



(21) 申請案號：108102747

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 01 月 24 日

(51) Int. Cl. : *C09D11/52 (2014.01)* *B05D1/00 (2006.01)*
B05D3/00 (2006.01) *B05D3/02 (2006.01)*
B05D3/12 (2006.01) *B05D5/12 (2006.01)*
H01B1/02 (2006.01) *H01B1/04 (2006.01)*
H01B5/14 (2006.01) *H01B13/00 (2006.01)*
B82Y40/00 (2011.01)

(30) 優先權：2018/01/24 美國 62/621,327

(71) 申請人：美商奈米 C 有限公司 (美國) NANO-C, INC. (US)
美國(72) 發明人：斯瓦拉傑 拉米許 SIVARAJAN, RAMESH (US)；里奇 梅莉莎 J RICCI,
MELISSA J. (US)；特里西 科琳 TREACY, COLLEEN (US)；維珍斯 維塔爾
VEJINS, VIKTOR (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：15 共 43 頁

(54) 名稱

製造非均勻剛性桿網狀物的方法

(57) 摘要

藉由各種方法來形成非均勻、剛性桿樣顆粒、例如金屬奈米線及碳奈米管之交錯隨機網狀物。所得組合提供獨特的且藉由任一個別組分自身無法獲得之特性。在一實施例中，藉由施加來自單獨來源之剛性桿組分在熱軋主表面上連續形成該等非均勻網狀物且將該後形成網狀物完全或部分地轉移至與該主表面直接接觸之移動網之接收表面上。在另一實施例中，藉由施加調配物在該主表面或熱軋上形成該等非均勻網狀物，該等調配物係非均勻、剛性桿樣顆粒在共用溶劑中之共穩定分散液。在又一實施例中，藉由使該接收表面與一個以上該主表面或熱軋接觸來形成該等非均勻網狀物。

Interlaced random networks of heterogeneous, rigid rod like particles such as metallic nanowires and carbon nanotubes are formed by various methods. The resulting combination provides characteristics that are unique and not attainable by either of the individual components on their own. In one of the embodiments, such heterogeneous networks are continuously formed on a master hot roller surface by application of the rigid rod components from separate sources and the post formed network is transferred fully or partially onto a receptor surface of a moving web directly in-contact with the master surface. In another embodiment the heterogenous networks are formed on the said master surface or hot roller by applying formulations that are co-stabilized dispersions of heterogeneous, rigid rod like particles in a common solvent. In yet another embodiment, such heterogeneous networks are formed by contacting the receptor surface with more than one such master surface or hot roller.

指定代表圖：

符號簡單說明：

100 . . . 熱輓表面

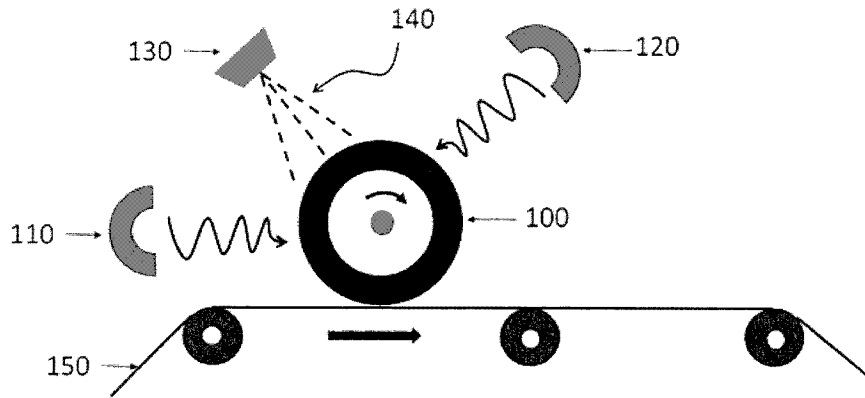
110 . . . 紅外加熱燈

120 . . . 紅外加熱燈

130 . . . 噴頭

140 . . . 共用溶劑

150 . . . 移動網



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造非均勻剛性桿網狀物的方法

【英文發明名稱】

METHODS FOR MANUFACTURING OF HETEROGENEOUS
RIGID ROD NETWORKS

【技術領域】

【0001】 所揭示標的物係屬形成非均勻、剛性桿組分及其他難以在適用於所有組分之共用溶劑系統中共穩定之分散劑之隨機網狀物的製造方法領域，包含用於尤其涵蓋顯示器、觸控螢幕、智慧窗、感測器、天線及太陽能電極之寬範圍應用之透明導電膜及塗層(TCF)領域。

【0002】 所揭示標的物係屬形成非均勻、剛性桿組分及其他難以在共用溶劑系統中共穩定之分散劑之隨機網狀物之製造方法領域，包含用於尤其涵蓋顯示器、觸控螢幕、智慧窗、感測器、天線及太陽能電極之寬範圍應用之透明導電膜及塗層(TCF)領域。本發明背景中之術語非均勻剛性桿網狀物係指藉由一個以上種類或類型之顆粒(例如不同種類之剛性桿樣金屬奈米線、碳奈米管或展示不同大小、形狀或縱橫比之其他顆粒(例如陶瓷或聚合物))形成之交錯隨機網狀物。在適用時，術語「非均勻」亦涵蓋形成交錯網狀物之每一類顆粒內之長度、直徑、形狀等之分散性。該等網狀物在本發明中亦稱為「雜合網狀物」、「雜合膜」或「雜合體」。此背景中之術語共用溶劑系統係指適於分散非均勻組分之溶劑。

【先前技術】

【0003】 已提出各種方法來製作藉由非均勻剛性桿形成之網狀物、

尤其闡述藉由碳奈米管及金屬奈米線形成之交錯網狀物。

【0004】 美國專利US 8,518,472 B2闡述藉由在基板上狹縫模具塗覆雙壁碳奈米管、然後摻雜碳奈米管來製備透明導電薄膜之方法。可經由在PVP存在下於乙二醇中還原硝酸銀之多元醇方法在基板上之碳奈米管塗層頂部形成銀奈米線。亦可單獨形成奈米線，然後滴加至塗層上，或在塗覆之前混合至碳奈米管油墨中。所形成銀奈米線具有17-80 nm直徑及2-5 μm 長度。與純淨碳奈米管膜相比，該等膜展示為可改良環境穩定性且改良導電性。

