

(21)申請案號：101135450

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl.：

B82B1/00 (2006.01)

B82B3/00 (2006.01)

H01B5/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/29 日本

2011-215055

2012/07/27 日本

2012-166533

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：舟窪健 FUNAKUBO, TAKESHI (JP)；山本健一 YAMAMOTO, KENICHI (JP)；宮城島規 MIYAGISHIMA, NORI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 46 頁

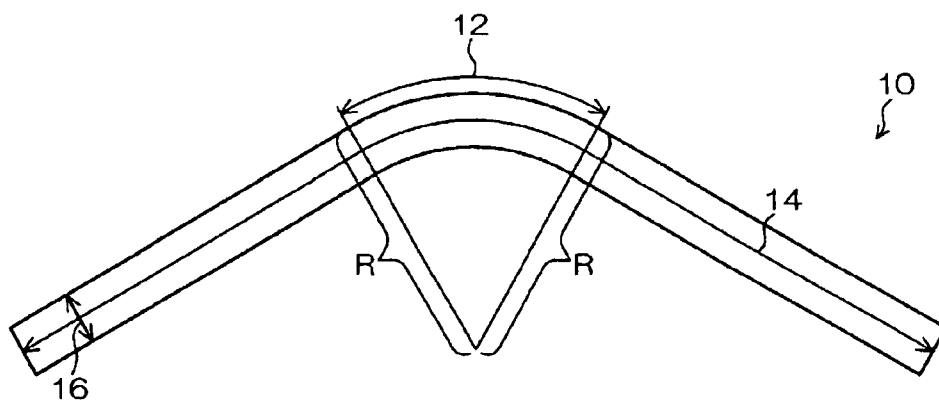
(54)名稱

透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水、及使用其的觸控式面板

TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING FILM, TRANSPARENT CONDUCTIVE INK, AND TOUCH PANEL USING THE SAME

(57)摘要

一種至少含有金屬奈米線的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水中，使上述金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10%以下。而且，於透明導電性塗佈膜中，使表面電阻為 $150 \Omega/\square$ 以下，霧度值為 1.0%以下。於透明導電性墨水中，使透明導電性墨水中的傳導率為 1 mS/cm 以下。



10：線

12：外接圓

14：長軸徑

16：短軸徑

R：外接的曲率半徑

(21)申請案號：101135450

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 09 月 27 日

(51)Int. Cl. : **B82B1/00 (2006.01)** **B82B3/00 (2006.01)**
H01B5/14 (2006.01)

(30)優先權：2011/09/29 日本 2011-215055
2012/07/27 日本 2012-166533

(71)申請人：富士軟片股份有限公司 (日本) FUJIFILM CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：舟窪健 FUNAKUBO, TAKESHI (JP)；山本健一 YAMAMOTO, KENICHI (JP)；宮城島規 MIYAGISHIMA, NORI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：1 共 46 頁

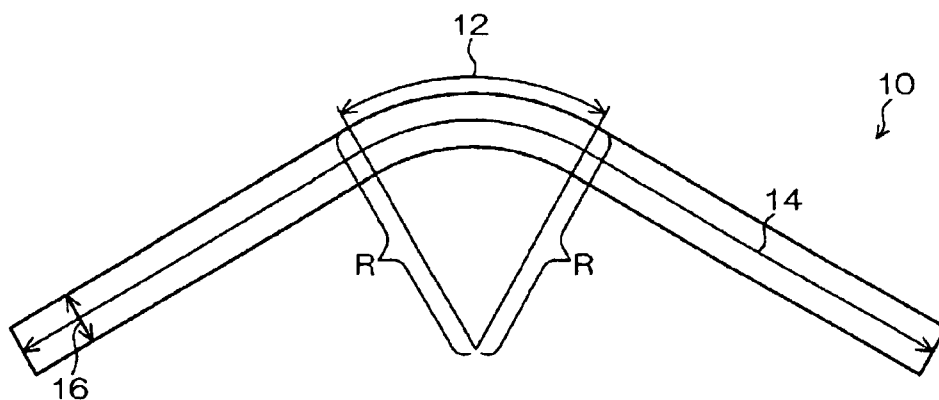
(54)名稱

透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水、及使用其的觸控式面板

TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING FILM, TRANSPARENT CONDUCTIVE INK, AND TOUCH PANEL USING THE SAME

(57)摘要

一種至少含有金屬奈米線的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水中，使上述金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10%以下。而且，於透明導電性塗佈膜中，使表面電阻為 $150 \Omega/\square$ 以下，霧度值為 1.0%以下。於透明導電性墨水中，使透明導電性墨水中的傳導率為 1 mS/cm 以下。



10：線

12：外接圓

14：長軸徑

16：短軸徑

R：外接的曲率半徑

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101135450

B82B1/00 (2006.01)

※申請日：101. 9. 27

※IPC 分類 B82B3/00 (2006.01)
H01B5/14 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水、及使用其的觸控式面板

TRANSPARENT CONDUCTIVE COATING FILM,
TRANSPARENT CONDUCTIVE INK, AND TOUCH
PANEL USING THE SAME

二、中文發明摘要：

一種至少含有金屬奈米線的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水中，使上述金屬奈米線之中，彎折的線的比例為10%以下。而且，於透明導電性塗佈膜中，使表面電阻為 $150 \Omega/\square$ 以下，霧度值為1.0%以下。於透明導電性墨水中，使透明導電性墨水中的傳導率為1 mS/cm 以下。

三、英文發明摘要：

In a transparent conductive coating film and a transparent conductive ink at least containing metal nanowires, the proportion of bent wires is less than or equal to 10% among the metal nanowires. Moreover, in the transparent conductive coating film, the surface resistance is less than $150 \Omega/\square$, and the haze value is 1.0% or less. In the

transparent conductive ink, the conductivity of the transparent conductive ink is 1mS/cm or less.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10：線

12：外接圓

14：長軸徑

16：短軸徑

R：外接的曲率半徑

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】

本發明是有關於一種透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水、及使用其的觸控式面板，尤其是有關於一種至少含有金屬奈米線的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水。

【先前技術】

自先前以來，對使用金屬奈米線的透明導電性塗佈膜嘗試了各種研究。

已知金屬奈米線因其材質為容易彎曲的金屬，進而於其形狀方面粗細度為幾 nm～幾百 nm 而細，縱橫比（纖維的長度/粗細度）高且應力容易集中，故整體上具有香蕉狀的緩和的曲率，進而具有局部的彎折。

例如，於專利文獻 1 的[0014]中，揭示有除存在分支的奈米線以外，亦存在剛性低、且彎曲或彎折的線。

另外，金屬奈米線因其比表面積高，故容易產生聚集，難以不產生聚集而使其分散。對於球狀的奈米粒子，可於分散劑的存在下利用磨機或超音波等進行強力的分散，但對於金屬奈米線，若進行施加有強能量的分散，則存在線受到強應力，而導致線彎折的問題。

因此，於專利文獻 2 中，雖然是針對碳奈米纖維，但揭示有為了防止碳奈米纖維的彎折，而進行加壓處理，並於彈性體中進行混煉，藉此可獲得分支或彎折少的碳奈米纖維。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2009-70660 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2011-84844 號公報

但是，於專利文獻 2 中，雖然針對碳奈米纖維可獲得分支或彎折少的碳奈米纖維，但金屬奈米線因強度低，故藉由製備金屬奈米線分散液時的脫鹽、分散處理步驟時的剪切或塗佈膜形成後的加壓處理而導致線受到應力，藉此會產生許多彎折。如此，剛性低的金屬奈米線因其材質與形狀的特徵而產生彎折或彎曲。可知該彎折的線越多，越難以獲得使表面電阻與霧度值並存的透明導電膜。進而，線徑越細，該傾向越顯著。

使用金屬奈米線的透明導電性塗佈膜存在如下的問題：因存在作為不透明的微粒子的金屬奈米線，故難以一面維持高導電性，一面提高透過率或降低霧度值。雖然藉由使線徑變細而可期待降低霧度值，但伴隨線徑減小，彎折的線率增加，因此高導電率與低霧度難以並存。

【發明內容】

本發明是針對此種新發現的課題而完成的發明，其目的在於提供一種可維持高導電性，且與先前相比可提高透過率、降低霧度值的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水、及使用其的觸控式面板。

