

申請日期	86.2.15
案號	86101797
類別	C09D5/24, H01B5/14

公告本

A4  
C4

349113

349113

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、發明 <del>名稱</del> <del>新型</del>	中 文	銀液膠及其製法，用於形成透明導電膜之塗覆材料，以及透明導電膜
	英 文	SILVER SOL, PREPARATION THEREOF, COATING MATERIAL FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM
二、發明人 <del>創作</del>	姓 名	林尚男
	國 籍	日本國
	住、居所	日本國山口縣下關市彥島迫町5-4-5
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井金屬鑛業股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都中央區日本橋室町2丁目1番1號
	代 表 人 姓 名	酒匂幸男

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

日 本 國 ( 地 區 ) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : ,  有  無 主 張 優 先 權

1996年 8月 28日 特 願 平 8-227002 ( 主 張 優 先 權 )

有 關 微 生 物 已 寄 存 於 : , 寄 存 日 期 : , 寄 存 號 碼 :

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 發明領域

本發明係有關一種具有優異貯存安定性之銀液膠，其製備方法，用於形成透明導電膜之塗覆材料及由此塗覆材料所形成之透明導電膜，尤其是有關一種具有高透明度及優異導電性(特別是電磁屏蔽性質)之透明導電膜，以及用於製備透明導電膜之銀液膠，其製備方法及用於形成膜之塗覆材料。

### 相關之背景技術

包含該等使用於電視機及作為電腦顯示器之裝置的陰極射線管在傳統上需具有高解析度及良好的抗靜電性質。然而，近來，除了前述要求外，其亦需顯示優異的電磁屏蔽性質。例如，當射線管的大小增加時，施加至陰極射線管之電壓的大小亦隨之增高。此接著導致高電壓-靜電的產生，因此畫面由於經由靜電吸引而黏附在管子表面上的塵埃而變白。在電腦顯示器的情形下，操作者在接近於陰極射線管之表面的位置操縱電腦，因此擔心操作者的健康可能會受到陰極射線管所產生之靜電及電磁波的負面影響。

關於陰極射線管之電磁屏蔽性質的法規已逐漸在各國建立。因此，傳統上使用在陰極射線管表面上形成透明導電膜的方法作為達到電磁屏蔽的手段。該種透明導電膜形成方法之一實例包括依據，例如，濺鍍法或氣相澱積技術將透明導電膜如錫摻雜之氧化銦(ITO)或銻摻雜之氧化錫(ATO)塗敷在陰極射線管表面上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



A7

B7

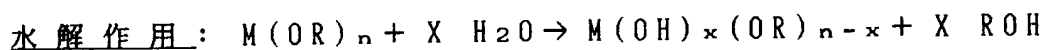
## 五、發明說明(2)

然而，由於其形成需使用相當昂貴的膜形成設備，故由該種氣相澱積法及濺鍍法所形成之ITO膜必然導致成本的增加，使得此等方法無法大量生產。基於此原因，對於發展一種新穎的透明導電膜以及其能降低製造成本並能大量生產膜之製法有強烈的需求。

另一方面，已建立陰極射線管之電磁屏蔽性質的各種規範，例如，瑞典中央勞工協會所設立之TCO(Tianstemanners 中央組織)引導方針。依據此引導方針，陰極射線管應具有不超過 $1.0\text{v/m}$ 之洩漏場強度。為了滿足此要求，導電膜之表面電阻應降低至不超過 $1 \times 10^3 \Omega$ 之程度。

在此種情況下，由於液膠凝膠法能降低製造成本並且能形成具有低表面電阻之導電膜，故被廣泛地使用。

由於液膠凝膠技術能以相對較低的成本均勻地塗覆大尺寸之基材的整個表面，且其能賦與所得之塗覆膜控制其光學及電磁特性的功能，故相當有效。此方法中，係於低溫在水與酸性觸媒存在中，對於醇中之金屬烷氧化物的溶液進行水解及聚縮反應，以獲得液膠。金屬烷氧化物： $M(OR)_n$ 帶有具有強陰電性之烷氧基(-OR)及具有高極性之M-O鍵。因此，M易於受到親核攻擊，相當具有反應性且易與 $H_2O$ 進行反應(水解)。水解作用後，化合物接著進行由脫水反應及脫醇反應所伴隨之聚縮反應。



