

發明專利說明書

中文說明書替換頁(103年7月)

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：097114419

※ 申請日期：97.9.18

※IPC 分類：G02F 1/36 (2006.01)

H05K 1/09 (2006.01)

H01L 31/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

高對比透明導體及形成其之方法

HIGH CONTRAST TRANSPARENT CONDUCTORS AND METHODS
OF FORMING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商坎畢歐科技公司

CAMBIOS TECHNOLOGIES CORP.

代表人：(中文/英文)

麥可 R 納普

KNAPP, MICHAEL R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國加州陽光谷東亞克斯大道930號

930 E. ARQUES AVENUE, SUNNYVALE, CALIFORNIA 94085, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 曼弗埃 海德克
HEIDECKER, MANFRED
2. 皮耶-馬可 艾勒蒙
ALLEMAND, PIERRE-MARC
3. 麥可 A 史派德
SPAID, MICHAEL A.
4. 代海霞
DAI, HAIXIA

國 籍：(中文/英文)

1. 德國 GERMANY
2. 美國 U.S.A.
3. 美國 U.S.A.
4. 中華人民共和國 P.R.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項 第一款或 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2007年04月20日；60/913,231

2. 美國；2007年10月09日；60/978,635

3. 美國；2008年02月26日；61/031,643

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

本發明描述增強基於導電奈米結構之透明導體之對比率的方法。藉由經由電鍍該等導電奈米結構接著蝕刻或氧化下伏導電奈米結構之步驟而減少該等奈米結構之光散射及反射性來顯著地改良對比率。

六、英文發明摘要：

Methods of enhancing contrast ratio of conductive nanostructure-based transparent conductors are described. Contrast ratio is significantly improved by reduction of light scattering and reflectivity of the nanostructures through steps of plating the conductive nanostructures followed by etching or oxidizing the underlying conductive nanostructures.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|----|------------|
| 50 | 基板 |
| 54 | 奈米導線 |
| 58 | 薄塗層 |
| 60 | 奈米導線 |
| 62 | 空腔/基板 |
| 66 | 中空奈米結構/奈米管 |

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本揭示案係關於適合用作顯示系統中之功能膜的高對比透明導體，詳言之，係關於基於導電奈米結構之透明導體及形成其方法。

【先前技術】

導電奈米結構可歸因於其次微米尺寸而形成光學透明導電膜。此等導電膜(亦被稱為"透明導體")具有通用應用，如彩色濾光器、薄膜電晶體、偏光板、透明電極及其類似者。

同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號描述基於導電奈米結構(詳言之，金屬奈米導線)之透明導體。

同在申請中之美國專利申請案第11/871,767號描述特徵化基於奈米導線之透明導體之裝置及顯示器，其提供光學透明性及導電性。

同在申請中之美國專利申請案第11/871,721號描述基於高度對準奈米導線之功能膜(例如，偏光板)。此等同在申請中之申請案之整體以引用之方式併入本文中。

如上述同在申請中之美國專利申請案中所描述，基於奈米結構之透明導體能夠替換習知基於氧化銦錫(ITO)之透明導電膜。類似於ITO膜，基於奈米結構之透明導體尤其可用作諸如平板顯示器及觸摸式螢幕之電路顯示器中之功能膜。

透明導體之若干光學及電參數通常針對顯示系統中之正

確功能被評估。此等參數包括(例如)光學透明性、電阻率及對比率。在此等參數當中，對比率與由顯示系統所產生之影像品質緊密地相關。

顯示系統之對比率指代顯示系統可產生之最亮白與最暗黑之比率。通常，較高對比率與諸如清晰性及亮度之優良影像品質相關聯。相反地，不足對比率以去飽和色彩、真黑缺乏、微細細節損失等等來表明其自身。

對比率為平板顯示器中之尤其重要的屬性。與經由藉由電子束來激勵磷而在顯示器前方產生光的習知陰極射線管顯示器不同，平板顯示器通常為背光式的，使得光在自顯示器發出之前必須穿過多個光學及電子元件。此外，諸如液晶顯示器(LCD)之平板顯示器需要調變偏振光以控制每一像素處之透光率。光去偏振(亦即，偏振光至非偏振光之轉換)因此為促成降低顯示器之總對比率及亮度的主要因素。

在基於奈米結構之透明導體用作諸如平板顯示器中之偏光板、彩色濾光器及透明電極的功能膜時，存在對基於奈米結構之透明導體可歸因於微粒導電介質之存在而引起光去偏振及低對比率的關注。可影響去偏振及對比率之因素包括(例如)粒子形狀及大小、粒子間反射及光散射。因此，存在對減少或消除由基於奈米結構之透明導體中之奈米結構所引起之去偏振以便增強其對比率的需要。

【發明內容】

本發明描述用於增強基於導電奈米結構(包括奈米導線

及奈米管)之導電膜之對比率的方法。

一實施例描述一種包含以下各項之方法：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；將模板奈米結構沈積於基板上以形成模板網路；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板網路中之模板奈米結構中之每一者；及蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構，其中中空奈米結構形成導電網路。

另一實施例描述一種包含以下各項之方法：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板奈米結構中之每一者以形成經電鍍模板奈米結構；將經電鍍模板奈米結構沈積於基板上；及蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構，其中中空奈米結構形成導電網路。

另一實施例描述一種包含以下各項之方法：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板奈米結構中之每一者以形成經電鍍模板奈米結構；蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構；及將中空奈米結構沈積於基板上以形成導電網路。

另一實施例描述一種具有複數個金奈米管之透明導體，其中金奈米管形成具有高於85%之光透射、低於1%之混濁度及低於1500 Ω/\square 之電阻率的導電網路。

另一實施例描述一種包含以下各項之方法：將第一金屬材料類型之模板奈米結構沈積於基板上以形成模板網路；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板網路中之模

板奈米結構中之每一者；及氧化第一金屬類型之模板奈米結構。

另一實施例描述一種包含以下各項之方法：將第一金屬材料類型之模板奈米結構沈積於基板上以形成模板網路；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板網路中之模板奈米結構中之每一者；及將導電聚合物層電鍍於第二金屬類型上以形成複合層。

其他實施例描述藉由本文所描述之方法中之任一者而製備之透明導體。

【實施方式】

在圖式中，相同參考數字識別類似元件或動作。圖式中之元件之大小及相對位置未必按比例繪製。舉例而言，各種元件之形狀及角度未按比例繪製，且此等元件中之某些經任意地放大及定位以改良圖式易讀性。另外，所繪製之元件之特定形狀不意欲傳達關於特定元件之實際形狀的任何資訊，且僅為了圖式中之認識簡易性而得以選擇。

對比率

如本文所使用，將對比率界定為穿過具有平行透射軸線之兩個偏光板之光透射(T_p)與穿過具有垂直(亦即，正交)透射軸線之兩個偏光板之光透射(T_v)的比率：

$$\text{對比率} = T_p / T_v \quad \text{式(I)}$$

對比率因此視交叉偏光板之效率而定。在不存在去偏振的情況下，由交叉偏光板完備集所量測之對比率可在理論上達到無限大。然而，實際上，由散射及反射所引起之光

去偏振可導致降低的對比率。

去偏振通常由於光傳播、反射、散射或繞射而發生。不完備偏光板及安置於偏光板之間的任何中間光學元件可促成去偏振且減少根據式(I)所量測之對比率。

圖 1A 及圖 1B 示意性地展示用於在光穿過安置於一對偏光板之間的透明導體樣本時評估透明導體樣本之對比率的系統。

圖 1A 展示 T_v 之量測。如所展示，光源 10 發射非偏振光 14，其逐次穿過第一偏光板 18、透明導體樣本 22 及第二偏光板 26。第一偏光板 18 及第二偏光板 26 經安置成使得其透射軸線(分別為 18' 及 26')彼此正交。

非偏振光 14 穿過第一偏光板 18 且作為偏振光 30 而發出，其沿透射軸線 18' 偏振。此偏振光 30 繼續穿過透明導體樣本 22 及第二偏光板 26。光 34 自第二偏光板 26 發出且沿透射軸線 26' 偏振。偏振光 34 可由偵測器 38 偵測，其產生透射值 (T_v)。

在不存在任何去偏振的情況下，具有垂直於偏振光 30 之偏振方向之透射軸線 26' 的第二偏光板 26 將完全阻隔偏振光 30，且無光將由偵測器 38 偵測(亦即， T_v 為零)。然而，藉由透明導體樣本 22 之任何去偏振可將偏振光 30 之一部分轉換成非偏振光。非偏振光具有沿第二偏光板 26 之透射軸線 26' 偏振的分量，其可在其通過第二偏光板 26 且作為偏振光 34 而發出之後被偵測。

圖 1B 展示 T_p 之量測。在類似於圖 1A 之設置的設置中，

除了第二偏光板26經安置成使得其透射軸線26''平行於第一偏光板18之透射軸線18'以外，來自光源10之非偏振光14由第一偏光板14轉換成偏振光30。偏振光30穿過透明導體樣本22及第二偏光板26。發出光42沿平行於透射方向14'之透射方向26''偏振。偵測器30量測偏振光42之光透射(T_p)。

在不存在任何去偏振的情況下，偏振光42將具有與偏振光30相同之強度。然而，藉由透明導體樣本22之任何去偏振可將偏振光30之一部分轉換成非偏振光。此非偏振光具有正交於第二偏光板26之透射軸線26''的分量，其將由第二偏光板26阻隔。因此，發出光42之光強度(T_p)歸因於去偏振而相對於偏振光30之光強度減少。

在諸如液晶顯示器之顯示系統的情形中，對比率直接與所產生之影像品質相關。如已知，反射LCD含有動態地產生具有變化光強度之像素的液晶成像器(例如，液晶單元陣列)。在操作期間，在將電壓或信號施加至個別像素時，液晶成像器經啟動且反射入射光，而同時地將光之偏振方向旋轉90°。此被視為"開啟"狀態。若液晶成像器未經啟動，則液晶成像器之彼等特定像素處於"關閉"狀態，且自其中所反射之光將不具有偏振狀態之旋轉。因此，藉由調變偏振光，液晶成像器控制信號或影像資訊。來自"開啟"像素之信號應對應於最終影像中之亮點。來自"關閉"像素之信號應對應於最終影像中之暗點。對比率因此為該系統中影像品質之量測，且為"開啟"狀態中透射穿過系統之光(類似於 T_p)除以"關閉"狀態中透射穿過系統之光(類似

於 T_v)的比率。

經由光散射及反射性之減少而增強對比率

同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號、第11/871,767號及第11/871,721號在某些實施例中描述基於金屬奈米導線之透明導體。金屬奈米導線(例如,銀奈米導線)形成可達成高於80%之光透射及為約10至1000歐姆/平方(或" Ω/\square ")之表面或平面內電阻率的導電網路。基於銀奈米導線之網路因此為顯示系統之光徑中之功能膜(例如,透明電極或彩色濾光器)的適合候選物。銀奈米導線為反射粒子。在用於特定功能(例如,表面導電性)之負載位準必要條件下,可能存在足夠數目之銀奈米導線歸因於反射及散射而引起碰撞偏振光之去偏振。

如所表明,去偏振可引起 T_p 之減少及/或 T_v 之增加,其又根據式(1)而降低對比率。相反地,增加 T_p 及/或減少 T_v 將增強對比率。值得注意的是,因為 T_v 為式(1)之分母,所以 T_v 之較小減少可具有對對比率之深刻影響。因此,雖然增加光源之功率(亦即,增加圖1A及圖1B中非偏振光14之強度)可歸因於增加之 T_p 而潛在地產生更高亮度及更高對比率,但將 T_v 減少類似程度可更顯著地改良對比率。因此,減少去偏振以減少 T_v 對於增強對比率為高度有效的。因此,描述經由減少去偏振及光散射而增強透明導體之對比率的方法。亦描述根據此等方法所產生之透明導體。

散射出奈米結構之光量已與其尺寸相關聯。通常,尺寸愈小,自奈米結構之表面所散射之光就愈少。已在理論上

表明，自奈米管所散射之光隨壁厚度減少而非線性地減少。Zhu J., *Material Science and Engineering A* 454-455 (2007)。

因此，一實施例提供一種用於製備由中空奈米結構構成之導電膜的方法，該方法包含：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；將模板奈米結構沈積於基板上以形成模板網路；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板網路中之模板奈米結構中之每一者；蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構，其中中空奈米結構形成導電網路。

