



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410801 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102115035

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C09D11/00 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H05K3/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/26

日本

2012-101049

(71)申請人：國立大學法人大阪大學 (日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

奧野製藥工業股份有限公司 (日本) OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：菅沼克昭 SUGANUMA, KATSUAKI (JP)；大塚邦顯 OHTSUKA, KUNIAKI (JP)；
村橋浩一郎 MURAHASHI, KOICHIRO (JP)；竹村康孝 TAKEMURA, YASUTAKA
(JP)；內田博 UCHIDA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

透明導電性油墨及透明導電圖型之形成方法

TRANSPARENT CONDUCTIVE INK AND PRODUCTION METHOD OF TRANSPARENT
CONDUCTIVE PATTERN

(57)摘要

本發明提供可使用金屬奈米線及/或金屬奈米管作為導電成分，形成兼具導電性及光透過性之塗膜之透明電性油墨、及使用其而以簡易之製造步驟形成透明導電圖型，且可抑制製造成本及環境負荷之透明導電圖型形成方法。將金屬奈米線與金屬奈米管之至少一者分散於具有包含分子量之範圍為 150~500 之有機化合物且在 25°C 之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之形狀保持材之分散介質中作成透明導電性油墨，使用該透明導電性油墨於基板上印刷任意形狀之圖型，經加熱處理且乾燥，對乾燥後之圖型照射脈衝光而形成透明導電性圖型。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201410801 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 16 日

(21)申請案號：102115035

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 26 日

(51)Int. Cl.：

C09D11/00 (2006.01)

C09D5/24 (2006.01)

H01B1/22 (2006.01)

H05K3/12 (2006.01)

(30)優先權：2012/04/26

日本

2012-101049

(71)申請人：國立大學法人大阪大學 (日本) OSAKA UNIVERSITY (JP)

日本

昭和電工股份有限公司 (日本) SHOWA DENKO K. K. (JP)

日本

奧野製藥工業股份有限公司 (日本) OKUNO CHEMICAL INDUSTRIES CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：菅沼克昭 SUGANUMA, KATSUAKI (JP)；大塚邦顯 OHTSUKA, KUNIAKI (JP)；
村橋浩一郎 MURAHASHI, KOICHIRO (JP)；竹村康孝 TAKEMURA, YASUTAKA
(JP)；內田博 UCHIDA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：3 共 43 頁

(54)名稱

透明導電性油墨及透明導電圖型之形成方法

TRANSPARENT CONDUCTIVE INK AND PRODUCTION METHOD OF TRANSPARENT
CONDUCTIVE PATTERN

(57)摘要

本發明提供可使用金屬奈米線及/或金屬奈米管作為導電成分，形成兼具導電性及光透過性之塗膜之透明電性油墨、及使用其而以簡易之製造步驟形成透明導電圖型，且可抑制製造成本及環境負荷之透明導電圖型形成方法。將金屬奈米線與金屬奈米管之至少一者分散於具有包含分子量之範圍為 150~500 之有機化合物且在 25°C 之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之形狀保持材之分散介質中作成透明導電性油墨，使用該透明導電性油墨於基板上印刷任意形狀之圖型，經加熱處理且乾燥，對乾燥後之圖型照射脈衝光而形成透明導電性圖型。

發明摘要

※申請案號：102115035

C09D 11/00 (2006.01)

※申請日：102 年 04 月 26 日

※IPC 分類：

C09D 5/24 (2006.01)

H01B 1/22 (2006.01)

H05K 3/12 (2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

透明導電性油墨及透明導電圖型之形成方法

Transparent conductive ink and production method of transparent
conductive pattern

【中文】

本發明提供可使用金屬奈米線及/或金屬奈米管作為導電成分，形成兼具導電性及光透過性之塗膜之透明電性油墨、及使用其而以簡易之製造步驟形成透明導電圖型，且可抑制製造成本及環境負荷之透明導電圖型形成方法。

將金屬奈米線與金屬奈米管之至少一者分散於具有包含分子量之範圍為 150~500 之有機化合物且在 25℃ 之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之形狀保持材之分散介質中作成透明導電性油墨，使用該透明導電性油墨於基板上印刷任意形狀之圖型，經加熱處理且乾燥，對乾燥後之圖型照射脈衝光而形成透明導電性圖型。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

透明導電性油墨及透明導電圖型之形成方法

Transparent conductive ink and production method of transparent conductive pattern

【技術領域】

[0001] 本發明係有關透明導電性油墨及透明導電圖型之形成方法。

【先前技術】

[0002] 透明導電膜已使用在液晶顯示器 (LCD)、電漿顯示器 (PDP)、有機電致發光 (OLED)、太陽能電池 (PV) 及觸控面板 (TP) 之透明電極、抗靜電 (ESD) 薄膜以及電磁波遮蔽 (EMI) 薄膜等各種領域中，且要求 (1) 低表面電阻、(2) 高光線透過率、(3) 高信賴性。

[0003] 例如，對於 LCD 之透明電極，表面電阻係在 $10\sim300\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 85% 以上。更好之範圍為表面電阻在 $20\sim100\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率為 90% 以上。對於 OLED 之透明電極，則表面電阻係在 $10\sim100\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 80% 以上。更好之範圍為表面電阻為 $10\sim50\Omega/\square$ 內，光

線透過率為 85%以上。對於 PV 之透明電極，係表面電阻在 $5\sim 100\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 65%以上。更好之範圍為表面電阻為 $5\sim 200\Omega/\square$ ，光線透過率為 70%以上。對於 TP 之電極，則係表面電阻在 $100\sim 1000\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 85%以上。更好為表面電阻在 $150\sim 500\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 90%以上。對於 ESD 薄膜，則係表面電阻在 $500\sim 10000\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 90%以上。更好為表面電阻在 $1000\sim 5000\Omega/\square$ 之範圍內，光線透過率於可見光區域為 95%以上。

[0004] 該等透明電極所使用之透明導電膜中，過去係使用 ITO（氧化銦錫）。然而，ITO 中所用之銦由於為稀有金屬，故近年來供給及價格之穩定化成為課題。且，ITO 之製膜由於使用需要高真空之濺鍍法或蒸鍍法等，故需要真空製造裝置，且製造時間花費長時間且成本亦高。另外，ITO 會因彎曲等之物理應力而易發生龜裂且損壞，故對於賦予可撓性之基板之應用有困難。因此，為消除該等問題點已進行 ITO 替代材料之探討。

[0005] 因此，在「ITO 替代材料」中，作為可不須使用真空製造裝置而可塗佈成膜之材料，已提出例如（i）聚（3,4-伸乙二氧基噻吩）/聚（4-苯乙烯磺酸）（PEDOT：PSS）（參照例如專利文獻 1）等高分子系導電材料，及（ii）含有金屬奈米線之導電材料（參照例如專利文獻 2 及非專利文獻 1），以及（iii）含有碳奈米管