聚縮反應：

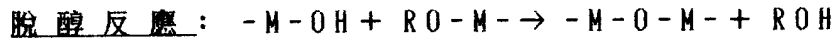
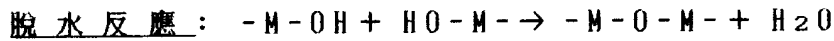
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(3)



所得之液膠當藉由，例如，浸漬塗覆法，旋敷塗覆法或噴霧塗覆法塗敷至基材表面時進一步進行聚合反應，然後加熱，由而形成凝膠化之金屬氧化物膜。通常，對於在作為金屬烷氧化物之四乙氧基矽烷 (TEOS:  $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ ) 於乙醇之溶劑而成的溶液進行水解作用，然後在水及作為酸性觸媒之  $\text{HCl}$  或  $\text{HNO}_3$  的存在中進行聚縮反應，以獲得該種液膠。液膠的塗覆性質可藉由經由添加，例如，高沸點溶劑至塗覆溶液（即液膠），以調整，例如，液膠濃度及蒸發速率而予以控制。塗敷液膠後，將塗覆膜加熱至不低於  $180^\circ\text{C}$  之溫度，以形成氧化矽膜。

藉由液膠凝膠技術所形成的帶有矽烷醇基之氧化矽膜的導電性係經由吸附於矽烷醇基上之水分子所形成的水合氫離子之離子傳導所引發，因此，其表面電阻率相當易於受濕氣侵襲。為了消除該種問題，已提出於膜中摻入吸濕塩之方法，但該種膜隨著時間之抗靜電效果的穩定性（或貯存性）不足，此乃由於矽烷醇基轉換成矽氧烷基之故。

為了解決前述問題，已提出將直徑約為  $10\text{nm}$  之銻摻雜之氧化錫 (ATO: 銻錫氧化物) 的導電精細顆粒分散至金屬烷氧化物的液膠中，以形成摻混 ATO 之氧化錫膜的技術。由於 ATO 的電子傳導，此膜能確保穩定或長效之抗靜電效果。或者，為了獲得具有較低電阻之膜，有時使用 ITO 之導電精細顆粒取代 ATO。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

然而，即使是藉由此方法所形成之導電膜仍然具有超過  $10^3 \Omega$  之高表面電阻，而在電磁屏蔽效果上仍然不足。此方法無法提供具有降低的表面電阻之膜的理由如下。ATO 由金屬氧化物的精細顆粒所組成，將其塗敷在陰極射線管之表面上，然後加熱以形成用於電磁屏蔽之膜。然而，陰極射線管對溫度敏感，因此塗覆膜不能以不合理地高之溫度予以加熱。基於此原因，該種膜通常在大約  $150^\circ\text{C}$  之溫度加熱。於該溫度金屬氧化物精細顆粒無法在其間造成任何燒結。因此，所得之膜的導電性簡易地仰賴顆粒間的接觸，而此點無法達成表面電阻之任何下降。

相反地，精細顆粒在由濺鍍技術所形成之膜中燒結，因此濺鍍技術使表面電阻率降低至不超過  $10^3 \Omega$  的程度，但如前所述，所得之膜相當昂貴，而尚未能實際應用。

### 發明之揭示

因此，本發明之目的係提供一種具有適用於製造陰極射線管之高透明度，優異導電性，特別是優異之電磁屏蔽效果，低表面電阻率，更明確地說，不超過  $10^3 \Omega$  之表面電阻率，且能被大量生產同時降低製造成本之透明導電膜。

本發明之另一目的係提供一種使用於製備前述透明導電膜之銀液膠及用於形成該種透明導電膜之塗覆材料。

本發明之又一目的係提供一種能以低成本大量生產之該種銀液膠的製備方法。

由下列敘述將可清楚本發明之其他目的及技術特徵。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(5)

