



(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 I627640 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：102122029

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl. : **H01B13/00 (2006.01)****H01B1/22 (2006.01)****H01B5/14 (2006.01)****G06F3/041 (2006.01)**

(30)優先權：2012/06/22 美國

13/530,822

2012/08/17 美國

61/684,409

2012/10/30 美國

13/664,159

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

美國

(72)發明人：維卡 艾杰 VIRKAR, AJAY (US)；李英熙 LI, YING-SYI (US)；楊希強 YANG,

XIQIANG (CN)；雷謬斯 梅奧本 C LEMIEUX, MELBURNE C. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200839794A

TW 200939251A

TW 200946266A

TW 201140862A

TW 201221597A

CN 102481757A

US 20120127097A1

US 2012/0132930A1

C. H. Liu and X. Yu, "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film," Nanoscale Research Letters, 6:75-83, 2011.

Xiaopeng Li, Fan Gao, Zhiyong Gu, "Nanowire Joining Methods," The Open Surface Science Journal, 2011, 3: 91-104.

Anuj R. Madaria, Akshay Kumar, Fumiaki N. Ishikawa, and Chongwu Zhou, "Uniform, Highly Conductive, and Patterned Transparent Films of a Percolating Silver Nanowire Network on Rigid and Flexible Substrates Using a Dry Transfer Technique," Nano Research (2010) 3: 564-573.

審查人員：江國埤

申請專利範圍項數：59 項 圖式數：15 共 60 頁

(54)名稱

金屬奈米結構化之網絡及透明導電材料

METAL NANOSTRUCTURED NETWORKS AND TRANSPARENT CONDUCTIVE MATERIAL

(57)摘要

將塗覆於基板上之金屬奈米線(例如銀奈米線)熔接在一起以形成熔接金屬奈米線網路，該等網路具有經極大改良之導電率同時維持良好透明度。自本文所闡述之該等熔接金屬奈米線網路形成之材料可具有至少約 85%之對可見光之透明度及不大於約 100 歐姆/平方之薄片電阻或至少約 90%之對可見光之透明度及不大於約 250 歐姆/平方之薄片電阻。除維持良好透明度以外，自該等燒結金屬奈米線網路形成之該等材料可具有不大於 0.5 之濁度。本發明揭示形成該熔接金屬奈米線網路之

方法，該方法涉及將金屬奈米線以短時間標度暴露於多種助熔劑。所得燒結網路可具有核殼結構，其中金屬鹵化物形成該殼。此外，本發明闡述形成具有高導電率之燒結金屬奈米線網路區域及低導電率之未燒結金屬奈米線區域之圖案化結構之有效方法。本發明亦闡述相應圖案化膜。當形成為膜時，包括該金屬奈米線網路之材料展示低薄片電阻同時合意地維持高光學透明度水準與低濁度，從而使其適用於形成透明電極、觸控感測器及其他電子/光學裝置。

Metal nanowires, such as silver nanowires coated on a substrate were fused together to form fused metal nanowire networks that have greatly improved conductivity while maintaining good transparency. Materials formed from the fused metal nanowire networks described herein can have a transparency to visible light of at least about 85% and a sheet resistance of no more than about 100 Ohms/square or a transparency to visible light of at least about 90% and a sheet resistance of no more than about 250 Ohms/square. In addition to maintaining good transparency, the materials formed from the sintered metal nanowire networks can have a haze of no more than 0.5. The method of forming such a fused metal nanowire networks are disclosed that involves exposure of metal nanowires to various fusing agents on a short timescale. The resulting sintered network can have a core-shell structure in which metal halide forms the shell. Additionally, effective methods are described for forming patterned structure with areas of sintered metal nanowire network with high conductivity and areas of un-sintered metal nanowires with low conductivity. The corresponding patterned films are also described. When formed into a film, materials comprising the metal nanowire network demonstrate low sheet resistance while maintaining desirably high levels of optical transparency with low haze, making them suitable for transparent electrode, touch sensors, and other electronic/optical device formation.

指定代表圖：

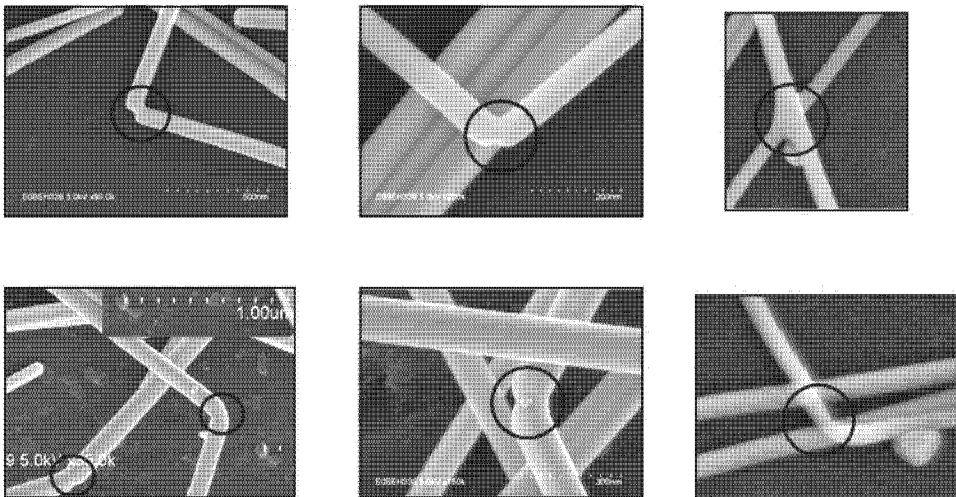


圖7

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】

金屬奈米結構化之網絡及透明導電材料

METAL NANOSTRUCTURED NETWORKS AND TRANSPARENT
CONDUCTIVE MATERIAL

相關申請案的交叉參考

本申請案係由 Virkar 等人於 2012 年 6 月 22 日提出申請的標題為「Metal Nanowire Networks and Transparent Conductive Material」之美國專利申請案第 13/530,822 號之部分接續申請案，且主張由 Virkar 等人於 2012 年 8 月 17 日提出申請的標題為「Metal Nanowire Films with Good Conductivity and Transmission with Low Haze」之美國臨時專利申請案第 61/684,409 號之優先權，該兩個申請案皆以引用方式併入本文中。

【技術領域】

本發明係關於適於形成導電且透明之膜(例如適於用作透明電極)之熔接金屬奈米線網路。本發明進一步關於熔接奈米線以形成網路之化學方法以及納入熔接金屬奈米線網路之裝置。

【先前技術】

功能性膜可在一系列背景下提供重要功能。例如，導電膜對於在靜電可不合意或危險時消散靜電至關重要。光學膜可用於提供多種功能，例如極化、抗反射、相位移、亮度增強或其他功能。高品質顯示器可包括一或多個光學塗層。

透明導體可用於若干光電子應用中，包含(例如)觸控螢幕、液晶顯示器(LCD)、平面顯示器、有機發光二極體(OLED)、太陽能電池及

智慧窗。歷史上，銦錫氧化物(ITO)因其在高導電率下相對較高之透明度已成為所選材料。然而，ITO仍存在若干缺點。例如，ITO係需要使用濺鍍來沈積之脆性陶瓷，該濺鍍係一種涉及高溫及真空且因此相對較慢且並非成本有效之製造製程。此外，已知ITO在撓性基板上容易裂紋。

【發明內容】

在第一態樣中，本發明係關於包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板之材料。塗層具有包括熔接金屬奈米線之熔接金屬奈米線網路。塗層通常具有至少約85%對可見光之透明度及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻或至少約90%對可見光之透明度及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。在一些實施例中，金屬奈米線具有約50至約5000之縱橫比及不大於約250 nm之直徑。在其他實施例中，金屬奈米線具有約100至約2000之縱橫比及約10 nm至約120 nm之直徑。金屬奈米線可包括銀、銅、金、銦、錫、鐵、鈦、鉑、鈮、鎳、鈷或其合金組合。在某一實施例中，金屬奈米線包括銀奈米線。基板上之金屬奈米線可具有約0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至約5 mg/cm^2 之表面負載量。所使用之基板可為玻璃、聚合物、無機半導體材料、無機介電材料、其壓層物、其複合物或其組合。在一些實施例中，所使用之聚合物基板可係對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯酸酯、聚烯烴、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降苡烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物。在一些實施例中，材料進一步包括聚合物膜外層。在某一實施例中，材料具有不大於約75歐姆/平方之薄片電阻及在550 nm下至少約85%之透明度。在其他實施例中，材料具有不大於約175歐姆/平方之薄片電阻及在550 nm下至少約90%之透明度。

在第二態樣中，本發明係關於形成透明導電膜之方法。該方法

包括以下步驟：將複數條金屬奈米線作為塗層沈積在基板表面上以形成預處理材料；及將預處理材料於蒸氣助熔劑中暴露不大於約4分鐘以將金屬奈米線中之至少一些熔接在一起以形成包括熔接金屬奈米線網路之透明導電膜。助熔劑可係以下物質之溶液：HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其組合。該溶液可在極性溶劑、醇及或水溶劑中具有約0.1 mM至約10 M之鹵離子濃度。在某一實施例中，助熔劑可係HCl、HBr、HF、HI或其組合之蒸氣。通常將該方法之於助熔劑中之暴露步驟實施不大於約3分鐘。金屬奈米線包括銀、銅、金、錫、鐵、鈦、銦、鉑、鈮、鎳、鈷或可用於該方法中之其合金組合。在某一實施例中，使用銀奈米線來形成膜。基板上之金屬奈米線可具有約0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至約5 mg/cm^2 之表面負載量。在一些實施例中，膜之熔接金屬奈米線網路具有至少約85%對550 nm可見光的透明度及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻。在其他實施例中，熔接金屬奈米線網路具有至少約90%對550 nm可見光的透明度及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。

在第三態樣中，本發明係關於形成透明導電膜之方法。該方法包括以下步驟：將金屬奈米線之分散液沈積在基板表面上，將包括存於溶劑中之助熔劑的溶液遞送至基板表面上；及沈積金屬奈米線並遞送助熔劑溶液後乾燥基板表面以將金屬奈米線中之至少一些熔接成包括熔接金屬奈米線網路之透明導電膜。助熔劑包括HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其組合。助熔劑之溶液具有約0.1 mM至約10 M之鹵離子濃度及包括醇、水或其組合之溶劑。在一些實施例中，金屬奈米線分散液進一步包括助熔劑以同時沈積奈米線分散液與助熔劑溶液。在一些實施例中，在沈積金屬奈米線分散液之後遞送助熔劑溶

液。金屬奈米線包括銀、銅、金、錫、鐵、鈦、銦、鉑、鈮、鎳、鈷或可用於該方法中之其合金組合。在某一實施例中，使用銀奈米線來形成膜。基板上之金屬奈米線可具有約 $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至約 $5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 之表面負載量。在一些實施例中，膜之熔接金屬奈米線網路具有至少約85%對550 nm可見光的透明度及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻。在其他實施例中，熔接金屬奈米線網路具有至少約90%對550 nm可見光的透明度及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。

在第四態樣中，本發明係關於包括至少一個透明電極之裝置，該至少一個透明電極使用包括本文所闡述之熔接金屬奈米線網路之透明導電材料。

在第五態樣中，本發明係關於包括以下之前驅物油墨：溶劑、至少約0.01重量%之金屬奈米線及約0.05 mM至約50 mM之鹵陰離子。在一些實施例中，前驅物油墨可包括約0.025重量%至約2重量%之金屬奈米線及約0.25 mM至約10 nM之鹵陰離子。在一些實施例中，前驅物油墨中之金屬奈米線為銀奈米線。銀奈米線可具有不大於約75 nm之平均直徑及至少約5微米之長度。在一些實施例中，前驅物油墨之溶劑可包括醇及/或水。

在第六態樣中，本發明係關於形成透明導電膜之方法，該方法包括沈積本文所闡述之前驅物油墨及乾燥所沈積之油墨以形成膜。

在第七態樣中，本發明係關於包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板之材料。塗層包括包含燒結金屬奈米線之燒結金屬奈米線網路。塗層具有至少約90%對可見光之透明度、不大於約500歐姆/平方之薄片電阻及不大於0.5之濁度。在一些實施例中，材料之塗層具有不大於約200歐姆/平方之薄片電阻。材料之基板可包括聚合物膜。在一些實施例中，材料之燒結金屬奈米線包括燒結銀奈米線。燒結金屬網路包括金屬鹵化物殼層。在一些實施例中，材料之透明導電塗層可

具有至少約95%對可見光之透明度、約0.1微克/cm²至約5 mg/cm²之燒結金屬網路之表面負載量及不大於約0.4之濁度。

在第八態樣中，本發明係關於包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板之材料。塗層包括具有金屬鹵化物殼層之燒結金屬奈米線網路，該金屬鹵化物殼層平均厚度為至少約1奈米且處於金屬核心上方。在一些實施例中，材料之燒結金屬網路包括燒結銀奈米線。材料之塗層具有至少約90%之可見光透明度及不大於約200歐姆/平方之薄片電阻。在一些實施例中，材料之燒結銀奈米線具有不大於約75 nm之平均直徑及至少約5微米之平均長度且材料具有約0.1微克/cm²至約5 mg/cm²之燒結銀奈米線之表面負載量。

