



(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 I543873 B

(45) 公告日：中華民國 105 (2016) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：099128309

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 24 日

(51) Int. Cl. : *B32B5/02 (2006.01)**B22F9/24 (2006.01)**C09D11/00 (2006.01)**C09D7/12 (2006.01)**C09D5/24 (2006.01)**H01B5/14 (2006.01)*

(30) 優先權：2009/08/24 美國

61/274,974

(71) 申請人：坎畢歐科技公司 (美國) CAMBRIOS TECHNOLOGIES CORP. (US)

美國

(72) 發明人：艾勒蒙 皮耶 馬可 ALLEMAND, PIERRE-MARC (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

US 2008/0143906A1

WO 2009/017852A2

審查人員：林涼

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：2 共 24 頁

(54) 名稱

用於改良由金屬奈米結構所製得透明導體之濁度的金屬奈米結構純化

PURIFICATION OF METAL NANOSTRUCTURES FOR IMPROVED HAZE IN TRANSPARENT CONDUCTORS MADE FROM THE SAME

(57) 摘要

本發明提供一種自包括相對高之寬高比奈米結構及較低寬高比形狀之奈米結構之粗製物及複雜反應混合物中分離及純化金屬奈米線路之方法，及由經純化之奈米結構製得之導電薄膜。

Provided are a method of isolating and purifying metal nanowires from a crude and a complex reaction mixture that includes relatively high aspect ratio nanostructures as well as nanostructures of low aspect ratio shapes, and conductive films made of the purified nanostructures.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 純化銀奈米
線路之過程

102 . . . 方塊

104 . . . 方塊

106 . . . 方塊

108 . . . 方塊

110 . . . 方塊

112 . . . 方塊

114 . . . 方塊

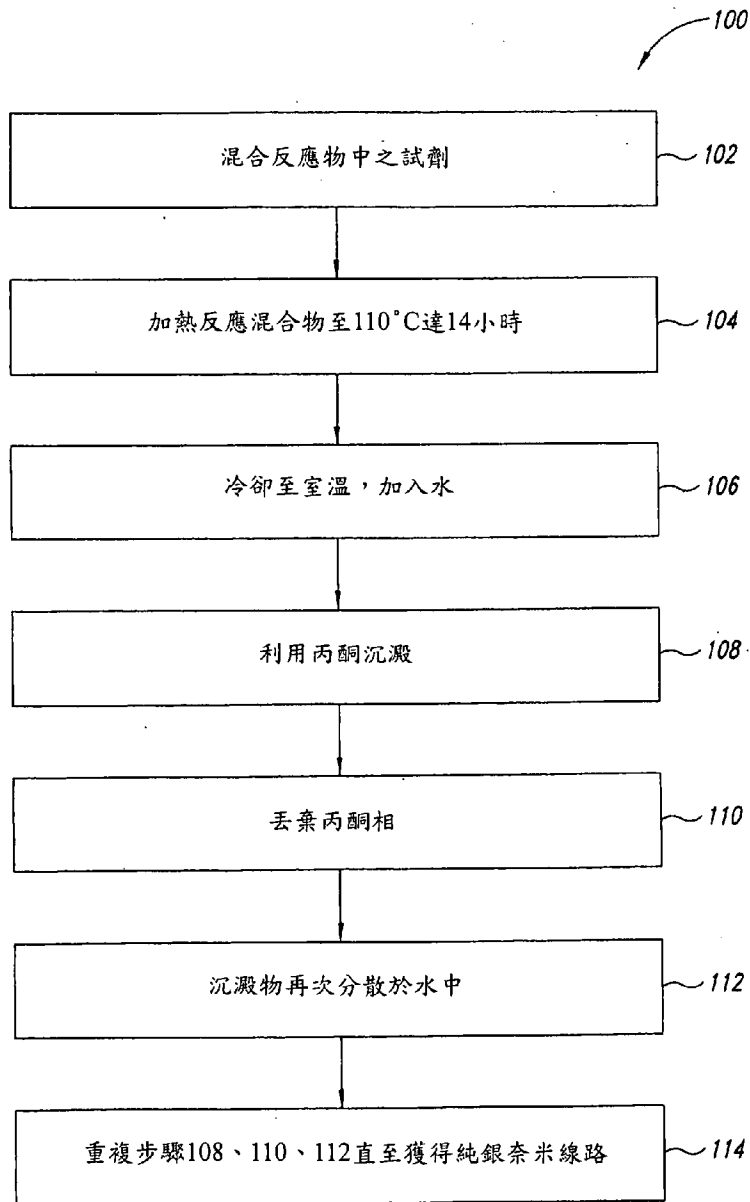


圖 1

| |
|-----|
| 公告本 |
|-----|

發明專利說明書

(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：99.12.8309

B3>B5/2
B3>F5/2 (2006.01)

※申請日：99.8.24

※IPC 分類：C01B
C01D 1/00 (2006.01)
7/2
5/2
H01B 5/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於改良由金屬奈米結構所製得透明導體之濁度的金屬奈米結構純化

