

公告本

101年08月01日修正本

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：97/15236

※申請日期：97.4.25

※IPC 分類：H01B 5/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

透明導電膜及透明導電膜之製法

TRANSPARENT CONDUCTING FILM AND METHOD FOR
MANUFACTURING TRANSPARENT CONDUCTING FILM

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章) ID：

可樂麗股份有限公司(株式会社クラレ)

KURARAY CO., LTD.

代表人：(中文/英文)(簽章)

和久井康明

WAKUI, YASUAKI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國岡山縣倉敷市酒津 1621 番地

1621, Sakazu, Kurashiki-shi, Okayama, Japan

國籍：(中文/英文)

日本

Japan

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

北野高廣(北野高広)

KITANO, TAKAHIRO

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

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：

日本 2007/4/27 特願 2007-118011

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：☐ 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。

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文) ID：

北野高廣(北野高広)

KITANO, TAKAHIRO

國 籍：(中文/英文)

日本

Japan

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：

日本 2007/4/27 特願 2007-118011

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於透明導電膜。

【先前技術】

近年來，由於液晶顯示器為代表之薄型顯示裝置的市場擴大，透明導電膜之需求因而激增。此外透明導電膜係用作電極。並用作構成電阻膜式觸控面板的構件。亦用作電磁波遮蔽膜。此外尚有種種用途。此種透明導電膜一般係由 InSn 氧化物(ITO)等金屬氧化物製成。又，這些透明導電膜係以濺鍍等乾式鍍敷法來製作。因此，以這些方法成膜必須要有高溫。為此，缺乏耐熱性之樹脂基板的使用大大受限。而成膜必須要有真空氛圍。故隨基板變大，即必須要有龐大之成膜裝置。因此，成膜成本價高。因 In 等稀少，難以取得。為此，成本亦高。

基於以上，有了取代 ITO 之替代技術的提議。特別是濕式塗覆，亦即塗布技術之提議。其中，碳奈米管塗膜尤受矚目(非專利文獻 1)。

然而，使用碳奈米管之透明導電膜已知有長久放置於高溫下，則導電性下降之重大問題。

此問題點亦即做為高溫耐久性改良方法，於由碳奈米管所組成之導電膜上設置保護層的方法之提議(專利文獻 1、2)。

例如，專利文獻 1 有設置聚碳酸酯、聚醯胺、聚對酞酸乙二酯、丙烯酸樹脂等保護層之提議。

專利文獻 2 有設置保護層之提議，該保護層之材料係選自聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、苯乙烯樹脂、聚氮酯、聚醯亞胺、聚碳酸酯、聚對酞酸乙二酯、纖維素、明膠、幾丁質、多肽、多糖類、多核苷酸及這些的混合物之群。

專利文獻 1 日本專利特開 2004-202948 號公報

專利文獻 2 特開 2005-255985 號公報

非專利文獻 1 Applied Surface Science 252(2005) 425-429

【發明內容】

發明所欲解決之課題

然而，以該專利文獻之技術，已知不得充分之高溫耐久性。

因此，本發明所欲解決之課題係在以低成本提供，高溫耐久性優，亦即，放置於高溫下，導電性・透明性仍高之透明導電膜。

用以解決課題之手段

該課題之解決係藉由其特徵為

具有單層壁奈米碳管及富勒烯之透明導電膜。

例如，其解決係藉由其特徵為同一層中含單層壁奈米碳管及富勒烯之透明導電膜。

又，其解決係藉由其特徵為個別設置含單層壁奈米碳管之層與含富勒烯之層而成之透明導電膜。

例如，其解決係藉由其特徵為在含單層壁奈米碳管之層上設置含富勒烯之層而成的透明導電膜。

又，係藉由該透明導電膜解決，其特徵為該透明導電膜中相對於單層壁奈米碳管 100 質量份，富勒烯為 10~1000 質量份。

又，係藉由該透明導電膜解決，其特徵為該透明導電膜中富勒烯具有極性基。

又，係藉由該透明導電膜解決，其特徵為該透明導電膜中富勒烯具有 OH 基。

又，係藉由該透明導電膜解決，其特徵為該透明導電膜係於基材與含單層壁奈米碳管的層之間設置硬披覆層而成。

又，係藉由該透明導電膜解決，其特徵為該透明導電膜於 80℃ 保持 14 日後表面電阻值為 $R1(\Omega/\square)$ ，於 80℃ 保持 14 日前表面電阻值為 $R0(\Omega/\square)$ 時，表面電阻值增加率 $[(R1-R0)/R0 \times 100]$ 為 30 以下之透明導電膜。