本發明人等進行用於形成透明導電膜之塗覆材料的各種研究，發現銀的精細顆粒每單位重量具有大表面積且在 $150^{\circ}\text{C}$ 左右之溫度進行燒結反應；當此材料與空氣在，例如，塗敷至基材表面的期間接觸時，由含有用於形成透明導電膜之銀精細顆粒之塗覆材料的部份氧化反應所可能形成之 $\text{Ag}_2\text{O}$ 在約 $150^{\circ}\text{C}$ 之溫度時亦分解成 $\text{Ag}$  ( $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag} + 1/2\text{O}_2$ )；能製造習知上從未曾獲得且即使在高銀固形分時亦具有優異的貯存安定性之銀液膠的特殊方法；以及若使用含有呈現前述特性之銀精細顆粒的液膠作為用於形成透明導電膜之塗覆材料，則本發明之前述目的能有效地達成，因此完成本發明。

依據本發明之一態樣，係提供一種具有優異貯存安定性之銀液膠，其中銀顆粒具有1至 $100\text{nm}$ 之顆粒大小且具有1至80重量%之銀固形分。較佳地，銀液膠具有5至 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 之銀顆粒填充密度的銀顆粒大小分佈。

依據本發明之另一態樣，係提供一種製備銀液膠的方法，包括下述步驟：於 $5$ 至 $50^{\circ}\text{C}$ 之溫度及落於 $1,000$ 至 $10,000\text{rpm}$ 之攪拌速度，使銀化合物的溶液與還原劑（例如，硝酸銀溶液與檸檬酸亞鐵溶液）反應以形成銀精細顆粒，視需要時，在其反應的同時，在反應過程中改變反應溫度或攪拌速度至少一次，由而形成具有不同顆粒大小之銀精細顆粒的混合物，此混合物具有5至 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 之銀顆粒填充密度的顆粒大小分佈；使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散在介質中，以獲得銀固形

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(6)

分為1至80重量%之銀液膠。

依據本發明之再一態樣，係提供一種製備銀液膠的方法，包括下述步驟：於5至50℃之溫度及落於1,000至10,000rpm內之攪拌速度，使銀化合物的溶液與還原劑反應以形成銀精細顆粒，然後使用離心分離器回收精細顆粒，重複這些步驟歷時所希望之次數，以獲得具有不同顆粒大小之銀精細顆粒；然後混合此等具有不同顆粒大小之銀精細顆粒，以使所得混合物的填充密度為5至8g/cm<sup>3</sup>；以及將銀精細顆粒混合物分散至介質中，以獲得銀固形分為1至80重量%之銀液膠。

依據本發明之又一態樣，係提供一種用於形成具有優異貯存安定性之透明導電膜的塗覆材料，其包括銀液膠。此銀液膠中，銀顆粒的顆粒大小為1至100nm且液膠具有1至10重量%之銀固形分。較佳地，塗覆材料包括具有5至8g/cm<sup>3</sup>之銀顆粒填充密度之銀顆粒大小分佈的銀液膠，或其包括銀液膠及黏結劑。

依據本發明之用於形成透明導電膜之含黏結劑之塗覆材料能藉由調整，視需要時，前述銀液膠中之銀固形分至1至10重量%的範圍，然後與黏結劑混合所得的銀液膠。

依據本發明之透明導電膜係藉由將任一前述的用於形成透明導電膜之塗覆材料塗敷至基材如陰極射線管的表面上以獲得膜，然後燒製及加熱所得之膜而形成。

### 特別具體實例之說明

存在於依據本發明之銀液膠中之銀顆粒的顆粒大小為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(7)

1 至 100nm，較佳為 1 至 50nm。雖然能使用顆粒大小小於 1nm 之銀精細顆粒形成良好之透明導電膜，但由技術觀點視之，其製造相當困難，導致成本增加，故該種非常精細之銀顆粒的製造並不實用。另一方面，若使用顆粒大小超過 100nm 之銀精細顆粒，則所得之導電膜由於其低填充密度而具有降低的導電性。而且，所得之膜的厚度增加，此導致光透射性質之降低，因此變得難以確保所得膜之所期待的透光率（不低於 80%）。

