

公告本

申請日期	87 年 6 月 12 日
案 號	87109412
類 別	C09D 5/24

A4
C4

505685

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	透明導電性薄膜以及用以形成彼之組成物
	英 文	Transparent conductive film and composition for forming same
二、發明人 創作	姓 名	(1) 林年治 Toshiharu, Hayashi (2) 岡友子 Tomoko, Oka (3) 渋谷大介 Daisuke, Shibuta
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國埼玉縣大宮市北袋町一—二九七 三菱麻鐵里亞爾股份有限公司研究中心 c/o Central Research Institute Mitsubishi Materials Corporation 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330, Japan (2) 日本國埼玉縣大宮市北袋町一—二九七 三菱麻鐵里亞爾股份有限公司研究中心 c/o Central Research Institute Mitsubishi Materials Corporation 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330, Japan (3) 日本國埼玉縣大宮市北袋町一—二九七 三菱麻鐵里亞爾股份有限公司研究中心 c/o Central Reserach Institute Mitsubishi Materials Corporation 1-297, Kitabukuro-cho, Omiya-shi, Saitama 330, Japan
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 三菱麻鐵里亞爾股份有限公司 三菱マテリアル株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區大手町一丁目五番一號
	代 表 人 姓 名	(1) 秋元勇巳

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
日本	1997 年 9 月 5 日	9-241410	☒ 有主張優先權
日本	1997 年 9 月 5 日	9-241411	☒ 有主張優先權

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)

發明背景

本發明係關於一具有低的反射率及電阻的透明導電性薄膜，其中含有一種雙層結構其中包含一層含有細金屬粉的下層及一層矽基底上層，也關於用於形成一種透明導電性薄膜的組成物，適於形成如前所述的下層薄膜。本發明透明導電性薄膜適於賦予透明作用物（如陰極射線管（C R T）、影像顯示器及各類顯示器單元的顯示部分）如下功能：防止帶電、電磁波遮蔽、及抗眩目性質（防止干擾性反射）。

各類顯示器單元中由玻璃組成的影像顯示器部分（螢光幕）如陰極射線管（電視或顯示器之C R T）、電漿顯示器、E L（電發光）顯示器、及液晶顯示器在靜電作用下不易發生表面積塵，且不充分的抗眩目性質導致不清晰影像問題，造成外來光線或外來影像的反射。最近人們擔心陰極射線管放出的電磁波可能對人體健康造成嚴重的影響，因此各國正制定低頻電波洩露之標準。

基於採用防帶電或電磁波效果，可能採用作為防制積塵或電磁波洩露的手段的方法，是在螢光幕表面形成透明導電性薄膜。已習知可使用氫氟酸或其類似物將螢光幕玻璃表面作光散射的微細不規則性非光滑處理，而賦予抗眩目性質。此非光滑處理會造成如較低的影像解析度並減可見度等問題。

因此嘗試藉由雙層薄膜賦予防止帶電（防止積塵）及防止反射的功能，其中含有高折射率透明導電性薄膜並加

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (2)

上低折射率透明外薄膜。就有該雙層薄膜而言，特別是當高折射率薄膜與低折射率薄膜之折射率差距大，上層低折射率薄膜表面的反射光被下層高折射率薄膜反射光的干涉所抵銷，因此造成改良的抗眩目性質。

當透明導電性薄膜具有電導性，可得到電磁波遮蔽效應。

例如日本未查驗專利文獻 N o . 5 - 2 9 0 , 6 3 4 揭示一雙層薄膜其中反射率降低至 0 . 7 % , 係經由酒精分散溶液的塗層的塗層程序，其中係以界面活性劑將微細含銻氧化錫 (A T O) 粉分散於玻璃作用物中，乾燥薄膜形成具有高折射的導電性薄膜，且薄膜形成於由可含有氟化鎂之烷氧基矽烷形成的矽基底低折射率薄膜上。

日本未查驗專利 N o . 6 - 1 2 , 9 2 0 揭示低反射率可由一高折射率層及一低折射率層於一作用物上而達成，其光學膜厚 nd (n : 薄膜厚度， d : 折射率) 分別為 $1/2\lambda$ 及 $1/4\lambda$ (λ = 波長入射光) 。根據此專利文獻，此高折射率層為一矽基底薄膜，該薄膜含有微細 A T O 或含錫氧化銦 (I T O) 粉，且此低折射率薄膜為矽膜。

日本未查驗專利文獻 N o . 6 - 2 3 4 , 5 5 2 也揭示一雙層薄膜，其中包含高折射率導電性含 I T O 之矽酸鹽薄膜及低折射率矽酸鹽玻璃薄膜的。

日本未查驗專利文獻 N o . 5 - 1 0 7 , 4 0 3 揭示一雙層薄膜，其中包含一由含微細導電性粉及鈦鹽溶液之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(3)

塗層而形成之高折射率導電性薄膜，以及一低折射率薄膜。

日本未查驗專利文獻 No. 6-344,489 揭示一粉黑雙層薄膜，及於其上形成之一層矽基底低折射率薄膜，前者包含一含有微細 ATO 粉及黑色導電性微細粉（較佳為微細炭黑粉）的高折射率薄膜。

對於使用半導體型導電性粉如 ATO 或 ITO 之透明導電性薄膜，通常難以達成較低的電阻以提供電磁波遮蔽效應，且即使可達成較低的電阻，也將嚴重降低透明度。特別是目前就 CRT 電磁波洩露的規定已日趨嚴格，過去習知技藝由於缺乏充分的電磁波遮蔽效應，已難以妥善處理此狀況，因此對具較低電阻且帶來顯著電磁波遮蔽效應的透明導電性薄膜之需求正在增加。

採用蒸汽沉積法（如噴濺）可形成具有高電磁波遮蔽效應的透明導電性薄膜，但此技術由成本考量不易用於量產型產物如電視機。

本發明概要

本發明目標為提供雙層結構的低反射性透明導電性薄膜，其具有低電阻而顯示高度的電磁波遮蔽效應，保持透明度與低混濁值而不會減少 CRT 可見的識別，且能賦予抗眩目功能用以防止外來影像的反射。

本發明另一項目目標係在前述性質外，提供具有高對比性質的透明導電性薄膜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(4)

本發明進一步目標為提供一透明導電性薄膜，其反射光不是粉藍或粉紅而基本上是無色的。

本發明進一步目標為提供一種透明導電性薄膜形成組成物，具絕佳的薄膜形成性質，含有細金屬粉，可減輕或甚至消除薄膜不規則性如色彩模糊，基本條紋及斑點。

本發明進一步目標為提供一透明導電性薄膜形成組成物，具絕佳的貯存安定性並含有細金屬粉。

本發明者指出，基於新近對 C R T 電磁波遮蔽性質的嚴格標準，已趨向於不用半導體型態無機微細粉如至或 I T O，而使用具有較高導電性的細金屬粉作為導電性粉用於透明導電性薄膜。

本發明提供具有低反射率及電磁波遮蔽性質的雙層結構透明導電性薄膜，包含一用於透明作用物表面的含有細金屬粉矽基底基材下層，並於其上提供一矽基底上層。

下層含有細金屬粉中除細金屬粉外另可含有黑粉（例如鈦黑）。如此可改善透明導電性薄膜的對比性。

在這下層中細金屬粉的二級顆粒可分散形二維網狀結構，微孔不含有微細金屬粉。如此使可見光穿透網狀結構微孔，因而大幅改善此透明導電性薄膜的透明度。

此外，下層表面具有凹陷及凸出部分。下層凸出部分平均薄膜厚介於 50 至 150 nm，且凹陷部分平均厚度介於凸出部分 50 至 85 %。此凸出部分平均間距介於 20 至 300 nm。如此導致透明導電性薄膜的平面反射光譜，造成基本上無色的反射光。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

根據本發明提供一形成導電性薄膜之組成物，其中含有適於用於形成下層之細金屬粉。

在一體系中，形成該導電性薄膜之組成物包含將細金屬粉分散而形成之分散溶液，其中含有一顆粒其尺寸最高到 20 nm，其在含有水的有機溶劑中含量介於 0.20 至 0.50 wt %。此溶劑含有 (1) 含氟界面活性劑，其含量介於 0.0020 至 0.080 wt %，及／或 (2) 多元醇、聚伸烷基二醇及單烷醚衍生物其總量介於 0.10 至 3.0 wt %。可由此組成物形成導電性薄膜，具有絕佳之薄膜形成性質，其薄膜不規則性如色彩模糊，基本條紋及斑點可減輕或甚至消除。

在另一體系中，該組成物包含含有細金屬粉的水性分散溶液，其中含有一級顆粒尺寸最高到 20 nm，其含量介於 2.0 至 10.0 wt %，其導電性高達分散劑的 7.0 mS / cm，且其 pH 值介於 3.8 至 9.0，如此提供一含有細金屬粉之導電性薄膜形成組成物，其具有絕佳之儲存安定性，使用時係以溶劑稀釋。