為了達成上述目的，本發明是一種透明導電性塗佈膜，其至少含有金屬奈米線，其特徵在於：金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10% 以下，表面電阻為 $150 \Omega/\square$ 以

下，霧度值為 1.0% 以下。

另外，為了達成上述目的，本發明是一種透明導電性墨水，其至少含有金屬奈米線，其特徵在於：金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10% 以下，且傳導率為 1 mS/cm 以下。

如此，藉由將金屬奈米線之中，彎折的線的比例設為 10% 以下，可維持高導電性，並提高透過率、降低霧度值。

再者，本發明中所述的「彎折的線」不是指自然彎曲的線，而是指一條線的 1 個部位或多個部位具有與該線的其他部分不同的曲率而變形的粒子。具體而言，針對上述具有與其他部分不同的曲率而變形的部分假定為外接圓，將該外接圓的半徑（曲率半徑）小於 150 nm 且彎曲的線定義為彎折的線。於曲率連續地變化且彎折的情況下，將其曲率半徑的最小的部分設為曲率半徑。

再者，藉由彎折少的金屬奈米線，可獲得低電阻且霧度低的透明導電膜的明確的理由並不清楚，但一般認為其原因在於：因金屬原子的排列於彎折部急遽地變化，故聲子（phonon）或電子的散射行為大幅變化。於金屬奈米線的成長的機制方面，難以認為線成長過程中的線彎折而成長，一般認為彎折的線是藉由在成長的中途、或自形成線後於製作透明導電膜的過程中線受到局部的應力而產生。線的彎折可於線的成長步驟以後的步驟中在任何階段產生，尤其於線的脫鹽、分散步驟中產生的情況多。一般認為其原因在於：於各步驟，特別是脫鹽與分散的步驟中，

線受到應力。

於本發明的透明導電性塗佈膜中，較佳為彎折的線的比例為 2.5% 以下。

於本發明的透明導電性塗佈膜中，可提供透過率為 92% 以上的透明導電性塗佈膜。另外，於本發明的透明導電性塗佈膜中，可提供霧度值為 0.6% 以下的透明導電性塗佈膜。

於本發明的透明導電性塗佈膜中，較佳為金屬奈米線的縱橫比以數量平均計為 20 以上。而且，於本發明的透明導電性塗佈膜中，較佳為金屬奈米線的長軸徑以數量平均計為 1 μm 以上。另外，於本發明的透明導電性塗佈膜中，較佳為金屬奈米線的短軸徑以數量平均計為 50 nm 以下，更佳為 30 nm 以下，進而更佳為 20 nm 以下。

作為使用細線的目的，可列舉實現高透過率與低霧度，但若與通常的粗線同樣地處理，則會產生彎折，透過率或霧度會惡化，使用細線的優點喪失。因此，當金屬奈米線如上述般為細的金屬奈米線時，本發明特別有效。

當彎折的線的比率為 2.5% 以下時，可實現利用粗線無法實現的水準的高導電性、高透過率、低霧度，若彎折的線的比率大於 2.5% 且為 10% 以下，則與粗線相比，於透過率、霧度方面保持優勢，若含有多於 10% 的彎折線，則變成與無彎折的粗線同等或其以下的特性，因此必須為 10% 以下的彎折線比率，較佳為 2.5% 以下。

於本發明的透明導電性墨水中，較佳為透明導電性墨

水中的 Br 含量相對於墨水中的金屬奈米線固體成分含量為 5000 ppm 以下。

而且，於本發明中，較佳為製備金屬奈米線分散液時的精製步驟為超過濾方式，且超過濾中所使用的送液泵為管式泵（tube pump）、莫諾泵（moyno pump）、隔膜泵（diaphragm pump）、旋轉泵（rotary pump）的任一種。

另外，根據本發明的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水，可維持高導電性，並提高透過率、降低霧度值，因此可較佳地用於觸控式面板。

[發明的效果]

根據本發明的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水，可提供一種可維持高導電性，且與先前相比可提高透過率、或降低霧度值的透明導電性塗佈膜、透明導電性墨水。

【實施方式】

（導電性墨水、導電膜、及該些的製造方法）

本發明的透明導電性墨水及透明導電性塗佈膜是至少含有金屬奈米線的透明導電性墨水及透明導電性塗佈膜，且金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10% 以下。較佳為彎折的線的比例為 2.5% 以下。

再者，如圖 1 所示，所謂「彎折的線 10」，是指線的外接圓 12 的曲率半徑小的粒子。具體而言，其特徵在於：外接圓的曲率半徑 R 小於 150 nm 且彎曲的線為 10% 以下而少。於曲率連續地變化且彎折的情況下，將其曲率半徑的最小的部分設為曲率半徑。

彎折的線可藉由在墨水中的穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope, TEM) 觀察、在塗佈膜中的掃描式電子顯微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 觀察等通常的方法來測定，但彎折的線於塗佈之前的過程中纏繞而容易聚集，且成塊而存在的情況多，因此於僅為已分散的區域的 TEM 照片、及 SEM 照片中，僅對粒子進行觀察無法求出準確的比例。對幾張 TEM 照片、及 SEM 照片進行觀察，即便幾乎不存在彎折的粒子，於略微存在的粒子的聚集體中，彎折粒子亦以高比例存在。因此，針對包含已聚集的區域的所有粒子，必須對許多粒子進行觀察。因此，對 10000 個以上的粒子觀察彎折的有無，並計算彎折的粒子/所有粒子的比例，藉此可求出準確的彎折粒子的比例。

本發明的透明導電性墨水及透明導電性塗佈膜是藉由以下所記載的製造方法來製造。

<<金屬奈米線分散液>>

上述金屬奈米線分散液是含有金屬奈米線，且含有溶劑、分散劑、進而視需要含有其他成分而成者，亦稱為導電性墨水。

-金屬奈米線-

於本發明中，所謂金屬奈米線，是指短軸徑（直徑）為 50 nm 以下、且平均長軸徑（長度）為 1 μm 以上的粒子。

當金屬奈米線為細的金屬奈米線時，容易產生彎折，

本發明特別有效。

上述金屬奈米線的平均短軸徑較佳為 50 nm 以下，更佳為 30 nm 以下，進而更佳為 20 nm 以下。再者，藉由將上述短軸徑設為 5 nm 以上，可具有耐氧化性，故較佳。另外，藉由將上述平均短軸徑設為 50 nm 以下，可抑制由金屬奈米線所引起的散射，並提高透明性，故較佳。

上述金屬奈米線的平均長軸徑較佳為 1 μm 以上，更佳為 5 μm 以上。再者，藉由將金屬奈米線的長軸徑設為 1 mm 以下，於製造過程中可不易產生聚集物，故較佳。另外，藉由將上述平均長軸徑設為 1 μm 以上，線彼此容易形成網路且容易提高導電性，故較佳。

此處，上述金屬奈米線的平均短軸徑及平均長軸徑例如可藉由使用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 與光學顯微鏡，對 TEM 像或光學顯微鏡像進行觀察而求出，於本發明中，金屬奈米線的短軸徑及長軸徑是利用穿透式電子顯微鏡 (TEM) 對 300 個金屬奈米線進行觀察，並根據其平均值而求出者。

於本發明中，短軸徑為 50 nm 以下且長軸徑為 1 μm 以上的金屬奈米線於所有金屬粒子中，以金屬量計含有 50 質量%以上，較佳為 60 質量%以上，更佳為 75 質量%以上。

藉由將上述短軸徑為 50 nm 以下且長軸徑為 1 μm 以上的金屬奈米線的比例 (以下，有時亦稱為「適當線化率」) 設為 50 質量%以上，而提高有助於導電的金屬的比例，並可抑制電壓集中於特定的金屬粒子上，因此容易改善耐久

性而較佳。另外，與球形等的電漿子吸收強的金屬粒子相比，金屬奈米線容易提高透明度而較佳。

此處，關於上述適當線化率，例如於金屬奈米線為銀奈米線的情況下，對銀奈米線水分散液進行過濾而使銀奈米線與其以外的粒子分離，然後使用感應耦合電漿（Inductively Coupled Plasma，ICP）發光分析裝置，分別測定殘留於濾紙上的銀（Ag）量、及透過了濾紙的 Ag 量，藉此可求出適當線化率。利用穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察殘留於濾紙上的金屬奈米線，並觀察 300 個金屬奈米線的短軸徑，且對其分布進行調查，藉此確認其是短軸徑為 50 nm 以下且長軸徑為 1 μ m 以上的金屬奈米線。再者，關於濾紙，較佳為對 TEM 像中短軸徑為 50 nm 以下、且長軸徑為 1 μ m 以上的金屬奈米線以外的粒子的最長軸進行測量，並使用直徑為該最長軸的 5 倍以上且為線長軸的最短長度的 1/2 以下的濾紙。