其解決係藉由該透明導電膜解決，其特徵為 80℃ 保持 14 日後表面電阻值為 $R1(\Omega/\square)$ ，於 80℃ 保持 14 日前表面電阻值為 $R0(\Omega/\square)$ 時，表面電阻值增加率 $[(R1-R0)/R0 \times 100]$ 為 30 以下之透明導電膜。

又，該課題之解決係藉由其特徵為具有

塗布含單層壁奈米碳管及富勒烯的塗料之步驟的透明導電膜之製法。

又，其解決係藉由其特徵為具有

塗布含單層壁奈米碳管之塗料的單層壁奈米碳管含

有塗料之塗布步驟，與

塗布含富勒烯之塗料的富勒烯含有塗料之塗布步驟的透明導電膜之製法。

發明效果

本發明中得之該透明導電膜因富勒烯之存在，置於高溫下，導電性、透明性等性能仍不易下降。亦即，高溫耐久性優。

而且，耐擦傷性亦優。亦即，使富勒烯存在於單層壁奈米碳管膜中或膜上時，單層壁奈米碳管間之凹凸被埋沒。因此，不設置保護層平滑性亦提升。於是，耐擦傷性即優。

又，含有單層壁奈米碳管與富勒烯之塗料，因富勒烯的存在，單層壁奈米碳管之分散性良好。因此，塗布高濃度之單層壁奈米碳管構成導電膜時，其塗布工作性良好。例如，即使溶劑係用水或醇類，單層壁奈米碳管之分散性亦優。又，即使富勒烯(分散劑)量少，單層壁奈米碳管之分散性亦極優。因此，塗布此塗料製成之導電膜的透明性及導電性優。

【實施方式】

本發明涉及透明導電膜。此透明導電膜含有單層壁奈米碳管及富勒烯。其形態有，於同一層中含單層壁奈米碳管與富勒烯者(參照第 1 圖)，與含於個別層者(參照第 2 圖)。含於個別層者係於含單層壁奈米碳管之層上設置含富勒烯之層。本發明中之較佳富勒烯係具有極性基(官能基)之富勒烯。尤以其中之具有 OH 基之富勒烯。較

佳富勒烯量係相對於單層壁奈米碳管 100 質量份為 10~1000 質量份。尤佳者為相對於單層壁奈米碳管 100 質量份為 20~100 質量份。富勒烯過多則透光率有下降之虞。反之，過少則高溫耐熱性有下降之虞。單層壁奈米碳管係以經濕式氧化處理者為佳，其中以藉 50% 以上之硝酸或硝酸與硫酸之混合酸回流 24 小時以上之濕式氧化處理者。且較佳者係使用由電弧放電法得之單層壁奈米碳管。又，較佳者為使用，於以波長 532nm 的雷射照射檢測出之拉曼強度分布，在拉曼位移 1340 ± 40 k 數範圍內拉曼散射光強度具有第 1 吸收，同時拉曼位移 1590 ± 20 k 數範圍內拉曼散射光強度具有第 2 吸收，且滿足 $0 < (\text{該第 1 吸收之強度}) / (\text{該第 2 吸收之強度}) \leq 0.03$ 之條件的單層壁奈米碳管。又，較佳單層壁奈米碳管係以成束狀態存在，長度超過 $1.5 \mu\text{m}$ 之束的數量大於長度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之束的數量。或，較佳者為，以成束狀態存在，該束之長度非單一長度而係具有特定分布者，該特定分布係，束之長度以每 $0.5 \mu\text{m}$ 區分之頻率分布的模態值超過 $1.5 \mu\text{m}$ 者。其中較佳者為，以成束狀態存在，該束之長度非單一長度而係具有特定分布者，該特定分布係，束之長度以每 $0.5 \mu\text{m}$ 區分之頻率分布的模態值超過 $1.5 \mu\text{m}$ 者，同時，長度超過 $1.5 \mu\text{m}$ 之束的數量大於長度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之束的數量者。