較佳體系之敘述

本發明中就雙層結構的透明導電性薄膜形成所用之透明作用物並無特別的限制。任何任意可賦予低反射率及電磁波遮蔽性質的透明作用物均可用。玻璃係透明作用物的典型物質，本發明的透明導電性薄膜可形成於如透明塑膠之作用物上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

如前所述，特別需要賦予低反射率及電磁波遮蔽性質的透明作用物包括 C R T 的影像顯示器部、電漿顯示器、及 E L 顯示器或用於電視或電腦顯示器單元的液晶顯示器。透明作用物可選自這些作用物。

本發明雙層結構的透明導電性薄膜具有低反射率及電磁波遮蔽性質（低電阻），且較佳為高對比，具有平面反射光譜：其為無色，不似某些傳統的透明導電性薄膜會被藍—紫或紅—黃所染色，而具有良好的可見度。當此導電性薄膜形成在影像顯示器部分如 C R T 表面，可以止或減少電磁波洩露，積塵，外來影像干擾性反射，這些都有害於人體健康且可能造成電腦故障。薄膜令人滿意的特性在透明度（可見光透明度）及混濁。較高對比及無色的反射光允許維持影像的良好發光效率，因而提供很清晰的螢光幕。在一較佳體系中，薄膜形成性質已有改善，且不造成薄膜不規則如色彩模糊，基本條紋及斑點，可賦予產品商業價值，因而易於形成包含微細金屬顆粒的透明導電性薄膜。

本發明透明導電性薄膜為雙層，包含含有作為導電性分的細金屬粉在矽底基材中的下層（導電性層），及不含粉的矽基底上層。

下層由於含有緻密細金屬粉而具有高折射率，上層則具有底的折射率。造成本發明透明導電性薄膜雙層薄膜結構具有低反射率及低電阻性質，並展現前述功能。

本發明透明導電性薄膜中，下層導電性層的矽基底基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (7)

材與矽基底上層兩者，其形成可由烷氧基矽烷（或更廣義地可水解的矽烷化合物）經由水解轉化為矽。

合適的烷氧基矽烷系任何一或多個矽烷化合物，其中含有至少一個，或較佳為二或多個，或更佳為三或多個烷氧基團。可水解的基團可以用含有鹵素的鹵矽烷，或以烷氧基矽烷代替。

更特定地，合適的烷氧基矽烷包括四乙氧基矽烷（＝乙基矽酸鹽）、四丙氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、苯基三乙氧基矽烷、氯三甲氧基矽烷，各類矽烷偶合劑（例如乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -氨基丙基三乙氧基矽烷、 γ -氯丙基三甲氧基矽烷、 γ -氯硫基丙基三甲氧基矽烷、 γ -甘氨酸丙基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙烯氧基丙基三甲氧基矽烷。

N-苯基- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷、N- β -(氨基乙基- γ -氨基丙基三甲氧基矽烷，及p-(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷)。較佳為乙基矽酸鹽，其可在最低成本下最易水解。

在一包含烷氧基矽烷之薄膜中，酒精經水解而分離，且製造OH基團濃縮入矽溶膠。

加熱烘烤此溶膠導致進一步濃縮，且最後形成矽（SiO₂）薄膜。烷氧基矽烷可用以形成矽基底薄膜作為矽先質（形成無機薄膜組份）。當烷氧基矽烷與粉共同形成形成薄膜，作為無機黏結劑以連接粉顆粒且構成薄膜基材。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (8)

即使鹵素－矽烷矽能類似地經由水解而形成薄膜，以下將就使用烷氧基矽烷加以敘述。

導電性下層

本發明透明導電性薄膜的導電性下層含有細金屬粉於矽基底基材中。矽基底基材可形成如前所述之烷氧基矽烷。

除非對烷氧基矽烷薄膜形成性質有不良影響，細金屬粉可使用任何任意的金屬粉或合金粉、或金屬及／或合金混合物粉。該細金屬粉較佳物質為包括一或多種金屬其係選自含有下列金屬基團 F e、C o、N i、C r、W、A l、I n、Z n、P b、S b、B i、S n、C e、C d、P d、C u、R h、R u、P t、A g 及 A u，及／或其合金，及／或這些金屬及／或合金的混合物。上列說明中更佳金屬為 N i、W、I n、Z n、S n、P d、C u、P t、R h、R u、A g、B i 及 A u，或更特別較佳為 N i、C u、P d、R h、R u、P t、A g 及 A u。最適合之材料為含有低電阻之 A g。較佳合金包括 C u－A g、N i－A g、A g－P d、A g－S n 及 A g－P b，但合金不限於這些。A g 與其它金屬（例如 W、P b、C u、I n、S n 及 B i）混合物之細金屬粉也較佳。

一或多種非金屬元素如 P、B、C、N 及 S，或鹼金屬如 N a 與 K，及／或一或多種鹼土金屬如 M g 與 C a 可

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (9)

溶解於該細金屬粉的固體－溶液態。

該細金屬粉顆粒尺寸不損害此導電性薄膜透明度。細金屬粉一級顆粒平均尺寸最高到 100 nm ($=0.1\text{ }\mu\text{m}$)，或較佳為最高到 50 nm ，或更佳為最高到 30 nm ，或視需要最高到 20 nm 。含有平均顆粒尺寸之細金屬粉之製備可使用製作膠體之技術（例如在適當還原劑及保護膠體的存在下將金屬化合物還原成為金屬）。

除細金屬粉，無機氧化物基底透明導電性薄膜微細粉如 ITO 或 ATO （其中含有一級顆粒平均尺寸高達 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ ，或較佳為高達 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ ）可同時作為導電性粉。即使在此案例中，該細金屬粉用量較佳為至少 $50\text{ wt}\%$ ，或更佳為至少 $60\text{ wt}\%$ 的導電性粉。

在本發明一體系中，導電性下層除細金屬粉外可含有黑粉，經由賦予透明導電性薄膜黑化性質，可以達到改進影像的目的。黑粉以導電性黑粉較佳。然而在本發明中存在著高導電性細金屬粉已賦予充分的導電性，可使用非導電性黑粉。此黑粉較佳應為一級顆粒平均尺寸高達 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 因而不會嚴重地減弱透明度，即使就顆粒尺寸並無特別的限制。

較佳導電性黑粉物質包含鈦黑、石墨粉、磁鐵礦粉（ Fe_3O_4 ）及碳黑。其中鈦黑因為具有特別高的可見光吸收度而成為最佳物質。泰坦黑為氧化鈦－氮化物粉其化學組成係以 TiO_xN_y （ $0.1 < x < 2.0$ ； $y < 0.2$ ）表示，且由於結晶格中的氧缺陷而且有導電性。特別是

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (10)

較佳之鈦黑在前述組成物中其 x 介於 0.8 至 1.2 。

Ag_2O 為非導電性黑粉。

細金屬粉與黑粉混合之重量百分比比較佳應介於 $5:95$ 至 $97:3$ ，或更佳為自 $15:85$ 至 $95:5$ 。細金屬粉之一部分可以如前所述無機氧化物基底透明導電性粉如 ITO 取代。

僅以少量之細金屬粉是不可能達到充分的低電阻以確保令人滿意的電磁波遮蔽性質，此外，使用大量的黑粉將導致薄膜較低的透明度（可見光透明度）。使用較前述更少量的黑粉，將造成可見光範圍（反射光譜）光譜反射率曲線上短波長部分及長波長部分反射率的急速增加。即使當目標低反射率以可見光最低反射率高達 1.0% 的形式達成，此反射光被藍—紫或紅—黃所染色，且可見度嚴重減弱。

細金屬粉之次微米微細顆粒存在於下層作為導電性粉，通常以二級顆粒形式存在，其係經由一級顆粒（個別顆粒）聚集而形成。

根據本發明另一體系展示如圖 1，薄膜二維網狀結構係經由細金屬粉二級顆粒之二維連接所形成，且微孔存在於網狀結構中。該網狀結構可由稍晚敘述之方法形成。

此微孔幾乎完全由矽基底基材填充，幾乎不含細金屬粉。下層部分微孔因此基本上透明，且大部分射入此透明導電性薄膜孔部分的可見光束可穿過這些微孔，因此造成可見光透明度的增加，且改善透明導電性薄膜的透明度。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (11)

另方面，進入薄膜網狀結構部分（細金屬粉二級顆粒連接而緊密填充部分）而非微孔部分之可見光，會被細金屬粉所反射。然而，由於細金屬粉存在於下層而使透明導電性薄膜這些部分具有高折射率，且其與具低射率之矽基底上層在折射率上有相當差距。結果基於上層與下層間折射率差異，使得入射的可見光在透明導電性薄膜這些部分將具低反射性。

分散下層微細金屬粉二級顆粒而達成其中有許多微孔的網狀結構，將可能基於此微孔的存在而促成此透明導電性薄膜具有較高透明度，並保持雙層薄膜固有的低反射性。為確保達成此效果，微孔較佳應為平均面積介於 $2,500$ 至 $30,000 \text{ nm}^2$ ，且相當於薄膜總面積的 30 至 70% 。