如本文所使用，"奈米結構"或"導電奈米結構"指代奈米大小結構，其至少一尺寸小於500 nm，較佳小於250 nm、100 nm、50 nm或25 nm。奈米結構可由任一導電材料形成，包括金屬(例如，過渡金屬)、金屬合金、金屬化合物(例如，金屬氧化物)、導電聚合物、導電碳奈米管及其類似者。通常，奈米結構係由金屬材料製成。金屬材料可為元素金屬或金屬化合物(例如，金屬氧化物)。金屬材料亦可為金屬合金或雙金屬材料，其包含兩個或兩個以上金屬類型。

奈米結構可具有任一形狀或幾何形狀。在某些實施例中，奈米結構經各向同性地成形(亦即，縱橫比=1)。典型各向同性奈米結構包括奈米粒子。在較佳實施例中，奈米結構經各向異性地成形(亦即，縱橫比 \neq 1)。如本文所使用，縱橫比指代奈米結構之長度與寬度(或直徑)之間的比

率。各向異性奈米結構通常具有沿其長度之縱向軸線。如本文所界定，例示性各向異性奈米結構包括奈米導線及奈米管。

奈米結構可為實心的或中空的。實心奈米結構包括(例如)奈米粒子及奈米導線。如本文所界定，"奈米導線"指代實心各向異性奈米結構。通常，奈米導線具有大於10、較佳大於50且更佳大於100之縱橫比(長度:直徑)。通常，奈米導線之長度大於500 nm，或大於1 μm ，或大於10 μm 。

中空奈米結構包括(例如)奈米管。如本文所界定，"奈米管"指代中空各向異性奈米結構。通常，奈米管具有大於10、較佳大於50且更佳大於100之縱橫比(長度:直徑)。通常，奈米管之長度大於500 nm，或大於1 μm ，或大於10 μm 。

如同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中所揭示，奈米結構之縱橫比(長度:直徑)愈高，為形成導電網路所需之奈米結構就愈少。如本文所使用，導電網路指代互連或交叉奈米結構之系統。為了此描述之目的，導電網路具有不高於 10^6 Ω/\square 之表面電阻率(或"薄層電阻")。較佳地，導電網路具有不高於 10^5 Ω/\square 、 10^4 Ω/\square 、3,000 Ω/\square 、1,000 Ω/\square 及100 Ω/\square 或自100 Ω/\square 至1000 Ω/\square 或自10 Ω/\square 至100 Ω/\square 之電阻率。在某些較佳實施例中，導電網路係由諸如奈米導線、奈米管或其混合物之各向異性奈米結構形成。通常，導電網路採取薄膜之形式，亦被稱為"導電膜"。在各種實施例中，薄膜為約100 nm至200 nm厚，或50 nm

至 100 nm 厚，或 150 nm 至 200 nm 厚。

圖 2 示意性地說明電鍍奈米結構接著蝕刻奈米結構之方法。將奈米導線展示為代表性奈米結構，其中應理解，該方法可應用於具有所有形狀及結構之奈米結構。為了簡單性及清晰性之目的，僅展示一奈米導線。在基板 50 上，沈積第一金屬類型(例如，銀)之奈米導線 54。藉由使用奈米導線 54 作為模板，電鍍第二金屬類型(例如，金)之薄塗層 58 以形成電鍍有金之奈米導線 60。其後，進行選擇性蝕刻步驟以移除模板(亦即，奈米導線 54)。奈米導線模板之移除在塗層 120 內形成空腔 62，因此將第一金屬類型之奈米導線 54 轉換成第二金屬類型之中空奈米結構 66(亦即，奈米管)。

在某些實施例中，模板奈米結構上之塗層 58 之厚度 "d" 小於模板奈米結構之直徑 "D"(圖 2)。塗層之厚度可藉由調整電鍍時間及/或模板奈米結構之表面負載密度來控制。一般而言，塗層之厚度可在 2 nm 至 30 nm 之範圍內，或更通常在 5 nm 至 20 nm 之範圍內。在某些較佳實施例中，銀奈米導線(直徑為 30 nm 至 80 nm)可使用為約 10 nm 至 20 nm 厚之薄金層來電鍍。

由蝕刻產生之中空奈米結構 66(圖 2)具有大體上等於塗層之厚度 "d" 的壁厚度。在塗層 58 比模板奈米結構薄時，與模板奈米結構中的情況相比，較少光自中空奈米結構 66 之表面散射。

一般而言，第一金屬類型之奈米結構(亦被稱為"模板奈

米結構")可根據關於其尺寸及組合物之所要規格而加以初始地製備。如同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中更詳細所論述，可化學地且生物學地製備奈米結構。當前，以溶液相之化學合成可提供商業相關規模上之奈米結構。在將奈米導線用作模板時，"模板奈米導線"可使用可控制尺寸來合成。舉例而言，具有高縱橫比(約100或更高)之大體上均一銀奈米導線可以高產率(>95%)以溶液相合成而以化學性地製備。參見Cambrios Technologies Corporation(本申請案之受讓人)之同在申請中之美國專利申請案第11/766,552號，該申請案之整體以引用之方式併入本文中。銅、鎳及其他金屬奈米導線亦可用作模板。通常，模板奈米導線為約1 μm 至50 μm 長且直徑為20 nm至500 nm。

模板奈米結構通常經調配成適合用於沈積於基板上之組合物。如本文所使用，可經沈積且形成為膜之奈米結構之組合物通常被稱作"墨水組合物"或"墨水"。通常，墨水組合物包含促進奈米結構s於基板上之散布及/或奈米結構s於基板上之固定的試劑。此等試劑包括界面活性劑、黏度改質劑及其類似者。調配墨水組合物之詳細描述可在同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中被找到，該申請案之整體以引用之方式併入本文中。

待電鍍之金屬(亦被稱為"電鍍金屬")係基於其導電性、電化電位、反射性、化學穩定性等等而加以選擇。舉例而言，金可電鍍於模板奈米結構(例如，銀奈米導線)上以形

成電鍍有金之奈米結構。模板奈米結構之蝕刻產生金奈米管，其如本文所展示與實心奈米結構相比可降低光散射。可電鍍於模板奈米結構上之其他適合金屬包括(例如)鈮、鎳及鉑。

電鍍步驟可藉由(例如)電鍍、無電極電鍍或金屬-金屬置換來進行。在電鍍期間，初始地沈積於基板上之模板奈米導線可用作工作電極(亦即，陰極)，電鍍金屬可電化學地沈積於其上。通常，電鍍金屬以其離子形式處於電鍍浴中，其與模板奈米導線及對立電極(例如，陽極)兩者接觸。在施加電流時，電鍍金屬之離子遷移至陰極且還原成元素金屬，同時沈積於模板奈米導線之表面上。或者，電鍍金屬可為犧牲電極，其在電流下分解成金屬離子。

在無電極電鍍中，電極及電流均為不必要的。實情為，使用還原劑將電鍍金屬(以離子形式)轉換成其元素形式。舉例而言，模板奈米導線可浸入於電鍍溶液中，其含有以其離子形式之電鍍金屬及還原劑。適合用於無電極電鍍之還原劑在此項技術中為已知的，且包括(但不限於)甲醛、有機硼劑(例如，硼氫化鈉、二甲基胺基硼烷)及其類似者。配備有離子電鍍金屬、適合還原劑及穩定劑之適當摻合物的電鍍溶液亦經由諸如 Stapleton Technologies, Inc. (Long Beach, CA)之賣主而為商業上可得的。舉例而言，Stapleton[®] Micro 291為適合用於電鍍金屬(諸如銀、鎳、銅)之商用金電鍍溶液。

視形成模板奈米結構之金屬與電鍍金屬之相對活性而

定，直接或自發金屬-金屬置換提供又一電鍍方法。在金屬-金屬置換反應中，高反應性金屬可替換低反應性金屬之離子形式。因此，若模板奈米導線係由高反應性金屬製成，則在模板奈米導線與低反應性金屬之離子接觸時，低反應性金屬將轉換成元素金屬，同時高反應性金屬轉換成離子。舉例而言，藉由使用銀奈米導線作為模板，可藉由組合銀奈米導線與包括單價鹽(例如，亞硫酸金銨)及三價鹽(例如，氯金酸)之金鹽而將薄金層電鍍於每一模板奈米導線上。單價金鹽通常為較佳的，因為其以1:1之比率來替換銀原子，而三價金鹽在每一金原子上替換三個銀原子。在銀奈米導線腐蝕(亦即，轉換成銀離子)時，金塗層形成於銀奈米導線之剩餘部分上。置換反應之進度為可控制的，使得銀奈米導線可部分地或全部地由金替換。

選擇性蝕刻移除第一金屬類型之模板奈米結構而不蝕刻第二金屬類型之金屬塗層。蝕刻可使用蝕刻劑而加以化學地進行。不存在關於蝕刻劑之特定限制，只要其區別地蝕刻一金屬同時保持另一金屬即可。舉例而言，銀奈米導線模板可使用任何銀蝕刻劑來移除，包括(但不限於)硝酸(HNO_3)、過硫酸銨($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)及其類似者。視情況，亦可存在氧化劑以首先將銀轉換成氧化銀，後者進一步由硝酸溶解。例示性氧化劑為高錳酸鉀(KMnO_4)。

作為化學蝕刻之替代例，亦可使用電蝕刻來移除模板奈米結構。在電蝕刻期間，將模板奈米結構製成陽極且與電解質接觸。亦將對立電極(亦即，陰極)浸入於電解質中。

選擇性蝕刻係藉由控制施加至電極之電壓來達成。電壓應高於第一金屬類型(用於模板奈米結構)之氧化電位且低於第二金屬類型(用於電鍍金屬)之氧化電位。在該電壓下，模板奈米結構可經選擇性地蝕刻為犧牲電極，而經電鍍金屬保持未受影響。舉例而言，在自電鍍有金之銀奈米導線蝕刻銀時，所施加之電壓通常為約0.8 V，其高於用於氧化銀之電化學電位，但低於用於氧化金之電化學電位。結果，僅蝕刻銀奈米導線。

應認識到，基於電鍍及蝕刻之各種方法之以上描述，可進行電鍍及蝕刻之任一合理組合。舉例而言，模板奈米結構s可經電鍍及化學地蝕刻，或經電鍍及電蝕刻，或經無電極電鍍及電蝕刻，等等。

圖3A概述形成由中空奈米結構(詳言之，奈米管)構成之導電膜之上述方法。如所展示，模板奈米導線54以溶液相初始地形成，接著經調配成墨水且沈積於基板62上，且形成為導電網路，亦即，"模板網路"70。藉由控制模板奈米導線之分布、定向及表面負載密度(亦即，每單元面積上奈米導線之數目)，模板網路70可獲得特定導電性及光學透射，包括光學透明性及反射性。接著使用第二金屬層58來電鍍模板奈米導線54以形成經電鍍奈米導線60。其後，藉由蝕刻來移除模板奈米導線，且形成中空奈米結構(亦即，奈米管66)。

在電鍍及蝕刻過程之後，模板網路70變換成經電鍍奈米導線74之網路且最終變換成由電鍍金屬之中空奈米結構構

成之新導電膜78。有利地，保持由模板奈米結構所設定之一般分布、定向及負載密度，使得最終導電網路78可經形成為具有大體未改變之光學透射。然而，因為通常使所得中空奈米結構之壁厚度比模板奈米結構之直徑薄，所以可顯著地減少光散射。如將在實例中所展示，由奈米管形成之網路之對比率可為高於由奈米導線形成之網路的數量級(參見(例如)實例6)。

圖3B展示用於藉由首先電鍍以溶液相之模板奈米結構接著進行膜形成及蝕刻來製備由中空奈米結構構成之導電膜的另一實施例。因此，此方法包含：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模板奈米結構中之每一者以形成經電鍍模板奈米結構；將經電鍍模板奈米結構沈積於基板上；蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構，其中中空奈米結構形成導電網路。

在圖3B中，將奈米導線及奈米管展示為例示性奈米結構。如所展示，模板奈米導線54初始地形成且在溶液中被電鍍。將經電鍍奈米導線60調配成墨水且於基板62上沈積為導電膜74。其後，可蝕刻導電膜74之經電鍍奈米導線60以形成由奈米管66構成之最終導電膜78。亦參見實例10。

圖3C展示用於藉由首先形成以溶液相之中空奈米結構接著進行膜形成來製備由中空奈米結構構成之導電膜的又一實施例。因此，此方法包含：形成第一金屬材料類型之模板奈米結構；使用第二金屬材料類型之電鍍金屬來電鍍模