【0005】 美國專利申請案US 2011/0285019 A1闡述多種使用利用習用技術塗覆之金屬奈米線來製備透明導電薄膜之方法。該等金屬奈米線可包括銀奈米線及碳奈米管，但此一複合物之益處尚未闡述。可在任一數量之基板上使用輥塗、狹縫模具塗覆、噴塗或類似塗覆方法來製備該等膜。

【0006】 美國專利8,018,563 B2闡述使用金屬奈米線製備透明導電薄膜之方法。可將碳奈米管層施加於金屬奈米線層上方或下方，或以油墨形式直接共沈積於表面上。

【0007】 公開案WO 2016/172315 A1闡述自金屬奈米線及碳奈米管製備透明導電薄膜之方法。藉由任一類型之塗覆(包含桿塗、噴塗、狹縫模具塗覆或其他塗覆)將金屬奈米線(其可為銀奈米線)以層形式直接施加於基板上。然後藉由任一類型之印刷製程(包含絲網印刷、氣溶膠噴霧、柔版印刷或其他印刷)將碳奈米管施加於金屬奈米線塗層頂部。該等塗層可包含任一數量之添加劑。

【0008】 公開案US 2008/0292979 A1闡述自金屬奈米線製備透明導電薄膜之方法。可將碳奈米管與金屬奈米線摻和，或可將其以交替離散層

形式施加至基板上。該等薄膜可包含光可成像層或光敏層且可在塗覆之後圖案化。

【0009】 美國專利US 2014/0308524 A1闡述藉由在基板上交替沈積碳奈米管層及銀奈米線層來製備透明導電薄膜之方法。該等塗層可使用各種溶劑製得，且可包含黏合劑、樹脂或表面活性劑。其目的在於防止銀奈米線層中之氧化，同時改良整個膜之光學性質。不能形成碳奈米管及銀奈米線之共分散混合物。

【0010】 所有上述方法皆可解決形成金屬線-CNT雜合膜之某些態樣。然而，用於大規模製造雜合膜之可行路徑尚未由該等方法闡述，且亦不能藉由組合各個步驟來構建方法。

【發明內容】

【0011】 除其他剛性桿組分(例如金屬奈米桿、高縱橫比陶瓷或聚合顆粒)外，作為[0004]中所闡述分散液之一部分之剛性桿組分之一係單壁碳奈米管(SWCNT)。

【0012】 縱橫比(定義為顆粒之長度對直徑之比率)可大於1或大於10或自1至一百萬之任何值。縱橫比之非限制性實例包含約1:10、1:100、1:1,000、1:2,000、1:5,000、1:10,000及1:1,000,000。儘管具有該等高比率，但顆粒亦可具有高撓性程度。在整個本說明書中，所有該等高縱橫比顆粒皆稱為「剛性桿」顆粒。

【0013】 剛性桿顆粒之其他非窮舉性實例尤其包含單壁碳奈米管及其束、雙壁碳奈米管及其束、多壁碳奈米管及藉由其形成之束、石墨烯帶及其堆疊、由銀、銅、鎳或該等金屬與鈮、金之合金製得之金屬奈米線、高縱橫比陶瓷晶須及芳醯胺聚合分子。

【0014】 剛性桿樣分子在水性介質或其他溶劑系統中形成分散液且其在實踐有用之持續時間內進一步穩定之能力取決於顆粒間相互作用及分散顆粒與溶劑分子之相互作用。然而，剛性桿之亞穩定或甚至穩定分散液可因痕量雜質、熱、輻射、剪切力或彼等之組合而瞬間或最終去穩定。瞬間去穩定之剛性桿可在(例如)數秒、10分鐘或30分鐘內去穩定。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約30秒、小於約1分鐘、小於約5分鐘、小於約10分鐘或小於約30分鐘內。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約30分鐘內。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約10分鐘內。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約5分鐘內。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約1分鐘內。在一些實施例中，瞬間去穩定發生於小於約30秒內。最終去穩定之剛性桿可在(例如)數小時、數天或數週內去穩定。在一些實施例中，最終去穩定發生於至少約一小時、一天或一週內。在一些實施例中，最終去穩定發生於至少約一週內。在一些實施例中，最終去穩定發生於至少約一天內。在一些實施例中，最終去穩定發生於至少約一小時內。

【0015】 該去穩定可引起不可逆之大規模聚集(從而使得分散相與溶劑完全分離)或觸發形成微聚集物(從而產生部分不穩定性)。在可經由蒸發實質上去除溶劑之前，經由天然蒸發或所設計蒸發製程逐漸或突然損失溶劑亦可觸發分散相之不穩定性。

【0016】 通常藉由以下方式在各種基板材料上製作呈支撐膜形式之剛性桿顆粒之非織造、隨機網狀物：使用剛性桿於適宜溶劑中之分散液沈積濕潤膜，隨後藉由乾燥製程自沈積於該等基板上之濕潤膜蒸發溶劑。然而，在可經由蒸發實質上去除溶劑之前，經由乾燥製程蒸發溶劑可觸發分

散相之不穩定性，從而使得在表面下沈積較差品質之網狀物或膜。

【0017】 產生較差品質網狀物或膜之該去穩定通常發生，不論沈積方法如何，例如旋塗、噴塗、狹縫模具塗覆、凹版塗覆、浸塗或其中將濕潤膜直接沈積於目標基板、尤其不能加熱至高於某一最大溫度之塑膠基板上之任一類似方法。

【0018】 在一類以上剛性桿顆粒存在於共用溶劑系統中時(例如非均勻桿網狀物)，控制該去穩定之能力進一步受限。

【0019】 [0026]及[0027]中所概述之原因形成研發在基板上連續、捲至捲產生剛性桿網狀物、尤其由一類以上高縱橫比剛性桿顆粒組成者之可靠及成本有效方法之主要障礙。

【0020】 本申請案揭示克服上述困難且使得能夠在各類基板(例如玻璃、塑膠、陶瓷及金屬)上沈積非均勻剛性桿網狀物之方法。

【0021】 特定而言，該方法闡述導電及光學透明雜合膜之形成。

【0022】 對於本發明中所闡述之一個實施例，第一步驟係在一種共用溶劑系統中共穩定不同種類之剛性桿樣顆粒(例如碳奈米管群體及金屬奈米線群體)。可向混合物中引入穩定劑、表面活性劑及共溶劑以實現穩定性。