之導電材料（參照例如專利文獻 3）等含有奈米構造之導電性成分之導電性材料。

[0006] 該等中，已報導（ii）之含有金屬奈米線之導電材料顯示低表面電阻且高光線透過率（參照例如專利文獻 2 及非專利文獻 1），另外，由於亦具有可撓性，故適合作為「ITO 替代材料」。

[0007] 此處，透明導電膜為了使用作為透明電極而必須對應用途形成圖型。ITO 之圖型形成中一般使用利用阻劑材料之光微影法。

[0008] 以含有金屬奈米線之導電材料形成圖型之方法於非專利文獻 1 中記載有以下步驟。

（1）將含金屬奈米線之導電性油墨塗佈於基板上之步驟。

（2）進行燒成，形成透明導電層之步驟。

（3）於上述透明導電層上形成具有感光性之阻劑之步驟。

（4）通過相當於微細圖型之適當的遮光遮罩對阻劑賦予光能量之步驟。

（5）利用適當之顯像用溶液溶出所得阻劑之潛像之顯像步驟。

（6）使用適當之蝕刻方法去除經露出之被圖型化膜（透明導電層）之步驟。

（7）使用適當方法去除殘留阻劑之步驟。

[0009] 實際上，除上述步驟外，認為進而在各步驟

前後，需要適當之基板表面處理、洗淨及乾燥步驟等。

[0010] 另外，專利文獻 2 中記載以下步驟。

(1) 將含有分散於水中之銀奈米線之導電性油墨塗佈於基板上之步驟。

(2) 進行燒成，形成銀奈米線網層之步驟。

(3) 於前述銀奈米線網層上形成含有預聚物之光硬化型之基質材料之步驟。

(4) 通過相當於微細圖型之適當的遮光遮罩對基質材料賦予光能量之步驟。

(5) 以溶劑（乙醇）洗淨非硬化區域而去除之步驟。或者，使用黏著膠帶或黏著性輥物理性去除非硬化區域之步驟。

[0011] 且，專利文獻 4 中記載以下步驟。

(1) 將含有分散於含感光性樹脂之溶液中之銀奈米線之導電性油墨塗佈於基板上之步驟。

(2) 通過相當於微細圖型之適當遮光遮罩對感光性樹脂賦予光能量之步驟。

(3) 以顯像液使非硬化區域顯像之步驟。

[0012] 另外，專利文獻 5 中記載以下步驟。

(1) 將含金屬奈米填料之樹脂溶液塗佈於透明基材表面之步驟。

(2) 於該透明導電膜之表面上配置形成有圖型狀開口部之遮罩之步驟。

(3) 自該遮罩之與透明導電膜相反側進行電漿處理

或電暈處理，使對應於遮罩開口部之部分之透明導電膜中之金屬奈米填料強制氧化，藉此以經氧化之金屬奈米填料形成非導通部，而且以未經氧化之金屬奈米填料形成導通部之步驟。

[0013] 然而，上述非專利文獻 1 及專利文獻 2 之任何方法，均需要在含金屬奈米線之層上進一步形成用於形成圖型之具有感光性之層之步驟。且，由於必須有使具有感光性之層顯像之步驟及使包含露出之金屬奈米線之層去除之步驟，故除了去除區域之銀奈米線白費地浪費以外，亦有顯像液之廢液處理成為必要之情況。而且，在具有感光性之層之顯像及使含露出之金屬奈米線之層去除後，亦有必須去除具有感光性之層之步驟之情況。

[0014] 另外，專利文獻 4 之方法由於亦需要顯像步驟，故除了銀奈米線因顯像而成為白費地浪費以外，亦出現顯像液之廢液問題。

[0015] 因此，為獲得透明導電膜，需要諸多步驟，而有製造成本增加之問題以及自各步驟產生之廢液問題以及因各步驟未最適化所致之步驟前後之電特性及光學特性之變化被累積之問題。

[0016] 另外，專利文獻 5 之方法藉電漿處理或電暈處理，使銀奈米線完全變絕緣性亦極為困難，此外基材會因電漿處理或電暈處理而劣化，而有透明性、耐久性變差之問題。

[0017] 另外，銀奈米線之實施例雖未被揭示，但專

利文獻 6 中揭示以下方法作為使導電油墨於基板上以圖型化之導電性層進行印刷之方法。

(1) 使用含有樹脂、及聚矽氧系或氟系界面活性劑之撥液性透明絕緣油墨，以印刷法於基板上形成圖型，

(2) 將對前述撥液性透明絕緣油墨之乾燥皮膜具有排斥性之導電油墨塗佈於全面上，使該導電油墨於該撥液性透明絕緣油墨之乾燥皮膜上被排斥，而於基板上之未形成有該撥液性透明絕緣油墨之乾燥皮膜之部分形成導電油墨層。

[0018] 以該方法，必須設計撥水性透明油墨與親水性導電性油墨二者，而使調配系變複雜，於圖型精度除了受印刷精度影響以外，由於亦受到撥水-親水樹脂間之排斥性大小之影響，故有難以提高圖型精度之問題。

[0019] 因此，期望藉由如噴墨印刷、網版印刷、凹版印刷、柔版印刷之印刷法，直接圖型形成銀奈米線。然而，進行印刷需要黏結劑樹脂，且為確保透明性有需要減少銀奈米線之使用量，故有使用之黏結劑樹脂被覆銀奈米線表面而喪失導電性之問題。另外，不使用黏結劑樹脂時，印刷時無法確保圖型，或即使剛印刷後勉強能確保圖型，但於溶劑乾燥時亦會有圖型崩塌之問題。

[0020] 因此專利文獻 7 中，在黏結劑樹脂中使用有機導電性高分子，且藉如下步驟進行圖型（透明電極）形成。

(1) 使用含有分散於含有有機導電性高分子作為黏

結劑之溶液中之銀奈米線之導電性油墨，以凹版印刷法形成導電圖型之步驟。

(2) 將前步驟中形成之該導電層圖型轉印於第二基板上，形成透明電極之步驟。

[0021] 以該方法，由於於黏結劑中使用有機導電性高分子，故可確保電阻為某種程度之低水準，但畢竟是使用形狀保持力不高之有機導電性高分子作為黏結劑，故除印刷精度不良以外長期信賴性亦比金屬、無機化合物差，故無法確保作為透明導電膜之實用上之品質。

[0022] 且於專利文獻 8 中，揭示在黏結劑樹脂中使用如 T_g 在 $0\sim 250^{\circ}\text{C}$ 範圍之纖維素衍生物之水溶性高分子，以如下步驟形成圖型之方法。

(1) 將於含有作為黏結劑樹脂之如 T_g 為 $0\sim 250^{\circ}\text{C}$ 範圍之纖維素衍生物之水溶性高分子之溶液中分散有銀奈米線而成之導電性油墨印刷於基板上之步驟。

(2) 使導電圖型在加壓條件下進行加熱加濕處理，使水溶性高分子溶出之步驟。

[0023] 該方法雖未發生鹼性廢液，但仍然產生溶出水之廢液。另外，難以均勻地加壓導電性油墨之膜，關於導電性之展現不易有再現性。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0024]

