

發明專利說明書

PD1073108(7)

(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： 86138645

※ 申請日期： 86.10.23 ※IPC 分類：C09D 5/24 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

透明導電膜、透明電極基板及使用它之液晶配向膜之製法、以及碳奈米管及其製法

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM, TRANSPARENT ELECTRODE SUBSTRATE AND PRODUCTION METHOD OF LIQUID CRYSTAL ALIGNMENT FILM USING THE SAME, AND CARBON NANOTUBE AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

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)

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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 北野高廣(北野高広)/KITANO, TAKAHIRO

2. 大串真康/OGUSHI, MASAYASU

國 籍：(中文/英文)

1. ~ 2. 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：

1.日本	2006/10/25	特願 2006-289334
2.日本	2006/10/25	特願 2006-290379

☐ 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】

本發明係關於一種透明導電膜，更詳言之，有關一種碳奈米管及其製法及使用碳奈米管之透明電極基板。

【先前技術】

近年來，液晶顯示元件已廣泛使用於個人數位助理（PDA）、行動電話、視訊攝影機、電腦之顯示器、液晶電視等。

液晶顯示元件係在透明電極基板上，於形成由聚醯胺酸或聚醯亞胺所構成的液晶配向膜之二片基板間，夾住具有正的介電異方向性之向列型液晶層而作成三明治構造之液晶胞，液晶分子之長軸具有從一側基板向另一側基板扭轉 90° 的構造，所謂的TN（Twisted Nematic；扭曲向列）型液晶顯示元件，基於對比、視野角依存性之觀點，已知有較該TN型更具優越之STN（Super Twisted Nematic；超級扭轉向列）型液晶顯示元件。

作為透明電極基板之電極所使用之材料係以銦錫氧化物等之金屬氧化物為主流。於透明電極基板上形成液晶配向膜之方法係藉由利用凸版印刷法、可撓性印刷法等以進行聚醯胺酸或可溶於溶劑之聚醯亞胺等溶液的印刷、燒成後，藉由使用耐綸或螺縐等之布（磨刷材），沿著單方向磨擦所形成之方法為主流。通常，此配向處理方法被稱為「磨刷法」，藉由使液晶分子沿著一定方向之微細凹凸予以配列來控制液晶之配向。

使用聚醯胺酸之情形，雖然可以得到良好之印刷性，但是電特性為低的。

另一方面，雖然使用聚醯亞胺溶液之情形，可以得到良好之電特性，但是印刷性為差的，得到均勻之薄膜為困難的。基於聚醯亞胺溶解性之觀點，大多使用醯胺系溶劑，一般而言，醯胺系溶劑之表面張力為高的，此係成為印刷性差的原因。

為了解決此問題，過去已有人提案下列方法：藉由使用具有脂肪族環狀構造之酸酐的寡聚物，與利用醚鍵等鍵結芳香環之化合物寡聚物的混合物以使溶解性得以改善之方法（專利文獻 1）；將 N,N-二甲基乙醯胺作為溶劑而改善濕潤性之方法（專利文獻 2）；添加低表面張力溶劑之方法（專利文獻 3）。

雖然任一種方法均係使對於電極基板的濕潤性得以改善之方法為優異之方法，但是揭示於專利文獻 1 與 2 之方法係相同於上述聚醯胺酸之情形，由於使用聚醯胺酸，將有電特性降低之可能性，於專利文獻 3 所揭示之方法，由於使用鹵素系溶劑，對於環境之負荷為大的。因此，期望不降低電特性而能夠得到均勻之配向膜的製作方法。

另一方面，使用單層碳奈米管作為透明導電膜之透明導電膜為習知的。

單層碳奈米管之製法大致上區分為：化學蒸發法、雷射蒸發法、電弧放電法。所謂化學氣相沈積法係指於反應爐內分解成為碳原料之氣體，製造單層碳奈米管之方法（專

利文獻 4)，雖然能夠製造純度高的單層碳奈米管，但是反應溫度為低的，與其他方法相較之下，將有含有較多缺陷之可能性。所謂雷射蒸發法係指藉由將雷射束照射於含有金屬觸媒與碳之靶上而使碳蒸發，於雷射蒸發裝置中進行製造之方法（專利文獻 5），雖然能夠製造純度為高的、缺陷為少的單層碳奈米管，但是放大(scale up)為困難的。所謂電弧放電法係指藉由將電弧電壓施加於碳質材料，使電弧放電產生、蒸發碳材料以製造碳奈米管之方法（專利文獻 6），雖然缺陷為少的，可簡易製作，但是副產物為多的，觸媒金屬或單層碳奈米管以外之碳質材料將以副產物形式含有。另外，容易放大為可能的。因此，為了作為構件利用，精製步驟為必要的。

因而，關於大量使用缺陷少的單層碳奈米管之用途，期望採用以電弧放電法所得的單層碳奈米管之製法，其中，精製步驟為必要的。

關於單層碳奈米管之精製法，許多的發明已進行，大致上區分為根據機械性精製法、電磁性精製法、化學性精製法。所謂機械性精製方法係指粉碎（專利文獻 7）、超音波照射（專利文獻 8）、層析（專利文獻 8）、過濾（專利文獻 9）等所進行的精製方法。所謂電磁性精製法係指電泳（專利文獻 10）、磁場施加（專利文獻 11）等所代表之電磁學性精製法。機械性精製方法或電磁性精製方法僅利用此步驟則純度大多無法提高，一般係與以下所述之化學性精製方法相組合。所謂化學精製法係指根據乾式氧化

或濕式氧化所進行的精製法。所謂乾式氧化係指氣層氧化，於氧、水蒸氣、二氧化碳等氧化性氣體，或是氧化性氣體與氮、氬等不活性氣體之混合氣體中加熱至 600~1000℃ 之方法（專利文獻 12）。所謂濕式氧化係指於硝酸、硫酸、過錳酸鉀、氯磺酸、此等混合物等之酸性液體中進行處理之精製法（專利文獻 13、14）。

乾式氧化必須為高的反應溫度，由於為固體與氣體之反應，因而無均勻性，最適之時間、溫度之控制為困難的。

解決此等缺點之方式為濕式氧化，能夠予以均勻反應。揭示實用性規模之精製方法係濕式氧化與內壓型循環過濾的組合（專利文獻 5、非專利文獻 1）。

然而，其中所揭示之濕式氧化條件係針對利用雷射蒸發法所製作之單層碳奈米管者，具體而言，利用 2~3M 硝酸水溶液（約 20% 硝酸水溶液）予以反應之條件。利用同樣之條件下，因氧化力過弱而無法進行利用電弧放電法製得的單層碳奈米管之精製。

已有人揭示，利用電弧放電法製得的單層碳奈米管之濕式氧化條件係利用硫酸與硝酸之混合溶劑予以反應之方法（專利文獻 15），但是此條件下，因氧化力過強，幾乎所有的單層碳奈米管將被分解，而回收率將降低。另外，也有人提案於濃硝酸（70%）中，於 110~170℃ 予以 20 小時反應的條件（專利文獻 16）。為了進行此條件，加壓容器為必要的，放大為困難的。

也有人考量以專利文獻 14 之濕式氧化條件，且使用專

利文獻 2 之精製方法，此情形下，發生直接施行離心分離濃硝酸溶液之步驟，基於安全面而言，實際上放大為困難的，產業上不太可能被利用。即使進一步使用專利文獻 5、專利文獻 14 中任一技術，也必須重複數次進行離心分離與隨後之傾析步驟，步驟為複雜的。尤其，因為必須回收離心分離後之固體殘渣，作業時間將變長。