板奈米結構中之每一者以形成經電鍍模板奈米結構；蝕刻模板奈米結構以形成電鍍金屬之中空奈米結構；將中空奈米結構沈積於基板上以形成導電網路。

在圖3C中，將奈米導線及奈米管展示為例示性奈米結構。如所展示，經由(例如)無電極電鍍及化學蝕刻而在溶液中初始地電鍍及蝕刻模板奈米導線54。亦參見實例11。可使用防止奈米結構之聚集的配位體以促進均一電鍍及蝕刻過程。該等配位體包括聚(乙烯吡咯啉酮)、肽及蛋白質(例如，牛血清白蛋白)，其在電鍍及蝕刻過程之各種階段中散布奈米結構s。電鍍金屬之中空奈米結構可在經調配成墨水組合物之前被分離(例如，經由任何電鍍溶液之過濾及移除)。接著將墨水組合物沈積及固定於基板62上以形成最終導電網路78，其包含網路化奈米管66。根據此實施例，可製備中空奈米結構以滿足關於其尺寸及幾何形狀之特定規格。最終使用者可接著定製墨水組合物，且又控制最終膜之光學及電學特性。

視奈米結構之尺寸及負載密度而定，導電網路可為光學透明的。通常，透明導體之光學透明性及清晰性可由包括光透射及混濁度之參數定量地界定。"光透射"指代透射穿過介質之入射光之百分比。在各種實施例中，透明導體之光透射為至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、或至少85%、或至少90%。混濁度為光漫射指數。其指代在透射期間與入射光分離且散射之光量的百分比。不同於主要為介質之特性的光透射，混濁度通常為生產關注且通常由

表面粗糙度及介質中所嵌粒子或組成不均勻性引起。在各種實施例中，透明導體之混濁度不大於10%、不大於8%、不大於5%或不大於1%。通常，較高混濁度值與較低對比率相關聯。在各種實施例中，透明導體之對比率大於1,000、大於2,000、大於3,000、大於4,000或大於5,000。

由中空奈米結構形成之導電膜為化學及熱穩定的。如實例12中所表明，導電膜之光學及電學特性在長時間曝露至熱及化學品之後大體上未改變。在導電膜曝露至諸如熱或化學品之外部因素時，若其電阻率之波動不大於30%、或不大於5%或更佳地不大於1%，則將導電膜視為穩定的。因此，某些實施例提供包含中空奈米結構之透明導體膜，其中透明導體膜具有高於85%之光透射、低於1%之混濁度及低於1500 Ω/\square 之電阻率，且其中在曝露至熱或化學劑時電阻率之改變不大於1%。

作為如圖2所說明移除模板奈米導線之替代例，另一實施例描述在電鍍步驟之後黑化模板奈米導線之方法。更具體而言，藉由經由氧化而暗化或黑化導電奈米結構，可減少反射性。因此，該方法包含將第一金屬材料類型之複數個模板奈米結構沈積於基板上以形成導電網路；將第二金屬類型之塗層電鍍於每一模板奈米結構上；及氧化第一金屬類型之模板奈米結構。

圖4示意性地說明電鍍模板奈米結構接著氧化模板奈米結構以形成第一金屬類型、其氧化物及第二金屬類型之複合奈米結構的上述方法。將奈米導線展示為代表性奈米結

構，其中應理解，該方法可應用於具有所有形狀及結構之奈米結構。為了簡單性及清晰性之目的，僅展示一奈米導線。以與圖2之方式大體上相同的方式來進行電鍍步驟，其中使用電鍍金屬層58來塗佈模板奈米導線54。其後，氧化模板奈米導線54。結果，至少模板奈米導線54之表面歸因於金屬氧化物層(亦即，經氧化奈米導線82)之存在而黑化或暗化。歸因於電鍍及黑化之組合效應，所得複合奈米導線86為低反射性的且與模板奈米導線110相比導致較少散射。

可藉由此項技術中已知之方法來進行模板奈米導線之氧化。通常，奈米結構可以氣相或溶液相被氧化。必要時，可在高溫下進行氧化以加快氧化速率。涉及氣相氧化之方法包括(例如)UV臭氧處理、氧電漿、空氣中之加熱及經由微波誘導之加熱。以溶液相操作之氧化劑包括(例如)KMnO₄、過氧化氫及其類似者。

在某些實施例中，反射性及光散射之減少需要與在電鍍及氧化步驟之後所形成之複合奈米結構之導電性之潛在減少平衡。因為金屬氧化物通常不如純金屬導電，所以需要藉由控制氧化劑之曝露時間及/或強度來控制氧化程度。詳言之，在電鍍金屬不如形成模板奈米結構之第一金屬類型導電的情況下，最大部分地保持模板奈米結構(僅具有表觀氧化)可改良複合奈米結構之總導電性。

額外處理：

在其他實施例中，可執行對上述方法之額外處理及修改

以進一步減少去偏振或增強最終導電膜之某些物理特徵。

1. 高度對準奈米導線

由高度對準各向異性奈米結構形成之透明導電膜可引起各向異性特性。舉例而言，大體上沿縱向軸線定向之奈米導線可形成具有沿奈米導線對準方向之定向導電性的導電膜。光學上，該導電膜可充當線柵偏光板。參見Cambrios Technologies Corporation(本申請案之受讓人)之同在申請中之美國專利申請案第11/871,721號，該申請案之整體以引用之方式併入本文中。

簡要地，圖5示意性地說明充當線柵偏光板140之導電膜138。如所展示，偏光板140包含具有表面148之基板144。奈米導線152陣列平行於表面148而配置。大體上所有奈米導線152進一步沿主軸線156定向，主軸線156平行於每一奈米導線152之縱向軸線152'。為了清晰性及簡單性之目的，將奈米導線展示為未連接。然而，應理解，奈米導線在其各別遠端處形成接觸以產生導電網路。另外，其他各向異性奈米結構(例如，奈米管)可經類似地定向以形成導電網路。如本文所使用，"定向"或"對準"指代藉以使大體上所有各向異性奈米結構之各別縱向軸線與預定方向平行的操縱。"大體上所有"指代至少80%之各向異性奈米結構在同一預定方向之 10° 內定向。更通常，至少90%之各向異性奈米結構在同一預定方向之 10° 內定向。

如所展示，入射非偏振電磁波(例如，光)160藉由兩個直交偏振狀態來表示，亦即，水平振動分量160a及垂直振

動分量 160b。分量 160a 及 160b 均正交於光傳播方向 164。波 160 進入導電膜 138，且僅水平振動分量 160a 透射穿過。平行於每一奈米導線 152 之縱向軸線 152' 的垂直振動分量 160b 不能跨越過每一奈米導線之長度。結果，替代透射穿過導電膜 138，垂直振動分量 160b 由奈米導線吸收或反射。換言之，偏光板 140 具有偏振方向 170，其正交於主軸線 156 (亦即，奈米導線對準方向)。

因此，與具有隨機地定向之奈米導線之導電網路 (亦即，各向同性導電膜) 相比，高度對準奈米導線網路具有定向去偏振，亦即，去偏振程度可視高度對準奈米導線網路之偏振方向與碰撞偏振光之偏振方向之間的相對角度而變化。

將導電膜之偏振方向定向成平行於碰撞偏振光之方向可減少去偏振。圖 6A 及圖 6B 示意性地說明用於評估置放於一對偏光板之間的導電膜 138 之對比率的系統。圖 6A 展示藉由偵測自具有交叉透射軸線 (18' 及 26') 之偏光板集合發出之偏振光而對 T_v 之量測。在圖 6A 中，導電膜 138 經定向成使得奈米導線 152 相對於第一偏光板 18 之透射軸線 18' 大體上成 90° ，且相對於第二偏光板 26 之透射軸線 26' 成 0° 。因此，導電膜 138 使其偏振方向 170 平行於碰撞偏振光 30，碰撞偏振光 30 沿 18' 偏振。由導電膜 138 所引起之去偏振程度與各向同性導電膜相比為較低的，因為預期較少垂直偏振分量 (亦即，垂直於 18' 及 170) 透射穿過，其引起降低之 T_v 。

圖 6B 展示藉由偵測自具有平行透射軸線(18'及 26'')之偏光板集合發出之偏振光而對 T_p 之量測。在圖 6B 中，導電膜 138 經定向成使得奈米導線 152 相對於第一偏光板 18 之透射軸線 18' 以及第二偏光板 26 之透射軸線 26'' 大體上成 90° 。如在圖 6A 中，導電膜 138 使其偏振方向 170 平行於碰撞偏振光 30，碰撞偏振光 30 沿 18' 偏振。如結合圖 6A 所論述，由導電膜 138 所引起之去偏振程度與各向同性導電膜相比為較低的，因為預期較少垂直偏振分量(亦即，垂直於 18' 及 70)透射穿過，其引起較高比例之偏振光 42(亦即，沿 26'' 之偏振分量)及 T_p 。

總體而言，根據式(1)， T_p 之增加及 T_v 之減少會產生較高對比率。如所展示，具有高度對準各向異性奈米結構之導電膜可以相對著碰撞光之特定方向來定向以減少去偏振且增加對比率。因此，在各種實施例中，減少去偏振之方法進一步包含定向具有縱向軸線之各向異性奈米結構，使得大體上所有各向異性奈米結構均沿其各別縱向軸線對準。

各向異性奈米結構之對準可藉由(例如)機械地施加或流動誘導之剪切力來達成。更詳細描述可在(例如)同在申請中之美國專利申請案第 11/871,721 號中被找到。

在圖 7 所示之另一實施例中，各向異性奈米結構(例如，奈米導線)大體上在兩個直交方向上對準，亦即，約 50% 之奈米導線 180 在第一方向 180a 上對準，且其他 50% 之奈米導線 184 在與第一方向成直角之方向 184b 上對準。奈米導線之此分布產生高效網路 188，其中統計地最佳化奈米導線

之連接性。與隨機地定向之奈米導線之網路相比，需要更少奈米導線來產生相同位準之連接性及導電性。更少奈米導線可顯著地減少散射、混濁度及去偏振，其均直接與光徑中奈米結構之數目相關。因此，在各種實施例中，如上文所描述，減少去偏振之方法進一步包含大體上沿第一方向定向第一群體之各向異性奈米結構；及大體上沿第二方向定向第二群體之各向異性奈米結構，第一方向與第二方向彼此直交。

定向通常可作為導電膜之沈積及形成之一部分而發生。參見同在申請中之美國專利申請案第11/871,721號。如所論述，定向導電膜中之各向異性奈米結構會提供去偏振之進一步減少以及減少各向異性奈米結構之反射性。在某些實施例中，奈米導線在電鍍之前沈積及定向於基板上。在其他實施例中，各向異性奈米結構可在沈積及定向於基板上之前經電鍍及蝕刻(例如，以無電極電鍍及化學蝕刻)。

2. 進一步電鍍

視電鍍金屬之類型而定，根據上文所描述之方法所製備之導電膜在其吸收特徵上可變化。此可以膜之顏色來表明。舉例而言，金塗層通常發出藍色調。在金奈米管或電鍍有金之經黑化銀奈米導線使用薄鎳層(例如，10至20 nm厚)被進一步電鍍時，藍色被中和。導電膜之光學特徵(吸收及透射)可因此藉由使用適合金屬來進一步電鍍奈米結構而得以微調。此外，亦可藉由進一步電鍍來影響最終導電膜之導電性及反射性。

3. 導電聚合物膜

在某些實施例中，基於奈米結構之導電膜可進一步與透明導電聚合物膜組合。聚合物膜與金屬奈米結構相比通常具較少反射性。另外，導電聚合物膜填充奈米結構之間的空間且改良導電性。最終，聚合物膜(通常為中和色)亦可調整組合膜之吸收特徵。

圖8示意性地展示複合導電膜之形成，其包含形成基於奈米結構之導電網路200、電鍍導電網路200以形成塗層210，及形成導電聚合物膜220。

在某些實施例中，導電聚合物膜為聚吡咯膜。聚吡咯膜可經電化學地或化學地產生。較佳地，藉由使用基於奈米結構之導電網路作為電極(亦即，陽極)，吡咯單體可電化學地聚合且在導電網路上形成塗層。