在第九態樣中，本發明係關於包括基板及塗層之圖案化結構，其中該塗層係經圖案化而在塗層之所選部分中具有未燒結金屬奈米線及塗層之另一部分上具有燒結金屬奈米線網路。具有燒結金屬奈米線網路之塗層部分具有不大於約500歐姆/平方之薄片電阻且具有未燒結金屬奈米線之部分之薄片電阻係燒結金屬奈米線網路之薄片電阻的約1/5以下。圖案化結構之塗層具有至少約85%對可見光之透明度，且該塗層在整個塗層上具有大約相同的透明度。在一些實施例中，圖案化結構之塗層具有至少約95%對可見光之透明度。在某一實施例中，圖案化結構之塗層中的未燒結金屬奈米線包括銀奈米線。未燒結金屬奈米線之薄片電阻係燒結金屬奈米線薄片電阻的至少約1000倍。

在第十態樣中，本發明係關於形成包括基板及金屬奈米線塗層之圖案化結構之方法。該方法包括使金屬奈米線塗層之所選部分與燒結劑選擇性接觸以形成圖案化塗層，其中所選部分之薄片電阻係金屬奈米線塗層未選擇部分薄片電阻的至少約5倍。在一些實施例中，該方法之選擇性接觸包括將燒結蒸氣引導至塗層之所選部分以形成圖案化結構。在一些實施例中，該方法進一步包括在塗層之未選擇部分上

方用遮罩阻斷燒結蒸氣。在其他實施例中，該方法之選擇性接觸包括將包含燒結劑之溶液引導至塗層之所選部分以形成圖案化結構。

在第十一態樣中，本發明係關於包括以自然組態間隔開之第一電極結構與第二電極結構之觸控感測器。第一電極結構通常包括包含第一基板上之第一燒結奈米結構化金屬網路之第一透明導電電極。在一些實施例中，第二電極結構可包括包含第二基板上之第二燒結奈米結構化金屬網路之第二透明導電電極。第一電極結構與第二電極結構可藉由介電層間隔開且該等電極結構可連接至電路以量測電容變化。在一些實施例中，觸控感測器可進一步包括與基板結合之顯示器組件。觸控感測器之基板可為透明片材。觸控感測器可包括連接至電極結構量測電阻或電容變化之電路。

【圖式簡單說明】

圖1A係經由傳統圖案化方式形成的基於金屬網格之透明電極之示意圖。

圖1B係自本文所揭示之低成本溶液可處理方法製造的基於奈米線(NW)之透明導電材料之示意圖。

圖1C係圖解說明將三根奈米線熔接在一起形成繞熔接點成兩個角度之延長奈米線之製程之示意圖。

圖1D係圖解說明將奈米線熔接在一起形成基於熔接NW之透明導電材料之示意圖，其中繞熔接點成角度且箭頭指示NW網路之形成。

圖1E係顯示奈米線與燒結劑黏合製程之示意圖。

圖1F係基於電容之觸控感測器之示意圖。

圖1G係基於電阻之觸控感測器之示意圖。

圖1H係具有一燒結圖案之AgNW膜之示意圖。

圖1I係具有三個燒結區域之AgNW膜之示意圖。

圖2係在HCl蒸氣處理之前及之後測試之來自第一供應商的樣品

薄片電阻之圖，該等樣品具有在550 nm下大於75%之透明度。

圖3係在HCl蒸氣處理之前及之後測試之來自第二供應商的樣品薄片電阻之圖，HCl蒸氣處理顯示導電率之顯著改良。

圖4係在HCl蒸氣處理之前及之後測試之樣品薄片電阻之圖，該等樣品具有在550 nm下大於85%之透明度。

圖5係在任何處理之前銀奈米線之掃描電子顯微照片(SEM)。

圖6係熱處理後銀奈米線之SEM顯微照片。

圖7顯示HCl蒸氣處理後熔接銀奈米線之6張SEM顯微照片。

圖8係經存於乙醇中之50 mM NaCl及存於乙醇溶液中之AgF處理之樣品薄片電阻之圖。

圖9係以對數標度繪製的來自實例4之燒結之前及之後膜樣品導電率之圖，其顯示經蒸氣燒結劑處理之後導電率顯著改良。

圖10A及圖10B分別係以對數標度繪製的來自實例5之燒結之前及之後膜樣品導電率之圖。

圖11A及圖11B分別係以對數標度繪製的來自實例6之燒結之前及之後膜樣品導電率之圖。

圖12A及圖12B分別係樣品42燒結之前及之後之XPS (X射線光電子能譜)。

圖13A係燒結前樣品42之SEM。

圖13B-13D係燒結後樣品42不同放大倍數之SEM。

圖14係樣品對PET之光學吸收之圖，其顯示HCl蒸氣燒結之前及之後樣品之表面電漿子共振量測之差異。

圖15係以對數標度繪製的來自實例8之膜樣品經處理及未經處理區域之導電率之圖。

【實施方式】

可以化學方式形成熔接或燒結金屬奈米線網路以達成具有合意

地低電阻及高對可見光透明度之結構。熔接金屬奈米線網路可形成爲塗層以用作透明導電層。銀奈米線可係形成網路之方便材料，但其他金屬奈米線亦適於形成熔接金屬奈米線之網路。可使用含有鹵素陰離子之氣相或溶液相離子無機組合物來實施化學熔接或燒結。可將含有鹵素陰離子之溶液遞送至金屬奈米線塗層或與奈米線分散液組合以直接作爲金屬奈米線與鹵素燒結劑共沈積之塗層施加。由於導電網路可在低溫下形成，故該等網路適於與無法耐受高溫之材料(例如聚合物)一起使用。已發現，處理方式中之一些可適於使沿表面之燒結區域及未燒結區域有效圖案化以提供沿表面之所選導電路徑，同時在整個表面上提供良好光學透明度。因此，導電網路極適用於某些透明電極應用，且少量材料及低溫處理可提供方便商業應用。燒結金屬奈米線網路可形成濁度較低之透明導電膜，此對於許多應用而言至關重要。

金屬奈米線可自一系列金屬形成。例如，一系列金屬奈米線之製造闡述於(例如) Miyagishima等人公開的標題爲「Metal Nanowires, Method for Producing the Same, and Transparent Conductor」之美國專利申請案2010/0078197中，該申請案以引用方式併入本文中。銀奈米線因銀之高導電率而尤其受關注。關於銀奈米線之具體製造參見(例如) Miyagisima等人公開的標題爲「Silver Nanowire, Production Method Thereof, and Aqueous Dispersion」之美國專利申請案2009/0242231及Hirai等人公開的標題爲「Silver Nanowire, Production Method Thereof, and Aqueous Dispersion」之美國2009/0311530以及Wang等人公開的「Methods for the Production of Silver Nanowires」之美國專利7,922,787，所有該三個申請案皆以引用方式併入本文中。銀奈米線可自(例如) Seashell Technologies, LLC, CA, USA購得。

已知銀具有約960°C之整體熔點。然而，銀奈米粒子可在小於150°C之溫度下熔融。人們認爲對該等奈米粒子所觀察到之此熔點降

低係基於該等奈米粒子之較大表面積/體積比。通常，表面積/體積比越大，表面原子之預期遷移性越大，且熔點越低。然而，銀奈米粒子約150°C之熔點對多種基板(包含塑膠及彈性體)而言仍可能過高。熔融及冷卻所需要之時間亦可超過若干分鐘，此使製造增加時間及製程成本。

為製造可以合理成本及較大規模(例如捲對捲塗覆或噴墨列印方法)製造之撓性透明導電材料，已研發出眾多新的材料作為銦錫氧化物(ITO)之替代物。潛在ITO替代物係圖1A中所顯示之金屬網格。可使用諸如光微影等圖案化方式形成之金屬網格可在低薄片電阻下達成極高性能。然而，金屬網格膜無法藉助(例如)捲對捲塗覆來進行溶液處理並因此製造成本較高且通常涉及難成規模之製造方法。儘管金屬網格之性能可能超過ITO，但成本及可處理性仍阻礙其廣泛應用。

如圖1B中所示意性顯示，自分散液沈積成膜之金屬奈米線看上去可係彼此隨機交叉的隨機排列之棒，但在實踐中可端視沈積製程發生棒之某一對準。儘管金屬奈米線固有地導電，但人們認為基於銀奈米線之膜中之絕大多數電阻應歸因於奈米線之間之接面。為改良該等特性，已提出在二級導電介質中埋置金屬奈米線，參見Jones等人公開的標題為「Composite Transparent Conductors and Methods of Forming the Same」之美國專利申請案2008/0259262，該申請案以引用方式併入本文中。原則上，可利用熱藉由將線燒結或熔接在一起來降低AgNW網路之接面電阻，如A. Safaei等人在「Modeling the melting temperature of nanoparticles by an analytical approach.」, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 99-105及W. Luo等人在「Size effect on thermodynamic properties of silver nanoparticles」, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 2359-69中所揭示。熱可以習用方式或藉助光源來施加。然而，習用加熱可能對於許多應用而言並不實用，此乃因預期NW直至

300°C-400°C 才熔融，此顯著高於大多數塑膠基板之熱穩定性範圍。亦可使用光源，但在大規模捲對捲製造中可能涉及額外且昂貴設備的設置。因此非常期望熔接或燒結NW之室溫或低溫製程。Hu等人在ACS Nano，第4卷，第5章，2010，2955-2963中以標題「Scalable coating properties of flexible, silver nanowire electrodes」揭示相似結果。Hu等人展示，銀奈米線之間之接面電阻可係在千兆歐姆範圍內，但藉由於110°C下在可選添加較大壓力下處理較短時間可獲得經改良之導電性能。

已使用低溫與壓力施加之組合以達成電阻之顯著減小同時報告合理的透明度水準。參見De等人，「Silver Nanowire Networks as Flexible, Transparent Conducting Films: Extremely High DC to Optical Conductivity Ratio」，ACS Nano第3(7)卷，第1767-1774頁(2009年6月)。De等人的論文並未表明發生了銀奈米線熔接，且在該製程中所使用之低溫似乎將太低而不能進行熔接。De等人論文中之製程涉及利用100°C及較大壓力真空過濾並轉移達2小時。自商業處理角度而言此製程並不合意。

如本文所闡述，在室溫下或更通常在小於約80°C之溫度下將金屬奈米線燒結或黏合在一起以製造包括黏合金屬奈米線網路之材料，該等黏合金屬奈米線網路之薄片電阻與未黏合金屬奈米線結構相比顯著減小。燒結化學過程形成導電率及透射率與未黏合奈米線相比經改良之核殼結構。將毗鄰奈米線之金屬核心燒結在一起以形成黏合物且金屬鹵化物殼沿網路結構覆蓋線。核殼材料因金屬鹵化物塗層而可具有不同光學特性。特定而言，較低反射率係源自可改良某些應用之光學的金屬鹵化物殼。另一選擇為，可在燒結金屬奈米線後溶化金屬鹵化物殼以去除殼之任何光學效應。如下文進一步闡述，核殼結構可基於闡明造成燒結之化學過程來理解且可經由檢查顯微照片來確認。參

考圖1E，分別具有聚合物塗層5及7之奈米線1及3在箭頭9所指示之製程中黏合在一起以形成核殼結構11，該核殼結構具有黏合接面點13、金屬核心15及金屬核心上方之金屬鹵化物殼層17。人們認為金屬鹵化物殼層通常具有至少約1奈米之平均厚度。實例性黏合接麵點之掃描電子顯微照片(SEM)闡述於下文實例中。特定而言，已發現可將銀奈米線熔接在一起以將所形成膜之薄片電阻自 10^5 - 10^8 Ω/sq 或更大 Ω/sq 範圍改良至10 Ω/sq 至100 Ω/sq 範圍且透明度之變化小於0.5%。可使用為網路提供至少約85%之總體良好透明度與所報告低電阻之奈米線網路厚度。可在不到1分鐘內達成熔接，此對金屬奈米線之形態造成之變化或損害很小或沒有。因此，該製程極適用於有效且相對廉價之商業處理。

最近，Magdassi及同事證實，可在室溫下使用多種化學劑來「燒結」厚銀奈米粒子(AgNP)膜用於不透明圖案化銀膏應用。用於化學熔接金屬奈米粒子之製程闡述於Magdassi等人公開的標題為「Process for Sintering Nanoparticles at Low Temperatures」之PCT申請案WO 2010/109465中，該申請案以引用方式併入本文中。奈米粒子低溫燒結進一步闡述於Grouchko等人，「Conductive Inks with a 「Built-In」 Mechanism That Enables Sintering at Room Temperature」，ACS Nano 第5 (4)卷，第3354-3359頁(2011)中。奈米粒子之熔接形成之金屬薄片可具有期望低電阻，但該金屬薄片通常並不具有期望數值的透明度。