於同一層(導電膜)中含單層壁奈米碳管與富勒烯時(參照第 1 圖)，此導電膜係由塗布含單層壁奈米碳管、富勒烯與溶劑之塗料(單層壁奈米碳管分散液)製作。從分

散性能等之觀點，單層壁奈米碳管與富勒烯之比例係，相對於單層壁奈米碳管 100 質量份，富勒烯較佳為 10~1000 質量份。又，富勒烯濃度為 1~100000ppm(較佳為 10ppm 以上，更佳為 100ppm 以上；較佳為 10000ppm 以下，更佳為 5000ppm 以下)。單層壁奈米碳管分散液可用各種溶劑。唯以水、醇(尤以碳原子數 7 以下之脂族醇)，或這些之混合液。以至少含水之溶劑為尤佳。又，溶劑並以 pH 超過 7 者為佳。亦即，以鹼性溶劑為佳。單層壁奈米碳管分散液係如下製作。即，首先混合單層壁奈米碳管、富勒烯與溶劑。此混合可係同時或依序混合。其次，以超音波照射混合液使分散。再者，較佳者為更具有去除形成長度 $1.5\mu\text{m}$ 以下之束的單層壁奈米碳管之去除步驟。為得透明度更高之導電膜，將分散液離心分離(以例如 1000G 以上 10000G 以下(更佳者 3000G 以上 5000G 以下)之條件離心分離)。然後，回收上澄液。

單層壁奈米碳管與富勒烯含於個別層時(參照第 2 圖)，將各塗料同時塗布(多層塗布)或依序塗布而製作。關於單層壁奈米碳管、富勒烯，上述技術思想適用。

塗布可採用噴塗、棒塗、輥塗、噴墨法、網塗等各種塗布法。而塗布步驟之後，進行塗膜中含之溶劑的乾燥步驟。乾燥可使用例如加熱爐。亦可使用遠紅外線爐或超遠紅外線爐。此外尚可使用適用於乾燥之裝置。

用於本發明之富勒烯可係任何富勒烯。有例如 C60、C70、C76、C78、C82、C84、C90、C96 等。當然亦可係這些的複數種之混合物。從導電膜的高溫耐久性之觀

點，以 C60 為尤佳。且 C60 易於取得。對於單層壁奈米碳管之分散能力亦高。不只 C60，亦可係 C60 與它種富勒烯(例如 C70)之混合物。

富勒烯之內部亦可包含有適當之金屬原子。

富勒烯係以具有例如羥基(OH基)、羧基、環氧基、酯基、鹽胺基、磺基、醚基等官能基(極性基)為佳。

亦可係具有苯基-C61-丙酸烷基酯、苯基-C61-丁酸烷基酯之富勒烯。並亦可係氫化富勒烯。

● 唯如上述，以具有 OH 基(羥基)之富勒烯為尤佳。此乃由於導電膜之高溫耐久性優，且單層壁奈米碳管之分散性亦高。羥基量少，則上述優點減弱。反之，過多則難以合成。因此，羥基量係以富勒烯每 1 分子為 5~30 個為佳，8~15 個尤佳。

● 於此，富勒烯可提升單層壁奈米碳管之分散性的理由應係如下。含於富勒烯之苯環與構成碳奈米管側壁之六員環片係藉由 π - π 相互作用而物理吸附。又，富勒烯在表觀上具有單層壁奈米碳管的官能基之作用。應係因此而單層壁奈米碳管之分散性高。如上指為「表觀上」係因富勒烯與單層壁奈米碳管並無化學鍵結，係藉物理結合(吸附)而成。又，該 π - π 相互作用比向來提議之界面活性劑的作用大。亦即，富勒烯係牢固吸附於單層壁奈米碳管，而提高單層壁奈米碳管之分散性。

可以理解，溶劑若具有極性基，則以使用具有極性基之富勒烯為佳。此乃由於具有極性基之富勒烯比較容易溶解於極性溶劑(例如，水與醇)。因此，從單層壁奈

米碳管之分散性的觀點，以使用如上之具有極性基的富勒烯為佳。

以單層壁奈米碳管分散液用作塗液時，從減少環境負荷的及工作環境提升之觀點，較佳者為以水(及/或醇)用作溶劑。而使用如此之溶劑時，基於溶劑與富勒烯之相溶性，富勒烯係以具有例如羥基(OH基)、羧基、環氧基、酯基、醯胺基、磺基、醚基等之官能基(極性基)者為佳。尤因水、醇具有OH基，以具有OH基(羥基)之富勒烯為尤佳。