在此體系中，形成下層導電性薄膜（薄膜形成組成物）之塗層物質經調整，使細金屬粉二級顆粒分散在作用物表面的塗層物質上，形成網狀結構。在塗層物質中二級顆粒細金屬粉的分佈狀態決定於該參數如細金屬粉一級顆粒平均尺寸，塗層物質黏度及溶劑表面張力。因此足以由參數如如溶劑種類，細金屬粉一級顆粒平均尺寸，細金屬粉濃度之選擇，而得到塗層後微細金屬粉二級顆粒之網狀結構分佈。此選擇可由任何熟行此技藝之人士經由實驗而完成。

在此體系中，該細金屬粉一級顆粒平均尺寸較佳應為介於 2 至 30 nm 。當一級顆粒平均尺寸超出此範圍，以

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (12)

難以形成。更佳者為一級顆粒平均尺寸範圍在 5 至 25 nm。

本發明另一體系中，下層表面（即上層與下層間界面）有凹－凸形狀展示如圖 2。此體系中，下層厚度基本上等於細金屬粉二級顆粒平均顆粒尺寸，導致二級顆粒顆粒尺寸相對地較大分佈（達成大的二級顆粒與小的二級顆粒共存），因而造成在下層表面的凹陷及凸出部分。這抑制了波長兩邊反射率的增加而顯示了最低反射率，使反射光近於無色。

更特定地，下層表面其中含有凹－凸部分，於凸出部分平均厚度應介於 50 至 150 nm，且凹陷部分平均厚度介於凸出部分的 50 至 85%，凸出部分平均間距介於 20 至 300 nm。凸出部分係指不規則表面最高點，而凹陷部分係指不規則表面底部。具有這些凸出及凹陷部分之下層可用稍後敘述的方法形成。

當凸出部分平均厚度小於 50 nm，由表面不規則性達成無色的反射光的效果變得不明顯。凸出部分平均厚度高於 150 nm 導致透明度的減低，且降低影像的發光效率。凹陷部分平均厚度低於凸出部分的 50%，將由於過多的凹凸部分而導致混濁增加，並及降低影像發光效率。當此值超過 85%，不規則性且幾乎沒有達到無色的反射光效果。當凸出部分平均間距小於 20 nm，不規則性小且些微地達到無色的反射光效果。凸出部分平均間距大於 300 nm 導致薄膜混濁的增加，較低的無色反射效果，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (13)

及影像發光效率的降低。

在此體系中，細金屬粉一級顆粒平均尺寸較佳應為介於 5 至 50 nm。一級顆粒平均尺寸小於 5 nm 使難於形成其為本體系特色的具有相對深的不規則表面導電性下層，當一級顆粒平均尺寸大於 50 nm，將可能在導電性下層上形成不規則表面，但頂端與底端間距過大，一級顆粒平均尺寸更佳應介於 8 至 35 nm。

導電性下層中矽基底基材之量宜充足以使細金屬粉顆粒及其它需用的粉顆粒充分地混合。以矽基底上層覆蓋的此導電性層，不需要特別的高薄膜強度或硬度。矽基底基材較佳用量應介於 1 至 30 wt %。

下層厚度應介於 8 至 1,000 nm 或較佳為 20 至 500 nm。下層厚度低於 8 nm 將不能賦予充分的導電性或低反射性。厚度高於 1,000 nm 將減弱薄膜透明度（可見光透明度），且導致由所產生的裂縫所造成的緊密接著的降低，造成薄膜成易於剝層。可由該細金屬粉之一級顆粒尺寸，所用塗層物質中細金屬粉的濃度，薄膜形成條件（例如旋轉塗佈的迴轉，及作用物的溫度而達成控制薄膜厚度。

矽基底上薄膜

此層薄膜基本上包含低折射率的矽。上層厚度較佳應介於 10 至 150 nm，更佳為 30 至 120 nm，或進一步更佳為 50 至 100 nm。可由控制矽先質（烷氧基

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (14)

矽烷或其它可水解的矽烷化合物或其水解產物) 在所用塗層物質中之濃度，薄膜形成條件及作用物的溫度而控制薄膜厚度。

本發明透明導電性薄膜之一般形成方法

本發明雙層結構的透明導電性薄膜形成方法並無特別限制，例如下述方法即可採用。

首先，以形成導電性薄膜的塗層物質作為下層，其含細金屬粉及視需要另一粉 (A T O 、 I T O 或黑粉) (薄膜形成組成物) ，將其塗佈於透明作用物上而形成含有細金屬粉之薄膜。該塗層物質之製備可將細金屬粉及其它任意的粉分散於適當的溶劑中。分散可藉由一般製造塗層物質常用的方法達成。

形成下層的塗層物質可含有或不含包含烷氧基矽烷的黏結劑 (至少局部事先水解) ，於烘烤後形成一矽基底基材。在任何案例中，細金屬粉在塗層物質中用量應概略介於塗層物質的 0 . 1 至 1 5 w t % ，或特別地 0 . 3 至 1 0 w t % 。當含有烷氧基矽烷，烷氧基矽烷用量 (轉化為 SiO_2) 較佳應介於 1 至 1 8 w t % ，相對於烷氧基矽烷及細金屬粉 (及其它任何用及的粉) 的總用量。

當形成下層的塗層物質不含烷氧基矽烷作為黏結劑，一不含黏結劑但基本上包含細金屬粉及視需要的其它任意的粉 (有機添加劑如界面活性劑可局部餘留) 的薄膜，其形成係經塗佈此塗層物質於作用物表面並將溶劑揮發乾燥

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

。因爲細金屬粉及其它粉包含次微米微細粉且具有強聚集性質，即使無黏結劑仍可形成薄膜。溶劑揮發可使用或不用加熱而完成，視所用溶劑的沸點而決定。例如當以旋轉塗佈法執行塗層，旋轉中充分的旋轉期間可不須加熱而導致揮發，視溶劑種類而定。不須完全執行溶劑揮發，但部分溶劑可餘留。

之後，塗覆塗層物質而形成上層，包含用於形成上層的烷氧基矽烷溶液（烷氧基矽烷可至少局部事先水解）。部分塗覆溶液滲入介於下層細金屬粉顆粒及前述網狀結構微孔間の間隙，再加入用於接合細金屬粉顆粒的黏結劑。視需要可將添加劑如用於調整穿透力的界面活性劑加入塗層物質中。塗佈形成上層的塗層物質以使未穿透下層之部分塗層物質餘留在下層。

之後將薄膜加熱。烷氧基矽烷轉化爲矽基底薄膜，且穿透介於下層細金屬粉顆粒間間隙之烷氧基矽烷成爲矽基底基材而填充於介於顆粒與微孔間之間隙。溶液中未穿透而餘留在下層之烷氧基矽烷形成層，如此完成了本發明雙層結構的透明導電性薄膜。

此方法中同時烘烤下層及上層，如此於烘烤中加速了烷氧基矽烷之水解。宜使用至少局部水解的烷氧基矽烷，且特別是稱爲矽溶膠的基本上完全水解的烷氧基矽烷。矽溶膠可於酸觸媒的存在下（較佳爲鹽酸或硝酸）在室溫下或加熱而由水解烷氧基矽烷製備。

當使用矽溶膠轉化爲 SiO_2 ，矽溶膠在形成上層的塗

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (16)

層物質中的濃度較佳應介於 0 . 5 至 2 . 5 w t % 。

塗層物質黏度較佳應介於 0 . 8 至 1 0 c p s ，或更佳為 1 . 0 至 4 . 0 c p s 。使用低於此範圍的矽溶膠濃度，顆粒下層之連接及上層的厚度將變得不夠充分，濃度高於此水準則導致較低的薄膜形成準確性，因而難以控制上層厚度。使用高於前述範圍之塗層物質黏度，矽溶膠無法充分地穿透介於下層粉顆粒間間隙，造成較低的導電性及較低的薄膜形成準確度，造成難於控制上層厚度。

此方法中使用簡化的製造程序，執行僅有一階段的烘烤程序須要許多時間及高能量成本。更特定地，當此方法中執行兩次塗層程，由旋轉塗佈法可作連續塗層，連續地將下層塗層物質及上層塗層物質滴於單旋轉塗料器上，之後一次執行烘烤。因此可能經由基本上與單階段塗層差別不大的簡單操作程序形成雙層薄膜。基於初次形成的細金屬粉薄膜不含黏結劑，薄膜係處於細金屬粉直接接觸的狀態。此狀態即使在浸透烷氧基矽烷之後依然保持。優點之一為電子路徑結構可容易地形成，且薄膜具有進一步較低的電阻。

當用於形成下層的塗層物質含有烷氧基矽烷作為黏結劑，將含有細金屬粉及黏結劑之塗層物質形成於透明作用之上，於下層矽基底基材上形成含有細金屬粉的導電性層且之後經由烘烤此塗佈膜而將烷氧基矽烷轉化成矽基底基材。之後，塗佈包含烷氧基矽烷的形成上層之塗層物質，再次烘烤此塗佈薄膜。因此必須執行兩階段烘烤。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