[專利文獻 1]日本專利特開 2002-88241 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2006-53380 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2006-154158 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2001-020071 公報

[專利文獻 5]日本專利特表 2002-515847 公報

[專利文獻 6]日本專利特開 2006-036575 公報

[專利文獻 7]日本專利特表 2004-507436 公報

[專利文獻 8]日本專利特開平 06-228824 公報

[專利文獻 9]日本專利特開 2003-286014 公報

[專利文獻 10]日本專利特開 2000-072422 公報

[專利文獻 11]日本專利特開 2006-069850 公報

[專利文獻 12]日本專利特開平 07-048110 公報

[專利文獻 13]日本專利特開平 08-012310 公報

[專利文獻 14]日本專利特開平 08-198611 公報

[專利文獻 15]日本專利特開 2004-168570 公報

[專利文獻 16]日本專利特開 2003-054921 公報

[非專利文獻 1] Appl. Phys. A 67, 29-37 (1998) A. G. Rinzler 等

【發明內容】**[發明所欲解決之課題]**

因而，本發明之課題係提供一種配向膜之製法，其並不會降低電特性，可以得到均勻的配向膜；及提供一種利用電弧放電法所製作的碳奈米管，尤其是單層碳奈米管之製法，實用規模上能夠安全進行之製法。

[解決課題之手段]

本發明人等發現：藉由使用濕潤性高的透明電極基板而能夠解決該課題。進一步發現：得到濕潤性高的透明電極基板之具體方法，其係藉由使用以碳奈米管為主要成分之薄膜層而具有透過性、導電性，並且藉由控制膜狀態之碳奈米管的形狀而能夠提高濕潤性，進一步重複探討之結果，使本發明得以完成。

亦即，本發明係一種透明導電膜，其特徵為：透明導電膜之主要成分為單層碳奈米管，該單層碳奈米管係以成束狀態下存在，利用掃描型電子顯微鏡觀察，可確認成束聚集狀態的繩索形狀。

另外，本發明之該單層碳奈米管係於照射波長 532nm 的雷射所測出之拉曼強度分布特性中，拉曼位移於 1340 ± 40 k 數 (kayser) 之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 I_D 、第 2 吸收強度設為 I_G 時，較佳為符合式 (1)：

$$0 < I_D/I_G \leq 0.03 \quad (1)。$$

對於透明導電膜之 N-甲基-2-吡咯烷酮的靜態接觸角較佳為 0° 以上、 5° 以下者。

另外，本發明之導電膜，該單層碳奈米管係於導電層中，以成束狀態存在，而且，超過 $1.5\mu\text{m}$ 長度的成束數目較佳為較 $1.5\mu\text{m}$ 以下長度的成束數目為多。

另外，本發明之導電膜也可以在基材上具有導電層，其係含有具備 COOM (M 係金屬元素) 基之單層碳奈米管的導電層。另外，可以在基材上具有導電層，其係含有具備磺酸基之高分子與單層碳奈米管的導電層；或是也可以在基材上具有具備磺酸基之高分子層及含有單層碳奈米管的導電層。

另外，本發明係一種使用該透明導電膜之透明電極板。該透明電極板之透明導電膜的膜厚較佳為 10nm 以上、 500nm 以下。

再者，本發明係使用該透明電極基板之液晶配向膜的製法。

再者，本發明人等鑽研的結果發現適合於精製利用電弧放電法所得的粗碳奈米管之最適酸處理條件，再者，不斷探討之結果，於是完成可解決該課題的碳奈米管之製法。

亦即，本發明係一種碳奈米管之製法，其特徵為依照所記載之順序而含有下列步驟 1~4：

步驟 1：利用電弧放電法以得到粗碳奈米管之步驟；

步驟 2：使用含有水之溶劑以濕潤粗碳奈米管之步驟；

步驟 3：使用含有硝酸之水溶液以酸處理粗碳奈米管之

步驟，反應溫度為 60℃ 以上、90℃ 以下且反應時間為 24 小時以上、72 小時以下之步驟；及

步驟 4：藉由將前步驟所得的反應液進行內壓型循環過濾，以得到精製碳奈米管的分散液之步驟。

於此，相對於全部之碳奈米管，利用該步驟 1 中之電弧放電法所得的粗碳奈米管較佳為含有 90% 以上之單層碳奈米管。

於本發明之該步驟 3 中，含有硝酸之水溶液較佳為 50% 以上、65% 以下之硝酸水溶液，另外，同該步驟 3 中，含有硝酸之水溶液係由水、濃硝酸與濃硫酸而成的，相對於整個含有硝酸之水溶液，將各自之體積比例分別設為 a (vol%)、b (vol%)、c (vol%) 時，較佳為符合式 (2) 與式 (3)：

$$0.20 \leq \{ a / (a + b + c) \} \leq 0.40 \quad (2)$$

$$0.20 \leq \{ b / (b + c) \} \leq 0.30 \quad (3)$$

於前步驟 4 中，較佳為使用孔徑 0.1 μm 以上、1 μm 以下之中空紗膜。

另外，於本發明之該步驟 3 與步驟 4 之間，較佳為含有下列之步驟 5、步驟 6 及 / 或步驟 7。

步驟 5：將前步驟所得的反應液進行冷卻、中和之步驟。

步驟 6：將分散劑添加於前步驟所得的反應液之步驟。

步驟 7：將超音波照射於前步驟所得的反應液之步驟。

再者，本發明係一種藉由上述製法所得之單層碳奈米管，其特徵為於照射波長 532 nm 的雷射所測出之拉曼強度

分布特性中，拉曼位移於 1340 ± 40 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 I_D 、第 2 吸收強度設為 I_G 時，符合式(1)：

$$0 < I_D/I_G \leq 0.03 \quad (1)。$$

[發明之效果]

由於根據本發明所得的透明電極基板具有高濕潤性之透明電極，能夠均勻塗布用以形成液晶配向膜之材料。因此，於液晶顯示元件之製作時能夠有效利用。另外，本發明之碳奈米管之製法利用以廉價原料之電弧放電法而得的粗碳奈米管為可能的，並且，由於能夠大量得到高純度之精製品，能夠有效利用適合於製作使用碳奈米管之光學構件或電子構件。

【實施方式】

[用以實施發明之最佳形態]

本發明係一種透明導電膜，其特徵為：透明導電膜的主要成分為單層碳奈米管，該單層碳奈米管係以成束狀態存在，利用掃描型電子顯微鏡觀察，可確認成束聚集狀態的繩索形狀。單層碳奈米管一般係藉由構成側壁之苯環的相互作用，以數條聚集成束狀之所謂成束狀態存在。而且，超過 $1.5 \mu\text{m}$ 長度的成束數目較佳為較 $1.5 \mu\text{m}$ 以下長度的成束數目為多者。更佳為，長度為 $2.5 \mu\text{m}$ 以上之成束數目較長度為 $1.5 \mu\text{m}$ 以下之成束數目為多者。

測定束的長度之方法可舉出利用掃描型電子顯微鏡觀

察單層碳奈米管，測定其長度之方法。然而，並不受此方法所限定。雖然測定之成束條數並無特別之限制，爲了得到正確之統計值，較佳爲測定 50 條以上之束。再者，更佳爲測定 100 條以上。

過去，針對使用碳奈米管之透明導電膜，已有人報導如下：例如，於 L. Hu 等之報告（Nano Lett., Vol. 4, No. 12, 2004 2513-2517）、Zhuangchun Wu 等之報告（Science Vol. 305, 2004 1273-1276）、M. Kaempgen 等之報告（Applied Surface Science Vol. 252, 2005 425-429）中，雖然任一種單層碳奈米管均以成束狀態存在，但是彼此束進一步聚集之形狀則無法確認。於該報告中，由於束之粗細約爲 10nm，即使積層此等之單層碳奈米管而製作透明導電膜，因爲表面之凹凸爲小的，也無法提高濕潤性。