富勒烯之濃度係以 1ppm~100000ppm 為佳。10ppm~10000ppm 更佳。100ppm~5000ppm 尤佳。富勒烯之濃度過高則液黏度過高而難以塗布。反之過低則於單層壁奈米碳管之分散性少有提升。

使用於本發明之碳奈米管係單層壁奈米碳管。其理由係導電性比多層碳奈米管及其它習知碳材料高。單層壁奈米碳管係以經濕式氧化者為佳。此係由於溶劑中的分散性提升之故。若係濕式氧化即無特殊限制。唯以使用鹽酸、硝酸、硫酸、磷酸等無機酸，或這些之混合酸為佳。尤以使用 50%以上之硝酸，或硝酸與硫酸之混合酸為佳。使用硝酸與硫酸之混合酸時，水、硝酸及硫酸占混合酸水溶液全體的體積比率為 $a(\text{vol}\%)$ 、 $b(\text{vol}\%)$ 、 $c(\text{vol}\%)$ 時，以滿足 $0.20 \leq \{a/(a+b+c)\} \leq 0.40$ ， $0.20 \leq \{b/(b+c)\} \leq 0.30$ 為更佳。濕式氧化之反應條件無特殊限制。唯為施以有效之酸處理，反應溫度以係 85℃ 以上為佳。反應時間以 24 小時以上為佳，48 小時以上更佳。

使用於本發明之單層壁奈米碳管可係由任何手法製造者。可由例如電弧放電法、雷射蒸發法、化學氣相蒸鍍法等製得。唯從結晶性之觀點，以由電弧放電法得之單層壁奈米碳管為佳。並且，電弧放電法可高收率製得單層壁奈米碳管。

使用於本發明之單層壁奈米碳管以高純度者為佳。純度低則透光率低之故。可用習知方法提高純度。具體而言有，以乾式氧化將碳微粒子燃燒去除後，浸泡於鹽酸等酸溶液，去除金屬觸媒之方法。並有，以濕式氧化將非晶碳分解後，過濾去除金屬微粒子與碳微粒子之方法。本發明中，以後者之精製方法為較佳，純度提升優於前者之故。

單層壁奈米碳管之純度可藉拉曼分光測定確認。具體而言，來自構成碳奈米管之主要成分六員環片(graphene sheet)的吸收強度，與來自其它碳材料的吸收強度之比，可用以確認碳奈米管之純度。例如，由電弧放電製作之單層壁奈米碳管以波長 532nm 之雷射照射作測定時，在拉曼位移 1340 ± 40 k 數範圍內，拉曼散射光強度具有第 1 吸收。在拉曼位移 1590 ± 20 k 數範圍內，拉曼散射光強度具有第 2 吸收。於此，第 1 吸收可謂係來自六員環片之吸收。第 2 吸收可謂係來自碳原子的 SP^3 軌道之吸收。於是，第 2 吸收相對小於第 1 吸收者，碳奈米管純度高。

本發明中，單層壁奈米碳管係以滿足如下條件者為佳。亦即，以波長 532nm 之雷射照射檢測出之拉曼強度

分布特性上，拉曼位移 1340 ± 40 k 數範圍內，拉曼散射光強度具有第 1 吸收。且在拉曼位移 1590 ± 20 k 數範圍內，拉曼散射光強度具有第 2 吸收。該第 1 吸收之強度為 ID，該第 2 吸收之強度為 IG 時，式(1)成立者為較佳。式(2)成立者為尤佳。亦即，ID/IG 之值為 0.03 以下時純度高，透明性・導電性俱優。

$$\text{式(1)} \quad 0 < \text{ID/IG} \leq 0.03$$

$$\text{式(2)} \quad 0 < \text{ID/IG} \leq 0.02$$

● 單層壁奈米碳管係以於分散液中(更於導電膜中)成束為佳。本發明中，束係指複數根單層壁奈米碳管側壁之間以凡得瓦力聚合之狀態(形狀)。以習知方法製作之單層壁奈米碳管係以成束狀態製得，此束之長度具有某分布。然而，以具有如下特徵者為尤佳。亦即，單層壁奈米碳管之束的長度具有某分布，此分布有其特徵。例如，長度超過 $1.5 \mu\text{m}$ 之束的數量大於長度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之束的數量。較佳者為，長度 $2.0 \mu\text{m}$ 以上之束的數量大於長度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之束的數量。更佳者為，長度 $2.5 \mu\text{m}$ 以上之束的數量大於長度 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之束的數量。或，束之長度的每 $0.5 \mu\text{m}$ 之頻率分布(頻率分布表或頻率分布圖)的模態值超過 $1.5 \mu\text{m}$ 者。較佳者為，束之長度的頻率分布之模態值超過 $2.0 \mu\text{m}$ 者。更佳者為，束之長度的頻率分布之模態值超過 $2.5 \mu\text{m}$ 者。束具有上述特徵分布者，透明性・導電性俱優。