【0023】 剛性桿樣SWCNT於水或其他溶劑系統中之分散液已尤其詳細闡述於Smalley (US 7,125,502)及其中所引用參考文獻之窮舉性列表中。Sivarajan等人(US 9,340,697；US9,296,912)及其他文獻(US 8,771,628)進一步闡述包括單壁碳奈米管之油墨及分散液，該等單壁碳奈米管分散為單一分散劑且藉由可去除分子添加劑或可去除非剛性桿型聚合添加劑(例如聚碳酸丙二酯)進行穩定。藉助或不藉助可去除或不可去除表面活性

劑及分散助劑，使用各種有機衍生物基團共價或非共價化學衍生(亦稱為官能化)碳奈米管(單壁、雙壁或多壁)以將其分散於水或有機溶劑中係在文獻中充分記載之製程。因此，不論用於本發明所闡述沈積方法之分散液類型或溶劑類型或碳奈米管類型如何，所有該等上述分散液皆稱為碳奈米管分散液。

【0024】亦已闡述銀奈米線在各種溶劑系統中之穩定分散液，包含 D. A. Dinh 等人，*Rev. in Adv. Sci. and Eng.* **2**, 4 (2013)。該等分散液作為導電電極之沈積亦已闡述於以下文獻中：A. T. Fried 等人，14th International Conference on Nanotechnology, Toronto, ON, 2014, pp. 24-26 及 V. Scardaci 等人，*Small* **7**, 18 (2011)。

【0025】在一實施例中，可設想，可使含有或不含表面活性劑或聚合添加劑(如聚乙烷基吡咯啶(PVP))之銀奈米線群體與 SWCNT 之分散群體一起在共用溶劑中共穩定以形成非均勻桿分散液。

【0026】在又一實施例中，可設想，藉由在溶劑系統中使用一或多種聚合物或表面活性劑共穩定銀奈米線與碳奈米管之共分散群體來獲得銀奈米線及碳奈米管之非均勻群體。該等表面活性劑之實例包含聚(甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸)、聚(馬來酸)、聚(乙烷基膦酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚(乙烷基胺)鹽酸鹽、聚(L-離胺酸氫溴酸鹽)、聚(烯丙基胺鹽酸鹽)、聚(2-乙烷基-1-甲基吡啶鎊溴化物)、幾丁聚醣、聚(乳酸)、右旋糖酐、聚三葡萄糖、聚乙基亞胺、聚(乙烷基苄基三甲基氯化銨)、Triton X-100、Triton X-35、Brij 98、Brij 58、Brij 35、Tween 20、Sarkosyl、十二烷基硫酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、四丁基溴化銨、四丁基溴化鎂、四丁基氫氧化鎂、Span 20。

【0027】在又一實施例中，可設想，藉助常用表面活性劑(包含來自先前段落中所列示者或該等表面活性劑與聚合添加劑之組合)，藉由在溶劑系統中共穩定銀奈米線與碳奈米管之共穩定群體來獲得銀奈米線及碳奈米管之非均勻群體，聚合添加劑係(例如)聚乙烯基吡咯啉(PVP)或其他聚合物(例如聚(甲基丙烯酸)、聚(丙烯酸)、聚(馬來酸)、聚(乙烯基膦酸)、聚(苯乙烯磺酸)、聚丙稀醯胺、聚醯醯亞胺、聚(乙烯基胺)鹽酸鹽、聚(L-離胺酸氫溴化物)、聚(烯丙基胺鹽酸鹽)、聚(4-胺基苯乙烯)、聚(乙二醇)雙(2-胺基乙基)、聚(2-乙基-1-甲基吡啶鎊溴化物)、幾丁聚醣、聚(丙交酯-共-乙交酯)、聚(乳酸)、聚己內酯、右旋糖酐、纖維素及纖維素衍生物、聚三葡萄糖、聚乙二醇、聚乙烯亞胺、聚乙烯醇、聚(馬來酸酐)、聚丙稀腈、聚(丙稀醯氯)、聚(乙烯基苄基氯)、聚(乙烯基苄基三甲基氯化銨))。

【0028】在又一實施例中，可設想，可藉由使用水或溶劑洗滌來去除形成非均勻膜之一部分之表面活性劑或穩定添加劑，從而在基板表面上留下非均勻剛性桿之互連網狀物。

【0029】在又一實施例中，可設想，藉由非均勻剛性桿之互連網狀物形成之膜係光學透明的且導電。該等膜可在本文之整個此說明中便利地稱為雜合透明導電膜(雜合TCF)。

【0030】可利用形成金屬奈米線或碳奈米管之網狀物之廣泛闡述。

【0031】亦已闡述由金屬奈米線及碳奈米管二者組成之雜合TCF。舉例而言，已將雜合TCF沈積於玻璃及聚對苯二甲酸乙二酯基板上(T. Ackermann等人，The 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), Waikiki Beach, HI, 2014,

pp.81-85)，用作發光二極體中之導電層(B. Liu等人，Appl. Phys. Lett. **106**, 3 (2015))，且包埋於可固化樹脂中(S. K. R. Pillai等人，Sci. Rep. **6** (2016))。該等雜合TCF已展示為撓性(J. Lee等人，ACS Appl. Mater. Interfaces **6**, 14 (2014))及(T. Tokuno等人，Nanoscale Res. Lett. **7**, 1 (2012))及彈性(J. Y. Woo等人，Nanotechnology **25**, 28 (2014))。

【0032】 在本說明書通篇中，藉由金屬奈米線及任一類型碳奈米管(包含多壁、雙壁、少壁及單壁)形成之該等交錯網狀物亦稱為金屬-CNT雜合網狀物或雜合膜。更具體而言，在使用銀奈米線及碳奈米管形成此一網狀物時，其稱為銀-CNT雜合體或銀-CNT雜合膜。