[專利文獻 1] 日本專利第 4077675 號公報

[專利文獻 2] 特表 2009-505358 號公報

[專利文獻 3] 特開 2003-100147 號公報

[專利文獻 4] 特開 2012-9383 號公報

[專利文獻 5] 特開 2010-287540 號公報

[專利文獻 6] 特開 2010-165900 號公報

[專利文獻 7] 特開 2010-73322 號公報

[專利文獻 8] 特開 2011-70968 號公報

[非專利文獻]

[0025]

[非專利文獻 1] Shih-Hsiang Lai, Chun-Yao Ou, Chia-Hao Tsai, Bor-Chuan Chuang, Ming-Ying Ma, and Shou-Wei Liang; SID Symposium Digest of Technical Papers, Vol.39, Issue 1, pp. 1200-1202 (2008)

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0026] 本發明之目的係提供一種使用金屬奈米線及/或金屬奈米管作為導電成分，可形成兼具導電性及光透過性之塗膜之透明導電性油墨，及使用其而藉由簡易之製造步驟形成透明導電圖型，而可抑制製造成本及環境負荷之透明導電圖型之形成方法。

[用以解決課題之手段]

[0027] 為達成上述目的，本發明之一實施形態為一

種透明導電性油墨，其特徵為含有金屬奈米線與金屬奈米管之至少一者、及具有包含分子量之範圍為 150~500 之有機化合物且在 25℃之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之形狀保持材之分散介質。

[0028] 上述形狀保持材中所含之有機化合物較好為單糖類、多元醇、含有四級烷基或具有橋接環骨架之烷基、及羥基之化合物之任一者。最好為二丙三醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、木酮糖 (xylulose)、核酮糖 (ribulose)、冰片基環己醇、冰片基酚、異冰片基環己醇、異冰片基酚之任一者。

[0029] 另外，上述分散介質亦可進而含有調製形狀保持材黏度之黏度調整溶劑。

[0030] 另外，上述黏度調整溶劑較好為水、醇、酮、酯、醚、烴系溶劑及芳香族系溶劑之任一者，較好為萜烯醇。

[0031] 且，相對於透明導電性油墨總質量，金屬奈米線及/或金屬奈米管為 0.01~10 質量%之量，形狀保持材之含量相對於分散介質總質量為 10~90 質量%。

[0032] 另外，本發明之另一實施形態為一種透明導電圖型形成方法，其特徵為以上述任一種透明導電性油墨，於基板上印刷任意形狀之圖型，且加熱處理前述圖型並乾燥，對前述乾燥後之圖型照射脈衝光。

〔發明效果〕

[0033] 依據本發明，可提供一種使用金屬奈米線及/或金屬奈米管作為導電成分，可形成兼具導電性及光透過性之塗膜之透明導電性油墨。且，可提供一種使用該透明導電性油墨，而藉簡易之製造步驟形成透明導電圖型，且可抑制製造成本及環境負荷之透明導電圖型之形成方法。

【圖式簡單說明】

[0034]

圖 1 為用於說明脈衝光之定義之圖。

圖 2 為顯示實施例中製作之銀奈米線之 SEM 像之圖。

圖 3 為顯示實施例中製作之透明導電圖型之圖。

【實施方式】

[0035] 以下，說明用於實施本發明之形態（以下稱為實施形態）。

[0036] 實施形態中之該透明導電性油墨藉由使用含以下形狀保持材之分散介質，可良好地分散金屬奈米線及/或金屬奈米管。若使用該透明導電性油墨，則可藉由印刷良好地進行圖型形成，且藉由餾除分散介質，可形成兼具導電性與光透過性之塗膜。

[0037] 上述形狀保持材為包含分子量範圍在 150~500 之有機化合物且在 25℃ 之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。

s。此處，有機化合物在 25℃ 爲上述黏度範圍之液狀時可僅由上述有機化合物構成形狀保持材。另一方面，在 25℃ 下之黏度高於上述黏度範圍時或在 25℃ 爲固體時可與適當之溶劑（能使有機化合物溶解之溶劑，舉例有後述之黏度調整溶劑等）預先混合（稀釋、溶解）而成爲上述黏度範圍之液狀形狀保持材。

[0038] 形狀保持材之黏度低於上述範圍時無法保持所印刷圖型之形狀，高於上述範圍時會有印刷時之拉絲性等不良影響。形狀保持材之 25℃ 之黏度較好爲 $5.0 \times 10^4 \sim 1.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之範圍。又，黏度爲使用圓錐平板型旋轉黏度計（錐板型）測定之值。

[0039] 又，使用之形狀保持材中所含之有機化合物之分子量較大時在燒結時形狀保持材無法有效地去除，無法降低電阻。因此分子量宜爲 500 以下，較好爲 400 以下，更好爲 300 以下。

[0040] 至於該有機化合物較好爲納入羥基之化合物，較好爲具有例如單糖類、多元醇、含有四級烷基及/或具有橋接環骨架之烷基及羥基之化合物，列舉爲例如二丙三醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、木酮糖、核酮糖、冰片基環己醇、冰片基酚、異冰片基環己醇、異冰片基酚等。

[0041] 上述列舉之化合物中以具有異冰片基與羥基者最佳。其理由爲除了異冰片基所具有之複雜立體構造以外，亦藉由羥基之氫鍵而對油墨賦予適度黏著性。又，其

原因爲具有異冰片基與羥基之化合物儘管揮發溫度不是那麼高，但由於具有高黏性，故可實現油墨之高黏度化。具有異冰片基與羥基之化合物列舉爲異冰片基環己醇或異冰片基酚之任一者或其二者。上述列舉之化合物由於具有適度之黏著性，故對油墨賦予適度之黏著性。且，由於顯示作爲油墨溶劑之適當沸點，故在印刷、乾燥結束後，藉由適當之加熱、光燒結等，可減低殘留物。油墨中之形狀保持材之含量相對於分散介質總質量較好爲 10~90 質量%，更好爲 30~80 質量%。形狀保持材之含量未達 10 質量%時，油墨無法具有適度黏度，而無法印刷。另外，形狀保持材之含量超過 90 質量%時，油墨之黏度變得太高，印刷時之拉絲性變嚴重，亦有無法印刷之情況。

[0042] 另外，作爲形狀保持材，雖期望其本身爲上述黏度範圍之黏稠液體，但亦可以滿足上述黏度範圍之方式混合其他黏度調整溶劑而調製具有上述範圍之黏度之分散介質，並於分散介質中分散作爲導電成分之金屬奈米線及/或金屬奈米管，作成透明導電性油墨。

[0043] 至於黏度調整溶劑之例列舉爲水、醇、酮、酯、醚、脂肪族系烴系溶劑及芳香族系烴溶劑。就使油墨組成物中之各成分良好分散之觀點而言，較好爲水、乙醇、異丙醇、1-甲氧基-2-丙醇（PGME）、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丙基醚、二丙酮醇、乙二醇單丁基醚、丙二醇、二乙二醇單甲基醚、二乙二醇單乙基醚、二丙二