在此將研究由第一種方法形成的本發明透明導電性薄膜雙層結構的厚度方向切面（其中形成下層塗層物質不含黏結劑）。此結果顯示導電性下層中粉含量未自上層界面激烈升高，而是緩緩地升高。另方面，當薄膜由第二種方法形成（其中形成下層塗層物質含有黏結劑），導電性下層中粉含量自上層界面急速升高。

當導電性下層厚度改變，由第一種方法形成之雙層結構在可見光最低反射率顯現較小之變化。更特定地，當〔厚度（mm）〕×〔折射率〕之值等於 $\lambda / 4$ （ λ 為入射光波長＜mm＞），反射率變成最低。由第一種方法形成之雙層薄膜中，即使當下層厚度大幅偏離此值時，可見光最低反射率可保持於低水平。另方面第二種方法有利於容易地控制各層厚度，即可能容易地控制上及下層厚度而達成最低可見光的最小反射。

只要溶劑可分散微細金屬粉，用於製備塗層物質之溶劑並無特別限制。可用的溶劑包括例如：水、酒精如甲醇、乙醇、異丙醇、丁醇、己醇及環己醇；酮類如丙酮、甲基乙基酮；甲基異丁基酮、環己酮、異 holone、及 4-羥基-4-甲基-2-戊酮；碳氫化合物如甲苯、二甲苯、己烷及環己烷；醯胺類如 N，N-二甲基甲醯胺、及 N，N-二甲基乙醯胺；及亞碸類如二甲基亞碸，但這些並非限制。可用一或多種溶劑。

就含有烷氧基矽烷之塗層物質，即含有黏結劑之下層形成塗層物質及上層形成塗層物質，宜選擇不會快速轉化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (18)

爲凝膠且可溶解黏結劑之溶劑。較佳之溶劑包含一或多種酒精之溶劑，及酒精與其化溶劑及／或水的混合劑。酒精中除了烷醇如乙醇，烷氧基醇如2-甲氧基乙醇可單獨使用或烷醇合併使用。

可用作爲形成下層及上層之塗層物質黏結劑的烷氧基矽烷，可事先局部水解。這允許塗佈後在短時間內完成烘烤。此案例中水解之執行較佳應於酸觸媒（例如無機酸如鹽酸或有機酸如p-甲苯磺酸）及水的存在之下以促進反應。烷氧基矽烷之水解可在室溫下進行或由加熱進行，且較佳的反應溫度範圍爲自20至80℃。

當使用上層形成塗層物質，單使用烷氧基矽烷溶液，或使用其至少部分水解者即足夠。

塗層物質之塗佈可由噴佈法，旋轉塗佈法或沾塗法完成。就薄膜形成準確度而言，旋轉塗佈法最令人滿意。視採用之塗層方法調整塗層物質黏度以獲得滿意的薄膜厚度。一般而言，本發明所用塗層物質黏度較佳應介於0.5至10cps，或更佳爲0.8至5cps。

塗佈後通常較佳應在至少140℃溫度執行烘烤。當透明作用物爲CRT，烘烤應在最高到250℃進行，或較佳爲最高200℃，或更佳爲最佳180℃以確保作用物的高尺寸準確度，且防止螢光體剝離。就CRT以外之透明作用物而言，可在作用物物質的容許範圍內採用較高烘烤溫度，透明導電性薄膜下層含有黑粉。

用於形成含有黑粉導電性下層之塗層物質，其形成係

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

將細金屬粉之及黑粉分散於適當的溶劑中。此溶劑可含有烷氧基矽烷作為黏結劑。細金屬粉及黑粉在塗層物質中總用量較佳應介於 0 . 5 至 2 0 w t % , 或更佳為 1 . 0 至 1 5 w t % 。

在一較佳體系中,塗層物質進一步含有至少一個選自那些基團中含有烷氧基鈦(可以是其水解產物)的鈦化合物及鈦酸鹽偶合劑。此鈦化合物作為薄膜增強劑,且可有效地均勻連接細金屬粉顆粒與導電性下層中黑粉,且確保穩定的低電阻而具有絕佳之再現性。

當使用鈦化合物,其用量相對於細金屬粉與黑粉總用量應介於 0 . 1 至 5 w t % , 或較佳為 0 . 2 至 2 w t % 。當用量低於 0 . 1 w t % , 前述效果不再顯現,而用量高於 5 w t % 將有損於介於粉顆粒間之電子路徑而導致較低的導電性。

本發明所用合適的烷氧基鈦實施例包括四烷氧基鈦如四異丙氧基鈦、四(2-乙基 hexoxine 鈦、及四硬脂氧基鈦;及三-二-或單烷氧基鈦如二異丙氧基-雙(乙醯丙酮酯)鈦、二-n-丁氧基-雙(三乙醇氨化物)鈦、二羥基-雙(乳酸)鈦、及鈦-i-丙氧基 octilene 三甘醇酯。

其它方面,四烷氧基鈦為較佳。烷氧基鈦可作為部分水解產物。可以水解烷氧基矽烷同樣方式完成烷氧基鈦之水解。

另方面,合適的鈦酸鹽-基底偶合劑實施例包括異丙

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

基三異硬脂醯鈦酸鹽、異丙基三癸基苯硫醯鈦酸鹽、異丙基三(二辛基焦磷酸鹽)鈦酸鹽、四異丙基(二辛基亞磷酸鹽)鈦酸鹽、四辛基雙(二三癸基亞磷酸鹽)鈦酸鹽、四(2, 2-二芳氧基甲基-1-丁基)雙(二-三癸基)亞磷酸鹽鈦酸鹽、雙(二辛基焦磷酸鹽)氧醋酸鹽鈦酸鹽、及三(二辛基焦磷酸鹽)乙撐鈦酸鹽。

當下層形成塗層物質不含黏結劑，宜加入至少一個烷氧基乙醇或 β -二酮於溶劑中。烷氧基乙醇及 β -二酮具有增強介於微細導電性粉顆粒間聯結的功能，及改善不含下層形成黏結劑的塗層物質之薄膜形成性質。這改善了薄膜形成準確度，導致平滑表面，如此造成具較低混濁及反射的導電性下層。

烷氧基乙醇實施例2-四氧基乙醇、2-(甲氧基乙氧基)乙醇、2-乙氧基乙醇、2-(n-異-)丙氧基乙醇、2-(n-, 異-, 特-)丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇、1-(n-, 異-)丙氧基-2-丙醇、2-甲氧基-2-丙醇、及2-乙氧基-2-丙醇。 β -二酮實施例包括2, 4-戊二酮(=乙醯丙酮)、3-甲基-2, 4-戊二酮、3-異丙基-2, 4-戊二酮、及2, 2-甲基-3, 5-己二酮。而以B-二酮、乙醯丙酮為較佳。

塗層物質可進一步含有其它添加劑。其它添加劑實施例別是包括用以改進黑粉分散性(陽離子-基底、陰離子-基底及非離子基底)之界面活性劑。當含有烷氧基矽烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (21)

之塗層物質作為黏結劑，可加入一種酸以加速烷氧基矽烷之水解。另方面，當塗層物質不含黏結劑，可加入 pH 調節劑（有機酸或無機酸如甲酸、醋酸、丙酸、丁酸、octilic 酸、鹽酸、硝酸及過氯酸、或胺）或少量有機樹脂。

為保持微細金屬粉及黑粉在不含黏結劑的塗層物質中具有良好的分散穩定性，溶液 pH 值較佳應介於 4 . 0 至 10，或更佳為 5 . 0 至 8 . 5。

含有細金屬粉及黑粉下層之厚度較佳應介於 20 至 1,000 nm，或更佳 30 至 600 nm。

雙層透明導電性薄膜，其下層含有黑粉，具有光學特徵括低電阻、粉黑透明度、及低反射性。透明粉黑導電性薄膜之導電性隨下層細金屬粉種類及用量（比例於黑粉）而大幅地變化，且薄膜表面電阻變化範圍一般於 $10^0 \Omega / \square$ 至約 $10^5 \Omega / \square$ 。

本發明透明粉黑導電性薄膜，其在導電性下層中含有黑粉，傳統的雙層薄膜的藍－紫或紅－黃染色已被消除，且本發明薄膜基本上無色。即使下層中有緻密的細金屬粉及黑粉，導電性薄膜保持局部充分的透明度，其典型的展示為混濁低於 1 % 及總透明度至少 60 %。因為薄膜以低折射率矽層作為上層，薄膜之低可見光最低反射率低於 1 %。此粉黑色可改善影像對比。

透明導電性薄膜下層具有二維網狀結構。

當下層細金屬粉顆粒分散而形成二維網狀結構，其中

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (22)