雖然液膠具有落於 1 至 80 重量% 範圍內之高銀固形分，但依據本發明之銀液膠具有優異之貯存安定性。尚未發展出該種同時具有高銀固形分及優異貯存安定性之銀液膠。若銀液膠中之銀固形分小於 1 重量%，則使用該種銀液膠所製備之用於形成透明導電膜之塗覆材料中的固形分必然小於 1 重量%。藉由塗敷該種塗覆材料所獲得之膜中的銀精細顆粒彼此的接觸不足，因此，所得透明導電膜的電氣性質易於受損。若比較兩種銀液膠同時假設銀的總量彼此完全相同，則具有較高銀固形分之銀液膠的量小於具有較低固形分之另一銀液膠的量，鑑於貯存及運輸，前者優於後者。然而，若銀固形分超過 80 重量%，則所得銀液膠的貯存安定性反而下降。

藉由塗敷用於透明導電膜之塗覆材料所形成之所得透明導電膜中之銀精細顆粒間的接觸隨膜中之銀精細顆粒之填充密度的增加而成正比地更加改良，最終形成之透明導電膜中的燒結銀精細顆粒亦然，因此，膜之電氣性質顯著

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(8)

地改良。若填充密度低於 $5\text{g}/\text{cm}^3$ ，則透明導電膜的電氣性質有時不足。然而，若超過 $8\text{g}/\text{cm}^3$ ，則無法再改良任何電氣性質，會增加不合格產品之數目，因此導致成本增加。因此，本發明之銀液膠較佳具有 $5$ 至 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 之銀顆粒填充密度的銀顆粒大小分佈。

依據本發明之製備銀液膠的方法包括下述步驟：在抑制反應期間所形成之銀顆粒的任何成長反應所需的條件下，亦即，於 $5$ 至 $50^\circ\text{C}$ 之溫度及落於 $1,000$ 至 $10,000\text{rpm}$ 範圍內之攪拌速率，使銀化合物溶液與還原劑，例如，硝酸銀溶液與檸檬酸亞鐵溶液反應，以形成銀精細顆粒，使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散至介質中，以獲得銀固形分為 $1$ 至 $80$ 重量%之銀液膠。

使用於本發明製法中之銀化合物並非侷限於特定者，只要可溶於適當溶劑且能經由還原劑之還原作用形成銀顆粒即可，其特定實例為硝酸銀，硫酸銀，氯化銀及氧化銀。此外，可使用於本發明方法中之還原劑可為任何能夠還原該種銀化合物者，其特定實例包含檸檬酸亞鐵，丹寧酸，水合肼及糊精與氫氧化鈉的溶液。

銀化合物溶液與還原劑之合併使用以及使用於形成銀精細顆粒之方法如下：

- (1) 混合檸檬酸鈉水溶液及硫酸亞鐵水溶液之混合物(溶液A)與硝酸銀水溶液(溶液B)。
- (2) 將新鮮之丹寧溶液及稀釋之碳酸鈉溶液添加至硝酸銀溶液中。或者，首先添加碳酸鈉溶液至硝酸銀溶液中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(9)

，然後再添加新鮮之丹寧溶液至其中。

- (3) 滴加水合肼之稀釋溶液至硝酸銀之稀釋水溶液中。
- (4) 在常溫下使一氧化碳通過飽和之氧化銀水溶液。
- (5) 添加硝酸銀溶液至糊精與氫氧化鈉的水溶液中；或逐漸添加硝酸銀水溶液至糊精與氫氧化鈉的水溶液中；或添加硝酸銀水溶液至糊精溶液與氫氧化鈉溶液的混合物中。
- (6) 混合硝酸銀溶液與氫氧化鈉溶液，形成氧化銀，接著沖洗，添加碳酸鈉溶液及添加於醚中之磷稀釋溶液。
- (7) 將碳酸鈉溶液，過氧化氫水溶液及以作為縮合核之磷予以還原的銀液膠添加至含銀之氧化銀溶液中；或添加碳酸鈉溶液，過氧化氫水溶液及以作為縮合核之磷予以還原的金液膠至含銀之氧化銀溶液中。
- (8) 添加醋酸鈉溶液及五倍子酚溶液至硝酸銀溶液中。
- (9) 添加氫氧化鈉水溶液至硝酸銀水溶液中，形成氧化銀，接著使氫氣通過飽和的氧化銀溶液。