本發明的金屬奈米線的短軸徑（直徑）的變動係數較佳為 40% 以下，更佳為 35% 以下，進而更佳為 30% 以下。

若上述變動係數超過 40%，則電壓集中於短軸徑短的線上，因此有時耐久性會惡化。

上述金屬奈米線的短軸徑的變動係數可藉由如下方式而求出：根據例如穿透式電子顯微鏡（TEM）像來測量 300 個奈米線的短軸徑，並對其標準偏差與平均值進行計算（短軸徑的變動係數 = 短軸徑的標準偏差 / 短軸徑的平均值）。

作為本發明的金屬奈米線的形狀，例如可採用圓柱

狀、長方體狀、剖面變成多邊形的柱狀等任意的形狀，但於需要高透明性的用途中，較佳為圓柱狀或剖面的多邊形的角變圓的剖面形狀。

上述金屬奈米線的剖面形狀可藉由如下方式來調查：將金屬奈米線水分散液塗佈於基材上，並使其乾燥，然後利用穿透式電子顯微鏡（TEM）觀察膜的剖面。

作為上述金屬奈米線中的金屬，並無特別限制，可為任何金屬，除 1 種金屬以外，亦可將 2 種以上的金屬組合使用，亦可用作合金。該些之中，較佳為由金屬或金屬化合物所形成者，更佳為由金屬所形成者。

作為上述金屬，可列舉：銅、銀、金、鉑、鈮、鎳、錫、鈷、銻、銓、鐵、鈮、鐵、錳、鉬、鎢、鈮、鉭（tantalum）、鈦、鈹、銻、鉛、或該些的合金等。該些之中，較佳為銅、銀、金、鉑、鈮、鎳、錫、鈷、銻、銓或該些的合金，更佳為鈮、銅、銀、金、鉑、錫及該些的合金，特佳為銀或含有銀的合金。

上述金屬奈米線於上述金屬奈米線分散液中的含量較佳為 0.1 質量%~99 質量%，更佳為 0.3 質量%~95 質量%。

<<金屬奈米線的製造方法>>

作為上述金屬奈米線的製造方法，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉：（1）多元醇法（參照美國專利申請公開第 2005/0056118 號說明書、美國專利申請公開第 2007/0074316 號說明書）；（2）包括向至少含有鹵素化合物、及還原劑的水溶劑中添加金屬錯合物溶液並

進行加熱的步驟，且較佳為包括脫鹽處理步驟的金屬奈米線的製造方法等。該些之中，特佳為上述(2)的金屬奈米線的製造方法。

<<上述(2)的金屬奈米線的製造方法>>

上述(2)的金屬奈米線的製造方法包括向至少含有鹵素化合物、及還原劑的水溶劑中添加金屬錯合物溶液並進行加熱的步驟，且較佳為包括脫鹽處理步驟，進而視需要包括其他步驟。

-金屬錯合物-

作為上述金屬錯合物，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，但特佳為銀錯合物。作為上述銀錯合物的配位子，例如可列舉： NO^3 、 CN^- 、 SCN^- 、 SO_3^{2-} 、硫脲(thiourea)、氨等。該些可參照「照相過程理論第四版(The Theory of the Photographic Process 4th Edition)」麥克米蘭出版(Macmillan Publishing)，T.H.James 著的記載。該些之中，特佳為硝酸銀、銀氨錯合物。

上述金屬錯合物的添加較佳為在分散劑與鹵素化合物之後添加。因能夠以高概率形成線核，故具有提高本發明中的適當的短軸徑或長軸徑的金屬奈米線的比例的效果。

作為上述溶劑，較佳為親水性溶劑，作為該親水性溶劑，例如可列舉：水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇等醇類；二噁烷、四氫呋喃等醚類；丙酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類等。

加熱溫度較佳為 150°C 以下，更佳為 20°C 以上、 130°C

以下，進而更佳為 30℃ 以上、100℃ 以下，特佳為 40℃ 以上、90℃ 以下。若有必要，則亦可於粒子形成過程中變更溫度，中途的溫度變更有時具有如下的效果：核形成的控制效果或核再次生成的抑制效果、藉由選擇成長的促進而提昇單分散性。

藉由將上述加熱溫度設為 150℃ 以下，可使奈米線的剖面的角變圓，容易提高塗佈膜評價中的透過率，故較佳。另外，藉由將上述加熱溫度設為 20℃ 以上，可將線的長度調節成適當的範圍且可使分散穩定性變佳，故較佳。

-還原劑-

於上述加熱時，較佳為添加還原劑來進行。作為該還原劑，並無特別限制，可自通常所使用的還原劑中適宜選擇，例如可列舉：硼氫化鈉、硼氫化鉀等硼氫化金屬鹽；氫化鋁鋰、氫化鋁鉀、氫化鋁銻、氫化鋁鉍、氫化鋁鎂、氫化鋁鈣等氫化鋁鹽；亞硫酸鈉、肼（hydrazine）化合物、糊精（dextrin）、對苯二酚（hydroquinone）、羥基胺、檸檬酸或其鹽、丁二酸（succinic acid）或其鹽、抗壞血酸（ascorbic acid）或其鹽等；二乙胺基乙醇、乙醇胺、丙醇胺、三乙醇胺、二甲胺基丙醇等烷醇胺；丙胺、丁胺、二丙烯胺、乙二胺、三乙五胺等脂肪族胺；哌啶、吡咯啶、N-甲基吡咯啶、嗎啉等雜環式胺；苯胺、N-甲基苯胺、甲苯胺、甲氧苯胺、乙氧苯胺等芳香族胺；苄基胺、二甲苯二胺、N-甲基苄基胺等芳烷基胺；甲醇、乙醇、2-丙醇等醇；乙二醇、麩胱甘肽（glutathione）、有機酸類（檸檬酸、

蘋果酸、酒石酸等)、還原糖類(葡萄糖、半乳糖、甘露糖、果糖、蔗糖、麥芽糖、棉子糖、水蘇糖(stachyose)等)、糖醇類(山梨醇(sorbitol)等)等。該些之中，特佳為還原糖類、作為還原糖類的衍生物的糖醇類。再者，根據還原劑種，存在亦作為分散劑發揮功能的情況，可同樣較佳地使用。

上述還原劑的添加時間點可為添加分散劑之前，亦可為添加分散劑之後，可為添加鹵素化合物之前，亦可為添加鹵素化合物之後。

-鹵素化合物-

於製造本發明的金屬奈米線時，較佳為添加鹵素化合物來進行。

作為上述鹵素化合物，只要是含有溴、氯、碘的化合物，則並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如較佳為溴化鈉、氯化鈉、碘化鈉、溴化鉀、氯化鉀、碘化鉀等鹵化鹼，或可與下述的分散劑併用的物質。鹵素化合物的添加時間點可為添加分散劑之前，亦可為添加分散劑之後，可為添加還原劑之前，亦可為添加還原劑之後。

再者，根據鹵素化合物種，可能存在作為分散劑發揮功能者，可同樣較佳地使用。

可使用鹵化金屬微粒子來代替上述鹵素化合物，亦可將鹵素化合物與鹵化金屬微粒子一同使用。

鹵素化合物、或鹵化金屬微粒子亦存在作為分散劑發揮功能者，可較佳地使用。作為具有分散劑的功能的鹵素

化合物，例如可列舉含有胺基與溴化物離子的溴化十六烷基三甲基銨（Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide，HTAB）、含有胺基與氯化物離子的氯化十六烷基三甲基銨（Hexadecyl Trimethyl Ammonium Chloride，HTAC）等。

-分散劑-

於製造上述金屬奈米線時，較佳為添加分散劑來進行。再者，根據所使用的分散劑的種類，可使所獲得的金屬奈米線的形狀變化。添加上述分散劑的階段可於製備粒子之前添加，且於分散聚合物的存在下添加，亦可於製備粒子後為了控制分散狀態而添加。當將分散劑的添加分成2個階段以上時，其量必須根據所需的線的長度而變更。可認為其原因在於：線的長度取決於成為核的金屬粒子量的控制。