用以組成塗料之溶劑若係使用於一般塗料者即可。唯以沸點 200°C 以下(較佳下限值 25°C ， 30°C 更佳)者為

佳。具體而言以甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等醇化合物(尤以碳原子數 7 以下之醇，特別是脂族醇)，或這些之混合物。使用水時，以 pH 超過 7 呈鹼性者為佳。此時，含有羥基之富勒烯的溶解度高。因此可得更高濃度之單層壁奈米碳管分散液。此外亦可使用例如丙酮、丁酮、甲基異丁基酮、環己酮等酮系化合物。亦可使用乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸乙酯、乙酸甲氧乙酯等酯系化合物。亦可使用二乙醚、乙二醇二甲醚、乙賽路蘇、丁賽路蘇、苯賽路蘇、二噁烷等醚系化合物。亦可使用甲苯、二甲苯等芳族化合物。亦可使用戊烷、己烷等脂族化合物。亦可使用二氯甲烷、氯苯、氯仿等鹵系烴。亦可使用這些之混合物。

以單層壁奈米碳管分散液塗布之基材無特殊限制。例如，用於顯示器等之透明電極等，有透明性之要求的用途，係以透明基材(薄膜或薄片，或厚度大於該薄膜、薄片之板等)為佳。可用例如，丙烯酸樹脂、聚酯樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚苯乙烯樹脂、苯乙烯-丙烯酸共聚物、氯乙烯系樹脂、聚烯烴、ABS(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、乙烯醇樹脂、環烯烴系樹脂、纖維素樹脂等。此外亦可使用無機玻璃等。唯以柔軟特性優之有機樹脂製者為佳。該基材之表面(設置有導電層之側的表面及/或與設置有導電層之側的反側表面)，必要時可設置(積層)硬披覆層、防污層、防眩層、反射防止層、黏著層、著色層等。基材之厚度係隨目的決定。唯厚度一般係 $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 左右。為防透明導電膜受到損傷，亦可於透明

導電膜上設置保護層。唯本發明者因耐擦傷性優，亦可無保護層。亦即應係，使富勒烯存在於單層壁奈米碳管之膜中或膜上，埋沒單層壁奈米碳管間之凹凸。因此，即使不設保護層平滑性亦提升。結果，耐擦傷性亦已提升。亦可係由，基材上的硬披覆層、含單層壁奈米碳管與富勒烯之透明導電膜、保護層所構成之層構造。

為使用於透明電極，本發明之透明導電膜必須要有透明性與導電性。具體而言，以全光線透過率 80% 以上，且表面電阻值 $5000\ \Omega/\square$ 以下為佳。全光線透過率 80% 以上，且表面電阻值 $3000\ \Omega/\square$ 以下為尤佳。全光線透過率 80% 以上，且表面電阻值 $1000\ \Omega/\square$ 以下為佳。其中，全光線透過率 80% 以上，且表面電阻值 $200\ \Omega/\square$ 以下為佳。此所謂全光線透過率表，不只含單層壁奈米碳管之導電膜，尚包含基材之全光線透過率。

再者，透明導電膜於 80°C 保持 14 日後之表面電阻值為 $R1(\Omega/\square)$ ，於 80°C 保持 14 日前之表面電阻值為 $R0(\Omega/\square)$ 時，表面電阻值增加率 $[(R1-R0)/R0 \times 100]$ 係以 30 以下為佳。20 以下更佳。當然，0 為最佳。

又，具有該特點之透明導電膜可利用於觸控面板用電極基板。並可利用於電子紙之電極基板。並可利用於液晶顯示器之電極基板。並可利用於電漿顯示器之電極基板。並可利用於其它各種領域。