根據此項技術中已知之方法而在氧化劑存在下亦可化學地形成導電聚合物膜。金屬充當種子層，在其上發生聚合。

其他適合導電聚合物適合包括(但不限於)聚對苯、聚噻吩、聚苯胺。

4. 塗飾

在另一實施例中，可沈積塗飾惰性層以穩定及保護基於奈米結構之導電網路。塗飾亦可提供良好光學特性，諸如，抗眩光及抗反射特性，其用以進一步減少奈米結構之反射性。

因此，塗飾可為硬塗層、抗反射層、保護膜、障壁層及

其類似者中之一或多者，其均在同在申請中之美國專利申請案第11/871,767號及第11/504,822號中得以廣泛地論述。

適合硬塗層之實例包括合成聚合物，諸如，聚丙烯酸、環氧樹脂、聚胺基甲酸酯、聚矽烷、聚矽氧、聚(矽-丙烯酸)，等等。適合抗眩光材料在此項技術中為熟知的，包括(但不限於)矽氧烷、聚苯乙烯/PMMA摻合物、漆(例如，乙酸丁酯/硝化纖維素/蠟/醇酸樹脂)、聚噻吩、聚吡咯、聚胺基甲酸酯、硝化纖維素及丙烯酸酯，其均可包含諸如膠狀或煙霧狀二氧化矽之光漫射材料。保護膜之實例包括(但不限於)：聚酯、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚對苯二甲酸丁二酯、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、丙烯酸樹脂、聚碳酸酯(PC)、聚苯乙烯、三醋酸酯(TAC)、聚乙烯醇、聚氯乙稀、聚偏氯乙稀、聚乙烯、乙稀-乙酸乙稀酯共聚物、聚乙烯醇縮丁醛、金屬離子交聯之乙稀-甲基丙烯酸共聚物、聚胺基甲酸酯、塞璐芬(cellophane)、聚烯烴或其類似者；尤其較佳的為PET、PC、PMMA或TAC。

高對比透明導體之應用

由上文所描述之方法中之任一者所製備之高對比透明導體可用作功能膜，諸如，廣泛各種裝置中之透明電極、偏光板、彩色濾光器，廣泛各種裝置包括當前利用金屬氧化物膜(例如，ITO)之所有裝置。適合裝置之實例包括諸如LCD之平板顯示器、電漿顯示面板(PDP)、用於彩色平板顯示器之彩色濾光器、觸摸式螢幕、電磁遮罩、諸如用於薄膜電晶體中之靜電放電(ESD)膜、功能玻璃(例如，用於

電鍍窗)、包括EL燈及光電電池之光電子裝置，及其類似者。另外，本文之透明導體可用於可撓性裝置中，諸如，可撓性顯示器及觸摸式螢幕。參見同在申請中之美國專利申請案第11/871,767號。

實例

實例 1

銀奈米導線之合成

銀奈米導線藉由在存在聚(乙烯吡咯啉酮)(PVP)之情況下溶解於乙二醇中之硝酸銀之還原而被合成。該方法描述於(例如)Y. Sun、B. Gates、B. Mayers及Y. Xia之"Crystalline silver nanowires by soft solution processing" (*Nanolett*, (2002), 2(2) 165-168)中。可藉由離心或其他已知方法來選擇性地分離均一銀奈米導線。

或者，均一銀奈米導線可直接藉由將適合離子添加物(例如，四丁基氯化銨)添加至上述反應混合物被合成。可在無大小選擇之單獨步驟之情況下直接使用因此產生之銀奈米導線。此合成更詳細地描述於以Cambrios Technologies Corporation(本申請案之受讓人)之名義之美國臨時申請案第60/815,627號中，該申請案之整體併入本文中。

在以下實例中，使用寬度為30 nm至80 nm及長度為約8 μm 至25 μm 之銀奈米導線。通常，可使用更高縱橫比導線(亦即，更長及更薄)來達成更佳光學特性(更高透射及更低混濁度)。

實例 2

基於奈米導線之導電膜之製備

奈米導線可在沈積及光學定向於基板上之前經調配成墨水組合物。

典型墨水組合物包含(以重量計)0.0025%至0.1%之界面活性劑(例如,對於Zonyl[®]FSO-100之較佳範圍為0.0025%至0.05%)、0.02%至4%之黏度改質劑(例如,對於羥基丙基甲基纖維素或HPMC之較佳範圍為0.02%至0.5%)、94.5%至99.0%之溶劑及0.05%至1.4%之金屬奈米導線。適合界面活性劑之代表性實例包括Zonyl[®]FSN、Zonyl[®]FSO、Zonyl[®]FSH、Triton(x100、x114、x45)、Dynol(604、607)、正十二烷基b-D-麥芽糖苷及Novek。適合黏度改質劑之實例包括羥基丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素、三仙膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素。適合溶劑之實例包括水及異丙醇。

墨水組合物可基於奈米導線之所要濃度來製備,其為形成於基板上之最終導電膜之負載密度之指數。

基板可為奈米導線經沈積所在之任何材料。基板可為剛性或可撓性的。較佳地,基板亦為光學清晰的,亦即,材料之光透射在可視區域(400 nm至700 nm)中為至少80%。

剛性基板之實例包括玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸酯及其類似者。詳言之,可使用諸如無鹼玻璃(例如,硼矽酸鹽)、低鹼玻璃及零膨脹玻璃陶瓷之特種玻璃。特種玻璃尤其適合用於薄面板顯示系統,包括液晶顯示器(LCD)。

可撓性基板之實例包括(但不限於): 聚酯(例如, 聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚酯萘二甲酸酯及聚碳酸酯)、聚烯烴(例如, 直鏈、支鏈及環狀聚烯烴)、聚乙烯(例如, 聚氯乙烯、聚氯亞乙烯、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯及其類似者)、纖維素酯基(例如, 三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、諸如聚醚砜之聚砜、聚醯亞胺、聚矽氧及其他習知聚合膜。

墨水組合物可根據(例如)同在申請中之美國專利申請案第11/504,822號中所描述之方法而沈積於基板上。

作為一特定實例, 首先製備銀奈米導線之水性分散液(亦即, 墨水組合物)。銀奈米導線之寬度為約35 nm至45 nm且長度為10 μ m左右。墨水組合物包含(以重量計)0.2%之銀奈米導線、0.4%之HPMC及0.025%之Triton x100。接著以500 rpm之速度將墨水旋塗於玻璃上歷時60秒, 接著在50 $^{\circ}$ C下後烘焙歷時90秒且在180 $^{\circ}$ C下歷時90秒。經塗佈膜具有為約20歐姆/平方之電阻率, 其中透射為96%(使用玻璃作為參考)且混濁度為3.3%。如熟習此項技術者所理解, 可使用其他沈積技術, 例如, 由窄通道所計量之沈澱流、模流、斜面上之流、縫塗及其類似者。應進一步理解, 流體之黏度及剪切行為以及奈米導線之間的相互作用可影響所沈積之奈米導線之分布及互連性。

實例3

透明導體之光學及電學特性之評估

評估根據本文所描述之方法所製備之透明導體以建立其

光學及電學特性。

根據 ASTM D1003 中之方法來獲得光透射資料。使用 BYK Gardner Haze-gard Plus 來量測混濁度。使用 Fluke 175 True RMS Multimeter 或無觸點式電阻計 (contactless resistance meter)、Delcom model 717B 電導監控器 (conductance monitor) 來量測表面電阻率。

亦可在光學或掃描電子顯微鏡下觀察奈米導線之互連性及基板之區域覆蓋。

實例 4

對比率之評估

圖 9 說明用於評估透明導體之對比率之系統。如所展示，透明導體樣本 250 置放於靜止偏光板 254 與旋轉偏光板 258 之間。具有孔徑 (約 20 nm) 266 之光罩 262 置放於透明導體樣本 250 與旋轉偏光板 258 之間。光源 270 提供非偏振入射光。偵測器 274 經安置成與旋轉偏光板相距約 60 mm 且偵測自孔徑 266 出現之 T_p 及 T_v 。

為了量測 T_p ，旋轉偏光板 258 經初始地定位成使得其透射軸線與靜止偏光板 254 之透射軸線進行平行對準 (亦參見圖 1B)。可藉由自初始位置以小度間隔來改變旋轉偏光板 258 而進行透射之許多量測，以確保獲得最高 T_p 。

為了量測 T_v ，旋轉偏光板 258 經初始地定位成使得其透射軸線相對於靜止偏光板 254 之透射軸線而垂直或正交 (亦參見圖 1A)。可藉由自初始位置以小度間隔來改變旋轉偏光板 258 而進行透射之許多量測，以確保獲得最低 T_p 。

圖 10 說明用以定性地評估透明導體樣本之對比率之直接觀測。如所展示，透明導體樣本 290 定位於第一偏光板 294 與第二偏光板 298 之間。兩個偏光板之透射軸線之相對位置可藉由旋轉一或兩個偏光板來調整。光源 300 導引來自第一偏光板 294 之底部表面 304 的非偏振光。可直接檢測來自第二偏光板 298 之頂部表面 308 的發出光。具有較高對比率之樣本表現得較暗。

實例 5

金電鍍及氧化

根據實例 2 中所描述之方法來製備導電膜之三個樣本。樣本 #1 至 3 係由銀奈米導線以減少位準之表面密度形成。每一樣本包括同樣地製備之玻璃載片集合，其塗佈有具有相同密度之導電膜且由銀奈米導線形成。每一載片上之銀奈米導線係使用金層而加以電化學地電鍍歷時特定時間週期，接著進行下伏銀奈米導線之氧化。

根據實例 3 中所描述之方法來量測樣本之光學及電學特性，包括透射 (T%)、混濁度 (H%) 及電阻率 (Ω)。根據實例 4 中所描述之方法來評估且根據式 (1) 來計算對比率。

金電鍍：

在所有電化學實驗中均使用 Princeton Applied Research (Princeton, NJ) 263 穩壓器/穩流器。將 1 吋×1 吋之銅箔用作對立電極。塗佈有銀奈米導線之玻璃載片為工作電極。將兩個電極均浸沒於金電鍍溶液：Technic 40 GOLD STRIKE RTU[®]。將電流 (1 mA/平方吋) 施加至電極，且電鍍進行歷

時2秒至120秒。接著使用去離子水來徹底地漂洗經沈積膜且在空氣中乾燥。

對於每一樣本，透射(T%)、混濁度(H%)及電阻率(Ω)作為電鍍時間之函數被量測。在將電鍍時間指示為零之情況下，量測裸奈米導線膜。此等資料展示於分別對應於樣本1至3之表1至3中。

如表1至3所示，決定金塗層之厚度的電鍍時間略微地影響電鍍有金之導電膜之光透射。隨著電鍍進行而在所有樣本中觀察到透射之輕微減少(至多為約20%)。隨著電鍍進行，樣本亦展示增加之混濁度及減少之電阻率。

氧化：

在所有電化學實驗中均使用Princeton Applied Research (Princeton, NJ) 263穩壓器/穩流器。將1吋×1吋之鉑箔用作對立電極。工作電極為塗佈有金銀奈米導線之玻璃載片。電解質為0.1 M硫酸鈉。藉由對比SCE(飽和甘汞電極)而掃描0至0.8 V之電位來執行銀氧化，且掃描速率為20 mV/s。接著使用去離子水來徹底地漂洗經氧化膜且在空氣中乾燥。

觀察到，與電鍍有金之膜相比，經氧化膜中光透射大體上未改變。然而，在大多數膜中氧化顯著地減少混濁度值且增加對比率。在樣本1中觀察到對比率之最顯著增加(在經受10秒金電鍍之膜中)，其中與裸銀奈米導線樣本(CR= \sim 100)相比，對比率(CR=7794)增加幾乎80倍，且與無電鍍之經氧化奈米導線樣本(CR=130)相比，增加60倍。

此外，觀察到電阻率與金塗層之厚度及由奈米導線形成之初始膜之導線密度相關。除了具有最厚金電鍍之膜以外，氧化步驟引起幾乎所有膜之導電性減少(亦即，電阻率增加)。結果與氧化銀比銀導電性低之事實一致。因為在具有最厚金電鍍之膜中下伏銀奈米導線經絕緣以免氧化，所以彼等膜中之導電性大體上未改變。

如所展示，導電膜可在電鍍及氧化之後達成高對比率。在某些情形下，可能必須以導電性之輕微損失為代價來實現對比率增加。然而，可找到導電性與對比率之間的平衡，使得達到最佳參數集合。

表 1

樣本 1：AG111-5(導線表面密度：5%)

| 電鍍時間(s) | 金電鍍 | | | 氧化之後 | | | |
|---------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 0 | 3.07 | 88.2 | 21.72 | 1.67 | 89.1 | 57 | 130 |
| 2 s | 3.27 | 87.6 | 21.03 | 0.86 | 89.5 | 1613 | 503 |
| 5 s | 2.97 | 87.6 | 17.30 | 0.2 | 90.2 | 967 | 5619 |
| 10 s | 3.19 | 87.2 | 16.30 | 0.19 | 89.2 | 372 | 7794 |
| 20 s | 3.63 | 86.4 | 21.24 | 0.45 | 86.9 | 188 | 3248 |
| 30 s | 4.12 | 84.9 | 21.84 | 1.25 | 85.5 | 83 | 515 |
| 60 s | 5.72 | 81.9 | 13.41 | 5.4 | 82.3 | 12.3 | 56 |
| 120 s | 8.8 | 76.8 | 9.24 | 8.74 | 77.8 | 8.17 | 34 |