作為上述分散劑，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉：四級烷基銨鹽等離子性界面活性劑；含有胺基的化合物、含有硫醇基的化合物、含有巯基的化合物、胺基酸或其衍生物、肽（peptide）化合物、多糖類、源自多糖類的天然高分子、合成高分子、或源自該些的凝膠等高分子類等。該些之中，特佳為四級烷基銨鹽，其原因在於：於浸漬時容易清洗。

作為上述四級烷基銨鹽，例如可列舉：溴化十六烷基三甲基銨（HTAB）、氯化十六烷基三甲基銨、溴化硬脂基三甲基銨（Stearyl Trimethyl Ammonium Bromide，STAB）、氯化硬脂基三甲基銨、溴化十四烷基三甲基銨、氯化十四

烷基三甲基銨、溴化二月桂基二甲基銨、氯化二月桂基二甲基銨等。該些可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。該些之中，特佳為溴化十六烷基三甲基銨（HTAB）。

作為上述高分子類，例如可列舉：作為具有保護膠體性的聚合物的明膠、聚乙烯醇、甲基纖維素、羥基丙基纖維素、聚伸烷基胺、聚丙烯酸的部分烷基酯、聚乙烯吡咯啉酮（Polyvinyl Pyrrolidone, PVP）、聚乙烯吡咯啉酮共聚物等。

關於可用作上述分散劑的結構，例如可參照「顏料的百科詞典」（伊藤征司郎編，朝倉書院股份有限公司發行，2000 年）的記載。

-分散溶劑-

作為上述金屬奈米線分散液中的分散溶劑，主要使用水，且能夠以 80 體積%以下的比例併用與水混和的有機溶劑。

作為上述有機溶劑，例如可較佳地使用沸點為 50℃～250℃，更佳為 55℃～200℃的醇系化合物。藉由併用此種醇系化合物，可使塗佈步驟中的塗抹變佳，並減少乾燥負荷。

作為上述醇系化合物，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉：甲醇、乙醇、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇 200、聚乙二醇 300、甘油、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1-乙氧基-2-丙醇、乙醇胺、二乙醇胺、2-(2-氨基乙氧

基)乙醇、2-二甲胺基異丙醇等。該些可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

-脫鹽處理-

上述脫鹽處理可於形成金屬奈米線後，藉由超過濾、透析、凝膠過濾、傾析、離心分離等方法來進行。

於該脫鹽處理或以下所述的利用分散溶劑的分散處理時，金屬線容易受到應力而容易彎折。

於金屬奈米線的成長的機制方面，難以認為線成長過程中的線彎折而成長，一般認為彎折的線是藉由在成長的中途、或自形成線後於製作透明導電膜的過程中線受到局部的應力而產生。

線的彎折可於線的成長步驟以後的步驟中在任何階段產生，尤其於線的脫鹽、分散步驟中產生的情況多。一般認為其原因在於：於各步驟，特別是脫鹽與分散的步驟中，線受到應力。

因此，本發明的至少含有金屬奈米線的透明導電性墨水、及透明導電性塗佈膜的金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10%以下，較佳為彎折的線的比例為 2.5%以下，於要減少彎折的線時，必須在脫鹽處理與分散處理中，不使線受到應力。

上述金屬奈米線分散液中的鹼金屬離子、鹼土金屬離子、鹵化物離子等無機離子是藉由上述脫鹽處理、及分散處理來決定，若脫鹽不充分，則殘存於分散液中的無機離子有時會成為製作導電性構件時的耐久性惡化的主要原

因，因此較佳為儘可能不含無機離子。

上述金屬奈米線分散液的導電率是藉由上述脫鹽處理、及分散處理來決定，若脫鹽不充分，則殘存於分散液中的鹽有時會成為製作導電性構件時的耐久性惡化的主要原因，因此金屬奈米線分散液的導電率較佳為 1 mS/cm 以下，更佳為 0.3 mS/cm 以下。

上述金屬奈米線分散液於 20°C 下的黏度較佳為 0.5 mPa·s~100 mPa·s，更佳為 1 mPa·s~50 mPa·s。

-添加劑-

於上述金屬奈米線分散液中，視需要可含有黏合劑，各種添加劑，例如界面活性劑、聚合性化合物、抗氧化劑、抗硫化劑、防腐蝕劑、黏度調整劑、防腐劑等。

作為上述黏合劑，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉：溶膠凝膠硬化物、明膠、明膠衍生物、酪蛋白 (casein)、寒天、澱粉、聚乙烯醇、聚丙烯酸共聚物、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素、聚乙烯吡咯啉酮、葡聚糖等。該些可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

上述黏合劑於上述金屬奈米線分散液中的含量並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，但相對於銀 1 質量份，較佳為 0.01 質量份~10 質量份，更佳為 0.1 質量份~5 質量份。

作為上述防腐蝕劑，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，合適的是唑類。作為上述唑類，例如可列舉選自苯并三唑 (benzotriazole)、甲苯基三唑、巰基苯并噻唑

(mercaptobenzothiazole)、巯基苯并三唑、巯基苯并四唑、(2-苯并噻唑硫基)乙酸、3-(2-苯并噻唑硫基)丙酸、及該些的鹼金屬鹽、銨鹽、以及胺鹽中的至少 1 種。藉由含有上述防腐蝕劑，可發揮優異的防銹效果。

-基材-

作為塗佈上述金屬奈米線分散液的基材，並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉白板玻璃、青板玻璃、塗佈有二氧化矽的青板玻璃等透明玻璃基板；聚碳酸酯樹脂、聚醚砜樹脂、聚酯樹脂、丙烯酸樹脂、氯乙烯樹脂、芳香族聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂等合成樹脂製片材、膜或基板；鋁板、銅板、鎳板、不鏽鋼板等金屬基板；此外，可列舉陶瓷板、具有光電轉換元件的半導體基板等。視需要，可對該些基板進行矽烷偶合劑等的化學品處理、電漿處理、離子鍍、濺鍍、氣相反應法、真空蒸鍍等前處理。

<<含金屬奈米線的膜的製作步驟>>

含金屬奈米線的膜的製作步驟是製作含有金屬奈米線及分散劑的含金屬奈米線的膜的步驟。

於此情況下，上述含金屬奈米線的膜的製作較佳為將含有金屬奈米線及分散劑的金屬奈米線分散液塗佈於基材上，並使其乾燥來進行。

塗佈金屬奈米線分散液的方法例如可列舉：旋塗法、澆鑄法、輥塗法、流塗法、印刷法、浸塗法、流延製膜法、棒塗法、凹版印刷法、模塗法等。

再者，較佳為製備金屬奈米線分散液時的精製步驟為超過濾方式，且超過濾中所使用的送液泵為管式泵、莫諾泵、隔膜泵、旋轉泵的任一種。

超過濾裝置至少包括：槽，其儲存成為精製的對象的金屬奈米線粗分散液；過濾器，其將槽內的金屬奈米線粗分散液分離成濾液與濃縮液；以及泵，其用於輸送槽內的金屬奈米線粗分散液。另外，為了控制於裝置內循環的液體的溫度，亦可具備熱交換器。進而，為了更準確地掌握過濾條件，亦可於過濾器的上游側、及過濾器與熱交換器之間分別具備壓力計。

作為上述過濾器的材質，對於所使用者並無特別限制，可使用選自纖維素系、聚醚磺酸系、及聚四氟乙烯（Polytetrafluoroethylene, PTFE）等中的高分子構件的中空纖維膜，亦可使用多孔質的陶瓷膜。

上述過濾器的孔徑只要可清洗鹽，則並無特別限制而可自由地選擇，若為亦可去除合成金屬奈米線時的低分子分散劑的尺寸，則更佳；若為可去除於混合步驟中添加的高分子分散劑的剩餘部分的尺寸，則更佳；若為可去除於金屬奈米線合成步驟中產生的線形狀以外的副生成粒子（以下表述為干擾粒子）的尺寸，則進而更佳。具體而言，孔徑較佳為 40 埃以上，更佳為 100 埃以上，進而更佳為 500 埃以上。另外，若孔徑過大，則有時金屬奈米線堵塞於孔中而聚集，因此孔徑較佳為 5 μm 以下，更佳為 1 μm 以下，進而更佳為 0.25 μm 以下。