於本發明中，單層碳奈米管之束進一步聚集數條而構成繩索形狀爲必要的。藉由構成繩索形狀而將粗細作成 20~100nm，表面之凹凸將變大，藉此，能使潤濕性得以改善。

所謂成束狀態與聚集成束之繩索狀態，其係能夠利用掃描型電子顯微鏡觀察以進行判別。例如，於第 7 圖中，可看出束絲成一條纖維狀，也可確認數條成束聚集的繩索狀態。

根據本發明所得的透明導電膜，其係利用掃描型電子顯微鏡觀察，必須爲可確認成束之集合狀態之繩索形狀，但是存在的所有束皆成爲繩索狀態並非必要，只要能於 5 萬倍之掃描型電子顯微鏡觀察中確認繩索狀態之部分爲 1 處以上即可。

製作繩索狀態之方法並無特別之限制，較佳為對於單層碳奈米管或其束施加機械式剪切力之方法，具體而言，可舉出：在使單層碳奈米管分散於液體中的狀態下，進行珠磨處理或內壓型循環過濾處理之方法，尤其進行利用中空紗膜所造成的錯流(cross flow)過濾處理之方法等。

根據本發明所得的透明導電膜，只要其主要成分為單層碳奈米管的話，也可以為例如界面活性劑等之其他成分。於本發明中，所謂主要成分為單層碳奈米管，具體而言，係指在掃描型電子顯微鏡觀察透明導電膜之情形下，含有可確認碳奈米管或其束、成束聚集的繩索形狀之存在程度之單層碳奈米管的狀態。另外，於不損及本發明效果之範圍內，含有熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、分散劑、導電性高分子、顏料等為可能的。

只要用於根據本發明所得的透明導電膜之基材為透明片材或薄膜等的話，便無任何限制，可舉出：丙烯酸、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、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）、環烯烴系樹脂、纖維素樹脂、玻璃等。另外必要時，在基材與導電層之間或是在相對於基材而與導電層為相反面上，利用已積層硬質塗布層、防污層、防眩層、抗反射層、黏接層等者也為可能的。

用於本發明之透明導電膜係根據使用之用途而有所不同，表面電阻率較佳為 $1\Omega/\square$ 以上、 $10000\Omega/\square$ 以下，並且全部光線透過率較佳為 40% 以上。

只要用於本發明之碳奈米管為單層碳奈米管的話，並無特別之限制，也可以為進行化學修飾、物理修飾之物。另外，針對於單層碳奈米管之製法也無特別之限制，能夠使用化學蒸發法、雷射蒸發法、電弧放電法等習知之製法。尤其，基於結晶性與生產性之觀點，較佳為使用以電弧放電法所製作的單層碳奈米管。

另外，於一般製造時，雖然單層碳奈米管大多含有作為非結晶性碳或觸媒使用之金屬粒子等之不純物，於本發明使用之單層碳奈米管係純度越高越好。

作為碳奈米管之精製法，可舉出：使用硝酸或硫酸等之液相酸處理、或是於氧或空氣環境中之氣相氧化處理或此等之組合等。

單層碳奈米管之純度可以藉由拉曼測定以進行測定，根據本發明所得的透明導電膜係於單層碳奈米管照射波長 532nm 之雷射而檢測出的拉曼強度分布特性中，拉曼位移於 1340 ± 40 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 I_D 、第 2 吸收強度設為 I_G 時，較佳為符合式 (1)：

$$0 < I_D/I_G \leq 0.03 \quad (1)。$$

於式 (1) 中， I_D/I_G 之值越小，表示單層碳奈米管之純度越高。於本發明中， I_D/I_G 之值較佳為 0.03 以下，更佳為 0.02 以下。 I_D/I_G 之值較 0.03 為大之情形，將有純度為低的、透明性降低之可能性。用於本發明之透明導電膜係

依照使用之用途而有所不同，透明導電膜之膜厚較佳為 10nm 以上、500nm 以下。透明導電膜之膜厚為 10nm 以下之情形，導電性會不足；500nm 以上之情形，透明性會不足。

在基材上形成導電層之方法較佳為使碳奈米管分散於溶劑中之後，塗布在基材上，藉由加熱以去除溶劑之方法。

使碳奈米管分散於溶劑中之方法，只要為習知之分散法的話，則無特別之限制，例如，可舉出：將具有羥基、羧基、胺基等極性基之化合物作為分散劑以修飾碳奈米管表面之方法；及利用輥磨機、珠磨機、球磨機、超音波照射等機械性剪切力予以分散之方法。

溶劑只要為一般用於塗料之溶劑的話，則並無特別之限制，例如，可舉出：丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系化合物；醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯、醋酸甲氧基乙酯等之酯系化合物；二乙基醚、乙二醇二甲基醚、乙基纖維素、丁基纖維素、苯基纖維素、二噁烷等之醚系化合物；甲苯、二甲苯等之芳香族化合物；戊烷、己烷等之脂肪族化合物；二氯甲烷、氯苯、氯仿等之鹵素系烴；甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇等之醇化合物、水等。

將總重量設為 100wt% 時，碳奈米管之相對於溶劑之比例較佳為 0.01wt% 以上、10wt% 以下，更佳為 0.1 wt% 以上、1wt% 以下。另外必要時，於不損及本發明效果之範圍內，添加丙烯酸、聚酯、聚碳酸酯、聚苯乙烯、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）、環烯烴系樹脂、醋酸乙烯酯、丁醛、環氧物、光硬化性樹脂、熱硬化性樹脂等之樹脂也為可能的。

只要塗布在基材上之方法為習知方法的話，並無特別之限制，可舉出：浸漬法、使用滾筒之塗布法、模頭塗布、如噴霧在基材上之噴霧法、淋幕流動塗布等。另外，使用通常金屬氧化物之導電膜時，必須將導電膜加工成所要求形狀之情形，一旦整面形成透明導電膜之後，去除不要部分之所謂蝕刻步驟為必要的，於本發明使用的塗布法之情形，利用凸版印刷、凹版印刷、照相凹版(*gravure*)印刷等之方法，形成以僅印刷成所要求形狀為目的之圖案為可能的。

只要藉由加熱以去除溶劑之步驟為習知方法的話，並無特別之限制，可舉出：加熱爐、遠紅外線爐等。

另外，本發明係提供一種透明導電膜，其對於透明導電膜之N-甲基-2-吡咯烷酮的靜態接觸角為 0° 以上、 5° 以下。於將製造配向膜時使用之聚醯亞胺予以溶解時，N-甲基-2-吡咯烷酮係一般所使用之有機溶劑，藉由使用對於N-甲基-2-吡咯烷酮之濕潤性高的基材，能夠在透明電極層上形成均勻的聚醯亞胺薄膜。

於本發明中，所謂的靜態接觸角係指將N-甲基-2-吡咯烷酮滴在基材上之後，平衡狀態下之基材與液滴接觸點之連線和基材的角度。表示靜態接觸角越小，潤濕性越高，

本發明係一種透明導電膜，其對於透明電極層之 N-甲基-2-吡咯烷酮的靜態接觸角為 0° 以上、 5° 以下。靜態接觸角為 5° 以上之情形，潤濕性為低的，將聚醯亞胺溶液塗布在透明電極層上之情形，也將發生排斥或針孔而將有無法得到均勻薄膜之可能性。