表 2

樣本 2：AG111-3(導線表面密度：8%)

| 電鍍時間(s) | 金電鍍 | | | 氧化之後 | | | |
|---------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 0 | 4.98 | 85.8 | 11.34 | 2.47 | 87.1 | 45 | 120 |
| 2 s | 5.5 | 83.4 | 12.86 | 0.31 | 89.3 | 2464 | 1846 |
| 5 s | 5.38 | 83.4 | 11.42 | 0.24 | 89.7 | 4923 | 2727 |
| 10 s | 6.2 | 81.4 | 15.69 | 0.53 | 86.9 | 1239 | 1208 |
| 20 s | 6.39 | 80.9 | 11.70 | 0.41 | 85.6 | 306 | 1760 |
| 30 s | 5.89 | 81.6 | 9.763 | 0.43 | 84.2 | 133 | 2453 |
| 60 s | 7.34 | 78.1 | 7.234 | 1.15 | 76.4 | 45 | 336 |
| 120 s | 9.4 | 75.2 | 5.191 | 9.06 | 74.8 | 5.78 | 34 |

表 3

樣本 3：AG119-1(導線表面密度：10%)

| 電鍍時間(s) | 金電鍍 | | | 氧化之後 | | | |
|---------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 0 | 7.7 | 83.1 | 8.153 | | | | 37 |
| 20 s | 8.22 | 78.6 | 6.10 | 0.46 | 84.3 | 167.6 | 4169 |
| 30 s | 8.72 | 77.7 | 6.78 | 0.84 | 81.4 | 70.62 | 2181 |
| 40 s | 9.91 | 74.7 | 5.45 | 1.53 | 76.4 | 35.21 | 1192 |
| 60 s | 10.2 | 74.1 | 4.86 | 3.06 | 71.2 | 19.17 | 192 |
| 90 s | 12.9 | 68.9 | 4.79 | 5.02 | 64.6 | 17.3 | 85 |

實例 6

金奈米管--無電極電鍍及化學蝕刻

根據本文所描述之方法來製備銀奈米導線且在玻璃載片上將其形成為薄膜。藉由無電極電鍍或溶液相電鍍而使用

薄金層來進一步電鍍薄膜之銀奈米導線，接著進行化學蝕刻(亦參見圖3A)。

使用斯塔普頓(Stapleton)金電鍍系統來進行無電極電鍍。Microgold[®] 291(Stapleton Technologies Corp.)可經調整以在3至10微吋/分鐘(76 nm/分鐘至254 nm/分鐘)下將金電鍍於適合基板上。對於由不同濃度之電鍍溶液所表示之每一電鍍系統，電鍍時間為2分鐘。對於給定電鍍時間(例如，2分鐘)，電鍍溶液經稀釋得愈多，則金塗層經電鍍得愈薄。

觀察到，由電鍍有金之銀奈米導線形成之膜(亦即，"電鍍有金之膜")比裸銀奈米導線膜導電性低。光學上，電鍍有金之膜之混濁度及透射值與裸銀奈米導線膜相比大體上未改變(參見表4)。

隨後在存在10 ppm之 KMnO_4 、1%之 NaNO_3 及1%之 HNO_3 的情況下以溶液相來蝕刻電鍍有金之膜以產生由金奈米管構成之最終膜。

雖然光透射未受到蝕刻之較大影響，但在移除模板銀奈米導線之蝕刻之後，最終膜之混濁度值顯著地減少。減少之混濁度值為減小之反射性及光散射之指示符，該等事件亦引起增加之對比率。

另外，表4展示金塗層之厚度(亦即，金奈米管之壁之厚度)與對比率之間的相關性。存在以下清晰趨勢：隨著金塗層變得較薄(由較稀電鍍溶液所電鍍)，獲得具有較高對比率之膜。

最終膜展現降低之導電性，其表現為用於增加對比率之成本。結果亦與金通常比銀導電性低之事實一致。

表 4

| Microgold [®] 291 | 金電鍍(2分鐘) | | | 蝕刻(2分鐘) | | | |
|----------------------------|----------|------|-----------------------|---------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 0 (裸導線) | 4.34 | 86.3 | 14.28 | | | | |
| 4% | 3.46 | 76.6 | 89.86 | 2.23 | 77.8 | 151 | 183 |
| 2% | 3.51 | 76.3 | 78.83 | 1.13 | 79.4 | 260 | 666 |
| 1% | 3.56 | 77.1 | 71.76 | 0.72 | 81.9 | 259 | 1407 |
| 0.5% | 3.08 | 80.0 | 47.61 | 0.84 | 81.6 | 257 | 1016 |
| 0.25% | 4.26 | 74.8 | 40.56 | 0.38 | 86.2 | 775 | 4340 |
| 0.12% | 3.53 | 82.9 | 63.97 | 0.24 | 88.2 | 1459 | 5390 |

實例 7

蝕刻對比氧化

根據實例 2 來製備兩個銀奈米導線膜。根據實例 5 中所描述之方法來電鍍膜歷時 20 秒以達成相同金塗層。使一膜經受電蝕刻以移除模板銀奈米導線，而氧化另一膜以黑化模板銀奈米導線。

在電蝕刻期間，使用 Princeton Applied Research (Princeton, NJ) 263 穩壓器/穩流器。將 1 吋×1 吋之鉑箔用作對立電極。將塗佈有金銀奈米導線之玻璃載片用作工作電極。電解質為 5% 之 NaNO_3 及 5% 之 HNO_3 。藉由對比 SCE (飽和甘汞電極) 而掃描 0 至 0.8 V 之電位在 20 mV/s 之掃描速率下執行銀蝕刻。接著使用去離子水來徹底地漂洗經蝕刻膜且在空氣中乾燥。

以實例5中所描述之方法來進行氧化。

結果展示於表5中。電蝕刻與氧化對最終膜之電學及光學特性具有大體上相同影響。與裸銀奈米導線膜(CR= \sim 100)相比，兩者均使對比率增加大於20倍。

表5

| | 金電鍍(20秒) | | | 後電鍍處理 | | | |
|------------|----------|------|-----------------------|-------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 裸導線(Ag) | 5.9 | 83.9 | 15.42 | | | | |
| 金電鍍接著進行電蝕刻 | 6.26 | 81.3 | 10.25 | 0.41 | 85.5 | 169 | 2185 |
| 金電鍍接著進行氧化 | 6.04 | 81.7 | 9.68 | 0.41 | 85.9 | 118 | 2750 |

實例8

電蝕刻及化學蝕刻

根據實例2來製備兩個銀奈米導線膜。根據實例5中所描述之方法來電鍍膜歷時20秒以達成相同金塗層。使一膜經受電蝕刻以移除模板銀奈米導線，而使另一膜經受化學蝕刻。

根據實例7中所描述之方法來進行電蝕刻。

在化學蝕刻中，將膜曝露至蝕刻劑歷時不同持續時間，同時將透射、混濁度、電阻率及對比率作為蝕刻時間之函數來評估。

如表6所示，電蝕刻及化學蝕刻兩者均能夠藉由移除反射性銀奈米導線來顯著地改良對比率。與裸銀奈米導線膜(CR= \sim 100)相比，歷時兩分鐘之化學蝕刻使對比率增加大於40倍。電蝕刻亦增加對比率，但增加程度較小。

表 6

| | 金電鍍 (20秒) | | | 蝕刻 | | | | |
|--------------------|--------------|------|-----------------------|-----------|------|------|-----------------------|------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | 時間 (s) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 裸導線(Ag) | 5.9 | 83.9 | 15.42 | | | | | |
| 金電鍍接著進行 電蝕刻 | 6.26 | 81.3 | 10.25 | 40 | 0.41 | 85.5 | 169 | 2185 |
| 金電鍍接著進行 化學蝕刻(秒) | 5.71 | 82.2 | 10.17 | 30 | 4.29 | 82.7 | 18 | 66 |
| | 5.52 | 82.3 | 9.97 | 60 | 3.41 | 83 | 21 | 93 |
| | 6.10 | 81.1 | 10.55 | 90 | 2.58 | 82.8 | 37 | 133 |
| | 5.90 | 82.1 | 10.44 | 110 | 0.64 | 84.8 | 116 | 866 |
| | 6.09 | 81.3 | 11.94 | 120 | 0.23 | 85.8 | 276 | 4150 |

實例 9

額外處理-塗飾

將光學清晰之塗飾沈積於由金奈米管形成之導電膜上，金奈米管係經由金電鍍及銀奈米導線之蝕刻而加以製備。額外塗飾用作保護層且亦增加金屬導線與下方基板之間的黏著。一塗飾材料為光學清晰之UV可固化硬塗層，亦即，AC HC-5619(藉由Addison Clear Wave)。表7展示使用硬塗層AC HC-5619之金管樣本之光學及電學特性。觀察到，塗飾不影響經塗佈膜。

表 7

| 塗飾 | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
|----|------|------|-----------------------|------|
| 無 | 0.15 | 88.4 | 327.8 | 7918 |
| AC | 0.19 | 88.7 | 315.4 | 6184 |

實例 10

基於塗佈有金之銀奈米導線之膜形成接著進行蝕刻

根據無電極電鍍方法以溶液相來製備塗佈有金之銀奈米導線。將塗佈有金之銀奈米導線調配成墨水組合物且沈積

於玻璃上以形成導電膜。進一步蝕刻導電膜以將電鍍有金之銀奈米導線轉換成金奈米管(亦參見圖3B)。

無電極電鍍：

使用金來塗佈含有 50 ppm 之金電鍍溶液 (Microgold[®] 291)、1000 ppm 之聚(乙烯吡咯啉酮)(PVP)及 3000 ppm 之 NH₄OH 之溶液中的銀奈米導線 (100 ppm)。可藉由調整電鍍溶液之濃度及電鍍時間來控制金塗層之厚度(亦參見實例 6)。

膜形成：

允許塗佈有金之銀奈米導線沈澱隔夜且移除清液層。在水中使所得沈降物與 1000 ppm 之 PVP 及 300 ppm 之 NH₃ 再成溶劑合物。在此溶劑交換之後，經由過濾器(例如，0.8 μm 篩)而過濾分散液。使保留於過濾器中之塗佈有金之銀奈米導線殘餘物與去離子水再成溶劑合物。此過程可經重複若干次。

藉由將 0.12% 之塗佈有金之銀奈米導線、0.4% 之 HPMC 及 0.025% 之 Triton x100 分散於去離子水中來調配墨水組合物。在 500 rpm 下將墨水組合物旋塗於 Eagle 2000 玻璃 (150×150 mm) 上歷時 30 秒以形成膜。可調整塗佈有金之銀奈米導線之濃度以控制膜之電阻率。

在 50°C 下歷時 90 秒接著在 180°C 下歷時 90 秒來烘焙膜。

無電極蝕刻：

在 1% 之 (NH₄)₂S₂O₈ 及 0.3% 之 NH₄OH 中進行銀蝕刻歷時 1 分鐘以將塗佈有金之銀奈米導線轉換成金奈米管。使用去

離子水來徹底地漂洗最終經蝕刻膜且在空氣中乾燥，接著在180°C下烘焙歷時90秒。視情況，可進一步塗佈塗飾且將其固化於最終膜上(亦參見實例9)。

最終膜(由金奈米管構成)平均具有0.15%之混濁度、89.8%之透射、1086 Ω/\square 之電阻率及5542之對比率。

實例11

奈米管形成接著進行膜形成

根據無電極電鍍方法來首先將金塗佈於銀奈米導線上接著蝕刻銀奈米導線而以溶液相來製備金奈米管。將所得金奈米管調配成墨水組合物，將墨水組合物鑄成導電膜(亦參見圖3C)。

無電極電鍍：

使用金來塗佈含有50 ppm之金電鍍溶液(Microgold[®] 291)、1000 ppm之聚(乙烯吡咯啉酮)(PVP)及3000 ppm之NH₄OH之溶液中的銀奈米導線(100 ppm)。可藉由調整電鍍溶液之濃度及電鍍時間來控制金塗層之厚度(亦參見實例6)。

無電極蝕刻：

允許塗佈有金之銀奈米導線沈澱隔夜且移除清液層。在水中使所得沈降物與1000 ppm之PVP及300 ppm之NH₃再成溶劑合物。在此溶劑交換之後，經由過濾器(例如，0.8 μm 篩)而過濾分散液。使保留於過濾器中之塗佈有金之銀奈米導線殘餘物再成溶劑合物為含有1%之(NH₄)₂S₂O₈之蝕刻劑。金奈米管以溶液相被形成。蝕刻劑溶劑經由過濾及