對利用超過濾的精製步驟進行說明。將成為精製對象的金屬奈米線粗分散液投入至槽中，然後使送液泵運作而使金屬奈米線粗分散液於裝置內循環。當金屬奈米線粗分散液通過過濾器時，溶劑的一部分作為濾液被排出至過濾器外，因此與通過過濾器前相比，金屬奈米線粗分散液得到濃縮並返回至槽中。一面向槽內適宜追加供給未精製的金屬奈米線粗分散液，一面重複上述步驟，藉此進行金屬奈米線粗分散液的濃縮。

金屬奈米線粗分散液的濃縮結束後，將清洗溶劑投入至槽中，進行經濃縮的金屬奈米線粗分散液的清洗。一面適宜供給清洗溶劑，一面反覆自過濾器中排出濾液，藉此可於抑制了金屬奈米線的濃度的變動的狀態下，進行金屬奈米線粗分散液的清洗與溶劑的置換。

於本形態中的精製步驟中，視需要可對過濾器部施加壓力來調整過濾速度。將該過濾器的上下的壓力的平均定義為過濾壓。若過濾壓過高，則有時堆積於過濾器中的固體成分受到壓縮，即便於後述的逆洗中自過濾器面去除固體成分，亦不會進行再分散，因此過濾壓較佳為 0.5 MPa 以下，更佳為 0.4 MPa 以下，進而更佳為 0.2 MPa 以下。另外，若過濾壓過低，則過濾流量變低，步驟時間變長，因此較佳為 0.01 MPa 以上，更佳為 0.02 MPa 以上，進而更佳為 0.03 MPa 以上。

於本形態中的精製步驟中，為了抑制由固體成分朝過濾器中的堆積所引起的過濾效率的下降，理想的是於實施

濃縮及清洗的過程中定期地進行逆洗。所謂逆洗，是指自與濾液接觸的過濾器面朝分散液所接觸的面推回濾液的操作。為了推回濾液，例如亦可使用空氣等氣體，於濾液流路上朝與濾液排出方向相反的方向對濾液進行加壓。當為了推回濾液而使用氣體時，推回濾液的壓力的大小是以上述過濾壓與用以推回濾液的氣體壓力的差來定義，將其作為逆洗壓。只要可將堆積於過濾器中的固體成分自過濾器面去除，則逆洗壓並無特別限制，但若壓力過低，則無法去除堆積於過濾器中的固體成分，因此逆洗壓較佳為 0.1 MPa 以上，更佳為 0.2 MPa 以上，進而更佳為 0.3 MPa 以上。另外，若壓力過高，則有時用於推回濾液的氣體混入至分散液內，而擾亂循環流路內的流動，因此逆洗壓較佳為 10 MPa 以下，更佳為 5 MPa 以下，進而更佳為 3 MPa 以下。另外，作為實施逆洗的間隔，只要可去除堆積於過濾器面上的固體成分，則並無特別限制，但若間隔過大，則無法自過濾器面去除固體成分，因此較佳為間隔 30 分鐘以下，更佳為間隔 15 分鐘以下，進而更佳為 10 分鐘以下。另外，由於實施逆洗的期間內不實施過濾，因此若逆洗間隔過短，則步驟時間變長，因此較佳為 15 秒以上，更佳為 1 分鐘以上，進而更佳為 3 分鐘以上。

於上述精製步驟中，在將金屬奈米線粗分散液濃縮後，添加清洗液，藉此可不使金屬濃度過度地上昇而實施分散液的精製。作為清洗液，只要金屬奈米線不聚集，則可無特別限制地使用。尤其，較佳為欲去除的鹽、合成金

屬奈米線時的低分子分散劑、於混合步驟中添加的剩餘的高分子分散劑溶解的清洗液。

以上述方式製作的透明導電性塗佈膜的厚度較佳為 $0.02\ \mu\text{m}\sim 1\ \mu\text{m}$ ，更佳為 $0.03\ \mu\text{m}\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。

本發明的導電膜的表面電阻較佳為 $150\ \Omega/\square$ 以下。

此處，上述表面電阻例如可藉由四端子法來測定。

本發明的透明導電性塗佈膜的透光率較佳為 92% 以上。本發明的透明導電性塗佈膜的霧度值較佳為 1.0% 以下，更佳為 0.6% 以下。

此處，上述透過率例如可藉由紫外可見分光光度計（UV2400-PC，島津製作所製造）來測定，上述霧度值例如可藉由 Haze-gard Plus（加特納（Gardner）公司製造）來測定。

本發明的透明導電性塗佈膜因可大幅度地提昇透明性與導電性，故廣泛應用於例如觸控式面板、顯示器用電極、電磁波遮罩、有機或無機電致發光（Electroluminescence，EL）顯示器用電極、電子紙、撓性顯示器用電極、積體型太陽電池、顯示元件、其他各種裝置等。該些之中，較佳為觸控式面板、顯示元件、積體型太陽電池，特佳為觸控式面板。

（觸控式面板）

當將本發明的透明導電性塗佈膜用作觸控式面板的透明導電體時，可製作如下的觸碰式面板：因透過率的提昇而使得視認性優異，且因導電性的提昇，對於由空手、戴

上手套的手、指示器具中的至少一者所進行的文字等的輸入或畫面操作的應答性優異。

作為上述觸控式面板，可列舉廣為人知的觸控式面板，且針對作為所謂的觸控感測器（touch sensor）及觸控板（touch pad）而為人所知者，可應用本發明的透明導電性塗佈膜。

作為上述觸控式面板，只要具有上述透明導電性塗佈膜，則並無特別限制，可根據目的而適宜選擇，例如可列舉：表面型電容式觸控式面板、投射型電容式觸控式面板、電阻膜式觸控式面板等。

[實例]

((實例 1))

<<銀奈米線分散液 1>>

[添加液 B]

使硝酸銀 2.6 mg 溶解於乙二醇 100 ml 中。

[添加液 C]

使硝酸銀 17 g 溶解於乙二醇 1000 ml 中。

[添加液 D]

使 PVP 56 g 溶解於乙二醇 1000 ml 中。

參考 Adv.Mater (先進材料). 2002 14 833-837 中所描寫的方法，並藉由以下的方法來合成銀奈米線分散液 1。

一面對在 170°C 下進行了加熱的乙二醇溶液 1000 ml 進行攪拌，一面以 7 秒添加全部添加液 B。2 小時後將攪拌轉速設為 100 rpm，並歷時 100 分鐘同時添加全部添加

液 C 與全部添加液 D，從而獲得銀奈米線分散液 1。

<<銀奈米線分散液 2>>

事先製備下述的添加液 A、添加液 G、及添加液 H。

[添加液 A]

使硝酸銀粉末 0.90 g 溶解於純水 150 mL 中。其後，添加 1 N 的氨水直至變成透明為止。然後，以使總量成為 300 mL 的方式添加純水。

[添加液 G]

利用 280 mL 的純水溶解葡萄糖粉末 1.0 g 來製備添加液 G。

[添加液 H]

利用 27.5 mL 的純水溶解 HTAB（溴化十六烷基三甲基銨）粉末 0.5 g 來製備添加液 H。

繼而，以如下方式製備銀奈米線水分散液 2。

將純水 410 mL 加入至三口燒瓶內，於 20°C 下一面進行攪拌，一面利用漏斗加入添加液 H 82.5 mL、及添加液 G 206 mL（第一階段）。以流量 2.0 mL/min、攪拌轉速 800 rpm 將添加液 A 206 mL 添加至該溶液中（第二階段）。10 分鐘後，加入添加液 H 82.5 mL（第三階段）。其後，以 3°C/min 將內溫昇溫至 85°C 為止。其後，使攪拌轉速變成 1000 rpm，並加熱 5 小時。

<<銀奈米線分散液 3>>

使添加的添加液 A 的硝酸銀濃度變成 2 倍來添加，除此以外，以與銀奈米線分散液 2 相同的方式獲得銀奈米線

分散液 3。

<<銀奈米線分散液 4>>

於銀奈米線分散液 3 中，使昇溫至 85°C 後的攪拌轉速下降至 100 rpm 而非 1000 rpm，除此以外，以與銀奈米線分散液 2 相同的方式獲得銀奈米線分散液 4。