含有微孔而不含其細金屬粉，可大幅改善導電性薄膜之透明度。為形成該下層，不論作為黏結劑之烷氧基矽烷存在與否，調整塗層中溶劑種類，細金屬粉一級顆粒平均尺寸，及細金屬粉濃度，可使塗佈後微細金屬粉二級顆粒分散形成二維網狀結構。

例如不含烷氧基矽烷作為黏結劑之塗層物質係可由分散溶液製備，其中細金屬粉顆粒係分散於含有分散劑的溶劑中。分散劑可選自聚合體分散劑及界面活性劑。聚合體分散劑實施例包括乙烯基吡咯烷酮、聚乙烯基酒精、及聚乙二醇－單－P－壬基苯基醚。界面活性劑可以是非離子－基底、陽離子－基底或陰離子－基底，且實施例包括P－氨基苯磺酸鈉鹽、十二烷基苯磺酸鈉鹽、及長鏈烷基三甲基銨鹽（例如硬脂醯三甲基氯化銨）。

在此體系中，當細金屬粉一級顆粒平均尺寸介於2至30 nm且此溶劑含有至少一個1至30 wt %的丙二醇甲基醚，1至30 wt %的異丙二醇及1至10 wt %的4－羥基－4－甲基－2－戊酮，細金屬粉二級顆粒在塗佈後易在塗層物質上形成網狀結構。

此溶劑較佳應包含水及／或一種低級酒精如甲醇、乙醇、異丙醇或丁醇。此溶劑不限於如上列舉的，只要當塗佈此塗層物質時溶劑可形成前述網狀結構，製備塗層物質可使用任何任意的溶劑。

即使以形成下層的含有烷氧基矽烷之塗層物質作為黏結劑，使用前述三種溶劑丙二醇甲基醚、異丙二醇、及4

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (23)

— 羥基 — 4 — 甲基 — 2 — 戊酮，可有效的形成網狀結構。然而可能須要改變其用量。在所有案例中，此溶劑可經由實驗作選擇。

下層形成塗層物質可含有鈦酸鹽 — 基底或鋁 — 基底偶合劑。鈦酸鹽 — 基底偶合劑可選自如上列舉者。合適的鋁 — 基底偶合劑包括乙醯烷氧基鋁二異丙鹽。

所加入分散劑或偶合劑用量小至於 0 . 0 0 1 至 0 . 2 0 0 w t % ，相對於分散劑溶液（塗層物質）。

此塗層物質形成的導電性下層厚度較佳應介於 1 0 至 2 0 n m ，或更佳為 2 5 至 1 5 0 n m 。下層厚度高於 2 0 0 n m 使得難於形成微細金屬粉二級顆粒的網狀結構。

雙層透明導電性薄膜其下層形成二維網狀結構中之微孔不含微細金屬粉，其具有光學特徵包括反射光不帶粉藍而幾乎無色、高透明度、及低反射性。更特定地，可見光透明度高達至少 6 0 % ，或較佳為至少 7 0 % ，或更佳為至少 7 5 % ，且混濁低達 1 % 。在最低反射率低達 1 % 之外，反射光譜是平的，且造成傳統雙層導電性薄膜粉藍反射光的短波長部分反射率的增加（例如 4 0 0 n m ），被抑制在某水準而無異於長波長寬（例如 8 0 0 n m ）差異不大。因此，反射光不呈粉藍而基本上無色，如此改進了影像的發光效率。

透明導電性薄膜中，作為導電性粉的細金屬粉的二級顆粒結合形成網狀結構，且電流流經此細金屬粉聯結結構

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (24)

。即使細金屬粉係相對地低程度填充（存在微孔），因此，表面電阻低達介於 10^2 至 $10^8 \Omega/\square$ ，如此可充分顯示電磁波遮蔽功能。

透明導電性薄膜其下層具有表面凹陷／凸出部分

當下層表面具有凹陷及凸出部分，由透明導電性層發出的反射光變成幾乎無色，其凸出部分平均厚度介於 50 至 150 nm，凹陷部分平均厚度介於凸出部分的 50 至 85%，且於凸出部分平均間距介於 20 至 300 nm。此凸出部分意指不規則表面波浪形之頂端，而凹陷部分意指不規則表面底端。

含有表面凹陷及凸出部分的用於形成下層之塗層物質，較佳應由分散溶液製備，該分散溶液係將含有一級顆粒係將含有一級顆粒平均尺寸介於 5 至 50 nm 之細金屬粉顆粒分散在含有分散劑的溶劑中。宜將不含烷氧基矽烷的該塗層物質烘烤後變為矽基底基材。

不考慮作為黏結劑的烷氧基矽烷的存在，經調整下層形成塗層物質使細金屬粉二級顆粒在塗層物質中具有特定的顆粒尺寸分佈。更特定地，一級顆粒平均尺寸介於 5 至 500 nm 之細金屬粉顆粒在塗層物質中應聚集形成二級粒，其顆粒尺寸分佈中有 10% 累積顆粒尺寸高達 60 nm，有 50% 累積顆粒尺寸介於 50 至 150 nm，且有 90% 累積顆粒尺寸介於 80 至 500 nm。

細金屬粉在分散溶液中聚集狀態（即二級顆粒尺寸分佈）決定於細金屬粉一級顆粒平均尺寸，溶劑表面張力，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (25)

粉顆粒分散的攪拌條件，分散溶液的黏度，及添加劑如分散劑。因此可選擇參數如溶劑種類，微細金屬粉一級顆粒平均尺寸，微細金屬粉濃度，攪拌速度及時間，及添加劑之種類與用量，以使細金屬粉二級顆粒尺寸分佈在前述範圍內。熟於此技藝之人士因此可經由實驗達到適當的結果。

適於該細金屬粉分散之溶劑為一混合溶劑，其中水及／或低級酒精（甲醇、乙醇、異丙醇或其類似物）與溶纖劑－基底溶劑混合使用（例如甲基溶纖劑、丁基溶纖劑或其類似物），其含量最高到 30 w t %，或更佳為最高到 25 w t %。然而溶劑不限於此，但分散溶液之製備可使用任何任意的溶劑只要該溶劑能分散細金屬粉顆粒使能聚集而形成二級顆粒，其中顆粒尺寸分佈在前述範圍內。

用於下層形成之塗層物質的分散劑可同如前所述。塗層物質可含有鈦酸鹽基底或鋁－基底偶合劑。這些添加劑成份可同於如前所述。

塗層物質較佳應以塗佈而達成使不規則表面凸出部分平均厚度於薄膜乾燥後介於 50 至 150 nm。由於此厚度範圍與細金屬粉二級顆粒 50 % 累積顆粒尺寸相同，塗佈薄膜基本上包含二級顆粒之單層，因此二級顆粒之顆粒尺寸分佈直接在塗佈的薄膜表面以表面不規則形式展現。若細金屬粉二級顆粒具有如前述所述之顆粒尺寸分佈，因此，於乾燥且除去溶劑後可得到含有前述表面凹陷及凸出部分的經塗佈的細金屬粉薄膜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (26)

即使當下層形成之塗層物質含有烷氧基矽烷，由於細金屬粉與烷氧基矽烷溶液相較具有遠較為高的密度，細金屬粉二級顆粒會沉積於塗佈薄膜內。在此案例中，即使形成之薄膜具有光滑表面，凹陷及凸出部分之產生係回應於含有細金屬粉部分二級顆粒的顆粒尺寸分散。部分烷氧基矽烷溶液積聚在不規則的凹陷部分而於烘烤後形成不含細金屬粉的矽基底薄膜，且最後與矽基底上層薄膜混合，如此形成上層薄膜之部分。也就是，下層塗層物質形成之塗佈薄膜，僅有含有微細金屬粉部分變為下層，且因為這些部分具有凹陷及凸出部分而使得下層具有表面凹陷及凸出部分。

因為介於含有細金屬粉高折射率的下層，與僅包含具有低折射率矽的上層兩者之間的界面具有適當的不規則性，本發明雙層透明導電性薄膜具有光學特徵包括低反射，非粉藍或粉紅但幾乎無色的反射光，高透明度、及低混濁。更特定地，可見光透明度至少 55%，或較佳為高達至少 60%，及混濁低達 1%。可見光反射率典型地以最低反射 1% 表示，其為平的反射光譜，且在傳統的雙層導電性薄膜造成粉藍反射光的短波長部分（例如 400 nm）反射率之增加被抑制為與長波長部分（例如 800 nm）基本上屬同一等級。因此，反射光非粉藍而幾乎無色，如此顯著地改進影像的發光效率。透明導電性薄膜具有低表面電阻約 $10^2 \Omega / \square$ ，如此可完全顯示電磁波遮蔽功能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (27)

抑制了薄膜模糊的透明導電性薄膜

已抑制薄膜模糊之導電性下層可由包含分散溶液之塗層物質形成，該分散溶液中細金屬粉顆粒一級顆粒之尺寸高達 20 nm 且其含量介於 0.20 至 0.50 wt %，其係分散於包含含水有機溶劑之分散介質中，其中分散劑含有下列 (1) 及 (2) 之一或兩者。