再成溶劑合物之若干循環而與去離子水交換。

膜形成：

藉由將 0.2% 之金奈米管、0.4% 之 HPMC 及 0.025% 之 Triton x100 分散於去離子水中來調配墨水組合物。在 500 rpm 下將墨水組合物旋塗於 Eagle 2000 玻璃 (150×150 mm) 上歷時 30 秒以形成膜。可調整塗佈有金之銀奈米導線之濃度以控制膜之電阻率。

將膜進行空氣乾燥且接著在 180°C 下烘焙歷時 90 秒。視情況，可使用塗飾來進一步塗佈膜 (亦參見實例 9)。

最終膜 (由金奈米管構成) 平均具有 0.31% 之混濁度、89.1% 之透射、699 Ω/\square 之電阻率及 5005 之對比率。

實例 12

金奈米管膜之化學及熱穩定性

由如本文所製備之金奈米管構成之導電膜展現熱及化學穩定性。在經受熱及化學處理時，導電膜之光學及電學特性未受影響。在此實例中，熱及化學處理為用於製備塗佈有包含金屬奈米管 (例如，金奈米管) 之透明導電膜之彩色濾光器 (例如，用於平板顯示系統) 的典型條件。

表 8 展示透明導電膜 (具有 ACW 塗飾) 在 230°C 下長時間烘焙之後為穩定的。根據實例 10 而藉由金奈米管之網路來形成透明導電膜。平均金奈米管之尺寸如下：長度為約 10 μm 、外徑為約 60 nm、內徑為約 40 nm，其中壁厚度為約 10 nm。如所展示，電阻率之百分比改變小於 1%。與未經處理膜相比，光學特性亦保持未改變。

表 8

| 熱處理 | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | % ΔR |
|--------------------|------|------|-----------------------|--------------|
| 無處理 | 0.32 | 90.0 | 1075 | --- |
| 在230°C下烘焙(1小時) | 0.35 | 90.2 | 1063 | <1 % |
| 在230°C下烘焙(額外0.5小時) | 0.37 | 90.2 | 1000 | <1 % |

進一步觀察到，金奈米管之溫度穩定性視其壁之厚度而定。較厚壁通常提供較佳溫度穩定性。然而，較厚壁亦可引起降低之對比率。如所展示，可控制奈米管之壁厚度(例如，藉由調整電鍍時間)以達到包括穩定性及對比率之經最佳化參數集合。

表9展示由金奈米管形成之透明導電膜(具有ACW塗飾)在浸沒於包括氫氧化鉀(KOH)、四甲基銨氫氧化物(TMAH)、異丙醇(IPA)及N-甲基-2-吡咯啉酮(NMP)之許多化學品中之後為穩定的。根據實例2及6而藉由金奈米管之網路來形成透明導電膜。平均金奈米管之尺寸如下：長度為約10 μm 、外徑為約60 nm、內徑為約40 nm，其中壁厚度為約10 nm。如所展示，膜之電阻率在曝露至化學品之後無較大改變。

表 9

| 化學處理 | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR | % ΔR |
|--------------|------|------|-----------------------|------|--------------|
| 無處理 | 0.24 | 89.3 | 700 | 4000 | -- |
| 4%之KOH(5分鐘) | 0.22 | 89.4 | 724 | -- | 5% |
| 5%之TMAH(5分鐘) | -- | -- | -- | -- | <1 % |
| IPA(30分鐘) | 0.39 | 88.9 | 675 | -- | <1 % |
| NMP(30分鐘) | -- | -- | -- | -- | <1 % |

實例 13

鈦奈米管

藉由首先將鈀電鍍於銀奈米導線導電網路上接著蝕刻下伏銀奈米導線來形成鈀奈米管。

電鍍：

將Princeton Applied Research(Princeton, NJ)263穩壓器/穩流器用於鈀(Pd)電鍍實驗。將1吋×1吋之鉑網格用作對立電極。塗佈有銀奈米導線之玻璃載片為工作電極。將兩個電極均浸入鈀電鍍溶液：Technic PALLASPEED VHS RTU[®]。將電流(2 mA/平方吋)施加至電極且電鍍進行歷時10秒至20秒。接著使用去離子水來徹底地漂洗經沈積膜且在空氣中乾燥。

化學蝕刻：

使用包含10 ppm之KMnO₄、1%之NaNO₃及1%之HNO₃之蝕刻劑混合物且將蝕刻進行歷時1分鐘。在蝕刻之後，使用去離子水來徹底地漂洗包含鈀奈米管之最終膜且在空氣中乾燥。

結果：

在電鍍之後以及在蝕刻之後量測樣本之光學及電學特性，包括透射(T%)、混濁度(H%)及電阻率(Ω)。根據實例4中所描述之方法來評估且根據式(1)來計算最終膜之對比率。結果展示於表10中。

表 10

| 電鍍時間 (s) | 鈀電鍍 | | | 蝕刻之後 | | | |
|-------------|------|------|-----------------------|------|------|-----------------------|-------|
| | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
| 0 | 4.01 | 81.8 | 15.19 | | | | |
| 10 | 0.87 | 82.4 | 980.3 | 0.32 | 85.9 | ~2000 | ~4000 |
| 20 | 1.55 | 78.7 | 375.9 | 0.65 | 81.5 | ~4000 | ~1000 |

如所展示，因為鈀通常比銀導電性低，所以由鈀奈米管形成之膜展示比由裸銀奈米導線形成之膜高的電阻率，由裸銀奈米導線形成之膜通常具有為約100之對比率。

類似於金奈米管，在將電鍍進行歷時10秒時，鈀奈米管可形成具有高達4000之對比率的導電膜。在較長電鍍時間(例如，20秒)時，電鍍較多鈀以形成較厚膜。由於膜厚度，對比率減少。因此，藉由調整電鍍時間，吾人可調整厚度以最佳化最終膜之對比率。

實例 14

銀奈米導線/聚吡咯膜

在存在作為氧化劑之硝酸銀的情況下化學地(無電極)電鍍吡咯單體。

如表11所示，在不存在金塗層之情況下，與裸銀奈米導線膜相比，僅僅聚吡咯膜不會顯著地改良複合膜之對比率。

表 11

| 樣本 | AgNO ₃ | H(%) | T(%) | R(Ω/\square) | CR |
|--------|-------------------|------|------|-----------------------|-----|
| 裸Ag膜 | | 88.8 | 2.82 | 42 | 92 |
| Ag/聚吡咯 | 0.5% | 3.14 | 83.2 | 55 | 182 |
| | 1% | 2.88 | 84.9 | 125 | 224 |
| | 2% | 4.06 | 77.6 | 50 | 123 |
| | 4% | 3.94 | 82.8 | 112 | 194 |
| | 8% | 6.82 | 71.8 | 56 | 93 |

本說明書中所提及及/或申請案資料表(包括(但不限於)[插入清單])中所列出之所有上述美國專利、美國專利申請案公開案、美國專利申請案、外國專利、外國專利申請案及非專利公開案之整體皆以引用之方式併入本文中。

自前述內容應瞭解，儘管本文中已為了說明之目的而描述本發明之特定實施例，但可在不脫離本發明之精神及範疇的情況下進行各種修改。因此，本發明除了由隨附申請專利範圍限制以外不受其他限制。

【圖式簡單說明】

圖 1A 及圖 1B 示意性地展示用於評估安置於一對偏光板之間的透明導體樣本之對比率的系統。

圖 2 示意性地展示電鍍奈米導線接著進行蝕刻之實施例。

圖 3A 展示用於以首先形成基於模板奈米導線之膜接著進行電鍍及蝕刻之順序來製備由奈米管構成之導電膜的實施例。

圖 3B 展示用於以首先電鍍模板奈米導線接著進行膜形成及蝕刻之順序來製備由奈米管構成之導電膜的實施例。

圖 3C 展示用於以首先電鍍模板奈米導線接著進行蝕刻及膜形成之順序來製備由奈米管構成之導電膜的實施例。

圖 4 示意性地展示電鍍奈米導線接著進行氧化或黑化之實施例。

圖 5 示意性地展示透射穿過高度對準奈米導線時之光偏振。

圖 6A 及圖 6B 示意性地展示用於評估具有高度對準奈米導線之透明導體之對比率的系統。

圖 7 展示奈米導線之有效網路，其中奈米導線經直交地對準。

圖 8 展示使用金屬來電鍍奈米導線接著使用導電聚合物進行電鍍之實施例。

圖 9 展示用於評估透明導體樣本中之對比率的系統及其幾何形狀。

圖 10 展示用於透明導體樣本中之對比率之直接視覺評估的系統。

【主要元件符號說明】

| | |
|-----|--------|
| 10 | 光源 |
| 14 | 非偏振光 |
| 18 | 第一偏光板 |
| 18' | 透射軸線 |
| 22 | 透明導體樣本 |

| | |
|------|------------|
| 26 | 第二偏光板 |
| 26' | 透射軸線 |
| 26'' | 透射軸線 |
| 30 | 偏振光 |
| 34 | 偏振光 |
| 38 | 偵測器 |
| 42 | 偏振光 |
| 50 | 基板 |
| 54 | 奈米導線 |
| 58 | 薄塗層 |
| 60 | 奈米導線 |
| 62 | 空腔/基板 |
| 66 | 中空奈米結構/奈米管 |
| 70 | 模板網路 |
| 74 | 經電鍍奈米導線 |
| 78 | 導電膜 |
| 82 | 經氧化奈米導線 |
| 86 | 複合奈米導線 |
| 138 | 導電膜 |
| 140 | 線柵偏光板 |
| 144 | 基板 |
| 148 | 表面 |
| 152 | 奈米導線 |
| 152' | 縱向軸線 |

| | |
|------|----------|
| 156 | 主軸線 |
| 160 | 入射非偏振電磁波 |
| 160a | 水平振動分量 |
| 160b | 垂直振動分量 |
| 164 | 光傳播方向 |
| 170 | 偏振方向 |
| 180 | 奈米導線 |
| 180a | 第一方向 |
| 184 | 奈米導線 |
| 184b | 方向 |
| 188 | 網路 |
| 200 | 導電網路 |
| 210 | 塗層 |
| 220 | 導電聚合物膜 |
| 250 | 透明導體樣本 |
| 254 | 靜止偏光板 |
| 258 | 旋轉偏光板 |
| 262 | 光罩 |
| 266 | 孔徑 |
| 270 | 光源 |
| 290 | 透明導體樣本 |
| 294 | 第一偏光板 |
| 298 | 第一偏光板 |
| 300 | 光源 |

304 底部表面

308 頂部表面

十、申請專利範圍：

1. 一種形成高對比比率導電膜之方法，其包含：
形成一第一金屬材料類型之模板奈米結構；
將該等模板奈米結構沈積於一基板上以形成一模板網路；
使用一第二金屬材料類型之一電鍍金屬電鍍該模板網路中之各該模板奈米結構；及
蝕刻該等模板奈米結構以形成該電鍍金屬之中空奈米結構，其中該等中空奈米結構形成一導電網路。
2. 如請求項1之方法，其中該等模板奈米結構為各向異性奈米結構。
3. 如請求項1之方法，其中該中空奈米結構具有一小於該模板奈米結構之直徑的壁厚度。
4. 如請求項2之方法，其中該等模板奈米結構為金屬奈米導線。
5. 如請求項4之方法，其中該等中空奈米結構為金屬奈米管。
6. 如請求項2之方法，其中該等模板奈米結構為銀奈米導線。
7. 如請求項6之方法，其中該等銀奈米導線之直徑為約30 nm至80 nm。
8. 如請求項6之方法，其中該電鍍金屬為金、鈮、鎳或鉑。
9. 如請求項5之方法，其中該電鍍金屬為金，且該等金奈

米管為約 10 nm 至 20 nm 厚。

10. 如請求項 1 之方法，其進一步包含在該導電網路上形成一塗飾。
11. 如請求項 1 之方法，其進一步包含：在沈積之後，沿大體上所有該等模板奈米結構之各別縱向軸線對準大體上所有該等模板奈米結構。
12. 如請求項 11 之方法，其中該沈積包含沿一第一方向沈積及定向一第一群體之該等模板奈米結構，且沿一第二方向沈積及定向一第二群體之該等中空奈米結構，該第一方向與該第二方向彼此直交。
13. 一種形成高對比比率導電膜之方法，其包含：
 - 形成一第一金屬材料類型之模板奈米結構；
 - 使用一第二金屬材料類型之一電鍍金屬電鍍各該模板奈米結構以形成經電鍍模板奈米結構；
 - 將該等經電鍍模板奈米結構沈積於一基板上；及
 - 蝕刻該等模板奈米結構以形成該電鍍金屬之中空奈米結構，其中該等中空奈米結構形成一導電網路。
14. 如請求項 13 之方法，其進一步包含：在沈積之後，沿大體上所有該等經電鍍模板奈米結構之各別縱向軸線對準大體上所有該等經電鍍模板奈米結構。
15. 如請求項 14 之方法，其中該沈積包含沿一第一方向沈積及定向一第一群體之該等經電鍍模板奈米結構，且沿一第二方向沈積及定向一第二群體之該等經電鍍中空奈米結構，該第一方向與該第二方向彼此直交。