<<銀奈米線分散液 5>>

於銀奈米線分散液 2 中，將內溫 85°C、攪拌轉速 1000 rpm 下的加熱時間自 5 小時變更為 2 小時，除此以外，以與銀奈米線分散液 2 相同的方式獲得銀奈米線分散液 5。

[銀奈米線的平均短軸徑（平均直徑）及平均長軸徑]

使用穿透式電子顯微鏡（TEM；日本電子股份有限公司製造，JEM-2000FX），對 300 個銀奈米線進行觀察，並求出銀奈米線的平均短軸徑及平均長軸徑。

<<樣品液 1 的製作>>

取 100 ml 的銀奈米線分散液 1，利用日立製造的 CR21G 離心分離機以 60000 rpm 進行 30 分鐘的離心分離，去掉 80 ml 的上清液後，利用 STM 公司的超音波分散機 UH-300 進行 5 分鐘超音波分散來進行分散。向其中添加乙醇 80 ml，將上述離心分離-上清液去除-溶劑添加的操作重複 5 次後，進行離心分離，並儘可能去除上清液，然後進行超音波分散。向其中添加丙二醇單甲醚 100 ml 而非乙醇，然後進行 10 分鐘超音波分散，從而獲得樣品液 1。

<<樣品液 2 的製作>>

將銀奈米線分散液 1 變更為銀奈米線分散液 2，除此

以外，以與樣品液 1 相同的方式製作樣品液 2。

<<樣品液 3 的製作>>

將銀奈米線分散液 1 變更為銀奈米線分散液 3，除此以外，以與樣品液 1 相同的方式製作樣品液 3。

<<樣品液 4 的製作>>

向 100 ml 的銀奈米線分散液 3 中添加 Solspers2400SC (捷利康 (Zeneca) (股份) 製造) 的 1% 甲苯液 40 ml 並進行攪拌。進而添加乙醇 200 ml 並繼續攪拌 10 分鐘。攪拌後靜置 16 小時，然後僅回收銀奈米線已被抽出的甲苯層。進而向該甲苯溶液中添加乙醇 100 ml，然後以 6000 rpm 進行 30 分鐘的離心分離。儘可能去掉上清液後，添加丙二醇單甲醚乙酸酯 100 ml 並進行 10 分鐘超音波分散，從而獲得樣品液 4。

<<樣品液 5 的製作>>

取 1000 ml 的銀奈米線分散液 2，並添加 0.02 mol/l 的聚乙烯吡咯啉酮 (K-30，和光純藥工業股份有限公司製造) 的水溶液 500 ml，然後一面充分地攪拌一面添加等體積的乙醇。使用過濾孔徑為 0.2 μm 的精密過濾膜 UNA620 (旭化成股份有限公司製造)、作為送液泵的億威奇 (Iwaki) 製造的 MDGR15 型齒輪泵進行超過濾。於來自模組的濾液變成 800 ml 的時間點，連續進行 2 次向濃縮液中添加乙醇溶液 800 mL 的清洗後，一旦濃縮液變成 200 ml，便進行 4 次添加丙二醇單甲醚 800 mL 的清洗。其後，濃縮至 100 ml 為止而獲得樣品液 5。

<<樣品液 6 的製作>>

進行 2 次添加乙醇溶液 800 ml 的清洗後，不進行利用丙二醇單甲醚的清洗，而濃縮至 100 ml 為止，除此以外，以與樣品液 5 相同的方式獲得樣品液 6。

<<樣品液 7 的製作>>

將不進行利用乙醇的清洗、利用丙二醇單甲醚的清洗、及濃縮的銀奈米線分散液 2 本身作為樣品液 7。

<<樣品液 8 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為帝國電機製造的加套泵 (F60-3211N2BL)，除此以外，以與樣品液 5 相同的方式獲得樣品液 8。

<<樣品液 9 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為日機裝製造的三連式柱塞泵，除此以外，以與樣品液 5 相同的方式獲得樣品液 9。

<<樣品液 10 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為億威奇製造的 WM720 型管式泵，除此以外，以與樣品液 5 相同的方式獲得樣品液 10。

<<樣品液 11 的製作>>

將添加丙二醇單甲醚 800 mL 的清洗變更為 2 次而非 4 次，除此以外，以與樣品液 10 相同的方式獲得樣品液 11。

<<樣品液 12 的製作>>

將銀奈米線分散液 2 變更為銀奈米線分散液 5，除此以外，以與樣品液 10 相同的方式製作樣品液 12。

<<樣品液 13 的製作>>

將銀奈米線分散液 2 變更為銀奈米線分散液 3，除此以外，以與樣品液 10 相同的方式製作樣品液 13。

<<樣品液 14 的製作>>

將銀奈米線分散液 2 變更為銀奈米線分散液 4，除此以外，以與樣品液 10 相同的方式製作樣品液 14。

<<樣品液 15 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為兵神裝備製造的莫諾泵 (NL20)，除此以外，以與樣品液 13 相同的方式獲得樣品液 15。

<<樣品液 16 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為拓科明 (Tacmina) 製造的隔膜泵 (TPL1MC-014-6T6-CW-4-S)，除此以外，以與樣品液 13 相同的方式獲得樣品液 16。

<<樣品液 17 的製作>>

將超過濾時的送液泵變更為大同金屬製造的旋轉泵 (RPDTR210COMT212243)，除此以外，以與樣品液 13 相同的方式獲得樣品液樣品液 17。

<<樣品液 18 的製作>>

取 1000 ml 的銀奈米線分散液 3，並添加 0.02 mol/l 的聚乙烯吡咯啉酮 (K-30，和光純藥工業股份有限公司製造) 的水溶液 500 ml，然後一面充分地攪拌一面添加等體積的乙醇。使用過濾孔徑為 0.2 μm 的精密過濾膜 UNA620 (旭化成股份有限公司製造)、作為送液泵的億威奇製造的

WM720 型管式泵進行超過濾。於來自模組的濾液變成 800 ml 的時間點，連續進行 2 次向濃縮液中添加乙醇溶液 800 mL 的清洗後，一旦濃縮液變成 200 ml，便進行 4 次添加水/1-丙醇=1/1（質量）溶液 800 mL 的清洗，然後直接濃縮至 100 ml 為止，從而獲得樣品液 18。

<<透明導電性塗佈膜的製作>>

以表面電阻變成大致相同的方式，調整棒的次序來將上述樣品液 1～樣品液 5、樣品液 8～樣品液 18 棒塗於 PET 基材上。針對樣品液 6、樣品液 7，增加塗佈量直至霧度值超過 3.0% 為止，但無法將表面電阻調整成 $150 \Omega/\square$ 以下。

於透明導電性墨水、及塗佈膜中，測定彎折的線的比例、導電率、透過率、霧度值。測定方法如下所述。

<彎折的線的比例>

關於墨水，利用 TEM（日本電子股份有限公司製造，JEM-2000FX）觀察滴加至網眼上的墨水，並針對 10000 條線計算彎折的線的比例。

關於塗佈膜，利用 SEM（日立製作所製造，S-5200）觀察塗佈膜，並針對 10000 條線計算彎折的線的比例。

於墨水與塗佈膜中，彎折的線的比例大致相同。

<霧度·透光率的測定>

使用加特納公司製造的 Haze-gard Plus，針對 C 光源下的國際照明委員會（Commission Internationale de l'Eclairage, CIE）能見度函數 y ，以測定角 0° 對形成後的導電層（或轉印至被轉印體上的導電層）進行測定。

＜表面電阻的測定＞

使用表面電阻計（三菱化學股份有限公司製造，Loresta-GP MCP-T600），對形成後的導電層（或轉印至被轉印體上的導電層）測定表面電阻。

圖案化樣品的電阻值因難以對實際的微細圖案的導電部進行測定，故先將評價用圖案（100 mm $\square$ ）加入至與實際圖案相同的樣品中，然後測定導電部的電阻。於 5 個部位實施該測定，並求出平均值。

＜濕熱耐久性＞

使圖案化導電性構件於 85℃/85%RH（相對濕度）的環境下暴露 120 小時，將暴露前的電阻值設為 R_0 ，將暴露後的電阻值設為 R ，並進行下述的分級。再者，等級的數字越大，表示性能越佳，等級 3 以上為實用上無問題的水準。

[評價基準]