PURIFICATION OF METAL NANOSTRUCTURES FOR IMPROVED
HAZE IN TRANSPARENT CONDUCTORS MADE FROM THE SAME

二、中文發明摘要：

本發明提供一種自包括相對高之寬高比奈米結構及較低寬高比形狀之奈米結構之粗製物及複雜反應混合物中分離及純化金屬奈米線路之方法，及由經純化之奈米結構製得之導電薄膜。

三、英文發明摘要：

Provided are a method of isolating and purifying metal nanowires from a crude and a complex reaction mixture that includes relatively high aspect ratio nanostructures as well as nanostructures of low aspect ratio shapes, and conductive films made of the purified nanostructures.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

| | |
|-----|------------|
| 100 | 純化銀奈米線路之過程 |
| 102 | 方塊 |
| 104 | 方塊 |
| 106 | 方塊 |
| 108 | 方塊 |
| 110 | 方塊 |
| 112 | 方塊 |
| 114 | 方塊 |

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本申請案依據 U.S.C. § 119(e)，主張 2009 年 8 月 24 日申請之美國臨時專利申請案第 61/274,974 號，此臨時申請案之全文係以引用的方式併入本文中。

【先前技術】

技術領域

此揭示內容係關於一種金屬奈米結構及由其製得之低濁度透明導體之純化。

相關技術之描述

透明導體係光學上透明且具導電性之薄膜。其等係廣泛用於顯示器、觸控式面板、光電板(PV)、各種類型之電子紙、靜電屏蔽、加熱或抗反射塗層(例如，窗戶)等領域。已有各種技術以製造基於一或多種導電介質之透明導體(諸如導電奈米結構)。通常，該導電奈米結構通過遠程互聯性形成導電網路。

視最終用途而定，可利用包括(例如)薄膜電阻、光透性及濁度之預先的特性參數製造透明導體。此等特性參數通常直接與導電奈米結構之形態及單分散性相關。

目前用於製備金屬奈米結構之合成方法通常製造某一範圍之奈米結構形態，此等形態並未完全令人滿意。因此，此項技術需分離並富集某些所希望形態之金屬奈米結構。

【發明內容】

本發明提供一種自粗製物及複合反應混合物分離且純化

金屬奈米線路之方法，該反應混合物係包括相對高寬高比奈米結構及低寬高比形狀之奈米結構，及由經純化之奈米結構製備之導電薄膜。

一實施例提供一種分離金屬奈米線路之方法，該方法包含：

(a) 提供包含寬高比為10或更高之奈米結構及寬高比不大於10之奈米結構之粗製奈米結構混合物，該粗製混合物係懸浮於多元醇溶劑中；

(b) 提供藉由水與粗製混合物形成之第一經稀釋之粗製混合物；

(c) 提供藉由經稀釋的粗製混合物與酮結合形成至經結合的酮混合物；

(d) 提供包含寬高比為10或更高之奈米結構之沉澱物，及包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液，提供包括允許所結合之酮混合物沉降之沉澱物；及

(e) 自沉澱物移除包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液。

在其他特定實施例中，該方法可進一步包含：

(f) 使(d)之沉澱物重新懸浮於水中以提供第二經稀釋之粗製混合物；及

(g) 重複步驟(c)至(f)。

在各實施例中，寬高比為10或更高之奈米結構係銀奈米銀。

在各種實施例中，該酮係丙酮。

另一實施例提供一種墨水組合物，其包含：

複數個寬高比為10或更高之奈米結構；

液態載劑；其中該寬高比為10或更高之奈米結構係藉由以下步驟純化：

(a) 提供包含寬高比為10或更高之奈米結構及寬高比不大於10之奈米結構之粗製奈米結構之混合物，該粗製混合物係懸浮於多元醇溶劑中；

(b) 提供藉由水與粗製混合物形成之第一經稀釋之粗製混合物；

(c) 提供藉由經稀釋的粗製混合物與酮結合形成經結合的酮混合物；

(d) 提供包含寬高比為10或更高之奈米結構之沉澱物，及包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液，提供允許經結合之混合物之沉降之沉澱物；及

(e) 自沉澱物中移除包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液。

(f) 使(d)之沉澱物重新懸浮於水中以提供第二經稀釋之粗製混合物；及

(g) 重複步驟(c)至(f)。

再另一實施例提供一種包含以下物質之導電薄膜：具有至少為200 ohm/sq之電阻的複數條銀奈米線路之導電網路；及每平方毫米導電薄膜之面積不多於1500個寬高比小於10之奈米結構。

在另一實施例中，該導電薄膜具有不大於0.5%之濁度。

另一實施例提供一種電阻至少為 600 ohm/sq 之導電薄膜；及不多於 500 個寬高比小於 10/平方毫米導電薄膜之面積之奈米結構。

在另一實施例中，該導電薄膜具有不大於 0.25% 之濁度。

【實施方式】

本文提供一種自各種形態之奈米結構混合物中分離及純化某些形態之奈米結構之方法。特定言之，實質上所有經純化的金屬奈米結構的寬高比皆為 10 或更高。

如本文使用「導電奈米結構」或「奈米結構」通常意指導電奈米尺寸結構，其至少一個維度係小於 500 nm，更佳小於 250 nm、100 nm、50 nm 或 25 nm。通常由金屬材料（諸如元素金屬（例如，過渡金屬）或金屬化合物（例如，金屬氧化物））製備該奈米結構。該金屬材料亦可係雙金屬材料或金屬合金，其包含兩種或更多種類型之金屬。合適的金屬包括（但不限於）銀、金、銅、鎳、鍍金之銀、鉑及鈀。