以下舉具體實施例說明本發明。當然，本發明不限於以下實施例。

實施例 1

步驟 1

由電弧放電法製作單層壁奈米碳管。如此製作之單層壁奈米碳管以 63%硝酸於 85℃ 反應(濕式氧化)2 日。然後，過濾以精製。回收單層壁奈米碳管。

探究此精製單層壁奈米碳管束之長度，結果，以每 0.5 μm 區分之頻率分布的模態值係在 1.5 μm 至 2.0 μm 之範圍。束長度超過 1.5 μm 之單層壁奈米碳管的束數量占全體之比率為 73%。束長度 1.5 μm 以下之單層壁奈米碳管的束數量占全體之比率為 27%。得到之單層壁奈米碳管經拉曼測定(波長 532nm，裝置名稱：HoloLab5000 島津製作所(股)製)，則 ID/IG 為 0.013。

又，混合如上得之單層壁奈米碳管 10g、含有羥基之富勒烯(商品名 nanom spectra D100 Frontier Carbon 公司製：富勒烯係僅由 C60 構成)10mg、氫氧化鈉(和光純藥工業公司製)1mg、水 5ml 與甲醇 5ml。

步驟 2

以超音波照射由該步驟 1 得之混合液。亦即，使用超音波裝置(ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR，SMT 公司製)，於混合液照射超音波歷時 1 分鐘，進行超音波分散。藉此得單層壁奈米碳管分散液。

步驟 3

以棒塗法塗布由該步驟 2 得之單層壁奈米碳管分散液於附有硬披覆之聚碳酸酯基板上。其厚度係濕膜厚 50 μm 。然後，於 80℃ 乾燥 3 分鐘，得如第 1 圖的附有透

明導電膜之聚碳酸酯板。

實施例 2

實施例 1 中，含有羥基之富勒烯改為 1mg，氫氧化鈉改為 0.1mg 以外如同實施例 1 得附有透明導電膜之聚碳酸酯板。

實施例 3

實施例 1 中，含有羥基之富勒烯改為 100mg，氫氧化鈉改為 10mg 以外如同實施例 1 得附有透明導電膜之聚碳酸酯板。

實施例 4

步驟 1

混合實施例 1 中得之單層壁奈米碳管 10mg、氫氧化鈉 20mg、辛酚聚乙二醇醚(東京化成社工業(股)製)10mg 與水 10g 後，以超音波照射(裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR, SMT 公司製)歷時 1 分鐘。藉此得單層壁奈米碳管分散液。

於是，將此單層壁奈米碳管分散液以噴塗法塗布於附有硬披覆之聚碳酸酯基板上。其厚度係濕膜厚 50 μ m。然後，以甲醇洗淨表面後，於 80°C 乾燥 3 分鐘，構成透明導電膜。

步驟 2

其次，混合含有羥基之富勒烯(商品名 nanom spectra D100 Frontier Carbon 公司製)10mg、氫氧化鈉(和光純藥工業公司製)1mg 與水 10g 後，以超音波(裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR，

SMT 公司製)照射 1 分鐘。藉此得富勒烯溶液。

並將此富勒烯溶液旋塗於該透明導電膜上，使富勒烯溶液之濕膜厚達 $50\ \mu\text{m}$ 。然後，以甲醇洗淨表面後，於 80°C 乾燥 3 分鐘構成透明導電膜，得如第 2 圖的附有透明導電膜之聚碳酸酯板。

比較例 1

混合實施例 1 中得之單層壁奈米碳管 10mg、氫氧化鈉 20mg、辛酚聚乙二醇醚(東京化成社工業(股)製)10mg 與水 10g 後，以超音波照射(裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR, SMT 公司製)1 分鐘。藉此得單層壁奈米碳管分散液。

將此單層壁奈米碳管分散液噴塗於附有硬披覆之聚碳酸酯基板上，使濕膜厚達 $50\ \mu\text{m}$ 。然後，以甲醇洗淨表面。並於 80°C 乾燥 3 分鐘，形成透明導電膜。

比較例 2

比較例 1 中得之透明導電膜上更以聚酯樹脂(商品名：VYLON 660 東洋紡公司製)噴塗至膜厚達 50nm 以外，如同比較例 1 施行。

特性

測定上述各例中得之附有透明導電膜的聚碳酸酯板之全光線透過率(裝置名 直接讀取霧度計算機，SUGA 試驗機公司製)。並測定表面電阻值(裝置名 Loresta-FP，DIA INSTRUMENTS 公司製)。結果如表 1。