本發明之簡單說明

【0033】 本發明背景中之術語非均勻剛性桿網狀物係指藉由一個以上種類或類型之顆粒(例如不同種類之剛性桿樣金屬奈米線、碳奈米管或展示不同大小、形狀或縱橫比之其他顆粒(例如陶瓷或聚合物))形成之交錯隨機網狀物。在適用時，術語「非均勻」亦涵蓋形成交錯網狀物之每一類顆粒內之長度、直徑、形狀等之分散性。該等網狀物在本發明中亦稱為「雜合網狀物」、「雜合膜」或「雜合體」。非均勻顆粒中之零者、一者或兩者可為桿。同樣，涵蓋涉及三個或更多個類型顆粒之組合物。

【0034】 用於塑膠基板之基於溶液之塗層或沈積方法所面臨之關鍵障礙係沈積高縱橫比、剛性桿樣顆粒。對於非剛性桿樣顆粒(例如分散於溶劑中之聚合物及陶瓷顆粒)而言，溶劑之緩慢蒸發並不引起任一嚴重問題。然而，高縱橫比、剛性桿樣顆粒(例如金屬奈米線及碳奈米管)面臨嚴重不穩定性且甚至在實質上蒸發溶劑之前分離以形成剛性桿分散劑之均勻網狀物。在本說明書之一些部分中，此問題稱為「濕潤膜不穩定性」。本

申請案藉由提供三類溶液以減小或甚至完全消除濕潤膜不穩定性問題來解決此特有問題。

【0035】 如本文所闡述之本發明之較佳實施例之特徵在於圓柱形輥形式。將圓柱形輥之表面拋光至較高程度。圓柱形輥表面之均方根(「RMS」)表面粗糙度可為(例如)約0.1-1 μm 、1-10 μm 或10-100 μm 。在一些實施例中，RMS粗糙度約為1-100 μm 。在一些實施例中，RMS粗糙度約為1-10 μm 。在一些實施例中，RMS粗糙度約為0.1-1 μm 。可將圓柱表面加熱至足以蒸發溶劑且將非均勻組分轉移至塑膠基板上之較高溫度。此溫度可介於約50°C至700°C或約30°C至700°C之間且可藉由先前技術中熟知之適宜內部或外部加熱機制(包含(但不限於)蒸汽、熱流體循環、電加熱或紅外輻射)來達成。在一些實施例中，溫度介於約30°C至700°C之間。在一些實施例中，溫度介於約50°C至700°C之間。此組件在本說明書中簡稱為熱輥。

【0036】 在如本文所闡述之本發明之較佳實施例中，其特徵在於在第一步驟中於該熱輥之表面上形成剛性桿網狀物或膜，然後在第二步驟中藉由接觸呈移動網或薄片形式之塑膠基板之表面進行轉移，其中網或薄片之移動係藉助不同組之輥進行。可在熱輥表面上瞬間形成剛性桿網狀物或膜，亦即在小於一小時內形成。可在數秒、10分鐘或30分鐘內於熱輥表面上形成剛性桿網狀物或膜。在一些實施例中，瞬間形成發生於小於約30秒、小於約1分鐘、小於約5分鐘、小於約10分鐘或小於約30分鐘內。在一些實施例中，瞬間形成發生於小於約30分鐘內。在一些實施例中，瞬間形成發生於小於約10分鐘內。在一些實施例中，瞬間形成發生於小於約5分鐘內。在一些實施例中，瞬間形成發生於小於約1分鐘內。在一些實施

例中，瞬間形成發生於小於約30秒內。

【0037】 在本發明之一實施例中，施加非均勻性顆粒於共用溶劑中之懸浮液，其中一或多種懸浮組分係呈剛性桿形式且將該懸浮液施加於熱輥表面上。該懸浮液可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。

【0038】 在一較佳實施例中，藉助狹縫模具塗覆或空氣噴霧方法或超音波噴霧方法將該單罐分散液(不論穩定、半穩定抑或較差穩定性)施加於熱輥表面上。舉例而言，在分散液之黏度大於10厘泊且不適於噴塗時，可藉助狹縫模具塗覆將分散液施加於熱輥表面上。

【0039】 在本發明之另一實施例中，在因溶劑系統不相容或因由懸浮顆粒所攜載電荷之性質而不能以單罐形式獲得非均勻組分之分散液時，可將一種以上來自多個罐之分散液自不同儲存系統同時施加於熱輥表面上。可藉助狹縫模具塗覆、空氣噴霧方法或超音波噴霧方法將個別分散液(不論穩定、半穩定或較差穩定性)施加於熱輥表面上。

【0040】 在本發明之一個其他實施例中，在因溶劑系統不相容或因其不同沸點及蒸發速率而不能將來自多個儲存罐之非均勻組分之分散液施加於單一熱輥的表面上時，可藉助狹縫模具塗覆、空氣噴霧或超音波噴塗將個別組分施加於不同組熱輥之表面上，但隨後將由此形成之單獨膜轉移至直接接觸之移動表面(呈移動網或薄片形式之共用、單一基板)上。

【圖式簡單說明】

【0041】 圖1：與呈網形式之移動基板連續接觸之熱輥表面之示意圖。藉由噴頭將顆粒之共穩定分散液施加於旋轉熱輥之表面上。亦展示在

多個位置處發射紅外輻射以幫助維持熱輥表面之溫度之燈。

【0042】 **圖2**：與呈網形式之移動基板連續接觸之熱輥表面之示意圖。兩個單獨噴頭同時將顆粒分散液施加於旋轉熱輥之表面上。亦展示在多個位置處發射紅外輻射以幫助維持熱輥表面之溫度之燈。

【0043】 **圖3**：具有與呈網形式之共用移動基板連續接觸之表面之多個熱輥的示意圖。藉由噴頭將顆粒之第一分散液施加於第一熱輥之表面上且藉由噴頭將第二分散液施加於第二熱輥之表面上。亦展示在多個位置處用於每一輥之發射紅外輻射以幫助維持熱輥表面之溫度之燈。

【0044】 **圖4**：與呈網形式之移動基板連續接觸之熱輥表面之示意圖。藉由狹縫模具將顆粒之共穩定分散液施加於旋轉熱輥之表面上。亦展示在多個位置處發射紅外輻射以幫助維持熱輥表面之溫度之燈。

【0045】 **圖5**：具有與呈網形式之共用移動基板連續接觸之表面之多個熱輥的示意圖。藉由狹縫模具將顆粒之第一分散液施加於第一熱輥之表面上且藉由噴頭將第二分散液施加於第二熱輥之表面上。亦展示在多個位置處用於每一輥之發射紅外輻射以幫助維持熱輥表面之溫度之燈。