用於自銀奈米線形成導電膜之基於蒸氣的製程闡述於Liu等人，「Silver Nanowire-Based Transparent, Flexible and Conductive Thin Film」，Nanoscale Research Letters，第6(75)卷，第8頁(2011年1月)(下文稱「Liu的論文」)中。如Liu的論文中所闡述形成之膜具有適度低之電阻，但膜之透明度對於許多應用而言並不令人滿意。Liu的論文將其觀察結果歸因於移除銀奈米線之表面氧化。然而，已在顯示於

Liu的論文中之顯微照片中觀察到奈米線形態之顯著劣化。Liu的論文並未揭示在溶液相中利用基於溶液之燒結劑實施反應或使用基於氟化物之燒結劑。改良處理產生顯著改良本文所闡述之熔接金屬奈米線網路之結果。尚不清楚燒結是否係如Liu的論文中所述在較苛刻條件下發生。特定而言，已藉助用鹵陰離子短時間處理奈米線來達成期望熔接程度，而不減少光學透明度水準且奈米線形態極少劣化。

基於本文所闡述之結果，已檢查低溫燒結製程之機制。儘管不欲受限於理論，但認為鹵離子形成促進金屬離子遷移之表面塗層。在毗鄰奈米線靠近之位置處，金屬核心令人驚訝地在據推測係由燒結之自由能降低所驅動之燒結製程中熔接，該燒結係因藉由形成金屬鹵化物殼層使陽離子遷移成為可能而達成。燒結金屬形成導致導電率顯著降低之導電路徑。觀察到金屬奈米線之燒結並未可量測地改變對可見光之透明度。因此，可在無可量測地降低透明度下達成金屬奈米線之化學燒結成導電網路，以使所得膜可有效地用於形成透明導電膜。

對於透明電極應用，如線或管等縱橫比較高之結構有利，此乃因棒樣形狀可促使導電率主要在平面內。該等棒樣結構中之主要平面內導電率允許形成可用於高光透射率及良好2D薄片導電率之「開放」區域及薄膜。奈米線(NW)係透明導體應用之尤佳候選者。然而，因其約數十奈米之直徑及數十至數百微米之長度之大得多的大小，故奈米線之表面積/體積比顯著小於NP。例如，銀NW通常直至約300°C-400°C之溫度才熔融。銀奈米線之體積係奈米粒子的 10^4 - 10^5 倍且具有小得多的表面積對體積比及表面原子對總原子比率。奈米線相對於奈米粒子之物理大小之顯著差異暗示該等特性可能相應地有所不同。

本文所闡述之經改良之熔接/燒結金屬奈米線網路可同時達成合意地低薄片電阻值同時提供良好光透射率。在一些實施例中，熔接金

屬奈米線網路可具有在550 nm波長之光下至少85%之光透射率同時具有不大於約100歐姆/平方之薄片電阻。在其他或替代實施例中，熔接金屬奈米線網路可具有在550 nm下至少90%之光透射率及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。基於同時達成良好光學透明度及低薄片電阻之能力，熔接金屬奈米線膜可有效地用作一系列應用之透明電極。

可選擇形成網路之奈米線之負載以達成期望特性。

為達成熔接金屬奈米線網路之期望特性，驚人地發現將銀奈米線於含有鹵化物之燒結劑中短時間暴露可顯著改良奈米線網路或膜之導電率。通常，可將金屬奈米線網路於燒結劑中暴露不大於約4分鐘之時間以產生期望熔接/燒結，且在一些實施例中可如下文進一步闡述使用顯著較短之時間。薄片電阻顯著減小可部分歸因於用於穩定商業銀奈米線之絕緣封端聚合物聚乙烯吡咯啉酮(PVP)之移除，但人們認為主要與奈米線之燒結相關。經處理銀奈米線之SEM研究清楚地表明在彼此極為靠近之奈米線之間形成熔接點且可檢測之PVP聚合物之量顯著降低。相比之下，未經處理之銀奈米線的SEM清楚地顯示存在PVP聚合物及緊密佈置的銀奈米線末端之間之間隙。參考圖1C，顯示圖解說明三個毗鄰奈米線之末端熔接在一起之製程之示意圖。熔接奈米線形成繞熔接點成兩個角度之延長奈米線。延長奈米線可進一步形成如圖1D中所顯示之延長奈米線網路，其繞熔接末端成角度且箭頭指示在延長奈米線之間形成之連接以形成奈米線網路。

為改良金屬奈米線膜之性能，通常可增加奈米線之長度及/或相應地減小奈米線之直徑。由於奈米線之長度增加，存在更長的傳導路徑而不需要跨越奈米線間之接面傳導。由於直徑減小，總膜濁度降低，從而使膜之光學特性得到改良。藉由使用本文所闡述之燒結劑，可基於特定負載與相應光學透明度用導電率顯著較大之特定初始奈米線來形成膜。當然，藉助使用更高品質之初始奈米線(例如具有更長

平均長度及/或更小平均直徑)，對於給定負載或透明度而言，可形成在導電率方面稍微較佳之未燒結膜，但燒結製程相應地進一步改良導電率超過基於金屬奈米線特性的改良。

本文所揭示之熔接銀奈米線與Magdassi所揭示之燒結銀奈米粒子及Liu所揭示之經處理銀奈米線具有顯著差異。具體而言，燒結製程後，Magdassi之AgNP聚集在一起。燒結製程之前所存在之個別AgNP之特徵已在燒結製程期間遭到顯著破壞以形成聚集體。詞語燒結實際上係Magdassi之銀奈米粒子之熔融及聚結及或粗化之恰當描述。關於由Liu提出的銀奈米線之處理，儘管Liu意欲藉由移除AgO來改良銀奈米線之導電率，但由Liu所揭示之延長HCl處理造成銀奈米線之可觀察到的變薄且變短，此似乎使所得材料之特性降格。

與Magdassi等人所闡述之處理方式相反，當前處理方式係關於製造光學透明度水準較高之網路。處理條件係經設計以達成此目標，且奈米線形態有助於處理以獲得期望透明度。特定而言，導電膜可具有為方便起見在550 nm光波長下評估之至少約85%之光學透明度。

本文所闡述之金屬奈米線網路之處理包括使金屬奈米線薄層(即網路)與包括鹵陰離子之化學助熔劑接觸。助熔劑可以蒸氣或溶液形式來遞送。例如，鹵鹵為氣態且可以受控量自貯氣器或以蒸氣自包括鹵鹵之溶液來遞送。可將鹵化物鹽以中等濃度溶解於含極性溶劑之溶液中，且可使一定量之鹽溶液與奈米線網路接觸以熔接毗鄰奈米線。適於與化學助熔劑一起形成溶液之溶劑包含(例如)醇、酮、水或其組合。已發現，熔接網路之優異特性源自助熔劑對奈米線網路之較短處理時間。較短處理時間可成功達成極低的薄片電阻值同時維持較高光學透明度。

儘管處理條件係經設計以製造良好光學透明度，但經延長熔接銀奈米線之金屬網格樣特性相對於未熔接網路顯著增加導電率且很小

改變透明度。電阻減小可能係由於因毗鄰奈米線之熔接而使毗鄰奈米線之間之接面電阻減小所致。本文所闡述之處理亦可改良藉由圖1D中之箭頭所指示之其他連接點之間之連接，該改良係藉由移除奈米線之氧化層、藉由移除奈米線之封端劑(例如PVP)或藉由將該等連接點至少部分熔接在一起來達成。儘管已在以下實例中觀察到PVP自銀奈米線表面之移除，但亦可觀察到銀奈米線在接觸點處之熔接。最終透明導電材料最佳可闡述為熔接銀奈米線之網路，如圖1D中所圖解說明。熔接金屬奈米線網路結構因低成本製造方法及溶液可處理性而優於圖1A中所闡述之習用金屬網格。

總而言之，在室溫下藉由熔接銀奈米線之末端形成高度導電且透明的材料以改良導電率而不犧牲透明度。所得材料似乎係高度導電之銀金屬網格樣結構。下文之實例闡述使用來自蒸氣相HCl作為助熔劑，亦可在室溫下使用HCl、NaCl、AgF、LiF及NaF之稀溶液來產生特性相當之材料。應理解，可在每一處理期間使用相同或不同助熔劑多次處理金屬奈米線來達成期望熔接程度。儘管使用銀奈米線來實施熔接實驗，但應理解可以相似方式將其他金屬奈米線熔接在一起以形成導電率經改良之材料。

自熔接金屬奈米線形成之透明導電膜適用於多種應用。例如，一些太陽能電池經設計以具有沿光接收表面之電極，且透明導電電極可合意的沿此表面。而且，一些顯示器裝置可使用透明導電電極來製造。特定而言，使用本文所闡述之透明導電膜可有效地形成觸控輸入，且熔接奈米線膜之有效圖案化可用於形成相應圖案化觸控感測器。

觸控輸入或感測器通常係基於觸摸感測器表面時電容之變化或電阻之變化來操作。該等觸控感測器之共同特徵通常在於，在自然狀態(即當未觸摸或以其他方式在外部接觸時)下存在兩個呈間隔組態之

透明導電電極結構。對於基於電容操作之感測器而言，介電層通常處於兩個電極結構之間。參考圖1F，基於電容之觸控感測器101包括顯示器組件103、可選底部基板105、第一透明導電電極結構107、介電層109（例如聚合物或玻璃片）、第二透明導電電極結構111、可選頂部基板113及量測電路115，該量測電路量測與觸控感測器相關之電容變化。參考圖1G，基於電阻之觸控感測器131包括顯示器組件133、可選底部基板135、第一透明導電電極結構137、第二透明導電電極結構139、支撐結構141、143、頂部基板145及電阻量測電路147，該等支撐結構支撐在其自然組態下間隔組態之電極結構。

顯示器組件103、133可係基於LED之顯示器、LCD顯示器或其他合意顯示器組件。基板105、113、135、145可係透明聚合物片或其他透明片。支撐結構可自介電材料形成，且感測器結構可包括額外支撐物以提供期望穩定裝置。量測電路115及147已為業內所知，且在下文圖案化背景下提及一些具體感測器實施例。透明導電電極107、111、137及139可有效地使用燒結金屬網路形成，但在一些實施例中燒結金屬網路形成一些電極結構，而裝置中之其他電極結構可包括諸如銦錫氧化物、摻雜鋁之氧化鋅或諸如此類等材料。熔接金屬網路可如本文所闡述有效地圖案化，且期望將圖案化膜納入一或多種電極結構中以形成可在透明導電結構中使用複數個電極來提供與觸摸過程相關之位置資訊之感測器。圖案化進一步論述於下文中。

導電膜結構及特性

本文所闡述之導電膜通常包括基板及沈積在該基板上之熔接金屬奈米線網路。可將可選聚合物塗層置於金屬奈米線網路上方以保護並穩定熔接奈米線網路。可調節金屬奈米線之參數以達成用於熔接網路之期望特性。例如，奈米線之較高負載可產生較低電阻，但透明度可隨較高奈米線負載而降低。經由該等參數之平衡，可達成期望導電

率及光學透明度水準。經改良網路中之奈米線係熔接的，如在掃描電子顯微照片中所觀察到。人們認為，奈米線之熔接可改良導電率同時維持較高的光學透明度水準。具有熔接奈米線之網路應在相應產品之合理壽命範圍內提供穩定導電結構。

通常，奈米線可自一系列金屬形成，例如銀、金、銻、錫、鐵、鈷、鉑、鈮、鎳、鈷、鈦、銅及其合金，該等因其高導電率而合意。銀尤其提供極佳導電率，且商業銀奈米線可購得。為具有良好透明度，期望奈米線具有較小範圍之直徑。特定而言，期望金屬奈米線之平均直徑不大於約250 nm，在其他實施例中不大於約150 nm，且在其他實施例中係約10 nm至約120 nm。關於平均長度，預期奈米線具有較大長度以在網路內提供較佳導電率。通常，金屬奈米線之平均長度可係至少一微米，在其他實施例中係至少2.5微米，且在其他實施例中係約5微米至約100微米，但將來所研發之經改良合成技術可使奈米線變更長。縱橫比可指定為平均長度除以平均直徑之比率，且在一些實施例中，奈米線之縱橫比可係至少約25，在其他實施例中係約50至約5000，且在其他實施例中係約100至約2000。熟習此項技術者將意識到以上明確範圍內之其他奈米線尺寸範圍亦涵蓋且處於本發明內。

金屬奈米線燒結成網路後，不再存在個別奈米線，但用於形成網路之奈米線的物理特性直接反映於燒結網路之特性中。儘管不欲受限於理論，但認為低溫燒結係由於鹵離子沿表面形成金屬鹵化物而引起，此促使金屬離子遷移，從而引起毗鄰金屬奈米線之金屬核心之燒結。實例中之結果有力地表明燒結材料中之金屬核心之連接。可在低溫下(例如在室溫下)實施處理。