該奈米結構可係任意形狀或幾何形狀。既定奈米結構之形態可以其寬高比之簡化方式定義，其係該奈米結構之長度對直徑之比率。例如，某些奈米結構係各向同性成形（即寬高比=1）。典型的等方性奈米結構包括奈米微粒。在較佳的實施例中，該奈米結構係各向異性成形（即寬高比 \neq 1）。各向異性奈米結構通常具有沿著其長度之縱軸。示例性各向異性奈米結構包括如本文定義之奈米線路、奈米

柱及奈米管。

奈米結構可係實心或空心。實心奈米結構包括(例如)奈米微粒、奈米柱及奈米線路。「奈米線路」通常意指寬高比大於10，較佳大於50及更佳大於100之較長的薄奈米結構。該奈米線路通常大於500 nm，大於1 μm ，或大於10 μm 長。「奈米柱」通常係較短及較寬的寬高比不大於10之各向異性奈米結構。

空心奈米結構包括(例如)奈米管。該奈米管通常具有大於10，較佳大於50，及更佳大於100之寬高比(長度:直徑)。該奈米管長度通常係大於500 nm，大於1 μm 或大於10 μm 。

與更低寬高比(不大於10)之奈米結構相比，可能更傾向於更高寬高比之奈米結構(例如，奈米線路)，由於可能需要少量更長之奈米結構以獲得目標電導率。導電薄膜中奈米結構越少亦可導致越高的光學透明度及較低的濁度，兩種參數發現可較廣泛應用於顯示技術。

金屬奈米結構之合成及純化

以溶液為主之合成法(亦稱為「多元醇」方法)係合理地在大規模製備金屬奈米結構中發揮效果。參見(例如)Sun, Y.等人，(2002) *Science*, 298, 2176；Sun, Y.等人，(2002) *Nano Lett.* 2, 165；Sun, Y.等人，(2002) *Adv. Mater.* 14, 833；Kim, F.等人，(2004) *Angew. Chem. Int. Ed.* 116, 3759；及美國公開申請案2005/0056118。該多元醇方法涉及在聚(乙烯吡咯啉酮)(「PVP」)之存在下，藉由多元醇

(包含至少兩個羥基之有機化合物(例如，乙二醇))還原金屬奈米結構之前驅物(例如，金屬鹽)。該多元醇通常提供還原劑及溶劑之雙重功能。示例性多元醇包括(但不限於)乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇及甘油。

一般而言，所形成的奈米結構之形狀及尺寸受到包括PVP及金屬鹽之相對數量、PVP及金屬鹽之濃度、反應時間及反應溫度之參數之影響。此外，發現將合適的離子添加劑(例如，氯化四丁銨或溴化四丁銨)加至以上反應混合物中可增加所產生之奈米線路之產量及單分散性。此合成法係更詳細描述於申請人之共有及審理中之美國專利第11/766,552號中，該申請案之全文以引用的方式併入本文中。

儘管可優化多元醇過程以主要製備奈米線路；然而實際上一組複雜之奈米結構係形成為粗製反應產物。例如，除金屬奈米線路外，亦可獲得各種形態之金屬奈米結構，包括奈米微粒、奈米塊、奈米棒、奈米錐及多重孿晶粒子。該過程之再現性較差而加重該問題，其可能藉由合成成份中之微量污染物引起。參見(例如)Wiley, B.等人，(2004) *Nano Lett.* 4(9), 1733-1739。

如本文討論，爲了形成透明導體(其中奈米結構形成導電網路)，可能希望減少奈米結構之數量而非奈米線路，由於後者不可能對於傳導率具有有效之貢獻，且其等的存在可能促成濁度。如本文使用之「低寬高比奈米結構」或「污染物」包括(例如)相對寬及/或短(例如，奈米微粒、

奈米棒)，且具有相對小寬高比(<10)之奈米結構。某些或所有此等低寬高比奈米結構可視為導電薄膜中之「發光物體」，由於其等在暗場顯微圖上之發光表面。因此，該發光物體可大幅地增加導電薄膜之濁度。

已證明自粗製產物之混合物中之低寬高比奈米結構中分離奈米線路較困難或效率低。特定言之，典型的分離方法涉及沉降，其允許奈米結構沉澱同時包括多元醇及PVP之液相形成上清液。但是，通常低寬高比奈米結構與奈米線路共同沉澱且幾乎無法分離。此外，共同沉澱的奈米線路及低寬高比奈米結構通常難於重新懸浮於液相中，妨礙任何進一步純化之努力。此外，某些多元醇溶劑(例如，甘油)係如此黏滯以至於在任意適量奈米結構可沉澱前，可能需要延長沉降過程。

因此，一實施例提供一種自包括金屬奈米線路及寬高比小於10之金屬奈米結構(例如，奈米微粒及奈米棒)之粗製反應混合物中分離金屬奈米線路合成後。特定言之，該純化方法介紹一或多個藉由酮(例如，丙酮)之清洗循環，其實質上選擇性或逐漸移除所有寬高比小於10之金屬奈米結構。該方法解決通常面臨的以下困難：藉由允許快速形成藉由奈米線路支配之沉澱物之奈米線路純化，奈米線路沉澱物易於重新懸浮用於進一步純化，及上清液中低寬高比(例如，不大於10)之奈米結構之選擇性再分佈。