醇單丙基醚、二乙二醇單丁基醚、三丙二醇、三乙二醇單乙基醚、萜烯醇（terpineol）、二氫萜烯醇、二氫松油基單乙酸酯、甲基乙基酮、環己酮、乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、二乙二醇單丁基醚乙酸酯、乙二醇單甲基醚乙酸酯、乙二醇單丁基醚乙酸酯、二丁基醚、辛酮、甲苯，最好為萜烯醇。該等溶劑可單獨使用，亦可混合兩種以上使用。

[0044] 金屬奈米線及金屬奈米管為線徑粗細為奈米等級之尺寸之金屬，金屬奈米線為具有線狀之導電性材料，金屬奈米管為具有孔洞或無孔洞之管狀形狀之導電性材料。本說明書中，「線狀」與「管狀」均為線狀，但前者並非中央為中空者，後者意圖使中央為中空者。性狀可為柔軟，亦可為剛直。金屬奈米線或金屬奈米管可使用任一者，亦可使用混合二者而成者。

[0045] 金屬之種類列舉為由金、銀、鉑、銅、鎳、鐵、鈷、鋅、鈮、銻、鈮、鎘、鐵、銻所組成群組選出之至少一種及組合該等金屬而成之合金等。為獲得具有低表面電阻且高的全光線透過率之塗膜，較好至少包含金、銀及銅之任一種。該等金屬由於導電性高，故獲得特定之表面電阻時，可減少面內所佔之金屬密度，故可實現高的全光線透過率。

[0046] 該等金屬中，更好包含金或銀之至少一種。最適之樣態列舉為銀之奈米線。

[0047] 透明導電性油墨中之金屬奈米線及/或金屬奈

米管之線徑粗細、長軸之長度及長寬比較好具有一定分佈。該分佈係使由本實施形態之透明導電油墨所得之塗膜成為全光線透過率高且表面電阻低之塗膜之方式選擇。具體而言，金屬奈米線及金屬奈米管之線徑粗細之平均較好為 1~500nm，更好為 5~200nm，又更好為 5~100nm，最好為 10~100nm。且，金屬奈米線及/或金屬奈米管之長軸之長度平均較好為 1~100 μ m，更好為 1~50 μ m，又更好為 2~50 μ m，最好為 5~30 μ m。金屬奈米線及/或金屬奈米管之線徑粗細之平均及長軸長度之平均較好滿足上述範圍，同時長寬比之平均較好為大於 5，更好為 10 以上，又更好為 100 以上，最好為 200 以上。此處，長寬比係將金屬奈米線及/或金屬奈米管之線徑平均大小近似為 b ，長軸之平均長度近似為 a 時，以 a/b 求得之值。 a 及 b 可使用掃描電子顯微鏡測定。

[0048] 金屬奈米線及/或金屬奈米管之製造方法可使用習知之製造方法。例如，銀奈米線可使用多元醇 (Poly-ol) 法，在聚乙炔基吡咯烷酮存在下使硝酸銀還原而合成 (參照 Chem. Mater., 2002, 14, 4736)。金奈米線亦同樣，藉由在聚乙炔基吡咯烷酮存在下使氯化金酸水合物還原而合成 (參照 J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 1733)。關於銀奈米線及金奈米線之大規模合成及純化之技術詳細記述於國際公開公報 WO2008/073143 號說明書與國際公開第 2008/046058 號說明書中。具有孔洞構造之金奈米管可藉由使銀奈米線為鑄模，使氯化金酸溶液還原

而合成。此處，鑄模用之銀奈米線藉由與氯化金酸之氧化還原反應而溶出於溶液中，結果可成為具有孔洞構造之金奈米管（參照 J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 3892-3901）。

[0049] 本實施形態中，該透明導電油墨中之金屬奈米線及/或金屬奈米管之含量，就其良好分散性以及由透明導電性油墨所得之塗膜之良好圖型形成性、高的導電性及良好光學特性之觀點而言，相對於透明導電油墨總質量，金屬奈米線及/或金屬奈米管為 0.01~10 質量%之量，更好為 0.05~2 質量%之量。金屬奈米線及/或金屬奈米管未達 0.01 質量%時，為了確保期望之導電性而有必要印刷非常厚的透明導電膜層，使印刷之難度變高，且乾燥時難以維持圖型。另外，超過 10 質量%時，為了確保期望之透明度有必要極薄的印刷，該系亦難以印刷。

[0050] 本實施形態中該透明導電油墨在不損及其性質之範圍內，亦可包含上述成分（形狀保持材、黏度調整溶劑、金屬奈米線、金屬奈米管）以外之任意成分，例如，黏結劑樹脂、抗腐蝕劑、密著促進劑、界面活性劑等。

[0051] 黏結劑樹脂列舉為聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈等聚丙烯醯基化合物；聚乙醇醇；聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯；聚碳酸酯；酚醛清漆等之高共軛性聚合物；聚醯亞胺、聚醯胺醯亞胺、聚醚醯亞胺等之醯亞胺類；聚硫醚；聚砜；聚伸苯；

聚苯基醚；聚胺基甲酸酯；環氧樹脂；聚苯乙烯；聚乙烯基甲苯、聚乙烯基二甲苯等芳香族聚烯烴；聚丙烯、聚甲基戊烷等脂肪族聚烯烴；聚降冰片烯等脂環式烯烴、聚乙烯吡咯烷酮等聚烯烴；丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚合聚合物（ABS）；羥基丙基甲基纖維素（HPMC）、硝基纖維素等纖維素類；聚矽氧樹脂；聚乙酸酯；合成橡膠；聚氯乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯等含氯聚合物；聚偏氟化乙烯、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、氟烯烴-碳氫烯烴之共聚合聚合物等含氟聚合物等。

[0052] 又，防腐蝕劑列舉為苯并三唑等，密著促進劑列舉為 2-羥基甲基纖維素等，界面活性劑列舉為商品名 F-472SF（DIC(股)製）等。

[0053] 本實施形態之該透明導電性油墨可藉習知方法，使上述成分適當選擇進行攪拌、混合、加熱、冷卻、溶解、分散等而製造。

[0054] 本實施形態中該透明導電性油墨之較佳黏度雖隨印刷方法而不同，但於網版印刷時在 25℃ 之黏度較好為 $100 \sim 2 \times 10^5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ ，更好為 $10^3 \sim 5 \times 10^4 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。又，黏度係使用圓錐平板型旋轉黏度計（錐板型）測定之值。

[0055] 使用如此調製之透明導電性油墨，藉由凹版印刷、網版印刷、噴墨印刷、柔版印刷等進行圖型印刷。

[0056] 進行圖型印刷之基材可為堅硬（剛性），亦可為易彎曲（可撓性）。又，亦可經著色。至於基材列舉為例如玻璃、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚醚砜、丙烯酸樹

脂、聚酯（聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二酸乙二酯等）、聚烯烴、聚氯化乙烯等等之材料。該等較好具有高的光線透過率與低霧濁值。基板可進一步形成有 TFT 元件等之電路，亦可形成有彩色濾光片等之功能性材料。且基板亦經多數層合而成。