本發明之製法中，銀精細顆粒的成長速率視由銀化合物溶液形成銀精細顆粒期間之反應溫度及攪拌速度而定。關於反應溫度，若低於 $5^{\circ}\text{C}$ ，則反應速率極低而實用上無法接受。另一方面，若超過 $50^{\circ}\text{C}$ ，則銀顆粒的成長速率高，所形成之粗顆粒的速率變得相當地高，因此難以獲得所期待的銀精細顆粒。關於攪拌速度，若低於 $1,000\text{rpm}$ ，則銀顆粒之成長速率高，所形成之粗顆粒的速率變得相當地高，因此難以獲得所期待的銀精細顆粒。另一方面，使用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

高於 10,000rpm 之攪拌速度並不實用，此乃由於反應溶液的流動自攪拌葉片散開，而降低攪拌效果之故。

本發明之製法中，具有 5 至  $8\text{g}/\text{cm}^3$  之銀顆粒填充密度之銀顆粒大小分佈的銀液膠能依據下述方法獲得之。如上述所述，銀精細顆粒的成長速率係視由銀化合物溶液形成銀精細顆粒期間之反應溫度及攪拌速度而定。因此，該種銀液膠能藉由包括下述步驟之方法製備之：於 5 至  $50^\circ\text{C}$  之溫度及落於 1,000 至 10,000rpm 範圍內之攪拌速度，使銀化合物溶液與還原劑反應，同時在反應過程中改變反應溫度或攪拌速度至少一次，以形成具有不同顆粒大小之銀精細顆粒的混合物，使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散在介質中。

或者，於 5 至  $50^\circ\text{C}$  之溫度及落於 1,000 至 10,000rpm 範圍內之攪拌速度，使銀化合物溶液與還原劑反應，然後使用離心分離器回收由此形成之精細顆粒。然後此等步驟以相同批次或不同批次連續地重複，以形成具有不同顆粒大小之銀精細顆粒，接著混合此等具有不同顆粒大小之銀精細顆粒，使所得的混合物之填充密度為 5 至  $8\text{g}/\text{cm}^3$ ；再將銀精細顆粒混合物分散在介質中。

或者，銀精細顆粒之填充密度可同樣地藉由，例如，在離心分離器中，進一步處理藉由離心作用分離後分散銀顆粒於介質中而得的銀液膠，或經由膜過濾器過濾銀液膠而將銀顆粒予以分類；再適當地混合此等經分類的銀顆粒，以具有所期待的顆粒大小分佈而予控制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(11)

依據本發明之用於形成透明導電膜之塗覆材料能藉由將前述銀液膠稀釋成1至10重量%之銀固形分而製備之。或者，若液膠具有1至10重量%之銀固形分，則可使用銀液膠本身作為塗覆材料。因此，塗覆材料包括銀顆粒大小為1至100nm且銀固形分為1至10重量%之銀液膠，其具有優異的貯存安定性且其較佳具有5至8g/cm<sup>3</sup>之銀顆粒填充密度的銀顆粒大小分佈。此塗覆材料除了前述銀液膠外，尚可同樣地包括黏結劑。

若依據本發明之用於形成透明導電膜之塗覆材料的銀固形分小於1重量%，則分散於由該種塗覆材料而得的塗覆膜（即透明導電膜）之銀顆粒間的接觸不足，而使所得膜之電氣性質相當地易於受損。另一方面，若銀固形分超過10重量%，則所得之塗覆材料遭遇到關於處理性質的問題，更明確地說，因為塗覆操作期間銀顆粒凝聚及/或所得之膜具有極大的厚度，故難以獲得具有均勻厚度之膜。