燒結網路之形成亦產生核殼結構。結果表明該殼係位於金屬核心頂部之金屬鹵化物。預期殼特性之細節將取決於具體處理條件，但

該殼通常具有約1 nm至約10 nm之平均厚度。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他殼厚度範圍亦涵蓋且處於本發明內。金屬鹵化物殼可影響熔接金屬網路之某些特性，此乃因該殼具有與金屬核心本質上不同之光學特性。特定而言，金屬線反射可見光，而金屬鹵化物通常對可見光之反射率較低。此外，金屬鹵化物相對於核心金屬具有較低反射率。殼之光學特性可在一些背景下有利。而且，金屬鹵化物通常可溶於不影響金屬核心之溶劑中，以使得可選擇性移除金屬鹵化物殼而不干擾熔接金屬網路。

如上所述，遞送至基板上之奈米線之量可涉及因素之平衡以達成期望數值的透明度及導電率。儘管原則上可使用掃描電子顯微鏡來評估奈米線網路之厚度，但該網路可相對較脆，此可使量測複雜化。通常，熔接金屬奈米線網路將具有不大於約5微米之平均厚度。然而，熔接奈米線網路通常係具有次微米標度之顯著表面紋理之相對開放結構，且通常可僅使用間接方法來估計厚度。奈米線之負載量可提供可容易評估之有用網路參數，且負載值提供與厚度相關之替代參數。因此，如本文所使用，奈米線至基板上之負載量係以用於一平方公分基板之奈米線的微克數或毫克數來呈現。通常，奈米線網路之負載可係約0.1微克/cm²至約5毫克(mg)/cm²，在其他實施例中係約1微克/cm²至約2 mg/cm²，且在其他實施例中係約5微克/cm² (μg/cm²)至約1 mg/cm²。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他厚度及負載範圍亦涵蓋且處於本發明內。

導電率可表示為薄片電阻，其係以歐姆每平方(Ω/□或歐姆/平方)為單位報告以根據與量測製程相關之參數來區分該等值與總電阻值。通常使用四點探針量測或等效製程來量測膜之薄片電阻。在下文實例中，膜薄片電阻係使用四點探針或藉由使用快乾銀膏製造正方形來量測。熔接金屬奈米線網路之薄片電阻可係不大於約200歐姆/平方，在

其他實施例中不大於約100歐姆/平方，且在其他實施例中不大於約60歐姆/平方。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他薄片電阻範圍亦涵蓋且處於本發明內。通常，可藉由增加奈米線之負載來減小薄片電阻，但自如下文進一步闡述之其他觀點來看增加負載可能並不合意，且負載並不如達成良好熔接來改良薄片電阻那樣顯著。

對於作為透明導電膜之應用而言，期望熔接金屬奈米線網路維持良好光學透明度。通常，光學透明度與負載呈負相關，但網路之處理亦可顯著影響透明度。光學透明度可相對於穿過基板之透射光來評估。例如，可藉由使用UV-可見光分光光度計並量測穿過導電膜及支撐基板之總透射率來量測本文所闡述之導電膜之透明度。透射率係透射光密度(I)對入射光密度(I_0)之比率。穿過膜之透射率($T_{膜}$)可藉由用所量測之總透射率(T)除以穿過支撐基板之透射率($T_{基板}$)來估計。 $(T = I/I_0 \text{ 及 } T/T_{基板} = (I/I_0)/(I_{基板}/I_0) = I/I_{基板} = T_{膜})$ 儘管通常期望具有整個可見光譜範圍內之良好光學透明度，但為方便起見，本文報告550 nm波長之光下之光透射率。在一些實施例中，藉由熔接網路形成之膜之透射率係在550 nm下至少80%，在其他實施例中係至少約85%且在其他實施例中係至少約90%。可使用標準ASTM D1003 (「Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics」) (其以引用方式併入本文中)來評估透明聚合物基板上之膜的透明度。如上所述，尤其期望良好光學透明度與低電阻具有關聯性。在一些薄片電阻為20歐姆/平方至約150歐姆/平方之實施例中，膜之光透射率可係在550 nm下至少約86%，在其他實施例中係至少約88%，且在其他實施例中係約89%至約92%。在一實施例中，膜可具有不大於約75歐姆/平方之薄片電阻及在550 nm下至少約85%之透明度。在另一實施例中，膜可具有不大於約175歐姆/平方之薄片電阻及在550 nm下至少約90%之透明度。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他

光透射率範圍亦涵蓋且處於本發明內。

燒結金屬網路亦可具有低濁度與高可見光透射率同時具有合意地低薄片電阻。濁度可使用濁度計基於以上所提及之ASTM D1003來量測。在一些實施例中，燒結網路膜之濁度值可係不大於約0.5%，在其他實施例中不大於約0.45%，且在其他實施例中不大於約0.4%。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他濁度範圍亦涵蓋且處於本發明內。

如下文實例中所闡述，本文所闡述之處理方式使得金屬奈米線熔接。人們認為此熔接有利於增強所觀察到之導電率並改良可在較低電阻水準下達成之透明度。人們認為熔接係在處理期間在毗鄰奈米線靠近接觸之點處發生。因此，熔接可涉及末端與末端熔接、側壁與側壁熔接及末端與側壁熔接。熔接程度可能與處理條件相關。如下文進一步闡述，認為短處理時間有利於良好熔接而不使奈米線網路降格。

通常，可根據需要基於特定應用選擇適宜基板。基板表面可包括(例如)聚合物、玻璃、無機半導體材料、無機介電材料、聚合物玻璃壓層物、其複合物或諸如此類。適宜聚合物包含(例如)對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯酸酯、聚烯烴、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降莖烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、其共聚物、其混合物及諸如此類。此外，該材料可具有置於熔接金屬奈米線網路上之聚合物外層，且該等外層聚合物可包括所列示用於以上基板之聚合物。此外，其他層可添加於導電膜與基板之頂部上或其間以減少反射損失並改良堆疊之總透射率。

奈米線網路之處理

已發現，用包括鹵素陰離子之化合物短時間處理所沈積之金屬

奈米線膜可獲得經改良之導電率及光學透明度。藉由蒸氣遞送熔接組合物或藉助基於溶液之遞送二者已使導電率得到合意的增加。熔接達成較低表面電阻同時維持較高光透射率水準。

金屬奈米線網路之形成包括在適宜液體中形成金屬奈米線之分散液及將該分散液作為塗層施加至所選基板表面上。可選擇分散液濃度以獲得良好奈米線分散液以提供所得塗層之期望均勻度。在一些實施例中，塗層溶液可包括約0.1 wt%至約5.0 wt%之金屬奈米線，且在其他實施例中包括約0.25 wt%至約2.5 wt%之金屬奈米線。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他金屬奈米線濃度範圍亦涵蓋且處於本發明內。相似地，可選擇用於形成分散液之液體以達成良好奈米線分散液。例如，水性溶劑(醇(例如乙醇或異丙醇)、基於酮之溶劑(例如甲基乙基酮))、有機塗覆溶劑(例如甲苯或己烷)或諸如此類或其混合物通常係用於金屬奈米線之良好分散劑。

可使用任何合理塗覆方式，例如浸塗、噴塗、刀口塗覆、條塗、邁耶棒塗(Meyer-rod coating)、狹縫式塗覆、凹板塗覆、旋塗或諸如此類。在用分散液形成塗層後，可乾燥奈米線網路以移除液體。然後可處理所乾燥之金屬奈米線膜以達成奈米線熔接。

第一熔接方式可使用鹵化氫蒸氣(例如來自HCl、HBr、HI或其混合物之蒸氣)來實施。亦可使用HF，但HF可能腐蝕某些基板材料且毒性更強。具體而言，可將所乾燥之塗層於鹵化氫蒸氣中暴露較短時間段。鹵化氫化合物為氣態且可溶於水及其他極性溶劑(例如醇)中。通常，用於熔接金屬奈米線膜之蒸氣可自貯氣器或自鹵化氫化合物之溶液發出之蒸氣產生。可將酸性蒸氣快速通過塗層表面(例如保持約10 s)以形成奈米線網路。通常，可用酸蒸氣將含有奈米線之塗層處理不大於約4分鐘，在其他實施例中處理約2秒至約3.5分鐘，且在其他實施例中處理約5秒至約3分鐘。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內

之其他處理時間範圍亦涵蓋且處於本發明內。

在其他實施例中，可用包括鹵陰離子之溶液來熔接初始金屬奈米線。特定而言，該溶液包括溶解的鹵鹵、溶解的金屬鹵化物鹽或其組合。適用於形成鹵化物溶液之組合物包含(例如) HCl 、 HBr 、 HF 、 LiCl 、 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 AlCl_3 、 NH_4Cl 、 NH_4F 、 AgF 或其組合。特定而言， NaCl 、 NaBr 及 AgF 提供尤其合意的熔接特性。通常，可將鹵化物熔接溶液添加至先前形成之包括金屬奈米線之塗層中以熔接金屬奈米線。此外或另一選擇為，可組合鹵化物組合物與金屬奈米線分散液然後沈積為塗層，以使得金屬奈米線與助熔劑同時沈積。若助熔劑與金屬奈米線一起包含於金屬奈米線分散液中，則亦可將單獨熔接溶液遞送至金屬奈米線塗層上以添加額外量之助熔劑。

用於助熔劑之單獨應用之溶液通常包括濃度為至少約0.01 mM、在一些實施例中為約0.1 mM至約10 M、在其他實施例中為約0.1 M至約5 M之鹵離子。可使用任何合理方式(例如浸塗、噴塗或諸如此類)使金屬奈米線與鹵化物溶液接觸。另一選擇為或此外，可將0.01 mM至約1 M範圍內、在其他實施例中為約0.05 mM至約50 mM、且在其他實施例中為約0.5 mM至約10 mM之鹵化物鹽或酸直接添加至奈米線之分散劑中，以形成奈米線與鹵化物混合物。然後將混合物塗覆於如上文所闡述之基板表面上以形成塗層。然後膜形成製程直接形成具有已存在之助熔劑之膜。無論包括鹵陰離子之溶液是否係與金屬奈米線塗覆溶液、單獨熔接溶液或二者一起遞送，塗層中之奈米線皆在移除溶劑並使鹵離子飽和後形成熔接奈米線網路。當溶劑完全自塗層移除以形成乾燥膜時，奈米線網路之形成完成，且儘管不欲受限於理論，但認為熔接製程與乾燥製程期間鹵陰離子之濃度相關。熟習此項技術者將認識到，亦涵蓋以上明確範圍內之其他濃度範圍且其係於本發明

內。

使金屬奈米線熔接成網路之化學反應可在室溫下實施，但其並非必須在室溫下實施。因此，可適度地冷卻或加熱結構，通常不會顯著改變所得結構。對於燒結劑係以溶液形式遞送之實施例，蒸發溶劑作為製程之部分，且一定的加熱可合意的加速乾燥製程，但乾燥可在降低膜上方壓力以加速蒸發或不降低壓力之情況下藉由在室溫或更低溫度下蒸發來緩慢地實施。改變溫度涉及消耗能量，因此即使處理結果並未顯著變化，通常亦期望不過度加熱或冷卻材料。可將處理溫度保持在甚低於會對任何組件(例如基板、熔融物或其他)造成不利影響之任何溫度下。總而言之，本文所闡述之處理通常可在室溫或接近室溫及其他合理溫度下實施，且通常可選擇相對於所涉及材料之熔融溫度較低之處理溫度。所選溫度可受諸如處理成本、處理設備及處理時間等實際問題之影響。

完成熔接製程後，熔接金屬奈米線網路準備用於任何其他進一步處理以形成最終產品。例如，可沖洗含有金屬奈米線網路之塗層或膜以移除未反應的燒結劑及/或可用保護性塗層將其囊封。因高透明度與低電阻，故熔接奈米線網路極適於形成透明導電電極、透明複合物，該等透明導電電極、透明複合物可用於太陽能電池、顯示器、觸控螢幕、太陽能窗、電容開關及諸如此類。

圖案化

本文所闡述之處理方式可用於膜之有效圖案化，以形成在整個膜上具有期望光學透明度之導電區域及較低導電區域之圖案。特定而言，由於燒結製程係以化學方式實施，故燒結劑之受控遞送至金屬奈米線膜之所選部分可在膜與燒結劑接觸之部分處形成燒結金屬網路，同時金屬奈米線膜之剩餘部分保持未燒結。當然，燒結劑遞送之控制對於有效圖案化以用於適宜應用並非係完美的。

燒結導電網路沿基板表面之特定圖案通常係由期望產品所引導。包括導電燒結網路之表面之比例通常可基於所選設計來選擇。在一些實施例中，燒結網路佔表面之約1%至約99%，在其他實施例中為約5%至約85%，且在其他實施例中佔基板表面之約10%至約70%。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他表面覆蓋範圍亦涵蓋且處於本發明內。沿表面之燒結網路可形成具有單一路徑21 (如圖1H中所顯示)或複數個導電路徑23、25及27 (如圖1I中所顯示)之導電圖案。如圖1I中所顯示，燒結區域形成三個不同的導電區域23、25及27。儘管在圖中已闡釋單一連接的導電區域及三個獨立連接的導電區域，但應理解根據需要可形成具有兩個、四個或4個以上之導電性獨立導電路徑或區域之圖案。相似地，可根據需要選擇特定導電區域之形狀。