5： R/R_0 為 1.1 以下、0.9 以上

4： R/R_0 為 1.2 以下、0.8 以上

3： R/R_0 為 1.3 以下、0.7 以上

2： R/R_0 為 1.5 以下、0.7 以上

1： R/R_0 為 1.5 以上、或 0.7 以下

將所獲得的結果示於表 1 的表。

44279pif

表 1

样品液编号	混合液编号	形状			搅拌 rpm	处理 方法	吸析的煤的 比例%	分散液电导 率 mS/cm	相对于分散液中的全 腐碳固相成分的配合 量 (mg/kg)	电导率 □/□	透氧率 %	厚度 %	湿润持久性
		直径/mm	长度/mm	纵横比									
1	1	70	10	140	1000	离心分离	18	0.23	2470	107	88	1.32	5
2	2	25	10	140	1000	离心分离	29	0.23	2325	109	88	1.20	5
3	3	17	8	140	1000	离心分离	32	0.22	2405	103	89	1.10	5
4	3	17	8	475	1000	抽气	37	0.28	2485	104	88	1.12	5
5	2	25	10	300	1000	超滤法 (酒精泵)	17	0.24	2210	105	91	1.02	5
6	2	25	8	475	1000	超滤法 (酒精泵)	4.5	4.20	>10000	2300	83	3.12	1
7	2	25	8	475	1000	点	0.8	81.0	>10000	9800	80	5.20	1
8	2	25	8	300	1000	超滤法 (加拿泵)	20	0.25	2280	105	91	1.05	5
9	2	25	8	300	1000	超滤法 (拉基泵)	12	0.20	2340	105	91	0.95	5
10	2	25	8	300	1000	超滤法 (管式泵)	2.2	0.20	2497	104	93	0.51	5
11	2	25	8	300	1000	超滤法 (管式泵)	1.5	0.95	4500	103	92	0.88	4
12	5	25	2	80	1000	超滤法 (管式泵)	2.3	0.21	2533	108	92	0.73	5
13	3	17	8	475	1000	超滤法 (管式泵)	2.5	0.23	2360	105	95	0.38	5
14	4	17	8	475	100	超滤法 (管式泵)	1.8	0.20	2280	107	96	0.22	5
15	3	17	8	300	1000	超滤法 (拉基泵)	2.3	0.19	2198	106	95	0.27	5
16	3	17	8	300	1000	超滤法 (拉基泵)	2.0	0.21	2802	105	96	0.24	5
17	3	17	8	300	1000	超滤法 (拉基泵)	2.5	0.24	2550	107	95	0.28	5
18	3	17	8	300	1000	超滤法 (管式泵)	2.2	0.23	2350	104	95	0.26	5

如根據表 1 的表的結果而可知般，可知於至少含有金屬奈米線的透明導電性塗佈膜中，藉由上述金屬奈米線之中彎折的線的比例為 10% 以下，可維持高導電性，並提高透過率、降低霧度值。而且，可知藉由金屬奈米線之中彎折的線的比例為 10% 以下、且導電性墨水中的傳導度為 1 mS/cm 以下，可獲得表面電阻為 150 $\Omega/\square$ 以下，霧度為 1.0% 以下，透過率為 92% 以上的透明導電性塗佈膜。

((實例 2))

<< 導電層轉印材料 >>

<< 緩衝層的製作 >>

將下述組成的緩衝層用塗佈液塗佈於作為基材的平均厚度為 30 μm 的聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜上，並使其乾燥，而形成平均厚度為 10 μm 的緩衝層。

-緩衝層用塗佈液的組成-

· 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸 2-乙基己酯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸共聚物 (共聚組成比 (莫耳比) = 55/30/10/5，重量平均分子量 = 10 萬，玻璃轉移溫度 (T_g) = 70°C) ... 6.0 質量份

· 苯乙烯/丙烯酸共聚物 (共聚組成比 (莫耳比) = 65/35，重量平均分子量 = 1 萬，玻璃轉移溫度 (T_g) = 100°C) ... 14.0 質量份

· BPE-500 (新中村化學股份有限公司製造) ... 9.0 質量份

· Megafac F-780-F (大日本油墨化學工業股份有限公司

製造) ·0.5 質量份

·甲醇…10.0 質量份

·丙二醇單甲醚乙酸酯…5.0 質量份

·甲基乙基酮…55.5 質量份

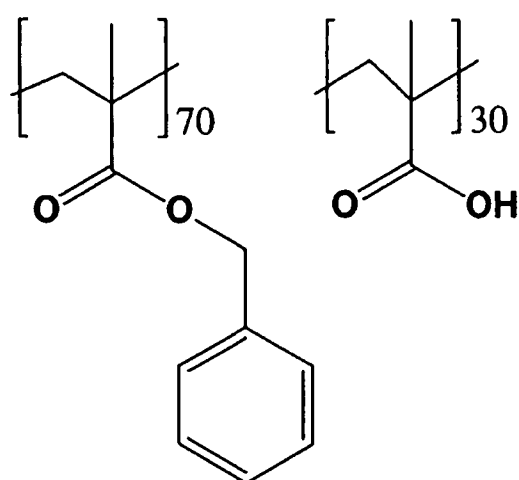
<<導電層的製作>>

-黏合劑 (A-1) 的合成-

作為構成共聚物的單體成分，使用 7.79 g 的甲基丙烯酸及 37.21 g 的甲基丙烯酸苄酯，作為自由基聚合起始劑，使用 0.5 g 的偶氮雙異丁腈，使該些於 55.00 g 的丙二醇單甲醚乙酸酯 (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate, PGMEA) 中進行聚合反應，藉此獲得具有下述結構的黏合劑 (A-1) 的 PGMEA 溶液 (固體成分濃度：40 質量%)。再者，將聚合溫度調整成溫度為 60°C 至 100°C。

分子量是使用凝膠滲透層析法 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 來測定，結果藉由聚苯乙烯換算所得的重量平均分子量 (M_w) 為 30,000，分子量分布 (M_w/M_n) 為 2.21。

[化 1]



-負型導電層用組成物的製備-

添加上述黏合劑 (A-1) 0.241 質量份、KAYARAD DPHA (日本化藥股份有限公司製造) 0.252 質量份、IRGACURE379 (汽巴精化 (Ciba Specialty Chemicals) 股份有限公司製造) 0.0252 質量份、作為交聯劑的 EHPE-3150 (大賽璐 (Daicel) 化學股份有限公司製造) 0.0237 質量份、Megafac F781F (DIC 股份有限公司製造) 0.0003 質量份、丙二醇單甲醚乙酸酯 (PGMEA) 0.9611 質量份、及 1-甲氧基-2-丙醇 (MFG) 44.3 質量份、上述銀奈米線的丙二醇單甲醚乙酸酯分散液 (樣品液 1~樣品液 17)，並進行攪拌，從而製成負型導電層用組成物。

-導電層的形成-

以表面電阻變成大致相同的方式，將所獲得的負型導電層用組成物塗佈於形成有上述緩衝層的膜上，並使其乾燥，而形成平均厚度為 0.1 μm 的導電層。藉由以上方式，製成導電層轉印材料。

此處，導電層中的金屬奈米線以外的成分的含量 A 與金屬奈米線的含量 B 的質量比 (A/B) 為 0.6。

< 圖案化處理 >

將各導電層轉印材料的導電層及緩衝層轉印至被轉印體 (厚度為 0.7 mm 的玻璃基板) 上後，藉由以下的方法，製成線與空間 (以下，稱為 L/S) = 100 μm /100 μm 的條紋狀圖案。再者，緩衝層藉由噴淋顯影來去除。

[圖案化條件]

自遮罩上，利用高壓水銀燈 i 射線 (365 nm) 以 100 mJ/cm^2 (照度為 20 mW/cm^2) 進行曝光。利用使碳酸氫鈉 5 g 與碳酸鈉 2.5 g 溶解於純水 5,000 g 中而成的顯影液，對曝光後的基板進行 30 秒噴淋顯影。噴淋壓力為 0.04 MPa，條紋圖案出現之前的時間為 15 秒。繼而，藉由純水的噴淋來進行淋洗。

即便於將實例 1 的樣品液加入至上述導電層中的情況下，本發明的彎折少的奈米線亦同樣地獲得透過率高且霧度低的效果。

((實例 3))