使用於本發明塗覆材料中之黏結劑在本文中係指膜形成成分，包括聚合物或能夠經由聚合反應或交聯作用形成聚合物之單體且可為有機或無機，或水可溶或油可溶者。可使用於本發明之黏結劑為，例如，丙烯酸系黏結劑如丙烯酸樹脂，環氧型黏結劑，矽氧型黏結劑如烷氧基矽烷及氫矽烷以及偶合劑如鈦酸塩化合物。

本發明之透明導電膜能藉由依據，例如，浸漬塗覆法，旋敷塗覆法或噴霧塗覆技術，將前述的用於形成透明導電膜之塗覆材料塗敷在基材如陰極射線管之表面上，以在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

其上形成膜，然後於約 100 至 200℃ 之溫度燒製及加熱該膜而製得之。

如上述詳細的討論，本發明能夠在，例如，陰極射線管的表面上形成透明導電膜同時降低製造成本。所得之透明導電膜具有適用於塗覆陰極射線管之高透明度，優異的導電性，尤其是良好的電磁屏蔽性質及不超過  $10^3 \Omega$  之表面電阻。

後文將參照下述非限制性之實施例更加詳細地說明本發明並且亦以與比較例比較以詳細探討本發明實際得到之效果。

### 實施例 1

將製備後之 250cc 之 30 重量 % 硫酸亞鐵水溶液立即添加至濃度為 40 重量 % 之 350cc 檸檬酸鈉水溶液中。將 250cc 之 10 重量 % 硝酸銀水溶液添加至所得之混合溶液中，接著使反應系統的溫度保持在約 20℃，使此等成分彼此反應同時使攪拌機械之旋轉速度保持在 6,000rpm，而得銀精細顆粒之膠體溶液。發現所得的含銀精細顆粒之液膠具有不超過 0.1 重量 % 之銀固形分。

然後藉由經由沉降之分離作用將銀液膠分離成固相及液相（溶液），接著添加 0.4M 硝酸鈉溶液至所得的固相中，以洗除含鐵的成分。之後，在 3000G 的重力下，於離心分離器中將固相予以脫水，以回收含銀之固形分（銀精細顆粒）。使所得的含銀之固形分再分散於由水而成的介質中，以得銀固形分為 3 重量 % 之銀液膠。此銀液膠相當稠密

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

且為黑色，但當液膠被稀釋時，造成顏色由黑色改變成酒紅色。使用大塚電子公司出品之設備：“ELS”檢測銀液膠的 $\xi$ -電位，發現其係在負的區域。測定存在於銀液膠中之銀顆粒的平均顆粒大小，發現為10nm。確認銀精細顆粒帶有吸附在其上之檸檬酸分子並且由於吸附之檸檬酸分子的保護作用而安定之。

### 實施例 2至 5

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但使用乙醇 / 異丙醇 / 丁醇 (4:4:1) 混合物 (實施例 2)，乙醇 / 異丙醇 / 丁醇 (4:4:1) 混合物與乙醯丙酮之 99:1 混合物 (實施例 3)，異丙醇 / 2-異丙氧基乙醇 (80:20) 混合物 (實施例 4) 或水 / 甲醇 (85:15) 混合物 (實施例 5) 作為分散含銀之固形分的介質，由而獲得各相對應之銀液膠。

### 實施例 6

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但溫度保持在約 30℃ 且攪拌機械的旋轉速度設定在 2,000rpm，而得銀液膠。發現存在於由此製備的銀液膠中之銀顆粒的平均顆粒大小為 45nm。

### 實施例 7

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但溫度保持在約 10℃ 且攪拌機械的旋轉速度設定在 2,000rpm，而得銀液膠。發現存在於由此製備的銀液膠中之銀顆粒的平均顆粒大小為 5nm。

### 實施例 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但將銀固形分再分散於由水組成之介質中，使銀固形分為 2 重量%，而得銀液膠。發現存在於由此製備的銀液膠中之銀顆粒的平均顆粒大小為 10nm。

### 比較例 1

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但攪拌機械的旋轉速度設定在 300rpm，而得銀液膠。發現存在於由此製備的銀液膠中之銀顆粒的平均顆粒大小為 120nm。