具體而言，只要透明導電膜表面上具有微細凹凸形狀的話，並無特別之限制，可舉出：透明導電膜之主要成分為單層碳奈米管，該單層碳奈米管係以成束狀態存在，利用掃描型電子顯微鏡觀察而可確認成束聚集狀態之繩索形狀的透明導電膜，或是擦傷由金屬氧化物構成的透明導電層表面而形成凹凸形狀者等。

於本發明之透明導電膜中，也可以具有導電層，其係含有具有羧基的單層碳奈米管。尤其，具有羧基的單層碳奈米管，其單層碳奈米管係利用因硝酸或是硝酸與硫酸的混酸所進行之濕式酸化所得者。羧基係以 COOM （M 係 K、Na 等之金屬元素）所示之基。

單層碳奈米管中是否含有羧基（ COOM 基），其可確認將能夠與羧基進行離子鍵結的多價金屬離子添加於單層碳奈米管分散液中時，碳奈米管的凝聚之有無（參照 Langmuir（2001）17、7172）。可與羧基進行離子鍵結的多價金屬離子之具體例，可舉出：氯化鈣、氯化銅等。而且，將可與羧基進行離子鍵結的多價金屬離子添加於單層碳奈米管分散液中時，在發生碳奈米管的凝聚之情形下，能判斷單層碳奈米管中具有羧基（ COOM 基）。於此，金屬元素 M

可舉出：Li、Na、K 等之鹼金屬；Be、Mg、Ca 等之鹼土類金屬；Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Pd 等之過渡金屬。但是，此等之中，較佳為 1 價之金屬元素，更佳為 Li、Na、K 等之鹼金屬。其中，尤以 Na、K 為特佳。例如，特別要求導電性用途的情形下，較佳為 COONa；特別要求高溫耐熱性用途的情形下，較佳為 COOK。

於本發明之透明導電膜中，亦可以在基材上具有導電層，其係含有具備磺酸基之高分子與單層碳奈米管，也可以在基材上具有具備磺酸基之高分子層及含有單層碳奈米管。

具有本發明所用之磺酸基的高分子，較佳為具有磺酸基的氟系樹脂。例如，氟系樹脂可舉出：聚四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-過氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯、聚氯三氟乙烯、氯三氟乙烯-乙烯共聚物等。當然，此等樹脂不過只是較佳之具體例而已，也可以為除此以外之樹脂。

另外，聚苯乙烯磺酸共聚物也為較佳的高分子。

此外，例如也可以使用聚醚酮、聚醚醚酮、聚醚砜、聚醚醚砜、聚砜、聚硫化物、聚苯、聚苯醚、聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚醯胺及此等之共聚物等。當然，此等之樹脂為具有磺酸基者。

尤其，基於對溶劑溶解性之觀點，更佳為具有磺酸基之氟系樹脂或聚苯乙烯磺酸共聚物。

例如，導電層係將使碳奈米管及具有磺酸基之高分子分散於溶劑中之溶液塗布在基材（基板）上，藉由根據乾燥（加熱）以去除溶劑所構成的。

接著，說明在基材上設置透明導電膜，其係含有單層碳奈米管之導電層與具有磺酸基之高分子層，尤其，在基材上設置含有單層碳奈米管之導電層，再於其上設置具有磺酸基之高分子層的透明導電膜之情形。

本例之透明導電膜之基材、單層碳奈米管、具有磺酸基的高分子能夠使用各種上述之物。另外，塗布方法也能夠使用上述之方法。還有，於上述之例子中，設置在基材上之層，基本上僅為導電層。然而於本例中，至少設置含有單層碳奈米管之導電層與具有磺酸基之高分子層等二層。積層形成如此複數層之方法可以於塗布下層（含有單層碳奈米管之導電層）之後，塗布上層（含有磺酸基之高分子層），也可以使用同時形成下層與上層的疊層塗布法。

本發明係提供一種使用該透明導電膜之透明電極基板。

只要根據本發明所得的透明電極基板係使用根據本發明所得的透明導電膜的話，並無任何限制，可為利用電極以覆蓋整個基材表面者，也可為予以圖案化者。已圖案化的透明電極之情形，可以為在整個基材表面上一度配置透明導電膜後，再將一部分去除之方法，也可以為藉由圖案印刷以配置透明電極之方法。另外，也可以於基板與透明電極之間有彩色濾光片層或介電體層等。可用於透明電極基板之透明導電膜的膜厚較佳為 10nm 以上、500nm 以下。

透明導電膜之膜厚為 10nm 以下之情形，導電性會不足；500nm 以上之情形，透明性會不足。

本發明係提供一種使用根據本發明所得的透明電極基板之液晶配向膜製法。

只要根據本發明所得的配向膜之製法係使用根據本發明所得的透明電極基板的話，並無特別之限制，較佳為在根據本發明所得的透明電極基板上，塗布聚醯亞胺溶液或聚醯亞胺前驅物溶液之方法。配向膜之膜厚較佳為至少較透明導電層之凹凸的高低差為厚，具體而言，較佳為 100nm 以上、10 μ m 以上。

再者必要時，能夠進行加熱，由聚醯亞胺前驅物製作聚醯亞胺膜，去除溶劑。進行加熱之溫度較佳為使用之基材不變形的範圍。

只要作為使液晶配向之方法為習知方法的話，並無特別之限制，可舉出：物理性磨擦聚醯亞胺膜表面之方法、或是照射活性能量線之方法等。

本發明係一種碳奈米管之製法，其特徵係含有記載下列步驟 1~4 之順序的碳奈米管之製法：

步驟 1：利用電弧放電法以得到粗碳奈米管之步驟；

步驟 2：使用含有水之溶劑以濕潤粗碳奈米管之步驟；

步驟 3：使用含有硝酸之水溶液以酸處理粗碳奈米管之步驟，反應溫度為 60℃ 以上、90℃ 以下且反應時間為 24 小時以上、72 小時以下之步驟；及

步驟 4：藉由將前步驟所得的反應液進行內壓型循環過

濾，以得到精製碳奈米管的分散液之步驟。

以下，針對根據本發明所得的碳奈米管之製法的各步驟加以說明。

步驟 1 係利用電弧放電法以得到粗碳奈米管之步驟。提供根據本發明所進行之製法的粗碳奈米管必須為利用電弧放電法所得的粗碳奈米管。利用電弧放電法以外所作成的碳奈米管，由於不純物之量或缺陷數目不同，將有純度無法提高、回收率降低的可能性。所謂電弧放電法係藉由將電弧電壓施加於碳質材料，產生電弧放電以蒸發碳材料而製造粗碳奈米管之方法，也可以為含有鎳或鐵等金屬觸媒之方法。

只要用於本發明之粗碳奈米管為利用電弧放電法所得到的話，並無特別之限制，適用於單層碳奈米管、複層碳奈米管、多層碳奈米管等各種碳奈米管為可能的，作為單層碳奈米管之精製法特別有用。欲得到所精製的單層碳奈米管之情形，利用電弧放電法所得的粗碳奈米管中之單層碳奈米管較佳為全部碳奈米管（單層碳奈米管 + 複層碳奈米管）之 90% 以上，更佳為 95% 以上。單層碳奈米管之比例能夠利用掃描型電子顯微鏡觀察而求出。

步驟 2 係利用含有水之溶劑以濕潤粗碳奈米管之步驟。

於根據本發明所得的製法中，於步驟 3 包含使用酸之步驟。一般而言，一旦使強酸與碳材料接觸時，將有起火之危險性，為了防範於此，利用含有水之溶劑以使粗碳奈米管濕潤之步驟為必要的。只要用於步驟 2 之溶劑為至少含