[0057] 透明導電性油墨對基材之塗佈量係依據用途斟酌所要求之透明導電性圖型之膜厚而決定。膜厚係基於用途加以選擇。期望之膜厚係藉由調整透明導電性油墨之塗佈量及塗佈方法之條件而得。膜厚就低表面電阻之觀點而言愈厚愈佳，就抑制因階差造成之顯示不良產生之觀點而言愈薄愈好，綜合斟酌該等時，較好為 5~500nm 之膜厚，更好為 5~200nm 之膜厚，又更好為 5~100nm 之膜厚。

[0058] 經印刷（塗佈）之透明導電性油墨視需要進行加熱處理塗佈物並乾燥。加熱溫度雖隨著構成分散介質之液狀成分而異，但乾燥溫度太高時會有無法保持形成之圖型之情況。因此，乾燥溫度最高為 120℃ 以下，更好為 100℃ 以下。尤其最初之乾燥溫度相當重要，故最好自 40~80℃ 左右開始乾燥，且視需要階段性地以不超過 120℃ 之範圍升溫。黏稠液體之形狀保持材大致而言沸點較高，使比形狀保持材低沸點之黏度調整溶劑與分散介質共存時低沸點之黏度調整溶劑會優先餾除。因此因藉乾燥使分散介質之黏度成為上升之方向，而抑制乾燥時之印刷圖型之崩塌。

[0059] 所得透明導電性圖型之表面電阻及全光線透過率可藉由其膜厚亦即組成物之塗佈量及塗佈方法之條件之調整，本實施形態中該透明導電性油墨中之金屬奈米線或金屬奈米管之濃度調整，而成為期望之值。

[0060] 一般膜厚愈厚，表面電阻及全光線透過率愈低。且，透明導電性油墨中之金屬奈米線或金屬奈米管之濃度愈高，表面電阻及全光線透過率愈低。

[0061] 如上述獲得之塗膜較好表面電阻值為 $5\sim 1000\Omega/\square$ ，且全光線透過率為 80%以上，更好表面電阻值為 $10\sim 200\Omega/\square$ ，且全光線透過率為 90%以上。

[0062] 本實施形態之該透明導電性油墨僅於乾燥時雖表面電阻會某程度地變低，但就更有效率地降低而言較好照射脈衝光。

[0063] 本說明書中所謂「脈衝光」為光照射期間（照射時間）為短時間之光，重複複數次光照射時係如圖 1 所示，意指在第一次光照射期間（on）與第二次光照射期間（on）之間具有未照射光之期間（照射間隔（off））之光照射。圖 1 為以使脈衝光之光強度為一定之方式顯示，但亦可在 1 次光照射期間（on）內使光強度變化。上述脈衝光係由具備氙閃光燈等之閃光燈的光源所照射。使用該種光源，對堆積於上述基板之金屬奈米線或金屬奈米管照射脈衝光。n 次重複照射時，係重複 n 次圖 1 中之 1 次循環（on+off）。又，重複照射時，在進行下一脈衝光照射時，較好自基材側進行冷卻以可將基材冷卻至室溫附近。

[0064] 又，上述脈衝光可使用 $1\text{pm}\sim 1\text{m}$ 之波長範圍之電磁波，較好使用 $10\text{nm}\sim 1000\mu\text{m}$ 之波長範圍之電磁波（自遠紫外線至遠紅外線），更好使用 $100\text{nm}\sim 2000\text{nm}$ 之波長範圍之電磁波。此種電磁波之例列舉為 γ 射線、X 射線、紫外線、可見光、紅外線、微波、比微波更長波長側之電波等。又，考慮朝熱能之轉換時，波長過短時對形狀保持材、進行圖型印刷之樹脂基材等之損傷較大而不佳。另外，波長太長時，無法有效地吸收並發熱故不佳。據此，波長範圍在前述波長中尤佳為自紫外線至紅外線之範圍，更好為 $100\sim 2000\text{nm}$ 之範圍之波長。

[0065] 脈衝光之 1 次照射時間（on）亦依據光強度而定，但較好為 20 微秒 $\sim$ 50 毫秒之範圍。比 20 微秒短時，金屬奈米線或金屬奈米管之燒結未進行，使導電膜之性能提高效果變低。另外，比 50 毫秒長時，亦有因光劣化、熱劣化而對基材造成不良影響之情況，且容易將金屬奈米線或金屬奈米管吹散。更好為 40 微秒至 10 毫秒。基於上述理由，本實施形態中不使用連續光而使用脈衝光。脈衝光之照射以單發實施亦係有效果，但亦可如上述般重複實施。重複實施時之照射間隔（off）考慮生產性時為 20 微秒 $\sim$ 5 秒，更好為 2 毫秒 $\sim$ 2 秒之範圍。比 20 微秒短時，會變成接近連續光，於一次照射後並無放冷期間之照射，故會有使基材加熱之溫度變高而劣化之可能性。另外，比 5 秒長時製程時間變長故不佳。

[0066] 本實施形態中製造該透明導電圖型時，係在

適宜基板上使用本實施形態之該透明導電性油墨印刷任意形狀之圖型，並經加熱處理且乾燥後，對該圖型使用氙式之脈衝式照射燈等，照射脈衝寬（on）為 20 微秒~50 毫秒，更好為 40 微秒~10 毫秒之脈衝光，使金屬奈米線或金屬奈米管彼此之交點接合。此處，所謂接合為在金屬奈米線或金屬奈米管彼此之交點中，奈米線或奈米管之材料（金屬）吸收脈衝光，於交叉部分引起更有效率的內部發熱，藉此使其部分熔接。藉由該接合，可增加交叉部分之奈米線或奈米管間之連接面積使表面電阻下降。如此，藉由照射脈衝光使金屬奈米線或金屬奈米管之交點接合，而使金屬奈米線或金屬奈米管成為網目狀而形成導電層。因此，可提高透明導電性圖型之導電性，使其表面電阻值成為 $10\sim 800\Omega/\square$ 。又，金屬奈米線或金屬奈米管所形成之網目未空出間隔而為密集狀態並不佳。係因為未空出間隔時會使光之透過率下降之故。

[0067] 又，照射脈衝光後，較好於透明導電性圖型之上部貼附保護膜以保護導電膜。

[0068] 替代照射前述脈衝光而對乾燥後之塗膜壓著（press）亦有效。此處所稱之壓著係指對基材施加壓力，且以任何形態均可，但最好使基材夾持於兩片平板中按壓之方法，或使用圓柱狀之輥對基材施加壓力之方式，尤其後者使用輥之方式壓力係均勻地施加故較佳。

[0069] 利用加壓輥施加壓力時，線壓較好為 0.1kgf/cm （ $98\text{Pa}\cdot\text{m}$ ）以上 1000kgf/cm （ $980\text{kPa}\cdot\text{m}$ ）以