### 實施例 9 至 24

製備各包括實施例 1 至 8 所製備之銀液膠之用於形成透明導電膜的塗覆材料，及包括實施例 1 至 8 所製備之各銀液膠與作為黏結劑之鈦酸異丙基三異硬脂醯酯的混合物之用於形成透明導電膜的塗覆材料。依據旋敷塗覆法將此等塗覆材料各塗敷至陰極射線管的表面上，以在其上形成膜，然後在空氣中於 150℃ 燒製及加熱此膜，由而形成透明導電膜。測定所得透明導電膜的特性，彙整於下表內。下表內，"透明度"係以於 380 至 780nm 之波長所測定的透光率表示之，及"強度"係指以擦子摩擦 40 次後所測定之值。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15)

表

實施例 編號	銀液膠 來源	黏結劑	表面電阻 $\Omega$	膜厚度 ( $\mu\text{m}$ )	透明度 (%)	強度 ( $\text{N}/\text{m}^2$ )
9	實施例 1	未添加	$5 \times 10^2$	0.05	95	25
10	實施例 1	添加	$6 \times 10^2$	0.05	95	30
11	實施例 2	未添加	$4 \times 10^2$	0.04	94	27
12	實施例 2	添加	$4 \times 10^2$	0.04	94	32
13	實施例 3	未添加	$4 \times 10^2$	0.04	93	26
14	實施例 3	添加	$4 \times 10^2$	0.04	94	31
15	實施例 4	未添加	$4 \times 10^2$	0.04	94	28
16	實施例 4	添加	$4 \times 10^2$	0.04	93	32
17	實施例 5	未添加	$5 \times 10^2$	0.05	92	28
18	實施例 5	添加	$5 \times 10^2$	0.05	93	33
19	實施例 6	未添加	$6 \times 10^2$	0.05	93	28
20	實施例 6	添加	$6 \times 10^2$	0.05	92	30
21	實施例 7	未添加	$3 \times 10^2$	0.05	95	30
22	實施例 7	添加	$4 \times 10^2$	0.05	95	32
23	實施例 8	未添加	$4 \times 10^2$	0.05	95	31
24	實施例 8	添加	$4 \times 10^2$	0.05	94	32

實施例 25 至 28 及 比較例 2

重複實施例 1 所使用之相同步驟，但將分散於由水而成的介質中後之銀固形分控制在 10 重量 % (實施例 25)，30 重量 % (實施例 26)，50 重量 % (實施例 27)，70 重量 % (實

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 16 )

施例 28) 及 90 重量 % ( 比較例 2 ) , 而得各相對應之銀液膠。發現實施例 25 至 28 所製備之銀液膠具有優異的貯存安定性。更明確地說, 即使經予靜置一個月後, 其亦不會發生任何凝聚現象。另一方面, 發現比較例 2 之銀液膠具有不良的貯存安定性, 此乃由於短時間內之凝聚作用造成相分離之故。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

34911修正

87.9.23 充

A5  
B5

附件四

四、中文發明摘要(發明之名稱：銀液膠及其製法，用於形成透明導電膜之塗覆材料，以及透明導電膜)

一種銀液膠，包括顆粒大小為1至100nm且具有1至80重量%銀固形分之銀顆粒，此銀液膠能藉由包括下述步驟之方法予以製備：於5至50℃之溫度及落於1,000至10,000rpm範圍內之攪拌速度使銀化合物之溶液與還原劑反應，以形成銀精細顆粒；使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散在介質中，而得銀固形分量為1至80重量%之銀液膠。此銀液膠或藉由稀釋液膠至所期待的銀固形分而得之塗覆材料，視需要時，添加黏結劑以在，例如，陰極射線管上形成透明導電膜，同時降低製造成本。所得之透明導電膜具有適用於塗覆陰極射線管之高透明度，優異的導電性，尤其是良好的電磁屏蔽性質及不超過 $10^3 \Omega$ 的表面電阻。

SILVER SOL, PREPARATION THEREOF, COATING MATERIAL FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM  
英文發明摘要(發明之名稱)