有水者的話，並無特別之限制，較佳為實質上防止起火，並且與強酸之相溶性為良好的溶劑。具體而言，可舉出：水、甲醇、乙醇、丙醇、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、丙酮、丙烯腈等。

步驟 3 係使用含有硝酸之水溶液以酸處理粗碳奈米管之步驟，反應溫度為 60℃ 以上、90℃ 以下且反應時間為 24 小時以上、72 小時以下之步驟。步驟 3 係為了使碳奈米管與不純物之物理性結合得以解離所必要之步驟，也兼具某種程度分解非結晶性碳之步驟。

於步驟 3 中，所謂用於酸處理之水溶液係指包含含有於步驟 2 使用之水的溶劑，只要為含有硝酸者的話，並無特別之限制，具體而言，可舉出：僅有硝酸，硫酸、過氧化氫水、鹽酸等之混合酸。

於本發明中，僅利用硝酸之情形，較佳為 30% 以上、70% 以下之硝酸水溶液，更佳為 50% 以上、65% 以下之硝酸水溶液。硝酸水溶液之濃度較 30% 為小之情形，反應速度為慢，70% 以上之情形，操作時之危險性將變高。

另外，硝酸與硫酸之混合酸也能夠適用於本發明。具體而言，於步驟 3，含有硝酸之水溶液係由水、69% 硝酸及 98% 硫酸而成的，相對於整個含有硝酸之水溶液，將各自之體積比例分別設為 a (vol%)、 b (vol%)、 c (vol%) 時，較佳為滿足式 (4) 及式 (5)：

$$0.10 \leq \{a / (a + b + c)\} \leq 0.50 \quad (4)$$

$$0.20 \leq \{b / (b + c)\} \leq 0.80 \quad (5)$$

更佳為滿足式（2）及式（3）：

$$0.20 \leq \{a / (a + b + c)\} \leq 0.40 \quad (2)$$

$$0.20 \leq \{b / (b + c)\} \leq 0.30 \quad (3)$$

$\{a / (a + b + c)\}$ 之值較 0.1 為小之情形，將有氧化力過強而碳奈米管被分解之危險性；較 0.5 為大之情形，氧化力過弱、反應速度變慢。 $\{b / (b + c)\}$ 之值較 0.2 為小之情形，或較 0.8 為大之情形，將有氧化力過弱而反應速度變慢之危險性。

步驟 4 係藉由過濾於前步驟所得的反應液以得到精製碳奈米管之分散液之步驟。於直徑約 20nm 之不純物粒子與碳奈米管之束已分離之狀態下，進行酸處理之碳奈米管的反應液係分散或沈澱於溶液中。因此，藉由使用孔徑較不純物為大，且較碳奈米管之束為小的濾器進行過濾，能夠去除不純物。

只要過濾方法為習知之內壓型循環過濾方法的話，並無限制，較佳為使用中空紗膜之錯流過濾。

只要根據本發明所得的碳奈米管之製法係含有上述步驟 1～4 者的話，並無特別之限制，更佳為於步驟 3 與步驟 4 之間，更含有以下揭示之步驟 5～7。

步驟 5 係將前步驟所得的反應液冷卻、中和的步驟，藉由增加此步驟，能夠提升於反應液中之碳奈米管或不純物之分散性、提高過濾效率。也能夠進一步安全地進行隨後之步驟。

只要作為於步驟 5 中使用之中和劑為顯示鹼性之化合物

的話，並無特別之限制，較佳為氫氧化鈉或碳酸鈉、碳酸氫鈉等，基於抑制中和熱之觀點，更佳為碳酸鈉或碳酸氫鈉。

步驟 6 係將分散劑添加於前步驟所得的反應液中之步驟，藉由增加此步驟，能夠改善反應液中之碳奈米管或不純物的分散性、提高過濾效率。

只要分散劑為習知之化合物的話，並無特別之限制，其中，基於分散性之觀點，較佳為由含有烷苄基之化合物而成。因為若烷苄基中所含之烷基過小的話，分散能力為低的，若過大的話，水溶性將降低，於烷基所含之碳數較佳為 5 個以上、15 個以下，更佳為 8 個以上、12 個以下。

另外，分散劑較佳為非離子系或陰離子系分散劑。具體而言，可舉出：聚乙二醇一辛基苯基醚、聚乙二醇一壬基苯基醚、聚乙二醇一十二烷基苯基醚、辛基苯磺酸鹽、壬基苯磺酸鹽、十二烷基苯磺酸鹽、十二烷基二苯基醚二磺酸鹽、一異丙基萘磺酸鹽、二異丙基萘磺酸鹽、三異丙基萘磺酸鹽、二丁基萘磺酸鹽、萘磺酸鹽甲醛縮合物鹽等。其中，較佳為十二烷基苯磺酸鈉，更佳為直鏈型十二烷基苯磺酸鈉。

步驟 7 係將超音波照射於前步驟所得的反應液之步驟，藉由增加此步驟，能夠提升於反應液中之碳奈米管或不純物之分散性、提高過濾效率。作為照射超音波之方法，只要為習知方法的話，並無特別之限制，使用匯流型超音波照射機或晶片(chip)型超音波照射機為可能的，基於更短時

間進行處理之觀點，更佳使用晶片型超音波照射機。

於本發明中，於步驟 3 與步驟 4 之間含有步驟 5～7 中的至少二個步驟之情形，較佳為依步驟 5、步驟 6、步驟 7 之順序含有。

根據本發明所得的碳奈米管之製法含有上述之步驟 1～4 的話，並無任何限制，更佳為步驟 4 之後，更含有步驟 8。

步驟 8 係藉由將凝聚劑添加於被精製之碳奈米管的分散液中，使碳奈米管凝聚而取出之步驟。

藉由進行此步驟，能夠以固體狀態取出精製的碳奈米管。只要凝聚劑係使分散液中之分散安定性降低之化合物的話，並無特別之限制，例如，可舉出：根據溶劑震動而使分散安定性降低之方法；或利用在碳奈米管之酸處理產生的羧基而形成鹽之方法等。

只要作為利用溶劑震動之凝聚劑為水溶性有機溶劑的話，並無特別之限制，可舉出：甲醇、乙醇、丙醇、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、丙酮、丙烯酸等。其中，較佳為丙醇，最佳為異丙醇。相對於碳奈米管之分散液，有機溶劑之添加量較佳為 50～200 容量%，更佳為 70～150 容量%。

只要作為利用碳奈米管之羧基而形成鹽的凝聚劑為含有多價陽離子之鹽類的話，並無特別之限制，可舉出：鎂、鋁、鈣、鐵、鈷、鎳、銅、鋅等之鹵化物、氫氧化物、硫酸鹽、鉍鹽等。具體而言，可舉出：氯化鎂、氯化鋁、氯化鈣、硫酸鐵、氯化鈷、氯化鎳、硫酸銅、氯化鋅，其中，

較佳為離子化傾向小的銅鹽，更佳為硫酸銅。

精製的碳奈米管之純度能夠根據拉曼光譜測定加以確認。具體而言，根據來自構成碳奈米管之主要成分之石墨薄片的吸收強度，與來自表示除此以外之碳材料成分的吸收強度比，可確認碳奈米管之純度。

例如，照射波長 532nm 之雷射而測出根據電弧放電所製作的碳奈米管之情形，拉曼位移於 1340 ± 40 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收。於此，認為第 1 吸收係來自石墨薄片的吸收，第 2 吸收係來自碳原子之 SP3 軌道的吸收。亦即，相對於第 1 吸收強度，第 2 吸收強度越小，碳奈米管之純度變高。