< 溶膠凝膠基質 (sol-gel matrix) 導電層材料 >

<< PET 基板的製作 >>

對作為基材的平均厚度為 125 μm 的聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜表面實施 1 J/m^2 的電暈 (corona) 放電處理後，塗佈下述組成的黏著用溶液 1 並使其於 120°C 下乾燥 2 分鐘，而形成厚度為 0.11 μm 的黏著層 1。繼而，對賦予

有上述第一黏著層的 PET 基板實施 1 J/m^2 的電暈放電處理。其後，於該 PET 基板上塗佈下述組成的黏著用溶液 2 並使其於 170°C 下乾燥 1 分鐘，而形成厚度為 $0.5 \mu\text{m}$ 的黏著層 2。繼而，於賦予有上述第一黏著層及第二黏著層的 PET 基板上，塗佈下述組成的黏著用溶液 3，並使其於 120°C 下乾燥 1 分鐘，而形成平均厚度為 1 nm 的黏著層 3。

以下述的調配來製備黏著用溶液 1、黏著用溶液 2 及黏著用溶液 3。

-黏著用溶液 1-

·Takelac WS-4000 5.0 份

（塗佈用聚胺基甲酸酯，固體成分濃度為 30%，三井化學（股份）製造）

·界面活性劑 0.3 份

（Naroacty HN-100，三洋化成工業（股份）製造）

·界面活性劑 0.3 份

（Sundet BL，固體成分濃度為 43%，三洋化成工業（股份）製造）

·水 94.4 份

-黏著用溶液 2-

·四乙氧基矽烷 5.0 份

（KBE-04，信越化學工業（股份）製造）

·3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷 3.2 份

（KBM-403，信越化學工業（股份）製造）

·2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷 1.8 份

- (KBM-303，信越化學工業（股份）製造）
- 乙酸水溶液（乙酸濃度=0.05%，pH=5.2） 10.0 份
 - 硬化劑 0.8 份
 - （硼酸，和光純藥工業（股份）製造）
 - 膠體二氧化矽 60.0 份
 - （Snowtex O，平均粒徑為 10 nm～20 nm，固體成分濃度為 20%，pH=2.6，日產化學工業（股份）製造）
 - 界面活性劑 0.2 份
 - （Naroacty HN-100，三洋化成工業（股份）製造）
 - 界面活性劑 0.2 份
 - （Sundet BL，固體成分濃度為 43%，三洋化成工業（股份）製造）

上述黏著用溶液 2 是以如下方式製備。

一面激烈地攪拌乙酸水溶液，一面歷時 3 分鐘將 3-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷滴加至該乙酸水溶液中。繼而，一面激烈地攪拌，一面歷時 3 分鐘將 2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷滴加至乙酸水溶液中。繼而，一面激烈地攪拌，一面歷時 5 分鐘將四甲氧基矽烷添加至乙酸水溶液中，其後繼續攪拌 2 小時。繼而，依次添加膠體二氧化矽、硬化劑、及界面活性劑，從而製成黏著用塗佈液 2。

-黏著用溶液 3-

- N-(2-胺基乙基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 0.02 份
- 蒸餾水 99.8 份

黏著用溶液 3 是以如下方法製備。向 N-(2-胺基乙

基)-3-胺基丙基三甲氧基矽烷中添加水，並攪拌 1 小時，從而製成黏著用溶液 3。

<<導電性層的製作>>

對形成至上述黏著層 3 為止的基材表面實施 1 J/m^2 的電暈放電處理後，將下述組成的導電性層塗佈液塗佈於上述基板上，並於 120°C 下使其乾燥 1 分鐘，而形成厚度為 $0.04 \mu\text{m}$ 的導電性層，從而獲得實例 3 的導電性構件。

-導電性層塗佈液的製備-

於 60°C 下將下述組成的烷氧化物的溶液攪拌 1 小時並確認其變得均勻。將所獲得的溶膠凝膠溶液 3.44 份與上述實例 1 中所獲得的「樣品液 18」16.56 份混合，進而利用蒸餾水進行稀釋而獲得導電性層形成用塗佈液。

-烷氧化物的溶液-

·四乙氧基矽烷（化合物（II））	5.0 份
（KBE-04，信越化學工業（股份）製造）	
·1%乙酸水溶液	10.0 份
·蒸餾水	4.0 份

<圖案化>

針對上述所獲得的導電性構件，藉由以下的方法來進行圖案化處理。網版印刷使用美濃集團（Mino Group）公司製造的 WHT-3 型與刮板 No.4（黃色）。用以形成圖案化的銀奈米線的溶解液是將 CP-48S-A 液、CP-48S-B 液（均為富士軟片公司製造）與純水以變成 1:1:1 的方式混合，並利用羥甲基纖維素來增黏而形成，將該溶解液作為網版

印刷用的墨水。所使用的圖案網眼使用條紋圖案（線/空間=50 μm /50 μm ）。進行上述圖案化處理，形成包含導電性區域與非導電性區域的導電性層。

即便於實例 3 的導電層中，本發明的彎折少的奈米線亦同樣地獲得透過率高、霧度低的效果。

【圖式簡單說明】

圖 1 是表示「彎折的線」的說明圖。

【主要元件符號說明】

10：線

12：外接圓

14：長軸徑

16：短軸徑

R：外接的曲率半徑

七、申請專利範圍：

1. 一種透明導電性塗佈膜，其至少含有金屬奈米線，上述金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10% 以下，表面電阻為 $150 \Omega/\square$ 以下，霧度值為 1.0% 以下。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述彎折的線的比例為 2.5% 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其透過率為 92% 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其霧度值為 0.6% 以下。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述金屬奈米線的縱橫比以數量平均計為 20 以上。

6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述金屬奈米線的長軸徑以數量平均計為 $1 \mu\text{m}$ 以上。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述金屬奈米線的短軸徑以數量平均計為 50 nm 以下。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述金屬奈米線的短軸徑以數量平均計為 30 nm 以下。

9. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其中上述金屬奈米線的短軸徑以數量平均計為 20

nm 以下。

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明導電性塗佈膜，其是塗佈金屬奈米線分散液而形成塗膜來製作，且製備金屬奈米線分散液時的精製步驟為超過濾方式，超過濾中所使用的送液泵為管式泵、莫諾泵、隔膜泵、旋轉泵的任一種。

11. 一種透明導電性墨水，其至少含有金屬奈米線，且上述金屬奈米線之中，彎折的線的比例為 10% 以下，且傳導率為 1 mS/cm 以下。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之透明導電性墨水，其中上述透明導電性墨水中的 Br 含量相對於墨水中的金屬奈米線固體成分含量為 5000 ppm 以下。

13. 如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之透明導電性墨水，其藉由金屬奈米線分散液來製作，且製備金屬奈米線分散液時的精製步驟為超過濾方式，超過濾中所使用的送液泵為管式泵、莫諾泵、隔膜泵、旋轉泵的任一種。

14. 一種觸控式面板，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 2 項中任一項所述之透明導電性塗佈膜。

15. 一種觸控式面板，其使用如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之透明導電性墨水來製作。

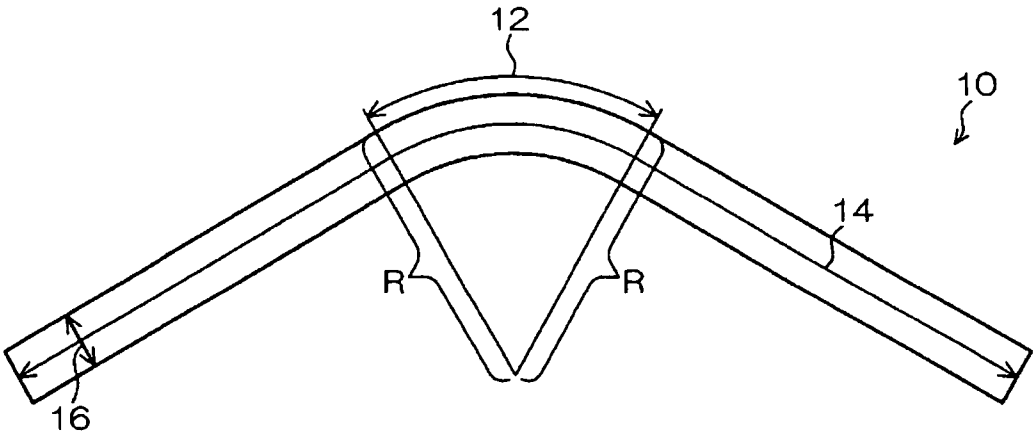


圖 1