(1) 含氟界面活性劑介 0.0020 至 0.080 wt %；且

(2) 至少一個選自含有基團 1) 多元醇及 2) 聚伸烷基二醇及單烷醚衍生物，其總量介於 0.10 至 3.0 wt %。

用於此體系中之細金屬粉較佳應含有少量 Fe 作為雜質。Fe 係雜質元素於產生非 Fe 金屬膠體中混入細金屬粉。已知以少量 Fe 混入細金屬粉作為雜質可在形成的導電性薄膜表面帶來均勻分佈的導電性以及低電阻。為得到此效果，Fe 元素較佳應作為雜質其含量介於 0.0020 至 0.015 wt %，相對於塗層物質總用量。Fe 含量高於 0.015 wt % 將對薄膜形成性質導致嚴重效果。

使用一級顆粒尺寸含量最高到 20 nm 之細金屬粉。含有細金屬粉之導電性薄膜厚度較佳應高達 50 nm 以確保令人滿意的可見光透明度。因此，細金屬粉一級顆粒尺寸須充分地小於薄膜厚度。大量的含有尺寸高於 20 nm 的一級顆粒的顆粒將容易導致如前所述的薄膜模糊並導致

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

薄膜形成性質的降低。

術語“一級顆粒尺寸”意指一級顆粒尺寸中排除最高 5 % 及最低 5 % 尺寸後所得到的的一級顆粒尺寸分佈。因此，在排除最高 5 % 後餘留的微細顆粒中，最大的微細顆粒其一級粒度尺寸最高為 20 nm。

分散溶液中微細顆粒的一級顆粒尺寸是可量測的，例如由微細金屬粉 TEM (穿透式電子顯微鏡) 照片。此方法中，100 個微細金屬粉顆粒一級顆粒尺寸經隨機選擇而作量測。排除五個最大微細顆粒及五個最小微細顆粒後，餘留的微細顆粒一級顆粒之尺寸經採用作為此一級顆粒尺寸之量測值。一級顆粒尺寸最大量測值最高到 20 nm。

微細金屬粉一級顆粒尺寸之上限較佳應為 15 nm。當細金屬粉不含尺寸高於 15 nm 之一級顆粒，薄膜透明度將會改善。在此體系中，對顆粒尺寸分佈並無特別限制。微細金屬粉一級顆粒之尺寸可由操作形成金屬膠體時之反應條件而控制。

特別微細金屬顆粒其中含有一級顆粒尺寸最高到 20 nm 者，可由傳統所知金屬膠體產生技術 (例如於保護膠體存在下藉由適當的還原劑將金屬化合物還原成金屬)。還原反應中副產之鹽可用除鹽法除去，如離心分離 / 排斥方法或透析方法。所產生的微細金屬顆粒係得自金屬膠體狀態，即水性分散溶液 (此分散劑介質包含水本身或主要是水)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (29)

微細金屬顆粒的水性分散溶液係以有機溶劑或有機溶劑及水稀釋而達成微細金屬顆粒含量介於 0 . 2 0 至 0 . 5 0 w t % 。微細金屬顆粒含量保持在該低水平，因為所形成薄膜具有很小的厚度達 5 0 n m 。當微細金屬顆粒含量高於 0 . 5 0 w t % ，將難於形成該薄膜，且所形成薄膜的可見光透明度變得較低的。此外，薄膜形成性質變成較差，難以防止薄膜模糊。若微細金屬顆粒含量低於 2 0 w t % ，所形成之薄膜很薄，且薄膜導電性嚴重降低。微細金屬顆粒含量較佳應介於 0 . 2 5 至 0 . 4 0 w t % 。

此溶劑稀釋後水含量並無特別限制，但較佳應高達 2 0 w t % ，或較佳高達 1 0 w t % ，相對於該組成物重量。高的水含量導致較多的薄膜乾燥時間，造成可實施性。

因為稀釋前微細金屬顆粒之分散劑，用於稀釋之有機溶劑應較佳含有至少局部的水可溶混有機溶劑。形成薄膜時為加速乾燥，較佳應包含沸點高達 8 5 ° 主要（例如高於此溶劑的 6 0 % ）溶劑。

特別較佳的水可溶混有機溶劑包括單一價酒精如甲醇、乙醇及異丙醇。其它水可溶混有機溶劑包括酮類如丙酮也可用。水可溶混有機溶劑如碳氫化合物、醚或酯也可使用，較佳為與水可溶混有機溶劑合併。稀釋用有機溶劑最宜者包括甲醇、乙醇及其混合溶劑。其它方面，宜使用甲醇本身或甲醇及乙醇混合溶劑。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

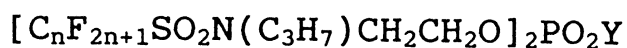
訂

五、發明說明 (30)

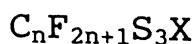
如前所述，當水性膠體含有微細金屬顆粒其中含有一級顆粒尺寸最高到 20 nm，僅使用如前所述揮發性溶劑作稀釋，微細金屬顆粒將易於聚集且其分佈將易於變為非均勻性。以其作為形成導電性薄膜之組成物將導致不充分的薄膜形成性質。因此，即使當此組成物充分地攪拌並立即用於塗佈作用物，薄膜模糊將發生於所形成透明導電性薄膜。

薄膜模糊之發生是可以有效地防止的，在下層形成塗層物質中加入任何一或兩者 (1) 氟基界面活性劑，及 (2) 一或多種選擇自多元醇，聚伸烷基二醇及單烷醚衍生物。此效果機轉之細節尚不清楚，推測加入這些添加劑可穩定細金屬粉分散狀態且防止發生聚集。如此造成薄膜形成性質的改善。氟基界面活性劑為含有全氟烷基基團之界面活性劑。全氟烷基基團較佳應有碳原子數介於 6 至 9，或更佳為 7 至 8。界面活性劑之種類沒有特別限制，且陰離子型態者較佳。

更特定地，較佳為由下列分子式通式表示之界面活性劑：

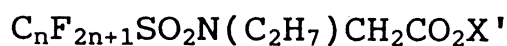


(其中， $n = 7$ 或 8 ， $Y = H$ 或 NH_4) ；

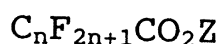


五、發明說明 (31)

(其中， $n = 7$ 或 8 ， $X = H$ ， Na ， K ， Li 或 NH_4)
;



(其中， $n = 7$ 或 8 ， $X' = Na$ 或 K) ; 或



(其中， $n = 7$ 或 8 ， $Z = H$ ， Na 或 NH_4) 。

所加入氟基界面活性劑之用量 (當使用二或多個，為總用量) 應介於 0.0020 至 0.080 wt %，相對於下層形成塗層物質。當用量低於 0.0020 wt %，薄膜防模糊效果變得不充分，當超過 0.080 wt %，界面活化變成太強，薄膜模糊將再發生。發生薄膜模糊有時會導致導電性降低。所加入氟基界面活性劑之用量較佳應介於 0.0025 至 0.060 wt %，或更佳為 0.0025 至 0.040 wt %。

多元醇、聚伸烷基二醇及單烷醚其衍生物 (以下為簡化而將這些指示作 " 乙二醇基底溶劑 ") 作為溶劑。也就是在液體狀態下使用。然而，此溶劑型態具有高沸點 (即使其中含有最低沸點的乙二醇 - 單甲基醚其沸點為 $124.5^\circ C$) 而不適於作為主要溶劑。

本發明合適的乙二醇基溶劑底具體實施例如下。多元醇實施例包括乙二醇、丙二醇、三乙二醇、丁二醇、1，4 - 丁二醇、2，3 - 丁二醇、及甘油。聚伸烷基二醇及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (32)

單烷醚其衍生物之實施例包括二乙二醇、二丙二醇與單甲基醚及其單乙基醚。

所加入乙二醇基底溶劑用量（當使二或多個，為總用量）係介於 0.10 至 3.0 wt %。添加量低於或超過此範圍導致較低的薄膜形成性質且不充分的薄膜模糊防制，且可能導致導電性降低。乙二醇基底溶劑所加入用量較佳應介於 0.15 至 2.5 wt %，或更佳為 0.50 至 2.0 wt %。

加入任何一項前述氟基界面活性劑及乙二醇基底溶劑可充分有效地防止薄膜變模糊，但加入兩者將可更確定其效果。

黏結劑較佳應不存在於下層形成塗層物質。其它不嚴重影響薄膜形成性質或薄膜性質之添加劑可加入該塗層物質組成物。該添加劑實施例包括非氟基界面活性劑，偶合劑及使用螯形成力之隱匿劑。所有這些添加劑作為保護劑以穩定微細金屬粉之分散。由於加入這些添加劑過量將嚴重影響薄膜形成力，在任何案例中添加量較佳應最高到 0.010 wt %。