表面之燒結網路區域與未燒結奈米線區域之間的導電率之差可提供期望功能性。通常，燒結區域與未燒結區域之間導電率之變化可極大，如實例中所闡述，但差別不大仍可有效。通常，未燒結金屬奈米線區域之薄片電阻係燒結金屬網路薄片電阻的至少約5倍，在其他實施例中係至少約100倍，在其他實施例中係至少約1000倍，且在其他實施例中係燒結金屬網路薄片電阻的至少約1,000,000或更多倍。因量測標度之中斷而難以量測極高電阻。熟習此項技術者將意識到，以上明確範圍內之其他範圍亦涵蓋且處於本發明內。燒結金屬網路與未熔接金屬奈米線膜對可見光之光學透明度可大約相同，但膜之燒結網路區域之其他光學特性與未燒結區域可因燒結網路之核殼結構而不同。

金屬奈米線膜之燒結及未燒結區域之圖案化可藉由選擇性遞送燒結劑來驅動。因此，首先可將金屬奈米線膜遞送至表面。通常，金屬奈米線膜可經遞送以使在整個表面上或其某一適宜部分相對均勻。

當然，表面之一部分可根本不經奈米線膜塗覆，且對圖案化之提及係指具有奈米線膜之表面之部分，即膜之燒結及未燒結部分。

藉助使用蒸氣燒結劑(例如HCl蒸氣)，遮蔽保持未經燒結之所選基板之一部分或以其他方式阻斷其與蒸氣之接觸。然後，使金屬奈米線膜之未遮蔽部分與燒結蒸氣接觸以形成燒結金屬網路。遮罩或其他遮蓋可在完成與燒結劑接觸後移除。

若將包括燒結劑之液體溶液施加至金屬奈米線膜，則可將燒結溶液遞送至膜之所選部分以實施燒結。儘管可使用良好密封的遮罩來防止液體燒結劑與膜之所選部分接觸，但可期望使用噴墨列印、網印或其他適宜列印製程沿膜之期望部分來列印液體燒結劑。可調節液體燒結劑之特性以適於特定列印方式。可遞送較小體積之液體燒結劑以提供適宜燒結。液體及/或列印製程可受控以限制燒結液體之分散或控制分散來提供所選區域範圍內之燒結。

透明導電膜之有效圖案化可極有效用於顯示器及或觸控感測器應用。特定而言，觸控感測器可合意地具有導電區域圖案以提供觸控感測器之相應圖案，且透明度提供如上文圖1F及圖1G中所顯示之圖案下方之顯示器或諸如此類之可視化。使用圖案化透明導電電極來形成圖案化觸控感測器闡述於(例如) Miyamoto等人，標題為「Touch Sensor, Display With Touch Sensor, and Method for Generating Position Data」之美國專利8,031,180及 Sakata等人公開的標題為「Narrow Frame Touch Input Sheet, Manufacturing Method of Same, and Conductive Sheet Used in Narrow Frame Touch Input Sheet」之美國專利申請案2012/0073947中，該兩個申請案皆以引用方式併入本文中。

實例

以下實例使用購自ACS Materials或Seashell Technology, LLC (CA, USA)之大小不同的銀奈米線。該等銀奈米線之特性在於，平均

直徑為60 nm且平均長度為10微米或平均直徑為115 nm且平均長度為30微米。

實例1 - 使用HCl蒸氣處理之透明導電材料之製造

此實例展示使用基於蒸氣之助熔劑以化學方式驅動銀奈米線之熔接以顯著改良導電率之能力。

將市售銀奈米線(AgNW)分散於醇(例如乙醇或異丙醇)中以形成AgNW分散液。該等AgNW分散液通常係在0.1 wt%-1.0 wt%範圍內。然後使用噴塗或手拉(hand-drawn)棒方式將該分散液沈積在玻璃或對苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作為AgNW膜。然後將AgNW膜短時間暴露於作為助熔劑之HCl蒸氣中。具體而言，在室溫下將AgNW膜於來自濃HCl溶液之HCl蒸氣中暴露約10秒。使用來自兩個不同供應商之AgNW。量測且記錄經HCl蒸氣處理之前及之後AgNW膜之薄片電阻及透明度。來自第一供應商之AgNW之數據列示於表2中且來自第二供應商之AgNW之數據列示於下表3中。

表2

樣品編號	HCl前之薄片電阻 (歐姆/平方)	HCl後之薄片電阻 (歐姆/平方)
1	10000000	660
2	83000	60
3	10000000	1909
4	10000000	451
5	800000	113.4
6	695000	30
7	10000000	62
8	399000	562
9	14,200	53.4
10	10000000	283

11	10000000	1260
12	10000000	364
13	10000000	6700
14	10000000	1,460
15	10000000	70.5
16	10000000	2280
17	10000000	155
18	10000000	1654
19	10000000	926

表3

樣品	HCl前之薄片電阻(歐姆/平方)	HCl後之薄片電阻(歐姆/平方)
1	13180	253
2	6200000	244
3	6030	115
4	32240	43.6
5	4300000	68.3
6	10000000	1060
7	10000000	47.5
8	3790	61.7
9	4690	42.4
10	404	37.5

由於所涉及之數值範圍較大，故該等數據在圖中係以對數格式繪製，從而亦可使較小數值以圖表形式可視化。表2之數據繪製於圖2中且表3之數據繪製於圖3中。對應於表2及表3中之導電率結果之膜具有中等負載與相應的對可見光之合理透明度。如圖2中所顯示，HCl蒸氣處理後AgNW膜之導電率改良4至5個數量級。此外，該等AgNW膜顯示在550 nm下大於75%之透明度，此在HCl蒸氣處理後減小不到0.5%。相似地，在圖3中亦觀察到導電率之顯著改良。對於該兩組奈

米線，熔接後奈米線網路之特性相對獨立於初始奈米線之特性，但在熔接之前較長奈米線展現較小總電阻。

形成在550 nm下透明度大於85%之其他AgNW膜。亦用HCl蒸氣將該等膜處理約10秒，且量測經HCl蒸氣處理之前及之後該等AgNW膜之薄片電阻。一組樣品之結果呈現於表4中，且另一組樣品之結果繪製於圖4中。特定而言，圖4中之樣品2、3及4具有介於30歐姆/平方至50歐姆/平方之間之薄片導電率同時維持大於85%之膜透明度。表4中所顯示之結果清楚地展示獲得在550 nm光下大於90%之透射率與小於50歐姆/平方之薄片電阻值之能力。

表4

燒結前之電阻	燒結後之電阻	550 nm下之透射率 (僅導電膜)
801	45	89.1
>10 ⁶	40	88.9
>10 ⁶	33	88.1
>10 ⁶	20	87.8
>10 ⁶	46	90.6
>10 ⁶	182	92.4
>10 ⁶	129	91.6
>10 ⁶	85	89.2

實例2 - 對銀奈米線熔接之觀察

此實例提供奈米線由於與化學助熔劑接觸而物理熔接之證據。

在實例1中所觀察到之導電率顯著改良可歸因於銀奈米線中之一些與毗鄰銀奈米線之熔接。獲得處理前銀奈米線之掃描電子顯微照片(SEM)且顯示於圖5中。如圖5中所顯示，銀奈米線末端(藉由圓形指示)中的一些看上去彼此接觸，但該等末端表觀上看上去並未熔接在一起。此外，可見聚乙烯吡咯啉酮(PVP)塗層(在圖中藉由箭頭指示)

存在於棒周圍。作為比較，在100℃下將圖5中所顯示之銀奈米線加熱10分鐘。加熱後並未觀察到明顯導電率變化。獲得熱處理後銀奈米線之SEM顯微照片且顯示於圖6中。加熱看上去並未使末端熔接，如圖6中所顯示，銀奈米線末端(藉由圓形指示)中的一些看上去並未熔接在一起。獲得HCl蒸氣處理後奈米線網路之掃描電子顯微照片且顯示於圖7中。在圖7中HCl處理後銀奈米線之SEM顯示銀奈米線之末端(藉由圓形指示)已熔接在一起，且認為毗鄰奈米線之間之其他接觸位置以相似方式熔接以形成熔接銀奈米線網路。

實例3 – 使用鹵化物溶液處理之透明導電材料之製造

此實例展示經由用含有鹵陰離子之溶液處理網路之電阻減小。

具體而言，使用AgF或NaCl存於乙醇中之50 mM溶液來處理AgNW膜。若使用助熔劑溶液，則用助熔劑溶液將AgNW膜浸沒或覆蓋約10秒至約30秒，或將AgF或NaCl之稀溶液(自乙醇)噴塗至AgNW上。然後使AgNW乾燥。量測經鹵化物溶液處理之前及之後AgNW膜之薄片電阻且結果顯示於圖8中。如圖8中所顯示，對經鹵化物溶液處理後之AgNW膜亦觀察到導電率顯著改良，且經AgF處理之樣品與經NaCl處理之樣品相比顯示甚至更顯著之改良。光之透射率通常稍微變化(<5%)且若移除殘餘鹽溶液則小於1%。藉由輕輕噴灑水或乙醇來移除殘餘鹽。

導電率之顯著改良與透明度之可忽略變化對透明導體應用至關重要。透明導體之導電率通常係藉由添加更多導電材料(例如更多AgNW)來改良，但透射率可顯著減小。本文所闡述之方法及製程提供方便且成本有效之方式來顯著改良奈米線材料之導電率而不犧牲透明度或添加額外奈米線。

實例4 - 使用HCl蒸氣之低濁度透明導電材料

此實例展示使用HCl蒸氣黏合銀奈米線以形成導電率經顯著改良

同時具有低濁度並維持透明度之核殼結構的能力。

將直徑約35 nm且長度為15微米-20微米之市售銀奈米線(AgNW)分散於諸如乙醇或異丙醇等醇中以形成AgNW分散液。該等AgNW分散液通常具有約0.2 wt%之濃度。然後使用洩降邁耶棒(棒10)將分散液澆注至對苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作為AgNW膜樣品31至41。然後將AgNW膜樣品於HCl蒸氣中暴露約5秒以將AgNW燒結在一起以形成核殼調配物。使用R-Check手持式4點探針或藉由製造完美正方形並塗銀膏來量測燒結製程之前及之後AgNW膜樣品之薄片導電率。使用BYK Gardner濁度計來量測AgNW膜樣品之總透射率(TT)及濁度。BYK儀器係經設計以基於ASTM D 1003標準評估光學特性。AgNW樣品31-41之數據列示於下表5中。僅獲得導電膜之透射率百分比(T%)及濁度，即減去裸聚合物基板之光學特性。燒結之前及之後膜樣品之導電率繪製於圖9中，且導電率係呈對數標度。如圖9中所顯示，經蒸氣燒結劑處理後觀察到導電率之顯著改良。

表5

樣品	燒結前		燒結後		
	$R_s \Omega/\square$	T%	$R_s \Omega/\square$	T%	濁度
31	$>10^4$	99.1	135	99.0	0.65
32	$>10^4$	99.1	128	99.1	0.61
33	$>10^4$	99.0	178	98.9	0.10
34	$>10^4$	98.2	204	98.1	0.23
35	10^3	98.9	120	98.7	0.43
36	10^3	98.9	191	98.9	0.46
37	10^3	99.0	122	99.0	0.34
38	$>10^4$	99.4	105	99.1	0.47
39	$>10^3$	98.1	150	98.1	0.92
40	$>10^4$	98.5	198	98.5	0.53
41	10^3	98.6	306	98.6	0.52

實例5 - 使用單獨添加之氟化物鹽作為燒結溶液之透明導電材料

此實例展示使用氟化物鹽作為燒結劑黏合銀奈米線以形成導電率經顯著改良同時維持較高透明度之核殼結構。

將直徑約40 nm且長度為15微米-20微米之市售銀奈米線(AgNW)分散於諸如乙醇或異丙醇等醇中以形成AgNW分散液。該等AgNW分散液通常具有約0.2 wt%之濃度。然後使用洩降邁耶棒將分散液澆注至對苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作為AgNW膜樣品42及43。樣品42及43各自係以一式三份形成。然後將AgNW膜樣品42及43分別於LiF或NaF溶液中浸沒約5秒以實施燒結製程。LiF或NaF溶液之濃度係約1.0 mM。然後用氮乾燥浸沒之膜以形成核殼金屬網路。燒結之前及之後膜樣品42及43之導電率分別繪製於圖10A及圖10B中，且導電率係呈對數標度。所形成之膜具有通常大於約85%之透明度。