更特定言之，該方法包含：

(a) 提供包括以下物質之奈米結構之粗製混合物：寬高

比為10或更高之奈米結構及寬高比不大於10之奈米結構，該粗製混合物係懸浮於多元醇溶劑中；

(b) 提供藉由水與粗製混合物結合形成的第一經稀釋之粗製混合物；

(c) 提供藉由經稀釋之粗製混合物與酮結合形成的經結合的酮混合物；

(d) 提供包含寬高比為10或更高之奈米結構之沉澱物，及包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液，提供包括允許經結合的酮混合物之沉降之沉澱物；及

(e) 自包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液中移除沉澱物。

該方法更佳進一步包含：

(f) 使(d)之沉澱物重新懸浮於水中以提供第二經稀釋之粗製混合物；及

(g) 重複步驟(c)至(f)。

若移除或減少該等低寬高比奈米結構，如本文所使用之「粗製混合物」包括奈米線路及任意含量之低寬高比奈米結構。在某些實施例中，該粗製混合物係反應混合物，隨後在進行任意純化前立即合成金屬奈米線路。在其它實施例中，該粗製混合物可包括藉由至少一種酮清洗之奈米線路，並將進一步純化。

儘管該方法係應用於任意具有相對高的各向異性奈米結構，諸如(但不限於)奈米線路及奈米管，該方法較佳係用於銀奈米線路純化。多元醇溶劑可係(例如)乙二醇、1,2-

丙二醇、1,3-丙二醇及甘油。

酮較佳係低沸點、具有總量不大於8個碳之簡單酮。示
例性酮包括(但不限於)丙酮、甲基乙基酮(MEK)、2或3-戊
酮。較佳的酮係丙酮。清洗循環中所使用的酮之量可變
化。通常其係粗製混合物中過量的懸浮溶劑(例如，水)重
量之1、2、3、4、5或6倍。

圖1係闡述用於純化銀奈米線路之過程100之實施例之流
程圖。最初藉由混合反應中之合適的試劑(例如，銀鹽、
PVP及甘油)合成銀奈米線路(方塊102)。此後，加熱該反
應至110°C並允許反應約14小時(方塊104)。然後冷卻該反
應至室溫以產生主要為奈米線路及伴隨污染物之粗製混合
物，然後加水以形成經稀釋的粗製混合物(方塊106)。此
後，將粗製產物加至過量丙酮(例如，兩倍或更多重量之
丙酮)中並沉澱出奈米線路、伴隨定量沉澱物(方塊108)。
上清液包含水、甘油及丙酮，其等係互溶且形成可促進污
染物再分佈於上清液中之均質水相。然後丟棄丙酮相(方
塊110)。將奈米線路沉澱物重新懸浮於水中(方塊112)且重
複(例如，10次)方塊108、110及112中闡述的步驟。因此，
各丙酮清洗循環分別引起奈米線路、沉澱物及上清液中之
污染物之再分佈，直至沉澱物逐漸包含越來越多之奈米線
路且逐漸忽略低寬高比奈米結構。

導電薄膜

如本文討論之「導電薄膜」或「透明導體」係藉由互連
奈米結構之網路形成的薄膜。通常藉由「薄膜電阻率」或

「薄片電阻」測定導電薄膜之電導率，其係以ohm/平方(或「 Ω/\square 」)表示。薄膜電阻係至少表面負荷密度之功能(即導電奈米線路/單位平方面積之數量)，奈米結構之尺寸/形狀，及奈米結構成份之內在電學性質。若如本文所使用之薄膜具有不高於 $10^8 \Omega/\square$ 之薄片電阻，認為其導電。該薄片電阻較佳不大於 $10^4 \Omega/\square$ 、 $3,000 \Omega/\square$ 、 $1,000 \Omega/\square$ 或 $100 \Omega/\square$ 。藉由金屬奈米結構形成的導電網路之薄片電阻係 $10 \Omega/\square$ 至 $1000 \Omega/\square$ 之間， $100 \Omega/\square$ 至 $750 \Omega/\square$ 之間， $50 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 之間， $100 \Omega/\square$ 至 $500 \Omega/\square$ 之間， $100 \Omega/\square$ 至 $250 \Omega/\square$ 之間， $10 \Omega/\square$ 至 $200 \Omega/\square$ 之間， $10 \Omega/\square$ 至 $50 \Omega/\square$ 之間，或 $1 \Omega/\square$ 至 $10 \Omega/\square$ 之間。

光學上，該導電薄膜可藉由「光透射」及「濁度」描述其特徵。透射意指發射通過介質之入射光之百分率。入射光意指紫外線(UV)或具有波長約 250 nm 至 800 nm 之間之可見光線。在諸多實施例中，導電薄膜之光透射係至少50%、至少60%、至少70%、至少80%、至少85%、至少90%或至少95%。若光透射係至少85%，認為該導電薄膜係「透明」。濁度係光擴散之係數。其意指自入射光分離及在透射期間分散的光線之數量之百分率(即，透射濁度)。與光透射不同，其主要係介質(例如，導電薄膜)之性質，濁度通常係生產所擔心之問題且通常藉由表面粗糙度及嵌入微粒或介質中之組分異質性引起。在諸多實施例中，透明導體之濁度係不大於10%，不大於8%，不大於5%，不大於1.5%或不大於1%。