【0046】 **圖6**：沈積於玻璃基板上之CNT膜之放大率為10,000×之掃描電子顯微照片，如實例1中所闡述。

【0047】 **圖7**：沈積於玻璃基板上之CNT膜之放大率為50,000×之掃描電子顯微照片，如實例1中所闡述。

【0048】 **圖8**：沈積於玻璃基板上之銀奈米線膜之放大率為10,000×之掃描電子顯微照片，如實例2中所闡述。

【0049】 **圖9**：沈積於玻璃基板上之銀奈米線膜之放大率為50,000×之掃描電子顯微照片，如實例2中所闡述。

【0050】 圖10：沈積於玻璃基板上之CNT-銀混合雜合膜之放大率為10,000×之掃描電子顯微照片，如實例3中所闡述。

【0051】 圖11：沈積於玻璃基板上之CNT-銀混合雜合膜之放大率為50,000×之掃描電子顯微照片，如實例3中所闡述。

【0052】 圖12：沈積於玻璃基板上之CNT-銀分層雜合膜之放大率為10,000×之掃描電子顯微照片，如實例4中所闡述。

【0053】 圖13：沈積於玻璃基板上之CNT-銀分層雜合膜之放大率為50,000×之掃描電子顯微照片，如實例4中所闡述。

【0054】 圖14：沈積於玻璃基板上之CNT-銀雙重雜合膜之放大率為10,000×之掃描電子顯微照片，如實例5中所闡述。

【0055】 圖15：沈積於玻璃基板上之CNT-銀雙重雜合膜之放大率為50,000×之掃描電子顯微照片，如實例5中所闡述。

【實施方式】

【0056】 本專利申請案主張2018年1月24日提出申請之美國專利申請案第62/621,327號之較早申請日期之權益，該申請案之內容之全部內容以引用方式併入本文中。

版權聲明

【0057】 本專利揭示內容可含有受版權保護之材料。如美國專利商標局之專利文件或記錄中所顯現，版權所有者不反對任何人對本專利文檔或專利揭示內容進行拓製，但將以其他方式保留所有版權。

【0058】 藉由各種方法來形成非均勻、剛性桿樣顆粒、例如金屬奈米線及碳奈米管之交錯隨機網狀物。所得組合提供不可藉由任一個別組分自身獲得之獨特特性。在一實施例中，藉由施加來自單獨來源之剛性桿組

分在熱輥主表面上連續形成該等非均勻網狀物且將後形成網狀物完全或部分地轉移至與該主表面直接接觸之移動網之接收表面上。在另一實施例中，藉由施加調配物在該主表面上形成該等非均勻網狀物，該等調配物係非均勻、剛性桿樣顆粒在適用於每一顆粒之共用溶劑中之共穩定分散液。在又一實施例中，藉由使該接收表面與一個以上該主表面接觸來形成該等非均勻網狀物。

【0059】 本發明之一實施例展示於圖1中，其展示非均勻性顆粒在共用溶劑[140]中之懸浮液，其中一或多種懸浮組分係呈剛性桿形式且使用噴頭[130]將該懸浮液施加於熱輥表面[100]上，該噴頭可為空氣噴頭或超音波噴頭或彼等之組合。該懸浮液可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將在第一步驟中形成於熱輥表面[100]上之包括剛性桿及非剛性桿顆粒之瞬間剛性桿網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒組成之膜轉移至呈移動網[150]形式之撓性塑膠基板的表面上。在略微修改之實施例中，[150]可為在第二步驟中藉由接觸來攜載呈剛性薄片形式之基板之輸送帶，其中藉助不同組輥來移動網或薄片。圖中亦展示發射紅外輻射之紅外加熱燈[110]及[120]，其幫助維持熱輥表面之溫度介於約30°C與700°C之間，且視情況置於噴頭[130]之位置之前及之後的位置。

【0060】 在圖2中所展示之本發明之另一實施例中，可自不同儲存系統施加一種以上之來自多個罐之分散液，其可採用一個以上噴頭同時施加於熱輥表面[200]上，兩個噴頭在圖中展示為[230]及[240]。可藉助空氣噴霧方法或超音波噴霧方法或藉由二者之組合將個別分散液(不論穩定、

半穩定或較差穩定性)施加於熱輥表面上。此實施例可用於(例如)在因溶劑系統不相容或因由懸浮顆粒所攜載電荷之性質而不能以單罐形式獲得非均勻組分之分散液時。

【0061】 藉助獨立噴頭**[230]**及**[240]**施加之該等懸浮液可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將在第一步驟中形成於熱輥表面**[200]**上之源自包括剛性桿及非剛性桿顆粒之組合噴霧混合物**[260]**之瞬間剛性桿網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒組成之膜轉移至呈移動網**[250]**形式之撓性塑膠基板的表面上。在略微修改之實施例中，**[250]**可為在第二步驟中藉由接觸來攜載呈剛性薄片形式之基板之輸送帶，其中藉助不同組輥來移動網或薄片。圖中亦展示發射紅外輻射之紅外加熱燈**[210]**及**[220]**，其幫助維持熱輥表面之溫度介於約30℃與700℃之間，且視情況置於噴頭**[230]**及**[240]**之位置之前及之後的位置。

【0062】 在如圖3中所展示之本發明之一個其他實施例中，將個別組分施加於不同組之所展示熱輥**[300A]**及**[300B]**之表面上。在此實施例中，藉助第一噴頭**[330A]**施加第一懸浮液**[340A]**且**[340A]**可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將形成於第一熱輥表面**[300A]**上之僅包括剛性桿、剛性桿顆粒及非剛性桿顆粒之瞬間網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒**[200]**組成之膜轉移至呈移動網**[350]**形式之撓性塑膠基板的表面上。同樣，藉助第二噴頭**[330B]**施加之第二懸浮液**[340B]**可呈共穩定、單

罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將形成於第二熱輥表面[300B]上之僅包括剛性桿、剛性桿顆粒及非剛性桿顆粒之瞬間網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒[200]組成之膜轉移至呈移動網[350]形式之撓性塑膠基板的表面上。在略微修改之實施例中，[350]可為在第二步驟中藉由接觸來攜載呈剛性薄片形式之基板之輸送帶，其中藉助不同組輥來幫助網或薄片之移動。圖中亦展示發射紅外輻射之加熱燈[310A]/[320A]及[310B]/[320B]之組，其幫助維持熱輥表面之溫度，且視情況置於噴頭[330A]及[330B]之位置之前及之後的位置。此實施例可用於在因溶劑系統不相容或因其不同沸點及蒸發速率而不能將來自多個儲存罐之非均勻組分之分散液施加於單一熱輥的表面上時。

【0063】 在本發明之另一實施例中，在圖4中展示非均勻性顆粒於共用溶劑[430]中之黏性懸浮液，其中一或多種懸浮組分係呈剛性桿形式且使用狹縫模具頭[440]將該懸浮液施加於熱輥表面[400]上。該懸浮液可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。黏性懸浮液可具有大於10厘泊之黏度。將在第一步驟中形成於熱輥表面[400]上之包括剛性桿及非剛性桿顆粒之瞬間剛性桿網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒組成之膜轉移至呈移動網[450]形式之撓性塑膠基板的表面上。在略微修改之實施例中，[450]可為在第二步驟中藉由接觸來攜載呈剛性薄片形式之基板之輸送帶，其中藉助不同組輥來移動網或薄片。圖中亦展示發射紅外輻射之紅

外加熱燈[410]及[420]，其幫助維持熱輥表面之溫度，且視情況置於狹縫模具塗覆頭[440]之位置之前及之後的位置。

【0064】如圖3中所展示之本發明之另一實施例可用於來自多個儲存罐之非均勻組分的分散液因以下因素而不能施加於單一熱輥表面上時：溶劑系統不相容，或其具有不同沸點及蒸發速率，或一種懸浮液係不適於噴塗之高黏性液體。在此情形下，將個別組分施加於如所展示不同組之熱輥[500A]及[500B]之表面上。在此實施例中，藉助狹縫模具塗覆頭[540A]施加之第一懸浮液[530A]可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將形成於第一熱輥表面[500A]上之僅包括剛性桿、剛性桿顆粒及非剛性桿顆粒之瞬間網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒組成之膜轉移至呈移動網[550]形式之撓性塑膠基板的表面上。同樣，藉助噴頭[530B]施加之第二懸浮液[540B]可呈共穩定、單罐分散液(具有超過一週之較長儲存穩定性)或半穩定單罐分散液(具有不超過24小時之有限穩定性)或較差穩定性單罐分散液(其需要在使用點處進行機械攪動或超音波分散)之形式。將形成於第二熱輥表面[500B]上之僅包括剛性桿、剛性桿顆粒及非剛性桿顆粒之瞬間網狀物或膜或僅由非剛性桿顆粒組成之膜轉移至呈移動網[550]形式之撓性塑膠基板的表面上。在略微修改之實施例中，[550]可為在第二步驟中藉由接觸來攜載呈剛性薄片形式之基板之輸送帶，其中藉助不同組輥來移動網或薄片。圖中亦展示發射紅外輻射之加熱燈[510A]/[520A]及[510B]/[520B]之組，其幫助維持熱輥表面之溫度介於30℃與700℃之間，且視情況分別置於狹縫模具塗覆頭[540A]、噴塗頭

[530B]之位置之前及之後的位置。

【0065】 在一些實施例中，目標表面係撓性或剛性金屬、玻璃、陶瓷、矽或塑膠基板。塑膠基板之非限制性實例包含聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)、聚氯乙烯(PVC)、聚醯胺、聚醯亞胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)、聚碳酸酯、聚胺基甲酸酯、聚氯乙烯(PVC)、聚偏二氯乙烯(PVDC)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚環氧化物、酚樹脂、聚矽氧、聚乳酸(PLA)、聚醚醚酮(PEEK)、聚醚醯亞胺、呋喃、聚砒、天然橡膠、氯丁橡膠及聚丁二烯。

實例

實例1：沈積於玻璃基板上之CNT膜之製備

【0066】 將CNT油墨之所製備分散液在浴超音波器中超音波處理10分鐘。將3"×2"大小之預清洗玻璃基板加熱至100 °C。使用噴嘴頻率為120kHz且設置於電腦控制性3軸機器人臂上之超音波噴頭將CNT油墨沈積於表面上。噴霧器沈積50層材料，總計9.1 ml CNT油墨。在噴霧沈積結束之後，如下所述來量測試樣之薄片電阻及光學透明度。

【0067】 使用具有SP4-40085TBY尖端且連結至Keithley 2100 6 ½-數位解析度數位萬用表之Lucas Labs S-302-4 4點探針台來量測膜電阻。將所觀察電阻值乘以幾何校正因子4.53以獲得報告薄片電阻且以歐姆/平方之單位來表示。使用Shimadzu UV-1601PC UV-可見光分光光度計(其經類似之預清洗玻璃基板基線化)量測膜之光學透明度。CNT膜在大於80%之光學透射率下展示小於700歐姆/平方之薄片電阻。藉由掃描電子顯微術在不同等級下檢驗CNT膜之表面及形態。此膜在10,000×及50,000×

放大率下之顯微照片分別展示於圖6及7中。

實例2：沈積於玻璃基板上之銀膜之製備

【0068】 使用去離子水將具有30 nm直徑及15 μm 長度之銀奈米線之市售分散液稀釋至濃度為50 $\mu\text{g/ml}$ ，然後在浴超音波器中超音波處理10分鐘。將3"×2"大小之預清洗玻璃基板加熱至100°C。使用先前部分中所闡述之超音波噴頭將銀油墨沈積於表面上。噴霧器沈積195層材料，總計12.4 ml銀油墨。

【0069】 如先前部分中所闡述來量測薄片電阻。使用Qualtech濁度計量測光學透明度及光學濁度。銀膜在大於91%之光學透射率及3.1%之光學濁度下展示小於30歐姆/平方之薄片電阻。藉由掃描電子顯微術在不同等級下檢驗銀膜之表面及形態。此膜在10,000×及50,000×放大率下之顯微照片分別展示於圖8及9中。