根據本發明之製法所得的單層碳奈米管，其係於照射波長 532nm 的雷射而測出之拉曼強度分布特性中，拉曼位移於 1340 ± 40 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 ID、第 2 吸收強度設為 IG 時，較佳為符合式 (1)：

$$0 < ID/IG \leq 0.03 \quad (1)$$

更佳為符合式 (6)：

$$0 < ID/IG \leq 0.02 \quad (6)。$$

ID/IG 之值較 0.03 為大之情形，具有單層碳奈米管之純度為低的可能性。

根據本發明之製法所得的碳奈米管，由於缺陷為少的，

並且不純物也為少的，適宜作為氫吸附材料或透明導電材料。

[實施例]

以下，根據實施例以具體說明本發明，本發明並不受該實施例所限定。

< 實施例 1 >

將利用電弧放電法所得的粗單層碳奈米管（Carbolex 公司製）30g、蒸餾水 300ml 投入 5L 可分離的燒瓶中，利用蒸餾水以使粗單層碳奈米管予以完全濕潤。利用透過型電子顯微鏡觀察此粗碳奈米管後，無法確認複層碳奈米管。

一面利用機械攪拌機攪拌，並一面滴入 69% 硝酸（和光純藥工業公司製）2700ml 之後，於 85℃ 進行 48 小時攪拌。

將反應液冷卻直到室溫後，一面攪拌，並一面以粉體狀態投入碳酸鈉（和光純藥工業公司製），使反應液之 pH 成為 10 為止。對於此時點之粗單層碳奈米管的回收率為 51%。

於 pH 成為 10 之反應液中，投入經固形成分換算為 6g 之十二烷基苯磺酸鈉（軟型）（東京化成工業股份公司製）之後，利用圓錐型超音波照射機（裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR、SMT 公司製），照射超音波 5 分鐘。

以 13000rpm，進行反應液 1 小時之離心分離（產品名 CR26H、日立工機股份公司製）。回收上澄液，作成粗精製液。相對於未精製之單層碳奈米管，此時點之回收率為

20%。

將粗精製液投入 2L 之聚乙烯製槽中，供作錯流過濾。使用之中空紗膜模組係孔徑 200nm、膜面積 5800cm²（SPECTRUM 公司製），洗淨液係於 0.005M 氫氧化鈉水溶液中，使十二烷基苯磺酸鈉（軟型）成為 0.2wt% 之方式來添加的鹼性水溶液。藉由利用 20.0L 之洗淨液以洗淨粗精製液，得到精製單層碳奈米管之分散液。

取出 300ml 之精製單層碳奈米管的分散液，投入 300ml 之異丙醇而使精製單層碳奈米管得以凝聚，以 20000rpm，進行 10 分鐘之離心分離（產品名 CR26H、日立工機股份有限公司製）。回收殘渣，進行拉曼測定（波長 532nm、裝置名：HoloLab5000、島津製造所製）。ID/IG 為 0.016。相對於未精製之單層碳奈米管，此時點之回收率為 8%。

藉由將利用電弧放電法製作的未精製之單層碳奈米管的拉曼測定結果（圖 1、ID/IG = 0.059）、掃描型電子顯微鏡（以下，簡稱為 SEM。）照片（第 3 圖），與對於精製後之單層碳奈米管的拉曼測定結果（第 2 圖）、SEM 照片（第 4 圖）作一比較，得知可以得到高純度之單層碳奈米管。

< 實施例 2 >

於實施例 1 中，除了將滴入 69% 硝酸（日本和光純藥工業公司製）2700ml 之步驟，變更為依序滴入水（420ml）、69% 硝酸（和光純藥工業公司製）420ml、97% 硫酸（和光純藥工業公司製）1260ml 之外，進行相同於實施例 1 之操作。

於此，相對於整個含有硝酸之水溶液，若將水、濃硝酸及濃硫酸之體積比例分別設為 a (vol%)、 b (vol%)、 c (vol%) 時， $\{a/(a+b+c)\} = 0.30$ 、 $0.20 \leq \{b/(b+c)\} = 0.25$ 。拉曼測定之結果， ID/IG 為 0.010 (第 5 圖)。將 SEM 照片記錄於第 6 圖。

由實施例 1 及 2 之結果，得知根據本發明便能夠使用根據電弧放電法所得的粗單層碳奈米管以製造實用規模且安全之高純度單層碳奈米管。

< 實施例 3 >

除了將粗精製液投入 300ml 之燒瓶中，使用孔徑 200nm 、膜面積 105cm^2 之中空紗膜模組(產品名 MIDIKROS CROSSFLOW MODULE、SPECTRUM 公司製)以進行錯流過濾之外，進行相同於實施例 1 之操作而得到精製單層碳奈米管的分散液。

相對於 300ml 之精製單層碳奈米管的分散液，投入 300ml 之異丙醇而使精製單層碳奈米管得以凝聚，以 20000rpm ，進行 10 分鐘之離心分離(產品名 CR26H、日立工機股份公司製)。回收殘渣，進行拉曼測定(波長 532nm 、裝置名：HoloLab5000、島津製造所製)。 ID/IG 為 0.016 。

回收殘渣、投入 300ml 之蒸餾水後，利用圓錐形超音波照射機(裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR、SMT 公司製)，照射 5 分鐘之超音波，得到精製碳奈米管之水分散液。

將所得的精製碳奈米管之水分散液噴塗在厚度 $125\mu\text{m}$ 之聚酯薄膜（商品名 COSMOSHINE A4100、東洋紡公司製），得到透明電極基板。

相對於所得的透明電極基板之 N-甲基-2-吡咯烷酮的接觸角為 0° （裝置名：ELMER GONIOMETER 式接觸角測定器、ELMER 光學股份公司製）。

使用 4 端子 2 探針法（裝置名 LORESTA-FP、DIA INSTRUMENTS 公司製），測出表面電阻率為 $170\Omega/\square$ ，測出全部光線透過率（裝置名：直接讀取霧度電腦、Suga 試驗機公司製）為 60.5%。

將實施例 3 所得的透明電極基板表面之掃描型電子顯微鏡照片記錄於第 7 圖。

如由第 1 圖所得知般，可確認碳奈米管係以成束狀態存在，成束之聚集狀態之繩索形狀為第 7 圖中央部分等。

< 比較例 1 >

相對於將 ITO 膜積層於聚酯薄膜上之透明電極基板（商品名 300RK（CL）、東洋紡公司製）之 N-甲基-2-吡咯烷酮的接觸角為 11° （裝置名：ELMER GONIOMETER 式接觸角測定器、ELMER 光學股份公司製）。

使用 4 端子 2 探針法（裝置名 LORESTA-FP、DIA INSTRUMENTS 公司製），測出表面電阻率為 $250\Omega/\square$ ，測出全部光線透過率（裝置名：直接讀取霧度電腦、Suga 試驗機公司製）為 88.5%。

< 比較例 2 >

將利用化學蒸發法所製作之單層碳奈米管（CNI 公司製）10mg 投入 0.5% 之十二烷基苯磺酸鈉（軟型）水溶液 10g 中之後，利用圓錐型超音波照射機（裝置名 ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR、SMT 公司製），照射超音波 5 分鐘，以 3000rpm，進行 20 分鐘之離心分離（產品名 CR26H、日立工機股份公司製）後，回收上澄液，得到精製碳奈米管之水分散液、