藉由自低寬高比奈米結構中分離奈米線路，可能減少或消除其形成的導電薄膜中之發光物體。因此，在某些實施例中，對於特定的特性參數而言，諸如相對低之電阻及低濁度，限制低於特定閾值之低寬高比奈米結構之數量較重要，其可藉由單位面積內之奈米結構之計數描述其特徵。

因此，一實施例提供一種具有至少 200 ohm/sq 之電阻之導電薄膜，及不大於 1500 低寬高比奈米結構/平方毫米導電薄膜面積。在特定實施例中，該導電薄膜具有不大於 0.5% 之濁度。

另一實施例提供一種具有至少 600 ohm/sq 之電阻之導電薄膜，及不大於 500 低寬高比奈米結構/平方毫米導電薄膜面積。在特定實施例中，該導電薄膜具有不大於 0.25% 之濁度。

可藉由在暗視野模式中於放大(例如，X100)下可視觀察導電薄膜確定低寬高比奈米結構之數量或計數。低寬高比奈米結構越少，可能期望傳導率更高之指定負載密度。

爲了製備該導電薄膜，經純化之奈米線路之液體分散液可沉積在基板上，隨後進行乾燥或熟化過程。該液體分散液亦稱爲「油墨組合物」或「油墨調配物」。該油墨組合物爲通常包含複數個奈米線路及液態載劑。

可基於所希望的總奈米結構(例如，奈米線路)之濃度製備油墨組合物，其係形成於基板上之最終導電薄膜之負載密度之係數。

該液態載體可係任意合適的有機或無機溶劑或溶劑，包

括(例如)水、酮、醇或其混合物。以酮為主之溶劑可係(例如)丙酮、甲基乙基酮及類似物。以醇為主之溶劑可係(例如)甲醇、乙醇、異丙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、丙二醇及類似物。

該油墨組合物可進一步包括一或多種預防或減少奈米結構聚集或腐蝕，及/或促使奈米結構固定在基板上之試劑。此等試劑通常係非揮發性且包括界面活性劑、黏度改質劑、腐蝕抑制劑及類似物。

在某些實施例中，該油墨組合物包括界面活性劑，其可用於減少奈米結構之聚集。合適的界面活性劑之代表性實例包括氟界面活性劑，諸如 ZONYL[®] 界面活性劑，包括 ZONYL[®] FSN、ZONYL[®] FSO、ZONYL[®] FSA、ZONYL[®] FSH (DuPont Chemicals, Wilmington, DE)，及 NOVEC[™] (3M, St. Paul, MN)。其他示例性界面活性劑包括基於烷基酚聚氧乙烯醚之非離子性界面活性劑。較佳的界面活性劑包括(例如)辛基酚聚氧乙烯醚(諸如 TRITON[™](x100、x114、x45))，及壬基酚聚氧乙烯醚(諸如 TERGITOL[™](Dow Chemical Company, Midland MI))。其他示例性非離子性界面活性劑包括以炔為主之界面活性劑(諸如 DYNOL[®] (604, 607)(Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA))及正十二烷基 β -D-麥芽糖苷。

在某些實施例中，該油墨組合為包括一或多種黏度改質劑，其作為將奈米結構固定在基板上之黏合劑。合適的黏性改質劑之實例包括羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖

維素、黃原膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素及羥乙基纖維素。

在特定實施例中，界面活性劑對黏度改質劑之比率較佳係約80至約0.01之間；黏度改質劑對金屬奈米線路之比率較佳係約5至0.000625之間，或2至0.5之間，或10至0.1之間，或0至2之間；及金屬奈米線路對界面活性劑之比率較佳係約560至約5之間。該油墨組合物之組分比率可依賴於基板及所使用的應用方法而改質。油墨組合物之較佳的黏度範圍係約1至100 cP之間。在任意以上實施例之一中，金屬奈米線路較佳可係銀奈米線路。

基板可係任意奈米線路沉積之材料。基板可係剛性或軟質。該基板較佳亦係光學透明，即，可見區域(400 nm至700 nm)中該材料之光透射係至少80%。

剛性基板之實例包括玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸及類似物。特定言之，可使用特種玻璃(諸如無鹼玻璃(例如，硼矽酸鹽)、低鹼玻璃)及零膨脹玻璃陶瓷。特種玻璃特別適用於薄板顯示系統，包括液晶顯示(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)、聚萘二甲酸酯、及聚碳酸酯)、聚烯烴(例如，直鏈、分支鏈及環狀聚烯烴)、聚乙烯(例如，聚氯乙烯、聚二氯乙烯、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯及類似物)、纖維素酯基(例如，三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、聚砜(諸如聚醚砜)、聚醯亞胺、矽酮及其他習知的聚合薄膜。

油墨組合物可沉積在根據(例如)描述於共同審理之美國專利申請案第11/504,822中之方法之基板上。

旋轉塗布係典型的用於將均勻薄膜沉積於基板上之技術。藉由控制負載數量、旋轉速度及時間，可形成不同厚度之薄膜。應瞭解黏度、懸浮流體之剪切行為及奈米線路之間之相互作用可影響所沉積奈米線路之分佈及互連性。

例如，本文描述之油墨組合物可以400至2000 rpm之速度與1000 rpm/s之加速度旋轉塗布於玻璃基板上達60秒。該薄膜可進一步進行某些後處理，包括在50°C下烘烤90秒及140°C下90秒。使用或不使用熱之壓力處理可進一步用於調整最終薄膜規格。

