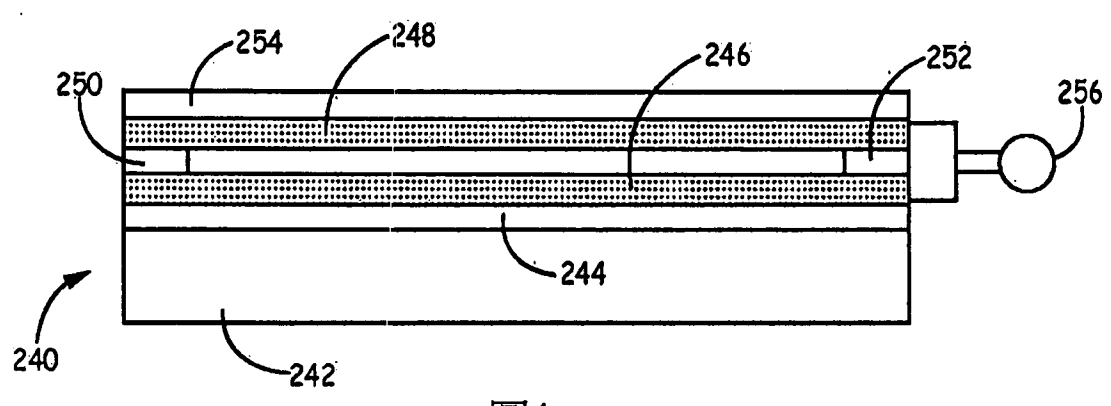


圖 4

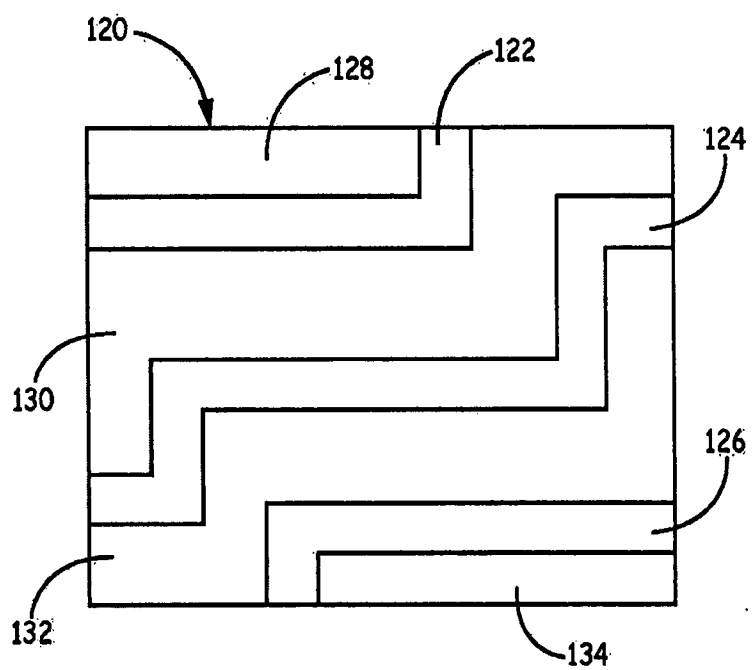


圖2