保存於 80°C 14 日後，測定表面電阻值。結果亦列於表 1。

重疊 12 片紗布，將其安裝於直徑 0.6mm 之金屬棒末端。施加 500g 之荷重使其接觸於透明導電膜，該狀態下使轉印層表面往復 10 次。之後，測定表面電阻值。此結果(擦傷試驗後之表面電阻值)如表 1。

表 1

	全光線透過率(%)	表面電阻值($\Omega/\square$)			
		高溫試驗前	高溫試驗後	增加率	擦傷試驗後
實施例 1	89.8	2120	2250	6.13%	2130
實施例 2	90.3	2530	2900	14.6%	2610
實施例 3	83.0	850	840	-	800
實施例 4	80.8	750	820	9.33%	780
比較例 1	81.3	710	3760	429%	X
比較例 2	81.3	720	2300	219%	740

*X 係測定極限值以上。

*增加率=(高溫試驗後之表面電阻值/高溫試驗前之表面電阻值) $\times 100$

由此知，本發明之透明導電膜的透光性優。

並知，導電性亦優，尤以高溫下劣化少，耐久性優。

而透明導電膜之耐擦傷性高，無保護層亦可使用。

產業上之利用可能性

可有效利用作例如，透明電極、觸控面板構件、電磁波遮蔽材。

【圖式簡單說明】

第 1 圖本發明之透明導電膜的概略圖。

第 2 圖本發明之透明導電膜的概略圖。

【主要元件符號說明】

- 1 基材
- 2 單層壁奈米碳管及富勒烯含有層

- 3 單層壁奈米碳管含有層
- 4 富勒烯含有層

五、中文發明摘要：

具有單層壁奈米碳管及富勒烯(fullerene)之透明導電膜。

六、英文發明摘要：

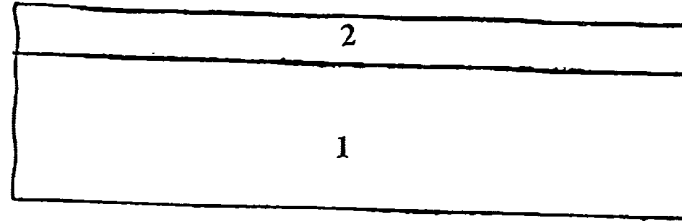
A transparent conducting film comprises single-layer carbon nanotubes and fullerene.

第 097115236 號「透明導電膜及透明導電膜之製法」專利案
(2012 年 8 月 1 日修正)

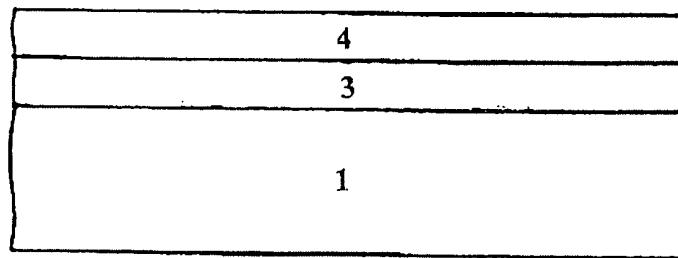
十、申請專利範圍：

1. 一種透明導電膜，其特徵為：於同一層中同時含有單層壁奈米碳管(single-layer carbon nanotube)及具有 OH 基的富勒烯(fullerene)；且相對於 100 質量份單層壁奈米碳管，具有 OH 基的富勒烯為 10~1000 質量份。
2. 如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜，其中透明導電膜於 80℃ 保持 14 日後之表面電阻值為 $R1(\Omega / \square)$ ，於 80℃ 保持 14 日前之表面電阻值為 $R0(\Omega / \square)$ 時，表面電阻值增加率 $[(R1-R0)/R0 \times 100]$ 係 30 以下。
3. 一種透明導電膜之製法，其係如申請專利範圍第 1 項的透明導電膜之製法，其特徵為包含：
 - i) 在溶劑添加單層壁奈米碳管及具有 OH 基的富勒烯而作成分散液之步驟、
 - ii) 塗布該分散液之步驟、及
 - iii) 在塗布步驟之後，乾燥塗膜中所含的溶劑之步驟。

十一、圖式：



第 1 圖



第 2 圖

七、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：

1 基 材

2 單層壁奈米碳管及富勒烯含有層

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。