如熟習此項技術者之理解，可使用其他沉積技術，例如，藉由狹窄通道之沉降流量測定、壓模流量、斜面上之流量、狹縫塗布、凹面塗布、微凹版塗布、珠塗、浸塗、狹縫壓模式塗布及類似物。印刷技術亦可用於直接將油墨組合物印刷在含有或不含圖案之基板上。例如，可使用噴墨、彈性印刷及網版印刷。

實例

實例1

藉由丙酮清洗之純化

將7.5 g PVP、55 mg TBAC、2.5 g硝酸銀加至乾淨玻璃瓶中之500 g甘油中。將該瓶子加蓋並在110°C對流烘箱中加熱該混合物約14小時。一旦冷卻該反應混合物至30°C，加入500 DIW。將粗製的經稀釋之反應混合物加至2 kg丙

酮中，產生半固體深褐色沉澱物。藉由傾析或藉由通過中等孔徑玻璃搪瓷之過濾自半固體沉澱物中分離上清液體。不希望此沉澱物中包含之銀奈米線路可能易於重新懸浮於DIW中。因此，然後將沉澱物重新懸浮於約200 g DIW中並重新於800 g丙酮中沉澱。重複此等沉澱/重新懸浮步驟數次直至獲得淡褐色蓬鬆的沉澱物。將此沉澱物重新懸浮於DIW中並發現主要包含較薄及較長的銀奈米線路，幾乎不含小奈米微粒、大微粒及發光的三角形銀晶體，及主要含於丙酮相之不希望之微粒，及少量或銀奈米線路。

實例 2

由經純化之奈米線路製得之透明導體

藉由將包含實例1之經純化之銀奈米線路之油墨組合物及水中之HPMC旋轉塗布在玻璃底板上製備透明導體薄膜。亦同樣使用除了用於各合成及合成後丙酮清洗中之各自的多元醇溶劑外，同樣合成之銀奈米線路製備透明導體之相對樣品。表1顯示對於規定的薄片電阻率而言，極大地改良了由甘油溶劑獲得的經純化之銀奈米線路所形成的透明導體之透射及濁度，由於減少低寬高比奈米結構之數量及奈米線路中之稀釋劑直徑。

表 1

| | 無丙酮清洗 | 丙酮清洗 |
|-------|-------|------|
| 多元醇溶劑 | 乙二醇 | 甘油 |
| 透射% | 88.1 | 90.1 |
| 濁度% | 2.85 | 1.54 |
| 電阻率 | 25 | 24 |

實例 3

透明導電薄膜中發光物體之計數

藉由如實例2中描述之旋轉塗布製備導電薄膜結。藉由在顯微鏡下於約100×放大及在暗視野模式中對經純化的銀奈米線路形成之導電薄膜可視觀察確定低寬高比奈米結構之數量。獲得多框圖片並計數低寬高比奈米結構(圖2)。低寬高比奈米結構200通常比銀奈米線路更光亮、更短或更寬。特定言之，低寬高比奈米線路具有小於10之寬高比。平均計算各框之計數並轉變為每單位表面積。

圖2顯示兩種不同負載密度之薄膜中低寬高比奈米結構之計數，其對應各自的電阻、透射及濁度。特定言之，薄膜2之濁度係薄膜1之50%，至少某種程度上，低寬高比奈米結構數量較少。

表 2

| | 薄膜1 | 薄膜2 |
|--------------------------------|------------|------------|
| 電阻率 (Ohm/sq.) | 170 | 600 |
| 透射 (T%) | 92.6 | 93.1 |
| 濁度 (%) | 0.42 | 0.21 |
| 框架 | 低寬高比奈米結構計數 | 低寬高比奈米結構計數 |
| 1 | 11 | 2 |
| 2 | 9 | 4 |
| 3 | 8 | 6 |
| 4 | 9 | 3 |
| 5 | 8 | 2 |
| 6 | 8 | 4 |
| 7 | 7 | 5 |
| 8 | 5 | 2 |
| 9 | 13 | 2 |
| 10 | 11 | 6 |
| 平均奈米結構計數/框架 | 8.9 | 3.6 |
| 低寬高比奈米結構計數 /mm ² | 1070 | 433 |

本說明書所提及/或列於申請案資料表中之所有以上美

國專利、美國專利申請公開案、美國專利申請案、外國專利、外國專利申請案及非專利刊物，其整體內容皆以引用方式併入本文中。

從上文應可瞭解儘管已針對闡釋之目的描述了本發明特定實施例，但是仍可在不偏離本發明之精神及範圍之情況下進行各種修飾。是故，除附屬申請專利範圍外，本發明不受限制。

【圖式簡單說明】

圖1顯示根據此揭示內容之實施例藉由丙酮清洗而純化金屬奈米線路之過程；及

圖2顯示透明導體之單位面積中之奈米結構計數，其中寬高比小於10之奈米結構係經視覺識別並計數。

【主要元件符號說明】

| | |
|-----|------------|
| 100 | 純化銀奈米線路之過程 |
| 102 | 方塊 |
| 104 | 方塊 |
| 106 | 方塊 |
| 108 | 方塊 |
| 110 | 方塊 |
| 112 | 方塊 |
| 114 | 方塊 |
| 200 | 低寬高比奈米結構 |