下，更好為 1kgf/cm ($980\text{Pa} \cdot \text{m}$) 以上 100 kgf/cm ($98\text{ kPa} \cdot \text{m}$) 以下。基材之送入速度（線速度）雖亦可在實用範圍內適當選擇，但一般較好為 10mm/分鐘 以上 10000mm/分鐘 以下，更好為 10mm/分鐘 以上 100m/分鐘 以下。係因為太快時無法獲得充分之加壓時間，會有難以施加精度良好且均一壓力之故。另外，藉由增加加壓輥之根數、增加幾次之壓著次數、增加加壓時間，均為確保 Ag 奈米線之連接之有用方法。且，為了更強固地密著，亦可在壓著時進行加熱。

[0070] 藉由通常之壓著裝置夾持於兩片平板中進行加壓時，為使加壓輥最均一地加壓，壓力宜為 $0.1\text{MPa} \sim 200\text{MPa}$ ，更好為 $1\text{MPa} \sim 100\text{ MPa}$ 。

[0071] 又，為了更強固地密著，亦可在加壓時進行加熱。藉由加壓不僅降低體積電阻率，亦可提高彎折強度等之機械特性。又關於壓力，若為原本高壓雖對於體積電阻率之下降及機械強度之提高某程度上有效，但壓力過度提高時加壓裝置之成本變得極高，反而無法提高所得效果，故上述上限值為較佳之值。

[0072] 前述光照射與壓著可僅實施任一者，亦可併用兩者。

〔實施例〕

[0073] 以下具體說明本發明之實施例。又，以下之實施例係為了使本發明容易理解者，本發明並不受該等實

施例之限制。

[0074]

實施例 1

〈銀奈米線之製作〉

將聚乙炔吡咯烷酮 K-90 (日本觸媒(股)公司製) (0.049g)、 AgNO_3 (0.052g) 及 FeCl_3 (0.04mg) 溶解於乙二醇 (12.5ml) 中，在 150°C 加熱反應 1 小時。以離心分離單離所得之析出物，且乾燥析出物獲得目的之銀奈米線。圖 2 (a)、(b) 中顯示所得銀奈米線之 SEM 像。使用之 SEM 為日立高科技股份有限公司製之 FE-SEM S-5200。

[0075] 如由圖 2 (a)、(b) 可了解，銀奈米線為棒狀，其棒狀之線直徑約為 70nm，長度為 10~20 μm ，成長為棒狀者約佔全體之 95%以上。又，其餘為粒狀。

[0076] 上述乙二醇、 AgNO_3 、 FeCl_3 均為和光純藥工業股份有限公司製。

[0077] 且，銀奈米線之長度及直徑係以 SEM 與 TEM 測定。又，使用之 TEM 為日本電子股份有限公司製之 TEM；JEOL、JEM-2100 透過電子顯微鏡。

[0078]

〈透明導電性油墨之製作〉

將 6 倍容量之二丁基醚添加於上述在 150°C 加熱反應 1 小時之銀奈米線之反應液中經攪拌後，靜置使奈米線沉降。奈米線沉降後，以傾析分離上澄液，藉此進行溶劑置

換，獲得含約 20 質量%之銀奈米線且分散於二丁基醚中之銀奈米線之懸浮液。

[0079] 對該銀奈米線懸浮液添加大致等容積之 L- α -萜烯醇（日本 TERPENE 化學(股)製），充分分散後，添加作為形狀保持材的 TERUSOLVE MTPH（日本 TERPENE 化學(股)製，異冰片基環己醇），使用 Thinky(股)公司製之 ARV-310 充分分散，獲得表 1 所記載組成之透明導電性油墨。

[0080] 又，油墨之組成係以熱重量分析分析油墨，以 500℃加熱後之殘渣作為銀奈米線之質量。熱重量分析裝置為 BRUKER AXS 股份有限公司製之差動型超高溫熱天秤 TG-DTA galaxy（S）。

[0081] 溶劑係由形狀保持材、黏度調製溶劑之比例計算，但從銀奈米線夾帶入之二丁基醚係以銀奈米線之 4 倍量計算。

[0082]

實施例 2、3

實施例 1 中，除了將二丁基醚、TERUSOLVE MTPH、黏度調整溶劑之種類、添加量變更為表 1 所示之量以外，餘與實施例 1 同樣，以成為表 1 所記載之濃度之方式調製，獲得透明導電性油墨。

[0083]

實施例 4~7、9~13

使用市售品 SLV-NW-35（bluenano 公司製 異丙醇分

散液，濃度 10mg/ml，銀奈米線之線徑 35nm，長度約 15 μ m（型錄中之值））代替使用前述合成品作為銀奈米線，對其銀奈米線分散液添加少量之萜烯醇（日本 TERPENE 化學(股)製），良好分散後，餾除異丙醇進行溶劑置換。隨後以使最終之分散介質濃度成為表 1~3 所記載之調配比（質量比）之方式添加 TERUSOLVE MTPH（日本 TERPENE 化學(股)製，異冰片基環己醇）及萜烯醇，使用 Thinky(股)公司製之 ARV-310 充分分散，獲得分散液。又，以使最終所得之分散液之濃度成為表 1~3 所記載濃度之方式，分別預先計算並決定最初添加之少量萜烯醇之量。

[0084] 又，表 1~3 中，NW 意指奈米線。

[0085]

比較例 1

以表 1 所示調配將聚乙烯吡咯烷酮（K-90（日本觸媒(股)公司製）與二乙二醇之混合物作為分散液，對於實施例 1 中所用之合成銀奈米線進行添加，而調製油墨。

[0086]

比較例 2

如表 1 所示般未使用 TERUSOLVE MTPH，僅以二丁基醚與 L- α -萜烯醇作為分散介質，對於實施例 1 中所用之合成銀奈米線進行添加，調製油墨。

[0087]

實施例 8

使用銅奈米線（NANOFORGE 公司製 異丙醇分散液，濃度約 1 g/900ml）作為奈米線，製作油墨。本分散液中為防止銅奈米線之凝聚，而於線表面上使聚乙烯吡咯烷酮附著線，故製作油墨前，進行後述之精製操作。

[0088] 首先對含銅 0.1g 之分散液 90ml 進行離心分離，丟棄上澄液後，使用 N,N-二乙基羥基胺（東京化成製，稀釋 85 質量%水溶液調製 3 質量%水溶液），使用振動機（IKA 公司製之 VOLTEX3）再分散。重複 3 次前述操作後，再進行離心分離，丟棄上澄液添加異丙醇，且使用前述振動機再分散，此操作進行 2 次，獲得異丙醇之分散液。

[0089] 對所得銅奈米線分散液（銅量 0.1g）添加少量萜烯醇（日本 TERPENE 化學(股)製），充分分散後，餾除異丙醇進行溶劑置換。隨後以使最終之分散介質濃度成為萜烯醇/TERUSOLVE MTPH=1/8（質量比）之方式添加 TERUSOLVE MTPH（日本 TERPENE 化學(股)製，異冰片基環己醇）及萜烯醇，且使用 Thinky(股)公司製之 ARV-310 充分分散，獲得分散液。又，以使最終所得之分散液之濃度如表 1 所記載之 1 質量%之方式，分別預先計算並決定最初添加之少量萜烯醇之量。