進行相同於實施例 3 之方式，噴塗所得的分散液而得到透明電極基板。

相對於所得的透明電極基板之 N-甲基-2-吡咯烷酮的接觸角為 10° （裝置名：ELMER GONIOMETER 式接觸角測定器、ELMER 光學股份公司製）。

使用 4 端子 2 探針法（裝置名 LORESTA-FP、DIA INSTRUMENTS 公司製），測出表面電阻率為 $1500\Omega/\square$ ，測出全部光線透過率（裝置名：直接讀取霧度電腦、Suga 試驗機公司製）為 65.0%。

將比較例 2 所得的透明電極基板表面之掃描型電子顯微鏡照片記錄於第 8 圖。

如由第 2 圖所得知般，雖然碳奈米管係以成束狀態存在，但是無法確認成束之聚集狀態之繩索形狀。

由上述之實施例 3 及比較例 1 及 2 之結果得知，使用碳奈米管且利用 SEM 觀察可確認成束之聚集狀態的繩索形狀之透明電極基板係濕潤性為高的。因而，製作配向膜之際，

將實施例 3 所得的透明電極基板與比較例 1 及 2 所得的透明電極基板作一比較，得知可以得到無排斥或針孔之均勻膜。

< 參考例 >

將實施例 1 所得的單層碳奈米管之水分散液噴塗在 PET 薄膜（商品名 COSMOSHINE A4100、東洋紡公司製）上，形成導電層。

測定所得的透明導電膜之全部光線透過率（以 Suga 試驗機公司製之直接讀取霧度電腦測定）後，全部光線透過率為 80%，另外，測出表面電阻（利用 DIA INSTRUMENTS 公司製之 LORESTA-FP 測定）後，為 $560\Omega/\square$ 。

< 實施例 4 >

於參考例所得的透明導電膜之上，使固形成分膜厚成為約 100nm 之方式來進行過氟磺酸/PTFE 共聚物（磺酸基約 1 毫當量/g、DUPONT 公司製之 NAFION（商品名））之正丙醇溶液（固形成分濃度約 1 質量%）的桿式塗布。全部光線透過率及表面電阻並無變化。

然後，於 80℃ 保存此物 3 天後，測定表面電阻，進行高溫耐久性試驗後，高溫試驗後之表面電阻為 $604\Omega/\square$ ，表面電阻變化率為 108%。

還有，參考例的高溫試驗後之表面電阻為 $2800\Omega/\square$ ，表面電阻變化率為 483%。

< 實施例 5 >

於根據實施例 1 所作成的單層碳奈米管之水分散液中，

使過氟磺酸/PTFE共聚物（磺酸基約1毫當量/g、DUPONT公司製之NAFION（商品名））成為與單層碳奈米管等量之方式來添加過氟磺酸/PTFE共聚物之正丙醇溶液。

將含有此單層碳奈米管及DUPONT公司製之NAFION（商品名）之溶液噴塗在PET薄膜（東洋紡公司製之COSMOSHINE A4100（商品名））上，形成導電層。

測定進行如此方式所得的透明導電膜之表面電阻為 $820\Omega/\square$ ，另外，測出全部光線透過率為75%。

然後，如上述之方式，進行此物之高溫耐久性試驗後，高溫試驗後之表面電阻為 $902\Omega/\square$ ，表面電阻變化率為110%。

< 實施例 6 >

於 85°C ，利用63%硝酸以使根據電弧放電法所製作之單層碳奈米管予以反應2天。之後，藉由過濾以回收含有羧基之單層碳奈米管。

混合所得的2mg之含有羧基之單層碳奈米管、50mg之辛基酚聚乙二醇醚（東京化成工業公司製）、10g之0.05M氫氧化鈉水溶液。然後，歷經1分鐘照射超音波（利用SMT公司製之ULTRASONIC HOMOGENIZER MODEL UH-600SR，照射超音波），得到含有羧酸鈉基（ $-\text{COONa}$ ）之單層碳奈米管分散液。

將所得的分散液噴塗在PET薄膜（東洋紡公司製之COSMOSHINE A4100（商品名））上。之後，利用甲醇以去除辛基酚聚乙二醇醚，得到透明導電膜。

測定進行如此方式所得的透明導電膜之表面電阻為 $350\Omega/\square$ ，另外，測出全部光線透過率為 81.5%。

然後，如上述之方式，進行此物之高溫耐久性試驗後，高溫試驗後之表面電阻為 $420\Omega/\square$ ，表面電阻變化率為 120%。

【圖式簡單說明】

第 1 圖係顯示粗單層碳奈米管之拉曼測定結果的圖形。

第 2 圖係顯示對於精製後之單層碳奈米管進行拉曼測定後之結果（實施例 1）的圖形。

第 3 圖係粗單層碳奈米管的 SEM 照片。

第 4 圖係精製後之單層碳奈米管的 SEM 照片（實施例 1）。

第 5 圖係顯示對於精製後之單層碳奈米管進行拉曼測定後之結果（實施例 2）的圖形。

第 6 圖係精製後之單層碳奈米管的 SEM 照片（實施例 2）。

第 7 圖係使用根據實施例 3 所得的碳奈米管之透明電極基板的掃描型電子顯微鏡照片。

第 8 圖係使用根據比較例 2 所得的碳奈米管之透明電極基板的掃描型電子顯微鏡照片。

【主要元件符號說明】

無。

五、中文發明摘要：

本發明之課題在於提供一種配向膜之製法，其不會降低電特性而可以得到均勻的配向膜。

而用以解決該課題之手段為一種透明導電膜、及使用將它作為電極層之透明電極基板的液晶配向膜之製法，其特徵為：

透明導電膜之主要成分為單層碳奈米管；

該單層碳奈米管係於成束狀態下存在；且
利用掃描型電子顯微鏡觀察，可確認成束之聚集狀態的繩索形狀。

六、英文發明摘要：

A subject of the present invention is to provide a production method of alignment film that can obtain an uniform alignment film without lowering the electrical property.

The means of solving the subject is a transparent conductive film and a production method of liquid crystal alignment film using a transparent electrode substrate in which the transparent conductive film acts as an electrode layer, and is characterized in that:

the main constituent of the transparent conductive film is a single-layer carbon nanotube;

the single-layer carbon nanotube exists in a state of bundle; and

the rope shape in the state of aggregation of bundle can be confirmed by means of an observation of scanning electronic microscope.

十、申請專利範圍：

1. 一種透明導電膜，其特徵為：

透明導電膜之主要成分為單層碳奈米管；

該單層碳奈米管係以成束狀態下存在；且

利用掃描型電子顯微鏡觀察，可確認成束之聚集狀態的繩索形狀。

2. 如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜，其中該單層碳奈米管係於照射波長 532nm 的雷射所測出之拉曼強度分布特性中，拉曼位移於 $1340\pm 40\text{ k}$ 數 (kayser) 之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位移於 $1590\pm 20\text{ k}$ 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 I_D 、第 2 吸收強度設為 I_G 時，符合式 (1)：

$$0 < I_D/I_G \leq 0.03 \quad (1)。$$

3. 如申請專利範圍第 1 項之透明導電膜，其中對於透明導電膜之 N-甲基-2-吡咯烷酮的靜態接觸角為 0° 以上、 5° 以下。

4. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之透明導電膜，其中該單層碳奈米管係於導電層中，以成束狀態下存在，而且，超過 $1.5\mu\text{m}$ 長度的成束數目較 $1.5\mu\text{m}$ 以下長度的成束數目為多。