七、申請專利範圍：

104年5月19日修正頁(本)
劃線

1. 一種分離金屬奈米線之方法，其包含：
 - (a) 提供包括以下物質之奈米結構之粗製混合物：寬高比為10或更高之金屬奈米線及寬高比不大於10之奈米結構，該粗製混合物係懸浮於多元醇溶劑中；
 - (b) 提供藉由水與該粗製混合物結合形成的第一經稀釋之粗製混合物；
 - (c) 提供藉由該第一經稀釋之粗製混合物與酮結合形成的經結合的酮混合物；
 - (d) 允許該經結合的酮混合物沉降以提供包含寬高比為10或更高之金屬奈米線之沉澱物，及包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液；及
 - (e) 移除包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之該上清液。
2. 如請求項1之方法，其進一步包含：
 - (f) 在移除該上清液後，使(d)之該沉澱物重新懸浮於水中以提供第二經稀釋之粗製混合物；及
 - (g) 重複步驟(c)至(f)。
3. 如請求項2之方法，其中寬高比為10或更高之該金屬奈米線係銀奈米線。
4. 如請求項2之方法，其中該多元醇溶劑係乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇或甘油。
5. 如請求項4之方法，其中該多元醇溶劑係甘油。
6. 如請求項2之方法，其中該酮係丙酮、甲基乙基酮

(MEK)、2-戊酮或3-戊酮。

7. 如請求項2之方法，其中該酮係丙酮。

8. 一種油墨組合物，其包含：

複數個寬高比為10或更高之金屬奈米線；

液態載劑，其中寬高比為10或更高之金屬奈米線係藉由以下步驟純化：

(a) 提供包括以下物質之奈米結構之粗製混合物：
寬高比為10或更高之該金屬奈米線及寬高比不大於10之該奈米結構，該粗製混合物係懸浮於多元醇溶劑中；

(b) 提供藉由水與該粗製混合物結合形成的第一經稀釋之粗製混合物；

(c) 提供藉由該第一經稀釋之粗製混合物與酮結合形成的經結合的酮混合物；

(d) 允許該經結合的酮混合物沉降以提供包含寬高比為10或更高之金屬奈米線之沉澱物，及包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液；及

(e) 移除包含至少一部分寬高比不大於10之奈米結構之上清液；

(f) 在移除該上清液後，使(d)之該沉澱物重新懸浮於水中以提供第二經稀釋之粗製混合物；及

(g) 重複步驟(c)至(f)。

9. 如請求項8之油墨組合物，其進一步包含黏度改質劑。

10. 如請求項8之油墨組合物，其進一步包含界面活性劑。

11. 如請求項9之油墨組合物，其中該黏度改質劑及銀奈米線之w/w比率係10:0.1。
12. 如請求項1之油墨組合物，其中該黏度改質劑係羥丙基甲基纖維素(HPMC)。
13. 如請求項8之油墨組合物，其中該酮係丙酮、甲基乙基酮(MEK)、2-戊酮或3-戊酮。
14. 一種導電薄膜，其包含：
 複數個具有寬高比為10或更高之銀奈米線之導電網路，該導電薄膜具有至少200 ohm/sq之電阻；及
 每平方毫米導電薄膜面積不多於1500個寬高比小於10之奈米結構。
15. 如請求項14之導電薄膜，其中該導電薄膜具有不大於0.5%之濁度。
16. 如請求項14之導電薄膜，其中該導電薄膜具有至少600 ohm/sq之電阻；及每平方毫米導電薄膜面積不多於500個寬高比小於10之奈米結構。
17. 如請求項16之導電薄膜，其中該導電薄膜具有不大於0.25%之濁度。