實例3：沈積於玻璃基板上之CNT-銀混合雜合膜之製備

【0070】 使用去離子水將具有30 nm直徑及15 μm 長度之銀奈米線之市售分散液稀釋至濃度為50 $\mu\text{g/ml}$ 。以7:2之重量比率混合銀奈米線油墨與CNT油墨之所製備分散液，然後在浴超音波器中超音波處理10分鐘。成功CNT-銀雜合油墨並不形成聚集物。

【0071】 將3"×2"大小之預清洗玻璃基板加熱至100°C。使用先前部分中所闡述之超音波噴頭將CNT-銀雜合油墨沈積於表面上。噴霧器沈積195層材料，總計12.6 ml CNT-銀混合雜合油墨。

【0072】 如先前部分中所闡述使用Lucas Labs S-302-4 4點探針台及Qualtech濁度計來量測試樣之薄片電阻、光學透明度及光學濁度。CNT-銀混合雜合膜在大於89%之光學透射率及2.9%之光學濁度下展示小

於40歐姆/平方之薄片電阻。藉由掃描電子顯微術在不同等級下檢驗CNT-銀混合雜合膜之表面及形態。此膜在10,000×及50,000×放大率下之顯微照片分別展示於圖10及11中。

實例4：沈積於玻璃基板上之CNT-銀分層雜合膜之製備

【0073】 使用去離子水將具有30 nm直徑及15 μm長度之銀奈米線之市售分散液稀釋至濃度為50 μg/ml，然後在浴超音波器中超音波處理10分鐘。將3"×2"大小之預清洗玻璃基板加熱至100℃。使用先前部分中所闡述之超音波噴頭將銀油墨沈積於表面上。噴霧器沈積153層材料，總計9.7 ml銀油墨。然後將CNT油墨之所製備分散液在浴超音波器中超音波處理10分鐘。使用相同超音波噴頭將CNT油墨沈積於表面上。噴霧器沈積42層材料，總計2.5 ml CNT油墨。

【0074】 如先前部分中所闡述使用Lucas Labs S-302-4 4點探針台及Qualtech濁度計來量測試樣之薄片電阻、光學透明度及光學濁度。CNT-銀分層雜合膜在大於87%之光學透射率及2.1%之光學濁度下展示小於30歐姆/平方之薄片電阻。藉由掃描電子顯微術在不同等級下檢驗CNT-銀分層雜合膜之表面及形態。此膜在10,000×及50,000×放大率下之顯微照片分別展示於圖12及13中。

實例5：沈積於玻璃基板上之CNT-銀雙重雜合膜之製備

【0075】 使用去離子水將具有30 nm直徑及15 μm長度之銀奈米線之市售分散液稀釋至濃度為50 μg/ml，然後在浴超音波器中超音波處理10分鐘。亦將CNT油墨之所製備分散液單獨在浴超音波器中超音波處理10分鐘。將3"×2"大小之預清洗玻璃基板加熱至100℃。使用噴嘴頻率為120kHz且設置於電腦控制性3軸機器人臂上之雙饋超音波噴頭將銀油墨及

CNT油墨沈積於表面上。噴霧器沈積129層材料，總計8.7 ml銀油墨及2.4 ml CNT油墨。

【0076】如先前部分中所闡述使用Lucas Labs S-302-4 4點探針台及Qualtech濁度計來量測試樣之薄片電阻、光學透明度及光學濁度。CNT-銀雙重雜合膜在大於91%之光學透射率及2.3%之光學濁度下展示小於35歐姆/平方之薄片電阻。藉由掃描電子顯微術在不同等級下檢驗CNT-銀雙重雜合膜之表面及形態。此膜在10,000×及50,000×放大率下之顯微照片分別展示於圖14及15中。

實例6：共沈積於聚酯上之CNT-銀雜合膜之製備

【0077】將3 mL具有30 nm直徑及15 μm長度之銀奈米線之市售分散液浴超音波處理30秒(否則按接收狀態使用)，且與3 mL所製備CNT油墨分散液(光學密度=10，在550 nm下)混合。將CNT油墨在使用之前浴超音波處理5 min。組合兩種油墨與等體積之異丙醇並再浴超音波處理30秒。

【0078】將雜合油墨之50微米濕潤膜在30 mm/min之塗覆速度及65 °C之塗覆器熱板溫度下使用桿塗覆器施加至聚酯膜上。然後在65 °C與100 °C之間加熱濕潤膜以去除沈積流體。施加兩(2)個塗層，使沈積流體在施加之間完全蒸發，並在兩次沈積之間使膜旋轉180°。

【0079】共沈積CNT-銀雜合膜在93.1%之光學透射率及1.27%之光學濁度下展示60-70歐姆/平方之薄片電阻。

實例7：聚酯上之CNT-銀分層雜合膜之製備

【0080】將2.8 mL具有30 nm直徑及15 μm長度之銀奈米線之市售分散液添加至6 mL水中並浴超音波處理30秒。添加8.8 mL異丙醇，且再

浴超音波處理30秒。

【0081】 將銀油墨之50微米濕潤膜在30 mm/min之塗覆速度及65°C之塗覆器熱板溫度下使用桿塗覆器施加至3"×6.5"聚酯膜上。然後在65°C與100°C之間加熱濕潤膜以去除沈積流體。施加兩(2)個塗層，使沈積流體在施加之間完全蒸發，並在兩次沈積之間使膜旋轉180°。沈積於膜上之純銀油墨之總量為0.195 mL。

【0082】 當在浴超音波器中單獨超音波處理10分鐘之後，向預加熱至100°C之乾燥銀奈米線膜之6"×2"部分噴霧18層(2.18 mL) CNT油墨之所製備分散液(550 nm下之光學密度=1)。使用噴嘴頻率為120kHz且設置於電腦控制性3軸機器人臂上之單饋超音波噴頭將CNT油墨沈積於表面上。

【0083】 CNT-銀分層雜合膜在96.6%之光學透射率及0.97%之光學濁度下展示62歐姆/平方之薄片電阻。

【0084】 如熟習此項技術者藉由閱讀本發明所明瞭，可以除上文具體所揭示形式外之形式呈現本發明之其他實施例。上述特定實施例由此視為闡釋性並而非限制性。熟習此項技術者僅使用常規實驗即可認識或能夠確定本文所闡述具體實施例之許多等效內容。儘管已在前述闡釋性實施例中闡述及闡釋本發明，但應理解，本發明僅以實例方式給出，且可作出實施本發明之細節之諸多變化，此並不背離僅受限於下文申請專利範圍之本發明之精神及範圍。可組合所揭示實施例之特徵並以屬本發明之範圍及精神內之各種方式來重排。本發明範圍係如隨附申請專利範圍及其等效內容中所陳述，而非受限於前述說明中所含之實例。