A silver sol comprises silver particles having a particle size ranging from 1 to 100 nm and has a silver solid content ranging from 1 to 80% by weight. The silver sol can be prepared by a method comprising the steps of reacting a solution of a silver compound with a reducing agent at a temperature ranging from 5 to 50 °C and a stirring speed falling within the range of from 1,000 to 10,000 rpm to form silver fine particles; recovering the resulting silver fine particles using a centrifugal separator; and then dispersing the silver fine particles in a medium to give a silver sol having a silver solid content ranging from 1 to 80% by weight. The silver sol or a coating material obtained by diluting the sol to a desired silver solid content and, if desired, adding a binder permits the formation of a

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

349113 修正  
3月 23日 完

A5  
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱: )

英文發明摘要(發明之名稱) SILVER SOL, PREPARATION THEREOF, COATING MATERIAL FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

transparent conductive film on, for instance, a cathode-ray tube while reducing the production cost. The resulting transparent conductive film has high transparency suitably used for coating a cathode-ray tube, excellent conductivity, in particular, good electromagnetic shielding properties and a surface resistance of not more than  $10^3 \Omega$ .

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 第 86101797 號 專利 申請 案

## 申請 專利 範圍 修正 本

(87年 9月 19日)

1. 一種具有優異貯存安定性之包括銀顆粒及介質之銀液膠，其中該銀液膠具有 $5$ 至 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 之銀顆粒填充密度之銀顆粒大小分佈，且其中銀顆粒具有 $1$ 至 $100\text{nm}$ 之顆粒大小且具有 $1$ 至 $80$ 重量%之銀固形分。
2. 一種製備申請專利範圍第1項之銀液膠之方法，包括下述步驟：於 $5$ 至 $50^\circ\text{C}$ 之溫度及落於 $1,000$ 至 $10,000\text{rpm}$ 範圍內之攪拌速度，使銀化合物溶液與還原劑反應，以形成銀精細顆粒；使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散在介質中，而得具有 $1$ 至 $80$ 重量%銀固形分之銀液膠。
3. 如申請專利範圍第2項之銀液膠之製法，其中銀化合物為硝酸銀及還原劑為檸檬酸亞鐵。
4. 如申請專利範圍第2項之銀液膠之製法，包括下述步驟：於 $5$ 至 $50^\circ\text{C}$ 之溫度及落於 $1,000$ 至 $10,000\text{rpm}$ 範圍內之攪拌速度，使銀化合物溶液與還原劑反應，同時在反應過程中改變反應溫度或攪拌速度至少一次，由而形成具有不同顆粒大小之銀精細顆粒的混合物，此混合物具有 $5$ 至 $8\text{g}/\text{cm}^3$ 之銀顆粒填充密度的顆粒大小分佈，使用離心分離器回收所得之銀精細顆粒；然後將銀精細顆粒分散在介質中，而得具有 $1$ 至 $80$ 重量%銀固形分之銀液膠。
5. 如申請專利範圍第2項之銀液膠之製法，包括下述步

驟：於 5 至 50℃ 之溫度及落於 1,000 至 10,000 rpm 之範圍內的攪拌速度，使銀化合物溶液與還原劑反應，然後使用離心分離器回收精細顆粒，重複此等步驟歷經所期待的次數，而得具有不同顆粒大小之銀精細顆粒，然後混合此等具有不同顆粒大小之銀精細顆粒，使所得的混合物之填充密度為 5 至 8 g/cm<sup>3</sup>；再將銀精細顆粒混合物分散在介質中，而得具有 1 至 80 重量 % 銀固形分之銀液膠。

6. 如申請專利範圍第 1 項之銀液膠，係用於形成透明導電膜之塗覆材料。
7. 如申請專利範圍第 6 項之銀液膠，其中該塗覆材料又進一步包括黏結劑。
8. 一種透明導電膜，係藉由將如申請專利範圍第 1、6 或 7 項之銀液膠塗敷至基材的表面而獲得膜，然後再燒製及加熱所得之膜而形成者。