16. 一種形成高對比比率導電膜之方法，其包含：
形成一第一金屬材料類型之模板奈米結構；
使用一第二金屬材料類型之一電鍍金屬電鍍各該模板奈米結構以形成經電鍍模板奈米結構；
蝕刻該等模板奈米結構以形成該電鍍金屬之中空奈米結構；及
將該等中空奈米結構沈積於一基板上以形成一導電網路。
17. 如請求項16之方法，其進一步包含：在沈積之後，沿大體上所有該等中空奈米結構之各別縱向軸線對準大體上所有該等中空奈米結構。
18. 如請求項17之方法，其中該沈積包含沿一第一方向沈積及定向一第一群體之該等中空奈米結構，且沿一第二方向沈積及定向一第二群體之該等中空奈米結構，該第一方向與該第二方向彼此直交。
19. 如請求項1至18中任一項之方法，其中該電鍍係藉由電鍍、無電極電鍍或金屬-金屬置換進行。
20. 如請求項1至18中任一項之方法，其中該蝕刻經電化學地或化學地進行。
21. 如請求項1至18中任一項之方法，其中該導電網路具有一高於3000之對比率。
22. 如請求項1至18中任一項之方法，其中最終導電網路具有一不大於5000 $\Omega/$ 之表面電阻率。
23. 如請求項1至18中任一項之方法，其中該最終導電網路

為光學透明者。

24. 如請求項1至18中任一項之方法，其進一步包含將一第三金屬類型電鍍於該第二金屬類型之該等中空奈米結構上。
25. 一種導電網路，其係藉由如請求項1至18中任一項之方法製備。
26. 一種透明導體，其包含複數個經表面電鍍或表觀氧化之金屬奈米結構，其中該等金屬奈米結構形成一具有高於85%之光透射、低於1%之混濁度、低於1500 $\Omega/$ 之電阻率的導電網路及高於3000之對比比率。
27. 如請求項26之透明導體，其中在曝露至熱或一化學劑時，該電阻率之改變不大於1%。
28. 如請求項26之透明導體，其進一步包含一光學清晰之塗飾。
29. 一種形成高對比比率導電膜之方法，其包含：
 - 將一第一金屬材料類型之模板奈米結構沈積於一基板上以形成一模板網路；
 - 使用一第二金屬材料類型之一電鍍金屬電鍍該模板網路中之各該模板奈米結構；及
 - 氧化該第一金屬類型之該等模板奈米結構。
30. 如請求項29之方法，其中該等模板奈米結構為各向異性奈米結構。
31. 如請求項30之方法，其中該等模板奈米結構為銀奈米導線。

32. 如請求項30之方法，其中該電鍍金屬為金、鈮、鎳或鉑。
33. 如請求項30之方法，其進一步包含：在沈積之後，沿大體上所有該等各向異性奈米結構之各別縱向軸線對準大體上所有該等各向異性奈米結構。
34. 如請求項30之方法，其中該沈積包含沿一第一方向沈積及定向一第一群體之該等模板奈米結構，且沿一第二方向沈積及定向一第二群體之該等模板奈米結構，該第一方向與該第二方向彼此直交。
35. 如請求項30之方法，其中該電鍍係藉由電鍍、無電極電鍍或金屬-金屬置換進行，且該氧化係以氣相或溶液相進行。
36. 如請求項30之方法，其中該等模板奈米結構之該電鍍及該氧化引起一包含該第一金屬類型、其氧化物及該第二金屬類型之複合奈米結構的最終導電網路。
37. 如請求項36之方法，其中該最終導電網路具有一高於3000之對比率。
38. 如請求項36之方法，其中該最終導電網路具有一不大於5000 $\Omega/$ 之表面電阻率。
39. 如請求項36之方法，其中該最終導電網路為光學透明者。
40. 一種導電膜，其係藉由如請求項30至39中任一項之方法製備。
41. 一種形成高對比比率導電膜之方法，其包含：

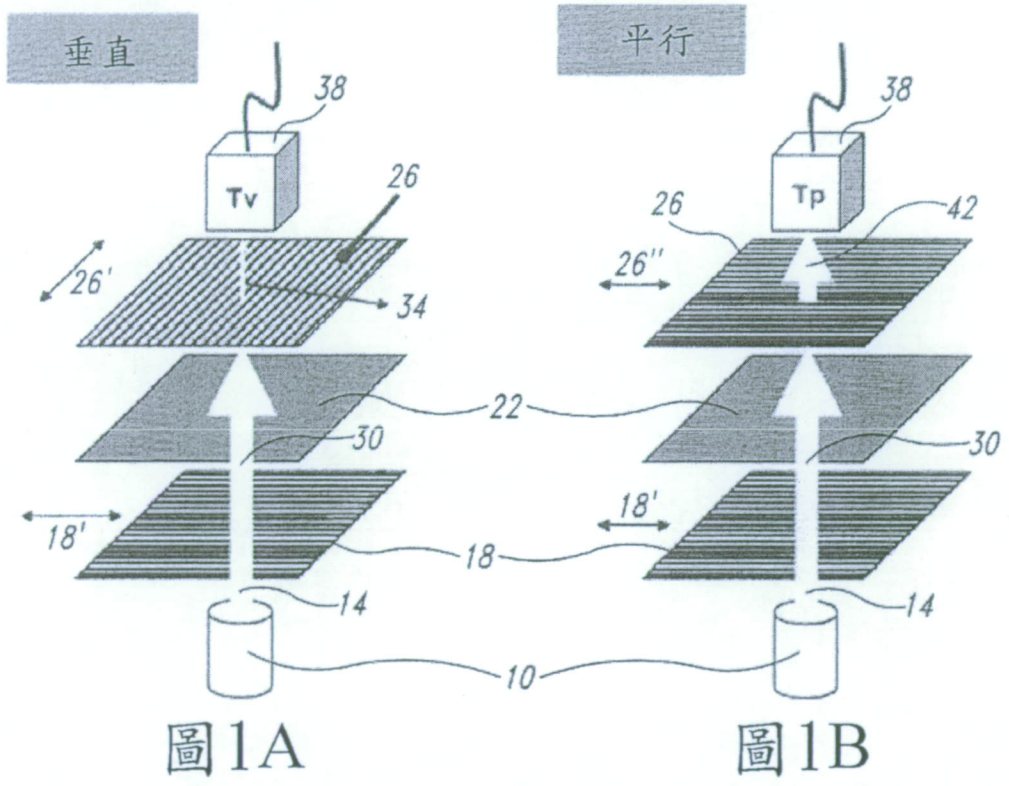
將一第一金屬材料類型之模板奈米結構沈積於一基板上以形成一模板網路；

使用一第二金屬材料類型之一電鍍金屬電鍍該模板網路中之各該模板奈米結構；及

將一導電聚合物層電鍍於該第二金屬類型上以形成一複合層。

42. 如請求項41之方法，其中該等模板奈米結構為各向異性奈米結構。
43. 如請求項42之方法，其中該等模板奈米結構為銀奈米導線。
44. 如請求項42之方法，其中該第二金屬類型為金、鈮、鎳或鉑。
45. 如請求項41之方法，其中該導電聚合物為聚吡咯。
46. 如請求項41之方法，其中該複合層具有一高於3000之對比率。
47. 如請求項41之方法，其中該複合層具有一不大於5000 $\Omega/$ 之表面電阻率。
48. 如請求項41之方法，其中該複合層為光學透明者。
49. 一種複合膜，其係藉由如請求項41至48中任一項之方法製備。