非氟基界面活性劑可以是陰離子型態、非離子型態或陽離子型態。一或多種選擇自矽烷偶合劑，鈦酸鹽基底偶合劑及鋁基底偶合劑可作為此偶合劑。

適用的遮蔽劑包括檸檬酸、EDTA、醋酸、草酸及其鹽。

由下層形成塗層物質形成之下層，基本上含有細金屬

五、發明說明 (33)

粉，且其厚度較佳應為最高到 50 nm。細金屬粉薄膜厚度較佳應為介於 8 至 50 nm，或更佳為 10 至 30 nm。厚度小於此水準不能達到充分的導電性。

當層形成塗層物質依如前所述塗佈於下層薄膜之上，部分塗層物質滲入含有細金屬粉下層薄膜之間隙，如此造成本發明透明導電性薄膜雙層。如此形成的上層其厚度較佳應介於 10 至 150 nm，或更佳為 30 至 110 nm。

雙層薄膜具有低反射性，且基於細金屬粉薄膜效果而進一步提供導電性及透明度。針對導電性，薄矽基底上層僅稍微損及導電性。為了對此，由烘烤上層所導致的收縮造成下層微細金屬粉的內應力，確保了平順的通訊，且與單獨微細金屬粉相較可改善導電性。導致透明導電性薄膜其表面電阻最高到 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ 及令人滿意的對電磁波遮蔽低電阻。由於細金屬粉薄膜之反射更改善透明度。

結果，此雙層薄膜可顯示電磁波遮蔽功能及抗眩功能（防止外來影像或光源進入），且適用於 CRT 或各類顯示器單元的影像顯示器部分。然而，因為反射光譜不是平的，但在可見光範圍短波長部分反射率較高，影像色彩稍微改變為藍色或藍紫色，如此減損某種程度的影像品質。

已知由噴佈矽先質溶液於雙層薄膜上所形成矽基底微細不規則層，造成平的反射光譜，經由散射表面反射光而消除影像色調之改變，且改善抗眩目性質。此微細不規則性較佳高度（介於凸出及凹陷部分之高度差異）應介於約

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (34)

50 至 200 Å。

因為噴佈目標之一係在表面形成微細不規則性，最少的噴佈用量即可（例如約外塗層重量的 1 / 4）。此矽先質可與用於上層矽基底薄膜外塗層者相同，且乙基矽酸鹽或其部分水解產物最令人滿意。在溶液中轉化為 SiO_2 的矽先質之濃度較佳應介於 0.5 至 1.0 wt%，或更佳為 0.6 至 0.8 wt%。為加速薄膜形成，此作用可於噴佈之前作預熱。

下層導電性薄膜形成塗層物質具有絕佳之儲存安定性

在本發明一體系中，提供高濃度的導電性薄膜形成組成物（即起始稀釋溶液）包含含有細金屬粉之水性分散溶液，其中含有一級顆粒尺寸最高到 20 nm，係以溶劑稀釋使用。此包含細金屬粉透明導電性薄膜為非常薄的薄膜，為確保透明度其厚度最高到 50 nm。細金屬粉在塗層溶液中之濃度必須非常低。

當販售以適於塗佈所使用的濃度的產物，其所需要之溶液體積將非常大而無效率。因此可令人滿意地以高濃度起始溶液形式而販售塗層物質，令使用者以適當的溶劑作稀釋後再使用。在此案例中，因為起始溶液須作儲存，起始溶液需要有令人滿意的儲存安定性。此體系因此涵蓋起始溶液，即使形成該導電性薄膜之組成物可稀釋使用。

特別微細金屬顆粒其一級顆粒尺寸最高到 20 nm，其製造係使用如前所述的金屬膠體產生技術，且係由除鹽

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (35)

方法如前所述之離心分離／排斥方法或透析方法除去副產生之鹽。如此微細金屬顆粒可由水性散溶液（金屬膠體）的形式獲得。之後，視需要加入純水及／或有機溶劑而調整使微細金屬粉在溶液中濃度介於 2 . 0 至 1 0 . 0 w t % 。當使用有機溶劑以調整濃度時，有機溶劑種類及使用量範圍如稍後所述。

根據本發明，在形成金屬膠體的除鹽過程中，細金屬粉分散溶液中分散介質之導電性最高到 7 . 0 m S / c m ，且 p H 介於 3 . 8 至 9 . 0 。當分散介質滿足這條件，分散溶液具有絕佳的儲存安定性。例如當分散溶液於室溫下儲存約一個月，之後經稀釋使濃度等於塗層溶液，該塗層溶液具有絕佳之薄膜形成力而沒有薄膜模糊，且形成之細金屬粉薄膜就導電性及透明度也提供了充分的性能。

當分散介質之導電性高於 7 . 0 m S / c m 或 p H 超出前述範圍，增加鹽用量將導致微細金屬顆粒分散溶液的聚集，如此造成較低的儲存安定性；例如稀釋溶液在室溫下儲存一個月後於塗佈中，塗層溶液之薄膜形成力差，且在形成透明導電性薄膜中發生薄膜變模糊。分散介質之導電性較佳應最高到 5 . 0 m S / c m ，且 p H 介於 5 . 0 至 7 . 5 。

為達到令人滿意的薄膜形成力，使用含有一級顆粒尺寸最高到 2 0 n m 之微細金屬顆粒，且在上一個體系中，較佳應含有少量 F e 作為不純物。

如前所述，本發明中形成該導電性薄膜之組成物（作

五、發明說明 (36)

為稀釋起始溶液)，其中的含細金屬粉之含量介於 2 . 0 至 10 . 0 w t % 。當細金屬粉用量低於 2 . 0 w t % ，溶液體積變成太大，係作為起始溶液之缺點。細金屬粉濃粉高於 10 . 0 w t % 將導致分散溶液的儲存安定性降低。

可以調整有機溶劑使細金屬粉含量介於 2 . 0 至 1 . 0 w t % 。在此案例中，有機溶劑於濃度調整後在分散溶液中之用量（相對於組成物總用量之含量）不超過下列上限。各有機溶劑用量超過限制將嚴重影響儲存安定性，造成薄膜形成力的降低。

(1) 對甲醇及／乙醇，總量最高到 40 w t % ；

(2) 對 1) 多元醇及 2) 聚伸烷二醇及單烷醚其衍生物，最高到 30 w t % ；

(3) 對乙二醇單甲基醚、硫乙二醇、 α - 硫乙二醇及二甲基亞碲，總用量高到 15 w t % ；及

(4) 對非前述有機溶劑，總量最高到 2 w t % 。

對上述有機溶劑 (1) 至 (4) 較佳用量分別為 (1) 最高到 30 w t % ， (2) 最高到 20 w t % ， (3) 最高到 10 w t % ，及 (4) 最高到 1 . 0 w t % 。

本發明合適的較佳多元醇實施例包括乙二醇、丙二醇、三乙二醇、丁二醇、1, 4 - 丁二醇、2, 3 - 丁二醇及甘油。聚伸烷基二醇及其單烷醚衍生物之較佳實施例包括二乙二醇、二丙二醇，及其單甲基醚與單乙基醚。

可用上述 (1) 至 (4) 任何一或多種，且可用 (1

五、發明說明 (37)

) 至 (4) 其任何組合。也就是可使用僅一項選擇自上述 (1) 至 (4) 之有機溶劑，或二到四項有機溶劑的組合。(4) 中其它溶劑無特別限制，且可用任何含氮化合物如酮、醚、及胺，極性溶劑包括酯，及非極性溶劑如碳氫化合物。當總用量最高到 2 w t %，對本發明形成導電性薄膜之組成物之儲存安定性無嚴重影響。

為穩定細金屬粉，至少一個選自界面活性劑、偶合劑、及隱匿劑可作為稀釋用有機溶液，加入本發明形成導電性薄膜之組成物中作為分散保護劑。在此案例中保護劑總含量應最高到 1 . 0 w t %。保護劑含量高於此將對透明導電性薄膜導電性造成嚴重影響，如此難以得到薄膜其具有充分的低電阻以賦予電磁波遮蔽性質。保護劑含量較佳應最高到 0 . 5 w t %。

陰離子型態或非離子型態界面活性劑為較佳。陰離子型態界面活性劑實施例包括烷基苯磺酸鈉鹽（例如十二烷基苯磺酸鈉鹽）、烷基鈉磺酸鹽（例如十二烷基鈉磺酸鹽）及脂肪酸鈉（例如油酸鈉）。非離子型態界面活性劑實施例包括聚烷基乙二醇的烷基酯或烷基苯基醚，蔗糖的山梨糖醇酐或脂肪酸酯，以及單甘油酯。

另一合適的界面活性劑為氟基界面活性劑。氟基界面活性劑可選擇自如上列舉者。

偶合劑及隱匿劑可以上述同樣方式處理。

導電性薄膜形成組成物為含有高含量的細金屬粉起始溶液，於塗佈中經稀釋而用於形成透明導電性薄膜。水（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (38)