實例6 - 使用AgNW與氟化物鹽之混合物之透明導電材料

此實例展示氟化物鹽與銀奈米線之混合物形成導電率經顯著改良同時具有低濁度且維持透明度之核殼結構。

將平均直徑為約40 nm且平均長度為15微米-20微米之市售銀奈米線(AgNW)分散於諸如乙醇或異丙醇等醇中以形成AgNW儲備分散液。在諸如異丙醇(IPA)等醇中產生濃度為約1.0 mM至5.0 mM之AgF及AlF₃溶液。然後將AgNW儲備分散液添加至AgF及AlF₃溶液中以分別形成混合物溶液44及45。該等混合物溶液中之AgNW之濃度為約0.2 wt%。然後使用洩降邁耶棒(棒10)將混合物溶液44及45澆注至對苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作為AgNW膜樣品44及45。樣品44及45各自係以一式三份形成。然後使用熱風器將膜樣品44及45乾燥約5秒以製造核殼調配物。對一式三份的樣品44及45各自實施相同程序。燒結之前及之後膜樣品44及45之導電率分別繪製於圖11A及圖11B中，且導電率係呈對數標度。該等膜具有較高透明度，通常大於約85%且在一

些樣品中大於約89%。

實例7 - 燒結材料之分析

已分析且評估來自以上實例之燒結材料以更好地理解核殼結構及燒結。

對燒結之前及之後之樣品42實施XPS (X射線光電子能譜)且結果分別顯示於圖12A及圖12B中。如圖12B中之箭頭及圓形所指示，燒結製程後已形成殼材料。進一步分析對應於樣品中之不同元素之峰之密度且列示於下表6中。

表6

	C	N	O	F	Si	Ag
燒結前	68.1	1.7	25.3	-	4.2	0.7
燒結後	64.6	2.2	27.8	1.2	3.4	0.9

進一步藉由SEM分析該樣品且結果顯示於圖13A-13D中，其中圖13A顯示燒結前之材料且圖13B-13D顯示燒結後之膜。來自SEM之強度差(亮度)指示具有不同導電率(σ)及密度(ρ)之材料，其中基於塊材之值 $\rho_{\text{核心}}$ 係約1.7 $\rho_{\text{殼}}$ ， $\sigma_{\text{核心}} \gg \sigma_{\text{殼}}$ 。因此，SEM照片提供實施燒結後存在核殼結構之確認。

偏離核心材料之反射總體僅為約0.96，而偏離殼材料之反射總體為0.12。已知氯化銀塊材具有約2之折射率。此與Bi等人在Chem. Commun. 2009, 6551-6553中以標題「In situ oxidation synthesis of Ag/AgCl core-shell nanowires and their photocatalytic properties」所作之觀察一致，其中吸收隨AgNW轉換成AgCl奈米線而減少，此藉助Ag至Ag/AgCl核殼型結構之轉換轉變成高透射率。Bi等人闡述AgCl/Ag核殼奈米線之合成方法以研究該等合成材料之光催化行為。由Bi等人所揭示之製程進行約40 min且並未作出關於使用該材料作為潛在透明導體之論述。Sun等人在Materials Letters 61 (2007) 1645-1648中以標

題「AgCl nanoparticle nanowires fabricated by template method」闡述用於製造AgCl奈米線及AgCl奈米粒子-奈米線之方法。然而，Sun等人並未論述核殼型結構之形成或使用該材料作為透明導體。實際上，當前並不存在關於使用AgF/Ag或AgCl/Ag核殼材料用於透明導體應用之出版物。預期本文所闡述之核殼材料具有由核殼結構引入之較佳光學、反射及濁度。

量測HCl蒸氣燒結之前及之後樣品之表面電漿子共振且結果繪製於圖14中分別以A及B表示之前及之後樣品。已對處理後之樣品B觀察到吸收減少(透射率增加)，此乃因樣品B中之Ag表面電漿子共振減少，此與銀氟化物殼之形成一致。

實例8 - 具有經HCl蒸氣處理或未經其處理之圖案化區域之AgNW膜

用HCl處理AgNW膜之一半且量測並比較未經處理之一半與經處理之一半的特性。

將直徑約35 nm且長度為15微米-20微米之市售銀奈米線(AgNW)分散於諸如乙醇或異丙醇等醇中以形成AgNW分散液。該等AgNW分散液通常具有約0.2 wt%之濃度。然後使用洩降邁耶棒(棒10)或刮塗(使用≈25微米濕厚度)將分散液澆注至對苯二甲酸乙二酯(PET)表面上作為大小約2 × 2英吋之AgNW膜樣品42至46。將樣品膜區域之一半「a」(約1 × 2英吋)於HCl蒸氣中選擇性暴露約5秒同時保護樣品膜區域之另一半「b」免於HCl暴露。

量測該兩個區域在550 nm下之透射率百分比(T%)及薄片電阻且將數據列示於下表7中。使用R-Check手持式4點探針或藉助製造完美正方形且塗銀膏來量測具有或不具有HCl暴露之AgNW膜樣品區域「a」及「b」之薄片導電率。僅獲得AgNW膜之T%，即減去裸聚合物基板之光學特性。預期膜之TT% (總透射率)比T%值高1.5%-2.0%。除T%值極接近外，明顯地極難區分同一膜上之燒結與非燒結區域。膜

樣品之區域「a」及「b」之導電率繪製於圖15中，且導電率係呈對數標度。如圖15中所顯示，經HCl蒸氣燒結劑處理或未經其處理之區域「a」與「b」的電阻差 $>10^4$ 。

表 7

樣品/區域	燒結?	$\Omega/\square$	T%
42a	否	$>100k$	88.2
42b	是	187	88.1
43a	否	$>100k$	88.2
43b	是	155	88.0
44a	否	$>100k$	87.0
44b	是	112	87.2
45a	否	$>100k$	87.9
45b	是	69	88.3
46a	否	$>100k$	87.8
46b	是	152	88.4

以上實施例意欲進行闡釋而非限制。其他實施例處於申請專利範圍內。此外，儘管本文已參照特定實施例對本發明進行闡述，但熟習此項技術者將意識到，可在不背離本發明之精神及範疇下對形式及細節作出改動。提及以上文獻之任何納入皆受限以便不會納入與本文明確揭示內容相反的標的物。

【符號說明】

- 1 奈米線
- 3 奈米線
- 5 聚合物塗層
- 7 聚合物塗層
- 9 箭頭
- 11 核殼結構

13	黏合接面點
15	金屬核心
17	金屬鹵化物殼層
21	單一路徑
23	導電路徑
25	導電路徑
27	導電路徑
101	基於電容之觸控感測器
103	顯示器組件
105	可選底部基板
107	第一透明導電電極結構
109	介電層
111	第二透明導電電極結構
113	可選頂部基板
115	量測電路
131	基於電阻之觸控感測器
133	顯示器組件
135	可選底部基板
137	第一透明導電電極結構
139	第二透明導電電極結構
141	支撐結構
143	支撐結構
145	頂部基板
147	電阻量測電路

發明摘要

公告本

※ 申請案號： 102122029

※ 申請日： 102/06/20

※IPC 分類： H01B 13/00 (2006.01)
H01B 1/22 (2006.01)
H01B 5/14 (2006.01)
G06F 3/041 (2006.01)

【發明名稱】

金屬奈米結構化之網絡及透明導電材料

METAL NANOSTRUCTURED NETWORKS AND TRANSPARENT
CONDUCTIVE MATERIAL

【中文】

將塗覆於基板上之金屬奈米線(例如銀奈米線)熔接在一起以形成熔接金屬奈米線網路，該等網路具有經極大改良之導電率同時維持良好透明度。自本文所闡述之該等熔接金屬奈米線網路形成之材料可具有至少約85%之對可見光之透明度及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻或至少約90%之對可見光之透明度及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。除維持良好透明度以外，自該等燒結金屬奈米線網路形成之該等材料可具有不大於0.5之濁度。本發明揭示形成該熔接金屬奈米線網路之方法，該方法涉及將金屬奈米線以短時間標度暴露於多種助熔劑。所得燒結網路可具有核殼結構，其中金屬鹵化物形成該殼。此外，本發明闡述形成具有高導電率之燒結金屬奈米線網路區域及低導電率之未燒結金屬奈米線區域之圖案化結構之有效方法。本發明亦闡述相應圖案化膜。當形成為膜時，包括該金屬奈米線網路之材料展示低薄片電阻同時合意地維持高光學透明度水準與低濁度，從而使其適用於形成透明電極、觸控感測器及其他電子/光學裝置。

【英文】

Metal nanowires, such as silver nanowires coated on a substrate were fused together to form fused metal nanowire networks that have greatly improved conductivity while maintaining good transparency. Materials formed from the fused metal nanowire networks described herein can have a transparency to visible light of at least about 85% and a sheet resistance of no more than about 100 Ohms/square or a transparency to visible light of at least about 90% and a sheet resistance of no more than about 250 Ohms/square. In addition to maintaining good transparency, the materials formed from the sintered metal nanowire networks can have a haze of no more than 0.5. The method of forming such a fused metal nanowire networks are disclosed that involves exposure of metal nanowires to various fusing agents on a short timescale. The resulting sintered network can have a core-shell structure in which metal halide forms the shell. Additionally, effective methods are described for forming patterned structure with areas of sintered metal nanowire network with high conductivity and areas of un-sintered metal nanowires with low conductivity. The corresponding patterned films are also described. When formed into a film, materials comprising the metal nanowire network demonstrate low sheet resistance while maintaining desirably high levels of optical transparency with low haze, making them suitable for transparent electrode, touch sensors, and other electronic/optical device formation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（7）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

申請專利範圍

1. 一種透明導電材料，其包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板，該塗層包括包含熔接金屬奈米線之熔接金屬奈米線網路，其中該塗層具有至少約85%之對可見光透射率及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻，或至少約90%之對可見光透射率及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。
2. 如請求項1之透明導電材料，其中該等金屬奈米線具有約50至約5000之縱橫比及不大於約250 nm之直徑。
3. 如請求項1之透明導電材料，其中該等金屬奈米線具有約100至約2000之縱橫比及約10 nm至約120 nm之直徑。
4. 如請求項1之透明導電材料，其中該等金屬奈米線包括銀、銅、金、銦、錫、鐵、鈦、鉑、鈮、鎳、鈷或其合金組合。
5. 如請求項1之透明導電材料，其中該金屬奈米線包括銀奈米線。
6. 如請求項1之透明導電材料，其中該基板上之該等金屬奈米線具有約0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至約5 mg/cm^2 之表面負載量。
7. 如請求項1之透明導電材料，其中該基板包括玻璃、聚合物、無機半導體材料、無機介電材料、其壓層物、其複合物或其組合。
8. 如請求項7之透明導電材料，其中該聚合物包括對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚丙烯酸酯、聚烯烴、聚氯乙烯、含氟聚合物、聚醯胺、聚醯亞胺、聚砒、聚矽氧烷、聚醚醚酮、聚降莖烯、聚酯、聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、其共聚物或其摻合物。
9. 如請求項1之透明導電材料，其進一步包括聚合物膜外層。
10. 如請求項1之透明導電材料，其具有不大於約75歐姆/平方之薄片

電阻及在550 nm下至少約85%之透射率。

11. 如請求項1之透明導電材料，其具有不大於約175歐姆/平方之薄片電阻及在550 nm下至少約90%之透射率。
12. 一種形成透明導電膜之方法，該方法包括：

將複數條金屬奈米線作為塗層沈積在基板表面上以形成預處理材料；及

將該預處理材料暴露於蒸氣助熔劑歷時不超過約4分鐘以將該等金屬奈米線中之至少一些熔接在一起，而形成包括熔接金屬奈米線網路之該透明導電膜。
13. 如請求項12之方法，其中該助熔劑包括HCl、HBr、HF、HI或其組合之蒸氣。
14. 如請求項12之方法，其中該暴露於該助熔劑係經實施不超過約3分鐘。
15. 如請求項12之方法，其中該等金屬奈米線包括銅、金、錫、鐵、鈦、銮、鉑、鈮、鎳、鈷或其合金組合。
16. 如請求項12之方法，其中該等金屬奈米線包括銀奈米線。
17. 如請求項12之方法，其中該等金屬奈米線在該基板上具有約0.1 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 至約5 mg/cm^2 之表面負載量。
18. 如請求項12之方法，其中該透明導電膜之該熔接金屬奈米線網路具有至少約85%之對550 nm可見光透射率及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻。
19. 如請求項12之方法，其中該熔接金屬奈米線網路具有至少約90%之對550 nm可見光透射率及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。
20. 一種形成透明導電膜之方法，該方法包括：