十一、圖式：



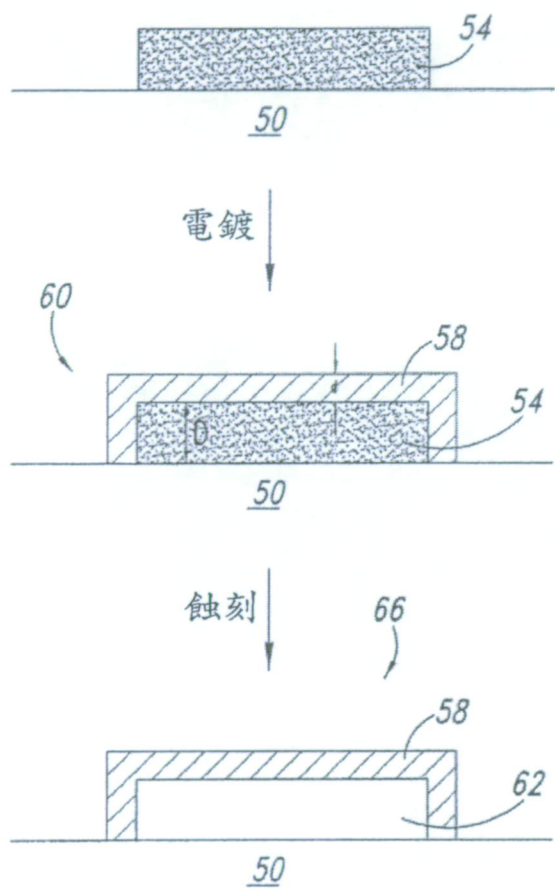


圖2

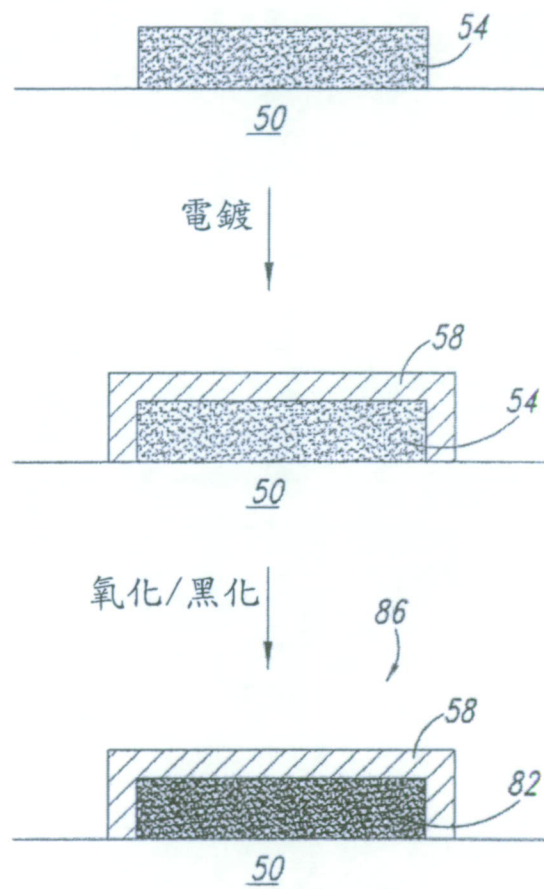


圖4

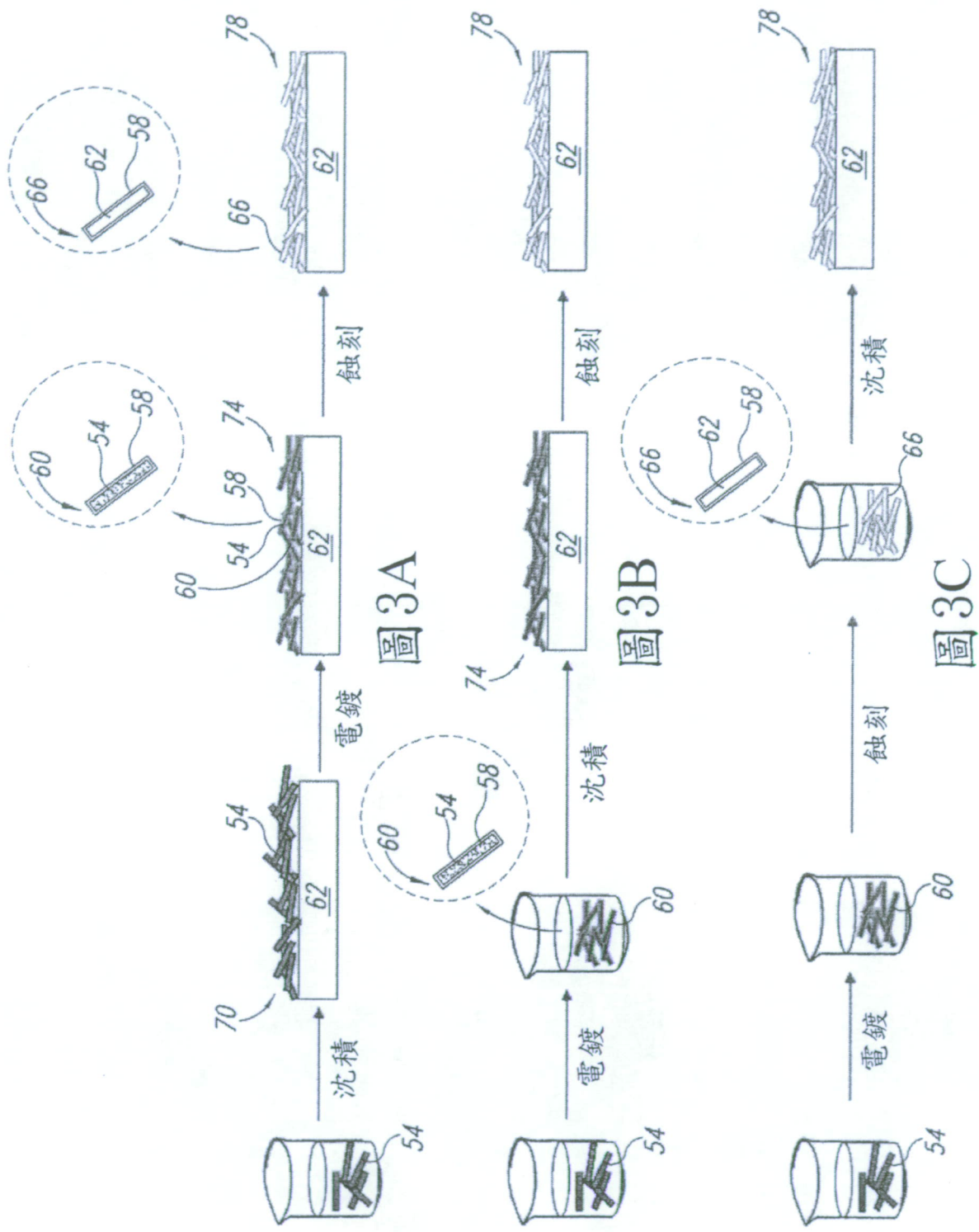


圖3A

圖3B

圖3C

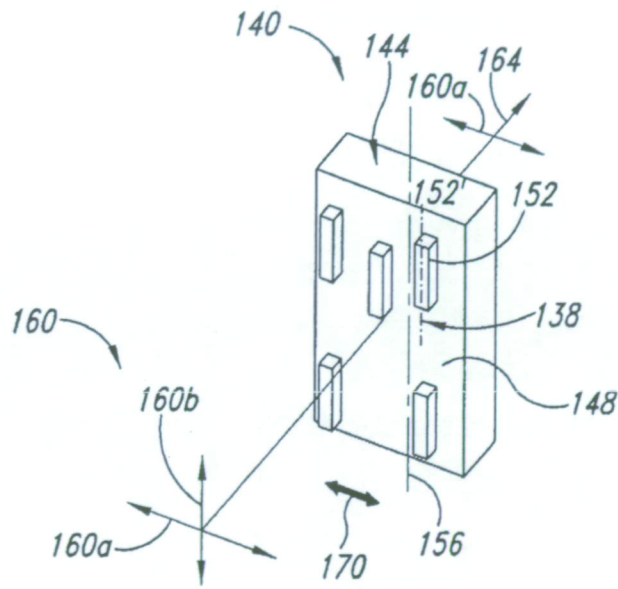


圖 5

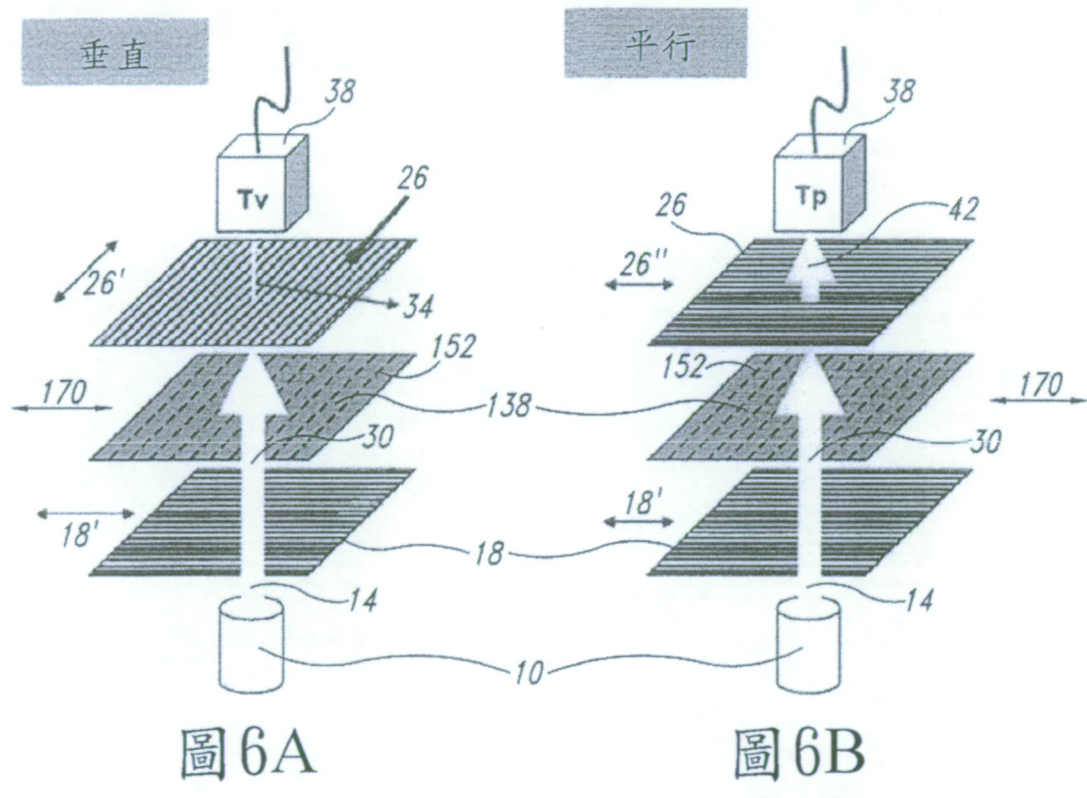


圖6A

圖6B

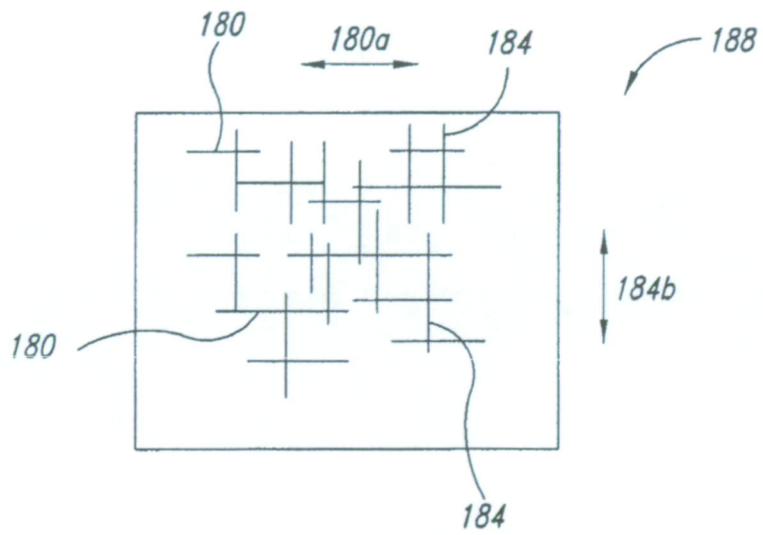


圖7

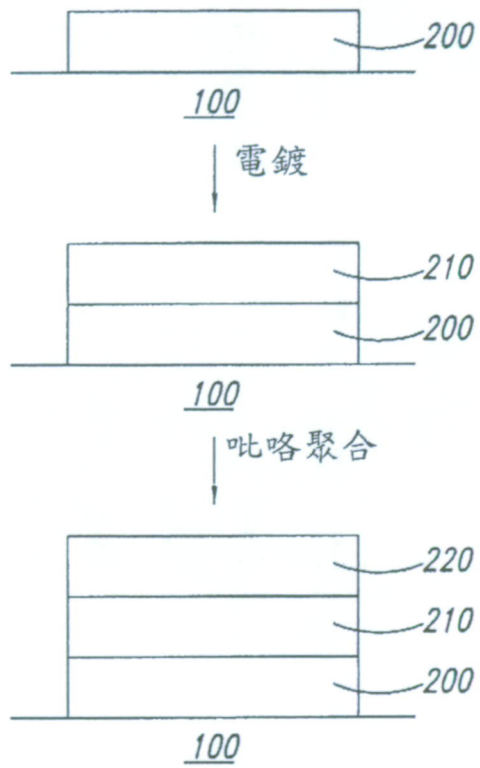


圖8

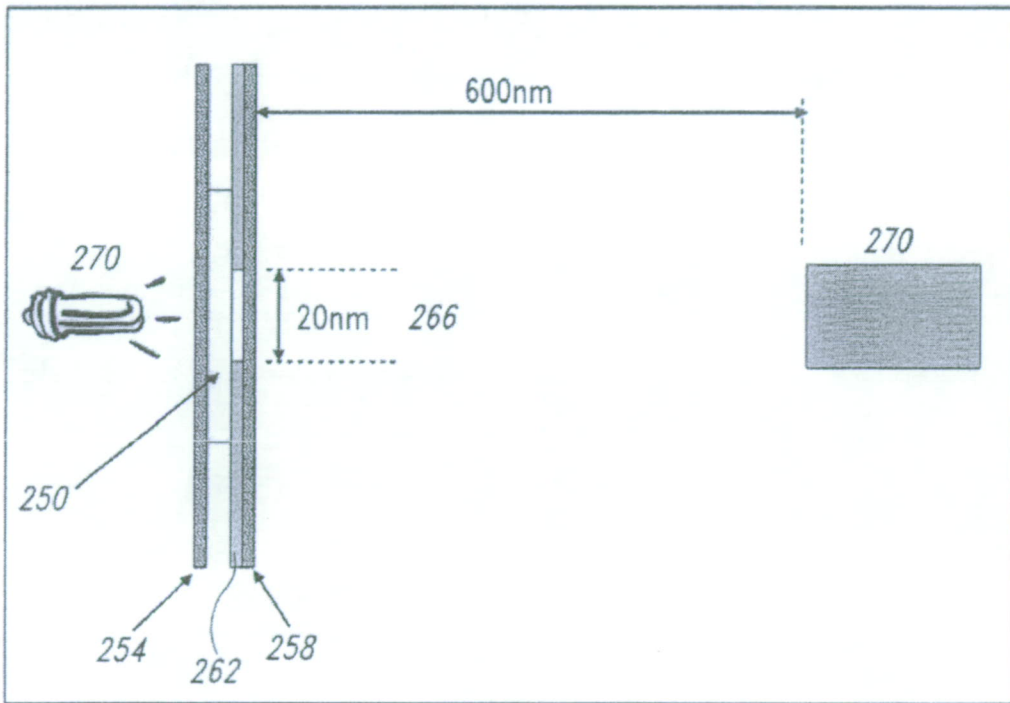


圖9

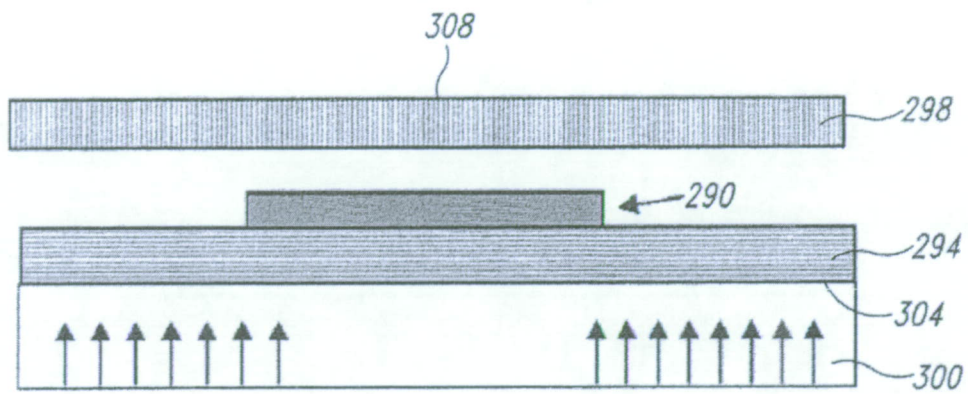


圖 10