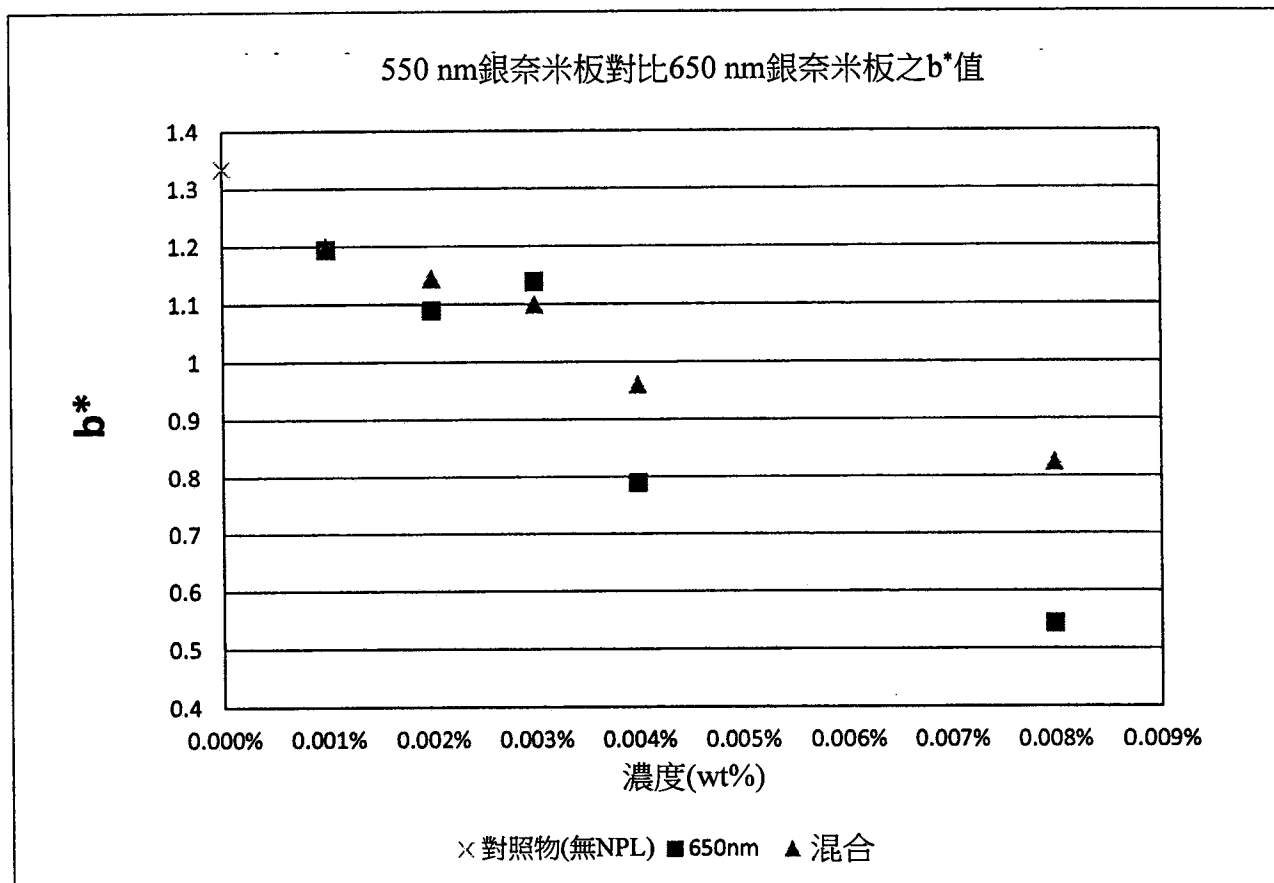


圖7

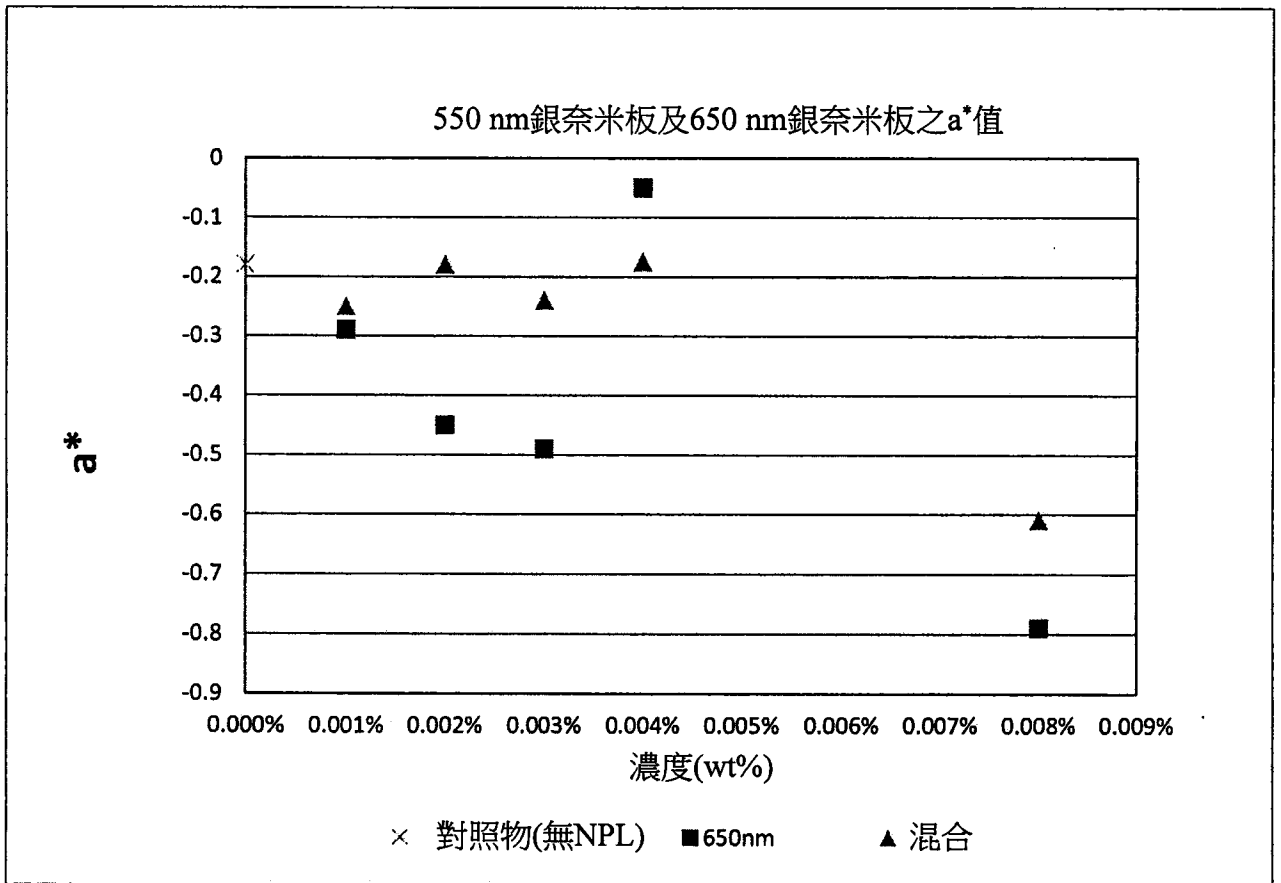


圖8