將金屬奈米線之分散液沈積在基板表面上；

將包括存於溶劑中之助熔劑之溶液遞送至該基板表面上；及

於沈積該等金屬奈米線並遞送該助熔劑溶液後乾燥該基板表面，以將該等金屬奈米線中之至少一些熔接成包括熔接金屬奈米線網路之該透明導電膜。

21. 如請求項20之方法，其中該助熔劑包括HCl、HBr、HF、LiCl、NaF、NaCl、NaBr、NaI、KCl、MgCl₂、CaCl₂、AlCl₃、NH₄Cl、NH₄F、AgF或其組合。
22. 如請求項20之方法，其中該溶液具有約0.1 mM至約10 M之鹵離子濃度且其中該溶劑包括醇、水或其組合。
23. 如請求項20之方法，其中該金屬奈米線分散液進一步包括該助熔劑，以使得該奈米線分散液與該助熔劑溶液之沈積係同時實施。
24. 如請求項20之方法，其中該助熔劑溶液之該遞送係在沈積該金屬奈米線分散液後實施。
25. 如請求項20之方法，其中該等金屬奈米線包括銅、金、錫、鐵、鈦、銦、鉑、鈮、鎳、鈷或其合金組合。
26. 如請求項20之方法，其中該等金屬奈米線包括銀奈米線。
27. 如請求項20之方法，其中該等金屬奈米線在該基板上具有約0.1 μg/cm²至約5 mg/cm²之表面負載量。
28. 如請求項20之方法，其中該透明導電膜之該熔接金屬奈米線網路具有至少約85%之對550 nm可見光透射率及不大於約100歐姆/平方之薄片電阻。
29. 如請求項20之方法，其中該熔接金屬奈米線網路具有至少約90%之對550 nm可見光透射率及不大於約250歐姆/平方之薄片電阻。
30. 一種透明電極，其包括如請求項1之透明導電材料。
31. 一種透明導電材料，其包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板，該塗層包括包含熔接金屬奈米線之熔接金屬奈米線網路，

其中該塗層具有至少約90%之對可見光透射率、不大於約500歐姆/平方之薄片電阻及不大於0.5%之濁度。

32. 如請求項31之透明導電材料，其中該塗層具有不大於約200歐姆/平方之薄片電阻。
33. 如請求項31之透明導電材料，其中該基板包括聚合物膜。
34. 如請求項31之透明導電材料，其中該等熔接金屬奈米線包括熔接銀奈米線。
35. 如請求項34之透明導電材料，其中該熔接金屬奈米線網路包括金屬鹵化物殼層。
36. 如請求項31之透明導電材料，其中該塗層具有至少約95%之對可見光透射率。
37. 如請求項31之透明導電材料，其中該塗層具有約0.1微克/cm²至約5 mg/cm²之該熔接金屬網路之表面負載量。
38. 如請求項31之透明導電材料，其中該塗層具有不大於約0.4%之濁度。
39. 一種透明導電材料，其包括透明導電塗層及支撐該塗層之基板，該塗層包括具有在金屬核心周圍之金屬鹵化物殼層之熔接金屬奈米線網路，其中該金屬鹵化物殼層具有至少約1奈米之平均厚度。
40. 如請求項39之透明導電材料，其中該熔接金屬奈米線網路包括熔接銀奈米線。
41. 如請求項40之透明導電材料，其中該塗層具有至少約90%之對可見光透射率。
42. 如請求項41之透明導電材料，其中該塗層具有不大於約200歐姆/平方之薄片電阻。
43. 如請求項40之透明導電材料，其中納入該熔接網路中之該等銀

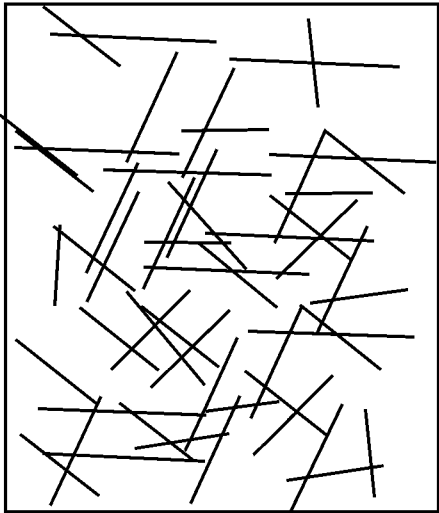
奈米線具有不大於約75 nm之平均直徑及至少約5微米之平均長度，且其中該材料具有約0.1微克/cm²至約5 mg/cm²之該等熔接銀奈米線於該網路中之表面負載量。

44. 一種包括基板及塗層之圖案化結構，其中該圖案化結構係透明的，及其中該塗層經圖案化而在該塗層之所選部分中具有未熔接金屬奈米線及在該塗層之另一部分上具有熔接導電金屬網路。
45. 如請求項44之圖案化結構，其中具有該熔接金屬奈米線網路之該塗層部分具有不大於約500歐姆/平方之薄片電阻，且具有未熔接金屬奈米線之該部分之薄片電阻係該熔接金屬網路之薄片電阻的至少約5倍。
46. 如請求項44之圖案化結構，其中該塗層具有至少約85%之對可見光之透射率。
47. 如請求項46之圖案化結構，其中該塗層在該整個塗層上具有大約相同之透明度。
48. 如請求項44之圖案化結構，其中該等未熔接金屬奈米線之薄片電阻係該熔接金屬網路之薄片電阻的至少約1000倍。
49. 如請求項44之圖案化結構，其中該塗層之未熔接金屬奈米線包括銀奈米線。
50. 一種形成包括基板及圖案化塗層之圖案化結構之方法，其中該圖案化結構係透明的，該方法包括：

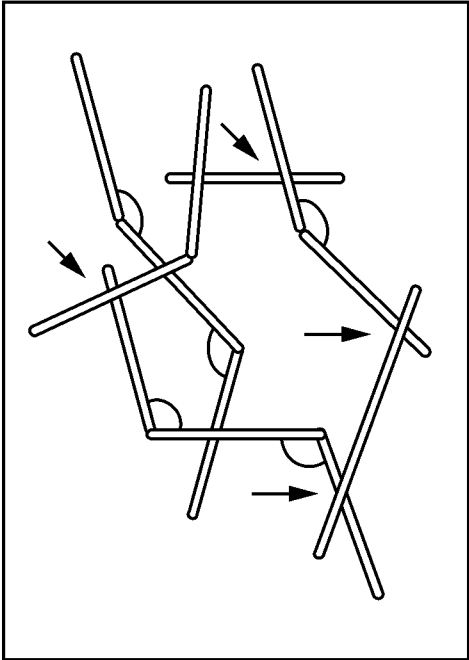
使金屬奈米線塗層之所選部分與熔接劑選擇性地接觸以形成圖案化塗層，其中該所選部分之薄片電阻係該金屬奈米線塗層之未選擇部分之薄片電阻的約1/5以下。
51. 如請求項50之方法，其中該選擇性接觸包括將熔接蒸氣引導至該塗層之該所選部分以形成該圖案化結構。

52. 如請求項51之方法，其進一步包括在未選擇部分上方用遮罩阻斷該蒸氣。
53. 如請求項50之方法，其中該選擇性接觸包括將包含熔接劑之溶液引導至該塗層之該所選部分以形成該圖案化結構。
54. 一種觸控感測器，其包括第一電極結構及以自然組態與該第一電極結構間隔開之第二電極結構，該第一電極結構包括在第一基板上之第一透明導電電極，其中該第一透明導電電極包括第一熔接奈米結構化金屬網路。
55. 如請求項54之觸控感測器，其中該第二電極結構包括在第二基板上之第二透明導電電極，其中該第二透明導電電極包括第二熔接奈米結構化金屬網路。
56. 如請求項54之觸控感測器，其中該第一電極結構與該第二電極結構係藉由介電層間隔開且進一步包括連接至該等導電電極結構的量測電容變化之電路。
57. 如請求項54之觸控感測器，其進一步包括與該基板結合之顯示器組件。
58. 如請求項54之觸控感測器，其中該等基板係透明片材。
59. 如請求項54之觸控感測器，其進一步包括連接至該等電極結構的量測電阻變化之電路。