[0090]

〈透明導電性油墨之印刷〉

實施例 1~3、比較例 1、2

使用實施例 1~3 之各透明導電性油墨，以網版印刷機

MT-320TVZ (Microtech(股)製) 印刷 (間隙 : 1.0~1.5 mm , 刮板刮接角度 : 70° , 刮板速度 : 6mm/sec , 刮板壓力 : 0.2MPa , 刮板印壓 : 0.15MPa , 背壓 : 0.1MPa) 3cm 見方之原版膜與圖 3 所示之圖型。另外 , 基材係使用東洋紡(股)公司製之二軸延伸聚酯膜 : COSMOSHINE (註冊商標) A4300 (厚度 $125\mu\text{m}$) 。

[0091]

實施例 4~13

使用實施例 4~13 之各透明導電性油墨 , 以網版印刷機 MT-320TVZ (Microtech(股)製) 印刷 (間隙 : 1.0mm , 刮板刮接角度 : 70° , 刮板速度 : 6mm/sec , 刮板壓力 : 0.2MPa , 刮板印壓 : 0.15MPa , 背壓 : 0.1MPa) 2.5cm 見方之原版膜。且 , 基材係使用 PET 膜 (TORAY 股份有限公司製之 125U98 易接著等級 厚度 $125\mu\text{m}$) 。

[0092] 印刷後 , 原版膜由於沒有圖型維持之必要 , 故以熱風循環乾燥機在 120°C 以 1 小時進行乾燥。

[0093]

〈 黏度測定 〉

使用 Brookfield 公司製之型號 DV-II+Pro , 在 25°C 測定形狀保持材及透明導電性油墨之黏度。又 , 分別於黏度超過 $1.0 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 時使用轉子編號 52 進行測定 , 在 $1.0 \times 10^4 \text{mPa} \cdot \text{s}$ 以下時使用轉子編號 40 進行測定。

[0094]

〈 表面電阻值之測定 〉

實施例 1~8、比較例 1

針對表 1 所記載之照射 600V、50 μ sec（曝光量 1.14J/cm²）之脈衝光後之銀奈米線之堆積層，使用三菱化學股份有限公司製之 LORESTA-GP MCP-T610 4 碳針法表面電阻率、體積電阻率測定裝置，測定表面電阻值。

[0095]

實施例 9、10

針對表 2 所記載之照射脈衝光後之銀奈米線之堆積層，使用三菱化學股份有限公司製之 LORESTA-GP MCP-T610 4 碳針法表面電阻率、體積電阻率測定裝置測定表面電阻值。

[0096]

實施例 11~13

使用 10t 油壓式輥壓機（THANK METAL(股)製）代替實施例 4 中之脈衝光照射，以表 3 所示之條件進行輥壓著。此時，爲了保護塗膜而在銀奈米線之堆積層上層合 PET 膜（TORAY 股份有限公司製造之 LUMIRROR 125T60 表面未處理等級 厚度 125 μ m），故間隙一律設爲加上基材厚之合計 250 μ m。針對壓著後之銀奈米線之堆積層，使用三菱化學股份有限公司製之 LORESTA-GP MCP-T610 4 碳針法表面電阻率、體積電阻率測定裝置測定表面電阻值。

[0097]

〈透過率之測定〉

實施例 1~3、比較例 1

使用日本電色工業(股)製之濁度計 NDH2000，測定全光線透過率。括號內之值為使用日本分光股份有限公司製之紫外可見近紅外線分光光度計 Jasco V-570 測定之可見光區域（400~800nm）之光線透過率之參考值。

[0098]

實施例 4~13

使用日本電色工業(股)製之濁度計 NDH2000，測定全光線透過率。

[0099]

【表 1】

實施例	NW 原料	NW 濃度 (質量%)	二丁 基醚 (質量%)	形狀 保持材	使用濃度 (質量%)	其他	使用濃度 (質量%)	黏度調整溶劑	使用濃度 (質量%)	黏度		乾燥條件	光照射條件			表面電阻 (Ω)	透過率 (%)
										形狀保持材 mPa.s	油墨 mPa.s		電壓 V	時間 μsec	曝光量 J/cm ²		
1	合成 AgNW	2	8	TERUSOLVE MTPH	63	無	0	L-α-萜 烯醇	27	640000	18000	120°C- 1小時	600	50	1.14	150	78(80)
2	合成 AgNW	0.8	3.2	TERUSOLVE MTPH	87	無	0	二乙二醇	9	640000	25000	120°C- 1小時	600	50	1.14	160	79(81)
3	合成 AgNW	3	12	TERUSOLVE MTPH	53	無	0	L-α-萜 烯醇	32	640000	15000	120°C- 1小時	600	50	1.14	200	77(79)
4	Bluenano SLV-NW- 35	1	0	TERUSOLVE MTPH	88	無	0	萜烯醇	11	640000	14000	120°C- 1小時	600	50	1.14	6	79
5	Bluenano SLV-NW- 35	0.5	0	TERUSOLVE MTPH	72	無	0	萜烯醇	27	640000	32000	120°C- 1小時	600	50	1.14	20	86
6	Bluenano SLV-NW- 35	0.33	0	TERUSOLVE MTPH	80	無	0	萜烯醇	20	640000	35000	120°C- 1小時	600	50	1.14	68	87
7	Bluenano SLV-NW- 35	0.25	0	TERUSOLVE MTPH	80	無	0	萜烯醇	20	640000	35000	120°C- 1小時	600	50	1.14	285	89
8	Nanoforge CuNW	1	0	TERUSOLVE MTPH	88	無	0	萜烯醇	11	640000	10000	120°C- 1小時	600	100	2.89	28	78
比較例 1	合成 AgNW	0.5	2	無	0	聚乙烯 吡咯烷	0.5	二乙二醇	98		3000	120°C- 1小時	600	50	1.14	∞	80(82)
比較例 2	合成 AgNW	5	20	無	0	無	0	L-α-萜 烯醇	75		1500	無法印刷					

[0100] 實施例 4~7 中，見到有隨著銀奈米線濃度之減少表面電阻值緩慢變大之傾向。此時，透過率隨著線濃度變稀薄而變高。

[0101]

比較例 1

印刷性或加熱時之圖型維持性雖無問題，但進行光照射、在 200°C 加熱均無法展現導電性。

[0102]

比較例 2

與實施例同樣印刷圖型且進行評價，但黏度太低而無法印刷。

[0103]

實施例 8

藉由照射 600V、100 μ sec（曝光量 2.89J/cm²）而展現導電性。又，照射與實施例 1~7 相同條件之脈衝光未展現導電性。推測與銀相比，銅之熔點較高，或者表面容易氧化等理由而難以燒結。

[0104]