【符號說明】

【0085】

100	熱輥表面
110	紅外加熱燈
120	紅外加熱燈
130	噴頭
140	共用溶劑
150	移動網
200	熱輥表面
210	紅外加熱燈
220	紅外加熱燈
230	噴頭
240	噴頭
250	移動網
260	組合噴霧混合物
300A	熱輥/第一熱輥表面
300B	熱輥/第二熱輥表面
310A	加熱燈
310B	加熱燈
320A	加熱燈
320B	加熱燈
330A	第一噴頭
330B	第二噴頭
340A	第一懸浮液
340B	第二懸浮液

350	移動網
400	熱輥表面
410	紅外加熱燈
420	紅外加熱燈
430	共用溶劑
440	狹縫模具頭/狹縫模具塗覆頭
450	移動網
500A	熱輥/第一熱輥表面
500B	熱輥/第二熱輥表面
510A	加熱燈
510B	加熱燈
520A	加熱燈
520B	加熱燈
530A	第一懸浮液
530B	噴頭/噴塗頭
540A	狹縫模具塗覆頭
540B	第二懸浮液
550	移動網



201936806

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

製造非均勻剛性桿網狀物的方法

【英文發明名稱】**METHODS FOR MANUFACTURING OF HETEROGENEOUS
RIGID ROD NETWORKS****【中文】**

藉由各種方法來形成非均勻、剛性桿樣顆粒、例如金屬奈米線及碳奈米管之交錯隨機網狀物。所得組合提供獨特的且藉由任一個別組分自身無法獲得之特性。在一實施例中，藉由施加來自單獨來源之剛性桿組分在熱輥主表面上連續形成該等非均勻網狀物且將該後形成網狀物完全或部分地轉移至與該主表面直接接觸之移動網之接收表面上。在另一實施例中，藉由施加調配物在該主表面或熱輥上形成該等非均勻網狀物，該等調配物係非均勻、剛性桿樣顆粒在共用溶劑中之共穩定分散液。在又一實施例中，藉由使該接收表面與一個以上該主表面或熱輥接觸來形成該等非均勻網狀物。

【英文】

Interlaced random networks of heterogeneous, rigid rod like particles such as metallic nanowires and carbon nanotubes are formed by various methods. The resulting combination provides characteristics that are unique and not attainable by either of the individual components on their own. In one of the embodiments, such heterogeneous networks are continuously formed on a master hot roller surface by application of

the rigid rod components from separate sources and the post formed network is transferred fully or partially onto a receptor surface of a moving web directly in-contact with the master surface. In another embodiment the heterogenous networks are formed on the said master surface or hot roller by applying formulations that are co-stabilized dispersions of heterogeneous, rigid rod like particles in a common solvent. In yet another embodiment, such heterogeneous networks are formed by contacting the receptor surface with more than one such master surface or hot roller.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100	熱輥表面
110	紅外加熱燈
120	紅外加熱燈
130	噴頭
140	共用溶劑
150	移動網

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種在目標表面上沈積包括非均勻顆粒之膜之方法，其中該方法包括藉由噴塗或狹縫模具塗覆在旋轉熱輥之表面上施加包括懸浮於共用溶劑中之該等非均勻顆粒之分散液，且該熱輥與呈移動網或薄片形式之該目標基板直接接觸。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該等分散、非均勻顆粒中之一者係縱橫比超過約1之剛性桿顆粒。

【第3項】

如請求項1之方法，其中該等分散顆粒中之一者係銀奈米線。

【第4項】

如請求項1之方法，其中該等分散顆粒中之一者係選自單壁碳奈米管、雙壁碳奈米管或多壁碳奈米管或其化學衍生物之群。

【第5項】

一種在目標表面上沈積包括非均勻顆粒之膜之方法，其中該方法包括藉由噴塗或狹縫模具塗覆在旋轉熱輥之表面上施加包括分散於第一溶劑中之該等非均勻顆粒中之一者的第一分散液，隨後藉由噴塗或狹縫模具塗覆在相同旋轉熱輥之該表面上施加包括分散於第二溶劑中之該等非均勻顆粒中之另一者的第二分散液，且該熱輥與呈移動網或薄片形式之該目標基板直接接觸。

【第6項】

如請求項5之方法，其中該第一分散液或該第二分散液中之該等分

散、非均勻顆粒中之一者係縱橫比超過約1之剛性桿樣顆粒。

【第7項】

如請求項5之方法，其中該第一分散液或該第二分散液中之該等分散顆粒中之一者係銀奈米線。

【第8項】

如請求項5之方法，其中該第一懸浮液或該第二懸浮液中之該等分散顆粒中之一者係選自單壁碳奈米管、雙壁碳奈米管或多壁碳奈米管或其化學衍生物之群。

【第9項】

一種在目標表面上沈積包括非均勻顆粒之膜之方法，其中該方法包括藉由噴塗或狹縫模具塗覆在第一旋轉熱輥之表面上施加包括懸浮於第一溶劑中之該等非均勻顆粒中之一者的第一分散液，隨後藉由噴塗或狹縫模具塗覆在第二旋轉熱輥之表面上施加包括懸浮於第二溶劑中之該等非均勻顆粒中之另一者的第二分散液，其中該等第一及第二熱輥二者皆與呈移動網或薄片形式之該目標基板直接接觸。

【第10項】

如請求項9之方法，其中該第一分散液或該第二分散液中之該等懸浮、非均勻顆粒中之一者係縱橫比超過1之剛性桿樣顆粒。

【第11項】

如請求項9之方法，其中該第一分散液或該第二分散液中之該等分散顆粒中之一者係銀奈米線。

【第12項】

如請求項9之方法，其中該第一分散液或該第二分散液中之該等分散

顆粒中之一者係選自單壁碳奈米管、雙壁碳奈米管或多壁碳奈米管或其化學衍生物之群。