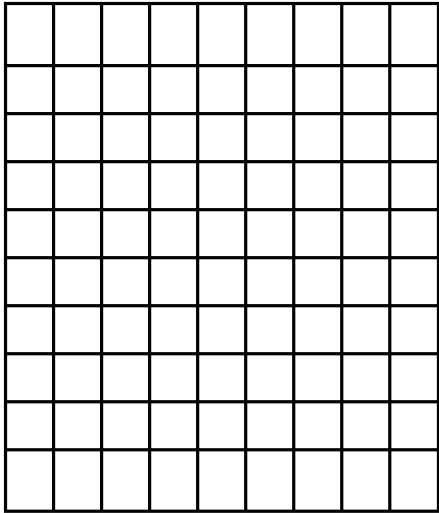
圖式



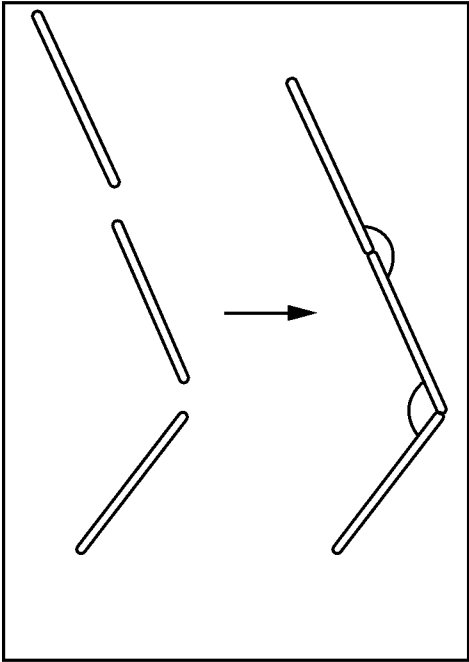
B



D



A



C

圖1

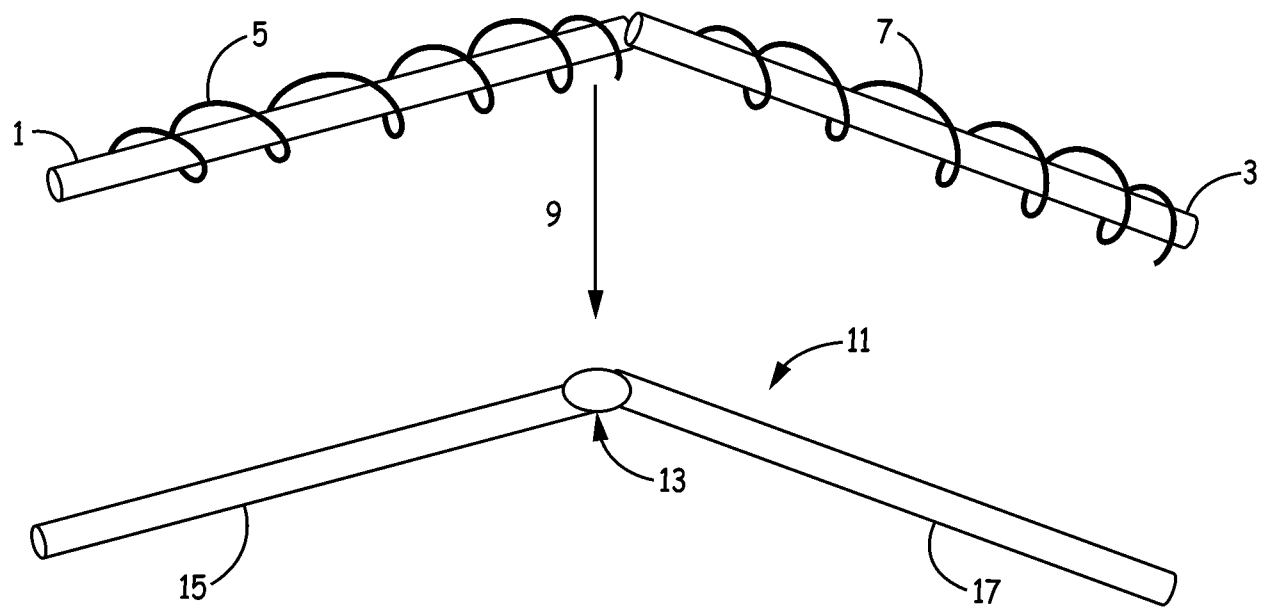


圖 1E

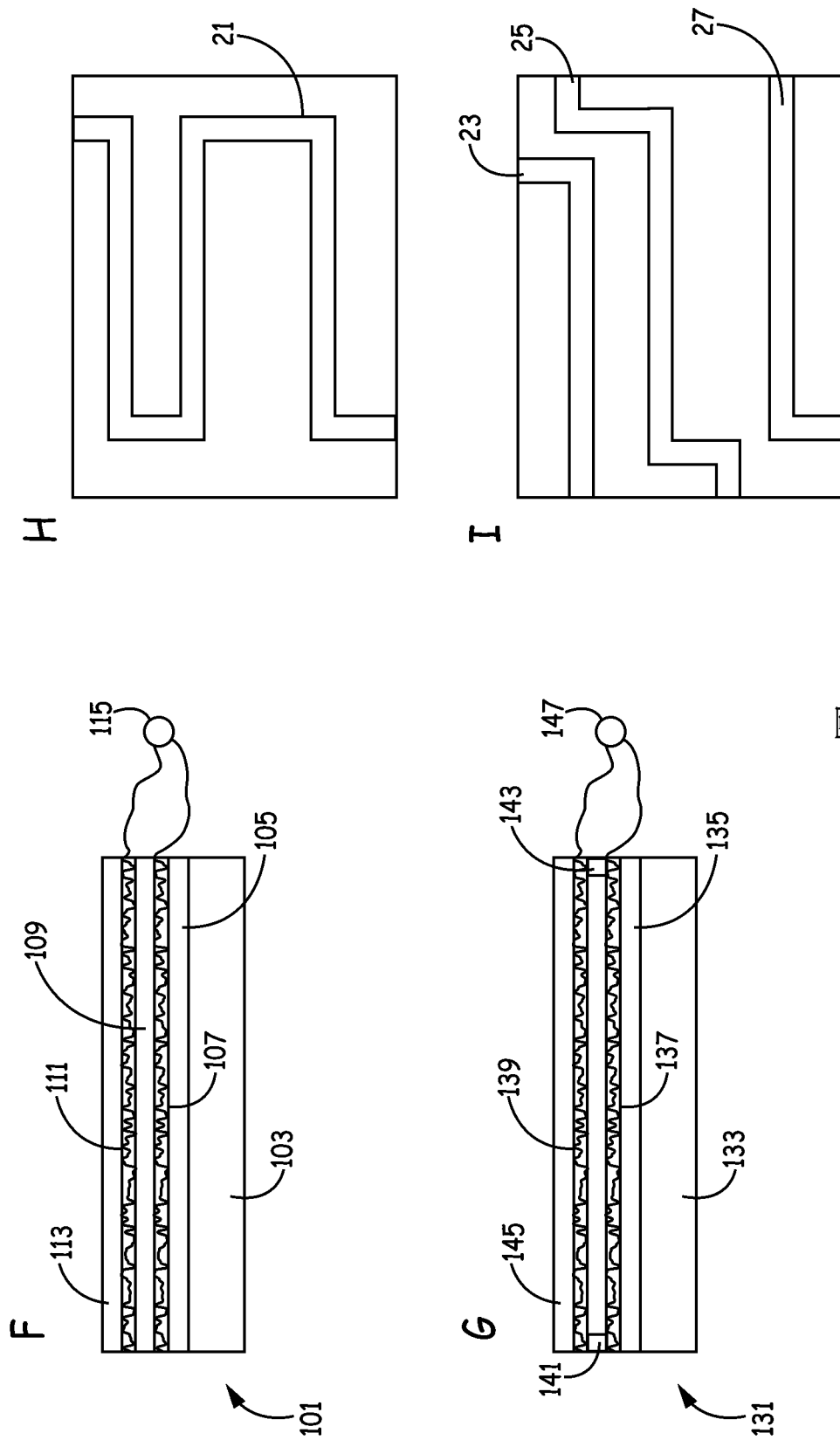


圖 1

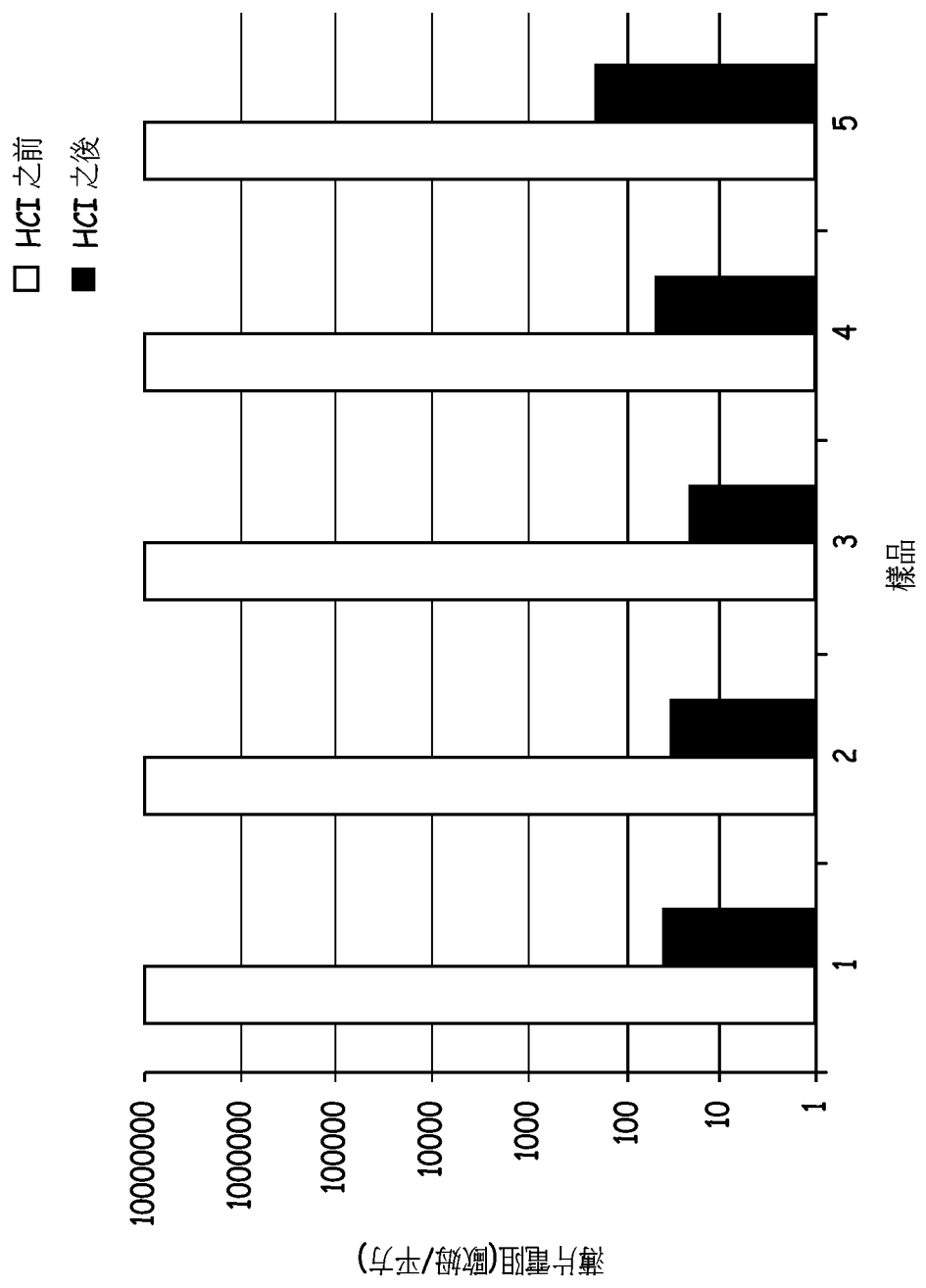


圖 4

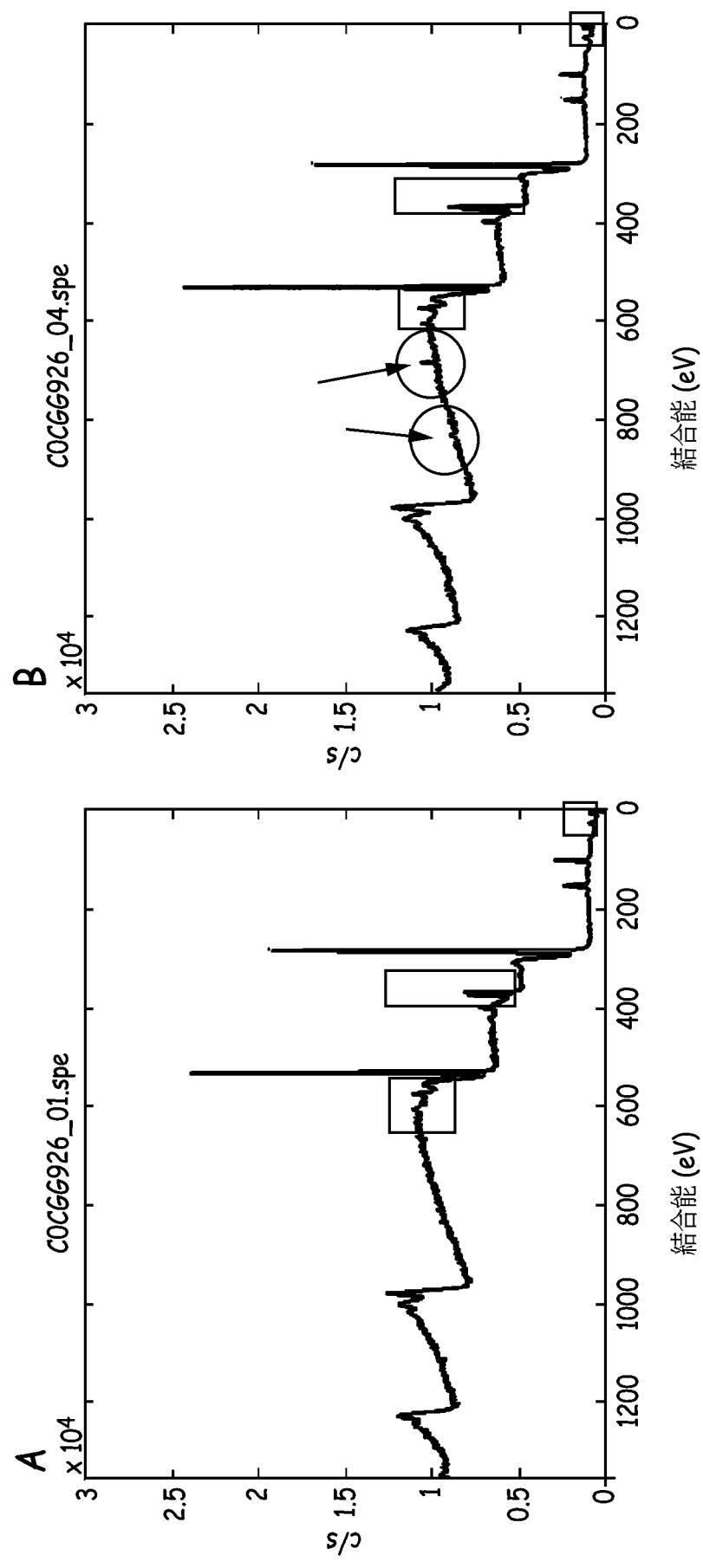


圖12

I627640

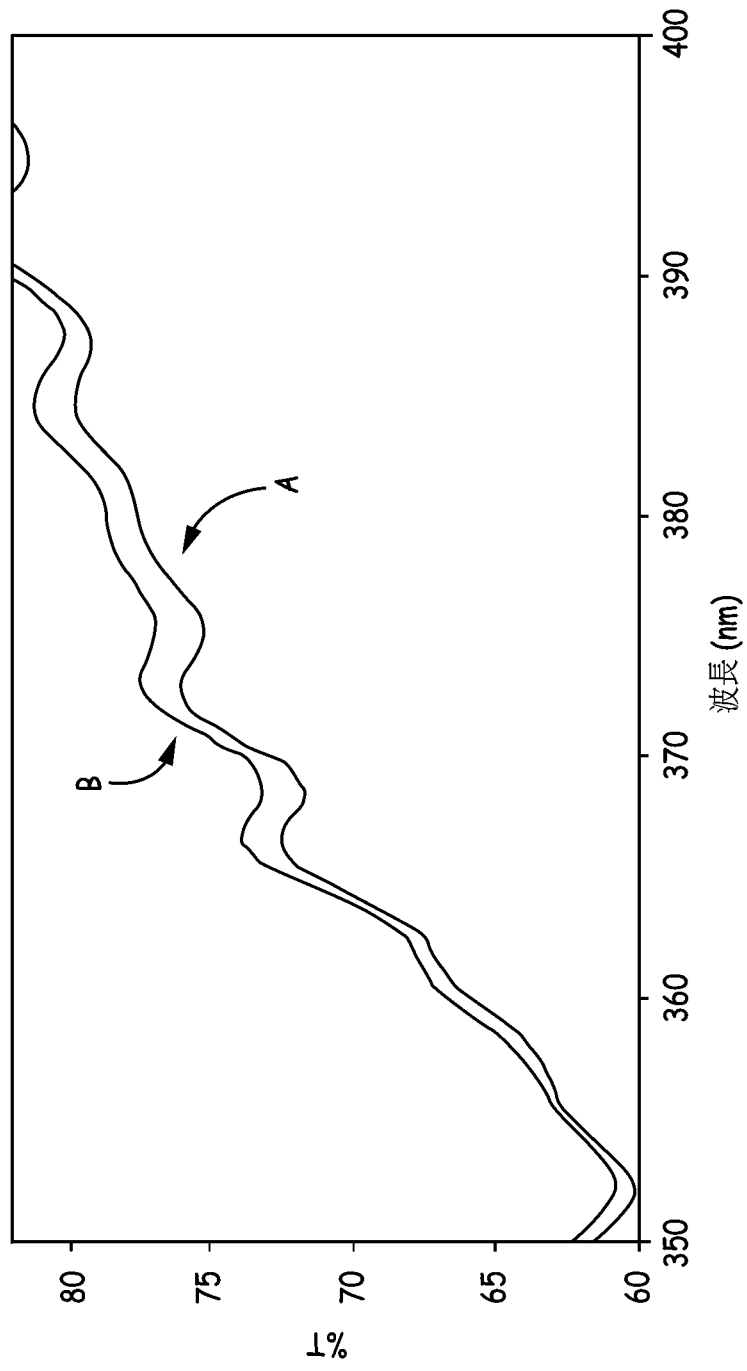


圖 14