八、圖式：

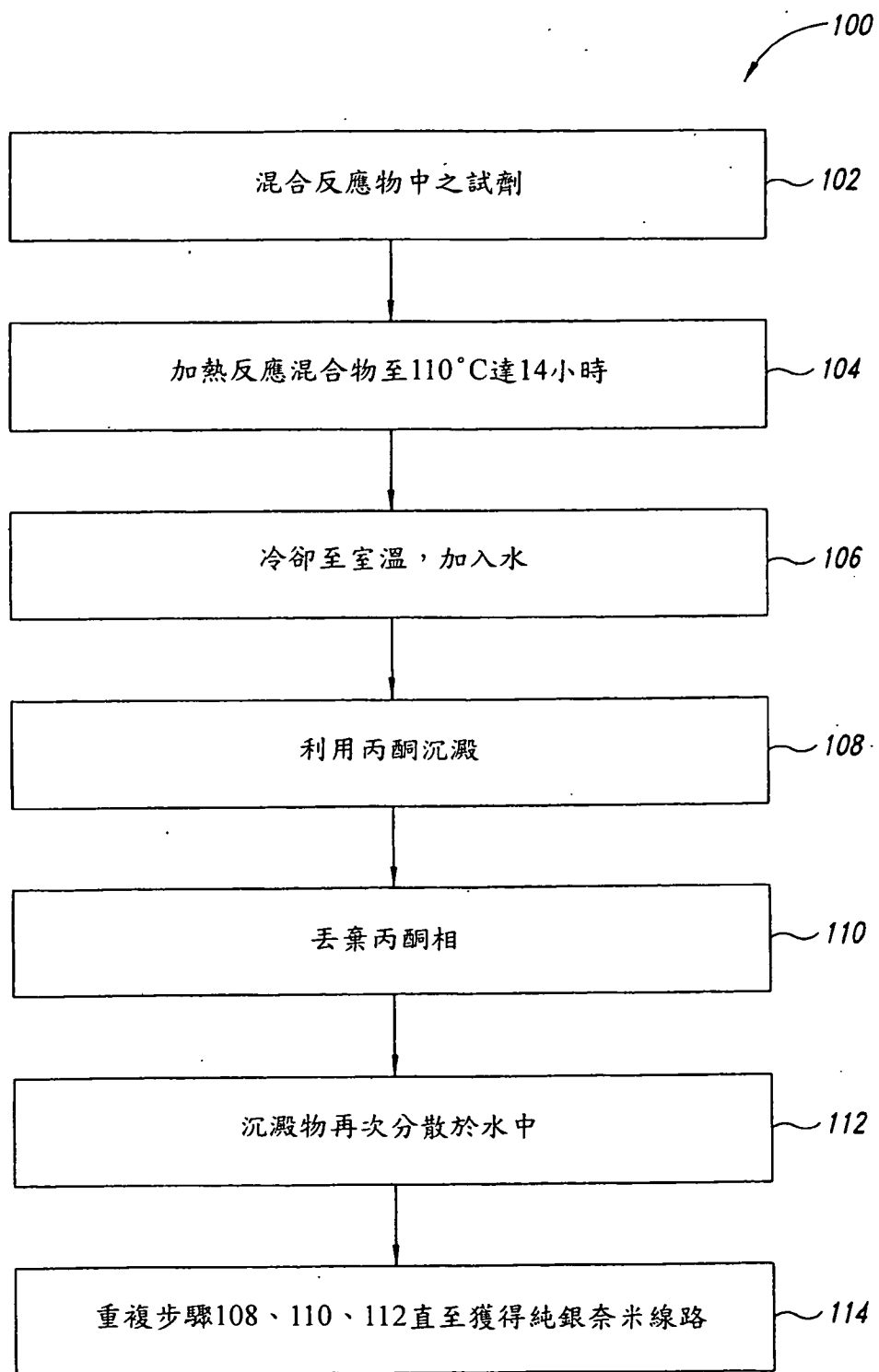


圖 1

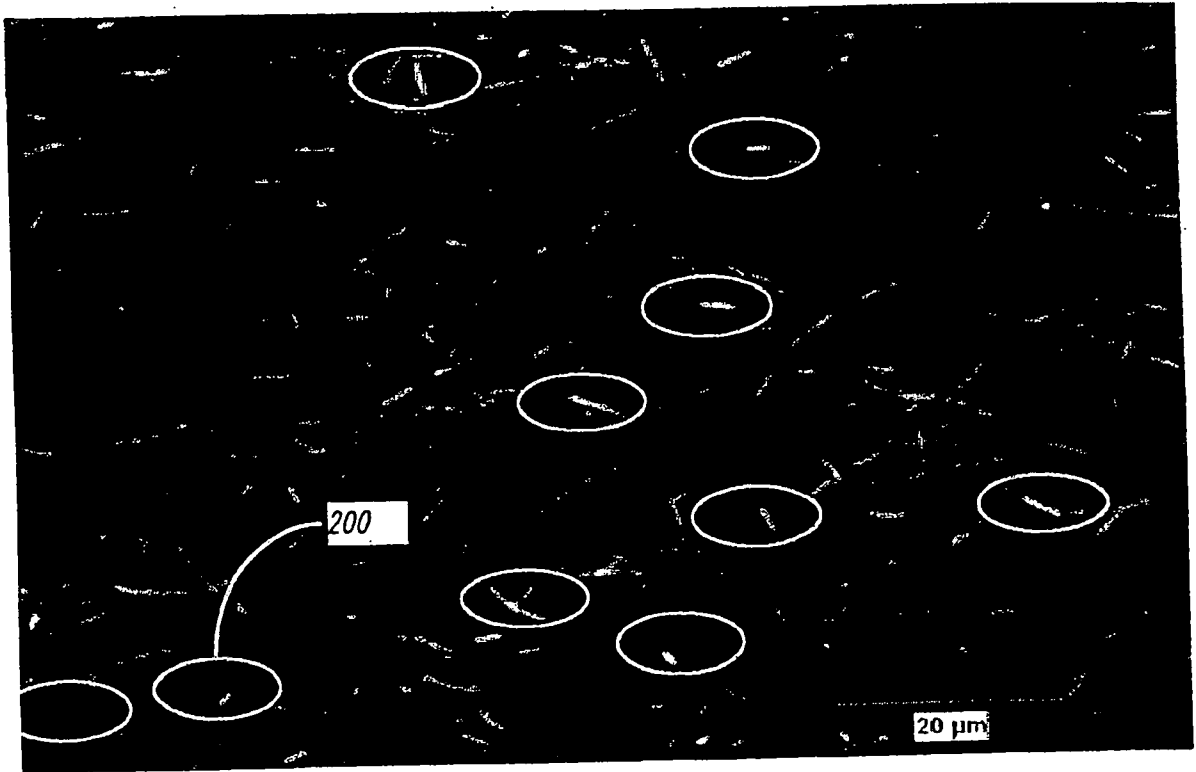


圖 2