5. 如申請專利範圍第 2 或 3 項之透明導電膜，其中在基材上具有導電層，其係含有具備 COOM (M 係金屬元素) 基之單層碳奈米管的導電層。

- 6.如申請專利範圍第 2 或 3 項之透明導電膜，其中在基材上具有導電層，其係含有具備磺酸基之高分子與單層碳奈米管的導電層。
- 7.如申請專利範圍第 2 或 3 項之透明導電膜，其中在基材上具有具備磺酸基之高分子層及含有單層碳奈米管的導電層。
- 8.一種透明電極基板，其係使用如申請專利範圍第 2 或 3 項之透明導電膜。
- 9.一種液晶配向膜之製法，其係使用如申請專利範圍第 8 項之透明電極基板。
- 10.一種碳奈米管之製法，其特徵為依照所記載之順序而含有下列步驟 1~4：
 - 步驟 1：利用電弧放電法以得到粗碳奈米管之步驟；
 - 步驟 2：使用含有水之溶劑以濕潤粗碳奈米管之步驟；
 - 步驟 3：使用含有硝酸之水溶液以酸處理粗碳奈米管之步驟，反應溫度為 60℃ 以上、90℃ 以下且反應時間為 24 小時以上、72 小時以下之步驟；及
 - 步驟 4：藉由將前步驟所得的反應液進行內壓型循環過濾，以得到精製碳奈米管的分散液之步驟。
- 11.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中相對於全部碳奈米管，利用於步驟 1 中之電弧放電法所得的粗碳奈米管含有 90% 以上之單層碳奈米管。
- 12.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中於步驟 3 中，含有硝酸之水溶液係由水、濃硝酸與濃硫酸而

成的，相對於整個含有硝酸之水溶液，將各自之體積比例設為 a (vol%) 、 b (vol%) 、 c (vol%) 時，符合式 (1) 與式 (2)：

$$0.20 \leq \{ a / (a + b + c) \} \leq 0.40 \quad (1)$$

$$0.20 \leq \{ b / (b + c) \} \leq 0.30 \quad (2)。$$

13.如申請專利範圍第 10 項之透明導電膜之製法，其中於步驟 4 中，使用孔徑 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $1\mu\text{m}$ 以下之中空紗膜。

14.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中於步驟 3 與步驟 4 之間含有下列之步驟 5：

步驟 5：將前步驟所得的反應液冷卻、中和之步驟。

15.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中於步驟 3 與步驟 4 之間，含有下列之步驟 6：

步驟 6：將分散劑添加於前步驟所得的反應液中之步驟。

16.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中於步驟 3 與步驟 4 之間含有下列之步驟 7：

步驟 7：將超音波照射於前步驟所得的反應液之步驟。

17.如申請專利範圍第 10 項之碳奈米管之製法，其中於步驟 4 之後含有下列之步驟 8：

步驟 8：藉由將凝聚劑添加於精製碳奈米管之分散液中，將碳奈米管凝聚取出之步驟。

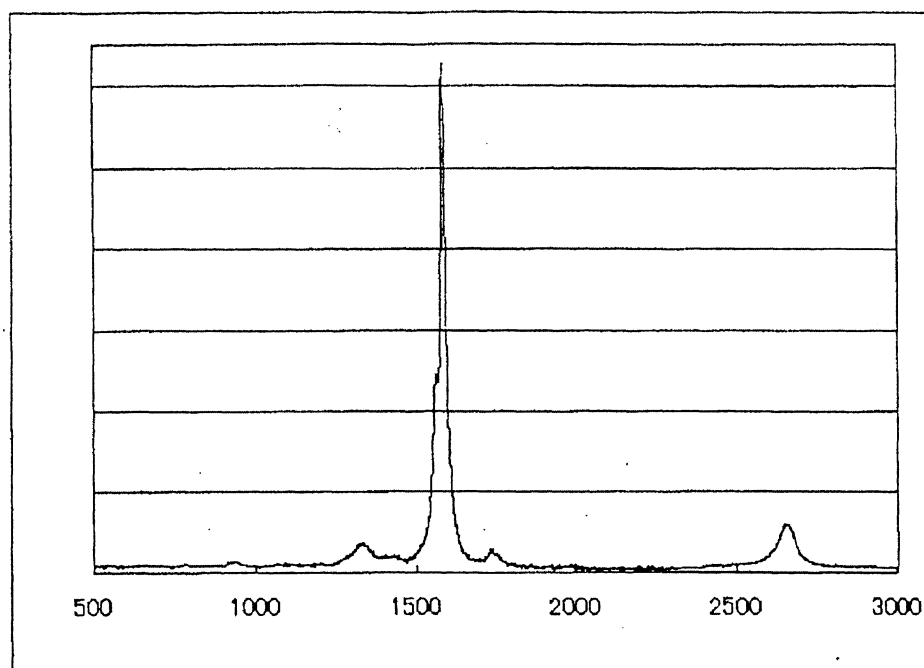
18.一種利用如申請專利範圍第 10 項之製法所得的單層碳奈米管，其特徵為於照射波長 532nm 的雷射所測出之拉曼強度分布特性中，拉曼位移於 $1340 \pm 40 \text{ k}$ 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 1 吸收的同時，拉曼位

移於 1590 ± 20 k 數之範圍內，拉曼散射光之強度上具有第 2 吸收，將該第 1 吸收強度設為 ID、第 2 吸收強度設為 IG 時，符合式 (3)：

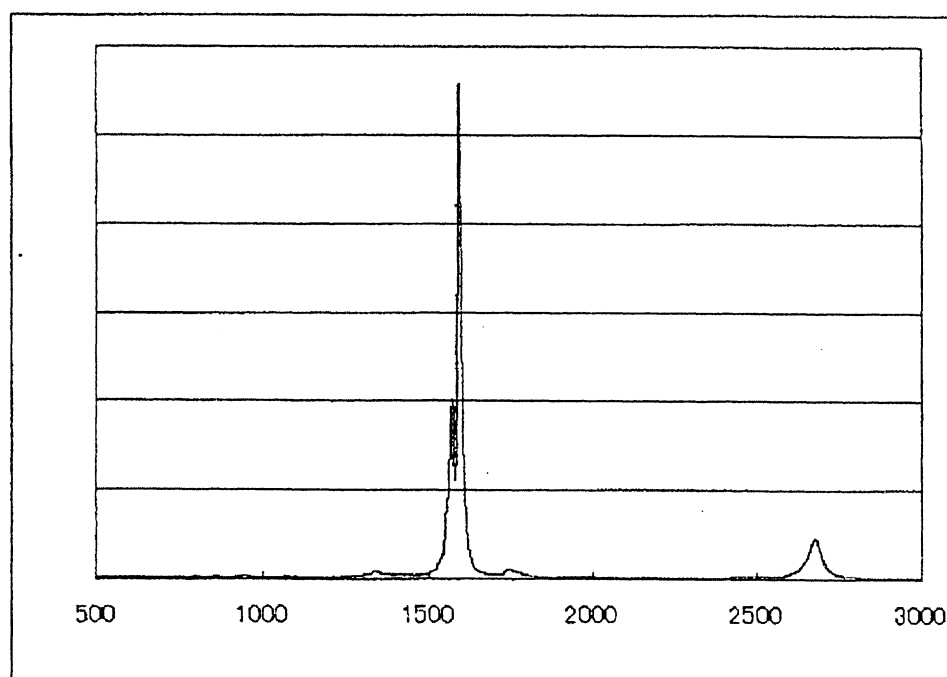
$$0 < ID/IG \leq 0.03 \quad (3) \quad .$$

十一、圖式：

第 1 圖



第 2 圖



七、指定代表圖：

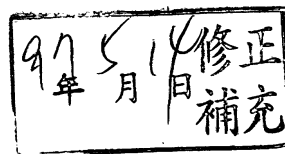
(一)本案指定代表圖為：第 1 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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



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：

1.日本	2006/10/25	特願 2006-289934
2.日本	2006/10/25	特願 2006-290379

☐ 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。