【表 2】

實施例	NW原料	NW濃度 (質量%)	形狀 保持材	使用濃度 (質量%)	其他	使用濃度 (質量%)	黏度調整 溶劑	使用濃度 (質量%)	黏度			乾燥條件	光照射條件			表面電阻 (Ω)	透過率 (%)
									形狀保持材	mPa·s	油墨		電壓 V	時間 μsec	曝光量 J/cm ²		
7	Bluenano SLV-NW- 35	0.25	TERUSOLVE MTPH	80	無	0	苧烯醇	20	640000	32000	120°C- 1小時	600	50	1.14	285	89	
9	Bluenano SLV-NW- 35	0.25	TERUSOLVE MTPH	80	無	0	苧烯醇	20	640000	32000	120°C- 1小時	600	60	1.45	50	89	
10	Bluenano SLV-NW- 35	0.25	TERUSOLVE MTPH	80	無	0	苧烯醇	20	640000	32000	120°C- 1小時	600	80	2.12	50	88	

[0105] 實施例 7、9、10 為檢討光照射條件（曝光量）之影響結果。藉由加強脈衝光之照射能量，確認可降低至 $50\Omega/\square$ ，同時可保持高的透過率。

[0106]

【表 3】

實施例	NW 原料	NW 濃度 (質量%)	形狀 保持材	使用濃度 (質量%)	其他	使用濃度 (質量%)	黏度調整 溶劑	使用濃度 (質量%)	黏度			乾燥條件	壓著條件			表面電阻 (Ω)	透過率 (%)
									形狀保持材	mPa·s	油墨		間距 μm	壓力 t			
11	Bluenano SLV-NW- 35	1	TERUSOLVE MTPH	88	無	0	苊烯醇	11	640000	14000	120°C- 1/小時	250	15	10	78		
12	Bluenano SLV-NW- 35	1	TERUSOLVE MTPH	88	無	0	苊烯醇	11	640000	14000	120°C- 1/小時	250	12	200	78		
13	Bluenano SLV-NW- 35	1	TERUSOLVE MTPH	88	無	0	苊烯醇	11	640000	14000	120°C- 1/小時	250	10	500	78		

[0107] 於實施例 1~10 中，圖型印刷透明導電性油墨後進行光照射，但於實施例 11~13，係壓著印刷圖型替代光照射。本發明之導電性油墨確認藉由壓著亦可展現導電性。且，確認到隨著壓著壓力之增加，導電性亦提高。

[0108]

〈透明導電性圖型〉

使用具有圖 3 所示圖型之網版，以網版印刷機 MT-320TVZ (Microtech(股)製) 印刷具有實施例 1 之組成之油墨。又，基材係使用 COSMOSHINE (註冊商標) A4300 (厚度 125 μ m)。且，圖 3 中，菱形圖型 P 之對角線長度設為 2.6mm，各菱形圖型 P 之角彼此之間隔 d 在圖之橫方向及縱方向 (上下左右方向) 均設為 0.4mm。且，菱形圖型 P 中連接圖之橫方向 (左右方向) 之連接部 C 之線寬為 0.3mm。

[0109] 印刷後，以熱風乾燥機在 50℃乾燥 30 分鐘後，在 80℃於 30 分鐘內雖使溶劑乾燥，但於此時點，僅僅可測定印刷後之圖型處於無觸黏性者之電阻值，電阻則未降低。

[0110] 接著，對乾燥後之圖型照射脈衝光。脈衝光照射係使用 NovaCentrix 公司製之 PulseForge3300，以 600V-50 μ sec 照射 5 次。又，本實施例中不考慮生產性，照射間隔 (off 時間) 大致設為 30 秒左右。

[0111] 照射脈衝光後，以三和電氣計器製之數位多用途電錶 PC500a 測定圖 3 之 Ia 與 Ib 之間 (以連接部 C

電性連接)之電阻值之結果，電阻值為 $5\text{k}\Omega$ 至 $6\text{k}\Omega$ 之範圍。另外，測定圖 3 之 Ia 與 IIb 間(未以連接部 C 電性連接)之電阻值之結果，電阻值無法測定(為測定限度以上之高電阻)，可知並未短路。

申請專利範圍

1. 一種透明導電性油墨，其特徵為含有金屬奈米線與金屬奈米管之至少一者、及具有包含分子量之範圍為 150~500 之有機化合物且在 25℃ 之黏度為 $1.0 \times 10^3 \sim 2.0 \times 10^6 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 之形狀保持材之分散介質。

2. 如請求項 1 之透明導電性油墨，其中前述形狀保持材中所含之有機化合物為單糖類、多元醇、含有四級烷基或具有橋接環骨架之烷基、及羥基之化合物之任一者。

3. 如請求項 2 之透明導電性油墨，其中前述形狀保持材中所含之有機化合物為二丙三醇、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇單異丁酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二異丁酸酯、木酮糖（xylulose）、核酮糖（ribulose）、冰片基環己醇或冰片基酚、異冰片基環己醇、異冰片基酚之任一者。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之透明導電性油墨，其中前述分散介質進一步包含調製形狀保持材黏度之黏度調整溶劑。

5. 如請求項 4 之透明導電性油墨，其中前述黏度調整溶劑為水、醇、酮、醚、烴系溶劑及芳香族系溶劑之任一者。

6. 如請求項 5 之透明導電性油墨，其中前述黏度調整溶劑為萜烯醇。

7. 如請求項 1 至 6 中任一項之透明導電性油墨，其中相對於透明導電性油墨總質量，金屬奈米線或金屬奈米

管為 0.01~10 質量%之量，形狀保持材之含量相對於分散介質總量為 10~90 質量%。

8. 一種透明導電圖型形成方法，其特徵為具有下列步驟：

以如請求項 1 至 7 中任一項之透明導電性油墨，於基板上印刷任意形狀之圖型之步驟，

加熱處理前述圖型並乾燥之步驟，

對前述乾燥後之圖型照射脈衝光之步驟或壓著步驟。

圖 式

圖 1

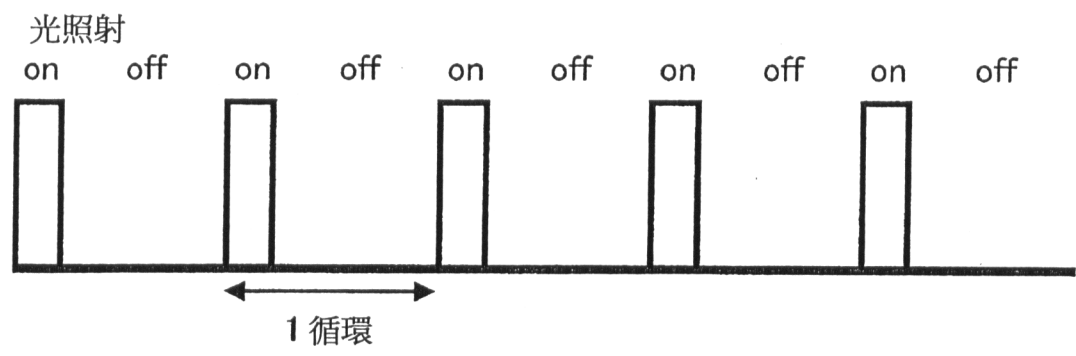


圖 2