純水) 及 / 或有機溶劑可在此用於稀釋。有機溶劑可以是二或多種溶劑的混合溶劑。由於稀釋前細金屬粉之分散介質含有水，至少一部分有機溶劑較佳應為水可溶混之有機溶劑。為加速乾燥薄膜之形成，大部分溶劑於稀釋後（例如至少 60%，或較佳為至少 70%，或更佳者為至少 80%）較佳應包含沸點最高到 85℃ 之溶劑。

基於這些考量，此稀釋溶劑應為單羥酒精，且特別是，甲醇及乙醇。特別是使用甲醇本身或甲醇及乙醇之混合溶劑用於稀釋可加速乾燥，且例如於旋轉塗層中揮發此溶劑，如此消除了提供分別乾燥時間的需要，且因此可得到更有效率的薄膜形成操作。

較佳之稀釋執行應使得稀釋後塗層溶液中細金屬粉含量介於 0.20 至 0.50 wt%。由於稀釋前微細金屬粉含量介於 2.0 至 10.0 wt%，稀釋平均約 10 至 20 倍。該細金屬粉含量之減少係因為薄膜形成之厚度很小，最高到 50 nm。

細金屬粉含量高於 0.50 將難於形成最高到 50 nm 之超薄薄膜，導致所形成薄膜較低的可見光透明度，此外，也導致較差的薄膜形成力，如此將難以防止發生薄膜變模糊。使用低於 0.20 wt% 的細金屬粉含量，形成之薄膜將太薄，造成薄膜導電性嚴重降低。細金屬粉含量較佳應介於 0.25 至 0.40 wt%。

經稀釋的塗層溶液其薄膜形成力將可改善，當塗層溶液含有下列任何一項或兩者（1）氟基界面活性劑，其含

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (39)

量介於 0 . 0 0 2 0 至 0 . 0 8 0 w t % , 及 (2) 一或多種選擇自多元醇 , 聚伸烷基二醇及單烷醚其衍生物 (此後共同地參用 " 乙二醇基底溶劑 ") 且其含量介於 0 . 1 0 至 3 . 0 w t % 。加入任何氟基界面活性劑及乙二醇 - 基底溶劑顯示充分防止發生薄膜變模糊的效果 , 且加入兩者將確保更顯著的效果。

如前所述 , 稀釋前可含有上列 1) 之氟基界面活性劑及乙二醇基底溶劑兩者。因此 , 若起始溶液 (即本發明形成導電性薄膜之組成物) 含有至少任何一項上列 (1) 之氟基界面活性劑及上列 (2) 之乙二醇基底溶劑 , 且稀釋後其濃度在特定範圍內 , 即使用此稀釋的塗層溶液。然而 , 當起始溶液不含任何 (1) 及 (2) 或含有任何其中之一但其稀釋後濃度低於該特定的範圍 , 宜於塗層溶液中加入 (1) 及 (2) 中至少任何一項 , 以使在塗層溶液中 (1) 及 (2) 中至少任何一項之含量在特定範圍內。

含量氟基界面活性劑在稀釋的塗層溶液中較佳應介於 0 . 0 0 2 5 至 0 . 0 6 0 w t % , 或更佳為 0 . 0 0 2 5 至 0 . 0 4 0 w t % 。之後乙二醇基底溶劑含量較佳應介於 0 . 1 5 至 2 . 5 w t % , 或更佳為 0 . 5 0 至 2 . 0 w t % 。

由塗佈經稀釋的塗層溶液所形成的導電性薄膜下層及矽基底上薄膜 , 可以用前一案例同樣方式而形成。上及下薄膜及厚度可與上一案例相同。同樣地 , 矽基底微細凹 - 凸層可由噴佈矽先質溶液於雙層薄膜上而形成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紉

五、發明說明 (40)

當用於形成導電性下層之本發明之塗層物質不含黏結劑（烷氧基矽烷）時，基本上含有細金屬粉，此經由塗佈塗層物質及乾燥而形成之透明導電性薄膜，一般而言此透明導電性薄膜的可見光總透明度至少 60 %。然而，由於金屬薄膜固有的高反射性使得細金屬粉薄膜外觀看來不似那麼透明，故不適用於 C R T 或顯示器單元的影像顯示器部分。

針對細金屬粉薄膜導電性，經塗佈形成及乾燥後表面電阻值不會降到低於 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ ，即使不含黏結劑，但在許多案例升高超過 $1 \times 10^5 \Omega / \square$ 。當須要達成較低的電阻以表面電阻表示最高到 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ ，可在至少 250 °C 之溫度對微細金屬粉薄膜作熱處理。熱處理溫度應更佳介於 250 至 450 °C。通常熱處理可在開放之空氣中執行。然而就易於氧化之金屬而言，有時須在非氧化氣體如惰性氣體下作熱處理。經由此熱處理，可改進介於細金屬粉顆粒間之陽離子之傳遞性，因而改善導電性，且如此可能降低表面電阻低於 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ 或更佳至低 $1 \times 10^2 \Omega / \square$ 。

所形成細金屬粉薄膜適合作為高反射率透明導電性薄膜，用於擋風玻璃及汽車玻璃，或展示櫥窗及玻璃隔板之裝飾。也可作為導電性軟膏，用以製造顯示器透明電極之導電性電路。

現在，本發明將進一步藉由實施例詳細敘述。注意這些實施例並非用於限制本發明。在下列實施例中，除非另

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (41)

有其它規定，%意指重量百分比。

實施例

實施例 1

實施例 1 涵蓋形成含有黑粉之雙層薄膜，使用含有黏結劑之下層形成塗層物質網。

下層形成塗層物質

不含烷氧基矽烷之下層形成塗層物質，其製備係在重量比 80 / 20 之異丙醇 / 2 - 異 - 丙氧基乙醇混合溶劑中，依表 1 所示之比例及其種類加入細金屬粉及黑粉，再視需要依表 1 所示種類及比例加入鈦化合物，並在含有直徑 0.3 mm 之氧化鋯珠粒之油漆搖動器混合所形成之混合物，以將此二種粉粒分散於此溶中。微細金屬粉及黑粉在塗層物質中其一級顆粒平均尺寸 0.1 μ m。塗層物質含有這兩種粉其總量介於 0.7 至 3.2 %，其黏度介於 1.0 至 1.6 cps。

用於表 1 之鈦化合物具有下列意義：

- a：異丙基三（二辛基焦磷酸鹽）鈦酸鹽；
- b：四（2，2 - 二芳氧基甲基 - 1 - 丁基）雙（二 - 三二苯乙酮基）亞磷酸鹽鈦酸鹽；
- c：雙（二辛基焦磷酸鹽）氧醋酸鹽鈦酸鹽。

爲了作比較，含有以下列 I T O 粉或 A T O 粉取代細

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (42)

金屬粉之塗層物質係以相似的方法製備。

I T O 粉 : Sn doping : 5 m o l . % ,

一級顆粒平均尺寸 : 0 . 0 2 μ m ;

A T O 粉 : Sn doping : 5 m o l . % .

一級顆粒平均尺寸 : 0 . 0 2 μ m .

上層形成塗層物質

矽溶膠合成係經由乙氧基矽烷 (乙基矽酸鹽) 水解而得 , 其方法係將其在含有少量鹽酸之乙醇中於 6 0 ° C 加熱一小時。所形成矽溶膠溶液係使用乙醇 / 異丙醇 / 丁醇以重量比 5 : 8 : 1 之混合溶劑作稀釋 , 以製備塗層物質 , 其中 0 . 7 0 % 的濃度轉化為 S i O ₂ , 且黏度為 1 . 6 5 c p s .

薄膜形成方法

薄膜之形成係由藉由旋轉塗佈器連續將下層形成塗層物質及上層形成塗層物質滴下到作用物邊上 , 該作用物包含鈉石灰玻璃 (藍板玻璃) 板 , 其尺寸為 1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 厚度 3 m m , 就兩種塗層物質其條件包括滴下用量 5 至 1 0 g , 旋轉速度 1 4 0 至 1 8 0 r p m 及旋轉時間 6 0 至 1 8 0 秒。之後在開放空氣中於 1 7 0 ° C 對作用物加熱 3 0 分鐘以烘烤所塗佈之薄膜 , 透明黑色導電性薄膜形成於玻璃作用物上。所形成薄膜性質評估如下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (43)

薄膜性質評估

厚度：各層厚度由 S E M 截面量測。

表面電阻：由四探針法量測 (R O L E S T E R

A P : 由 Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd 製作)

透光度 (可見光總透明度) : 量測使用紀錄式分光光度計 (U - 4 0 0 0 型 : Hitachi Limited 製作)

混濁：以濁度量測 (H G M - 3 D : Suga Tester Manufacturing Co. 製造)

可見光最低反射率：黑色乙烯基膠帶 (N o . 2 1 : Nitto Electric Co. 製作) 黏於玻璃作用物背面。將作用物於溫度 5 0 ° C 下保持 3 0 分鐘後形成黑色遮蔽，使用紀錄式分光光度計量測反射光譜在可見光波長範圍 1 2 ° 之常規反射，在高可見度 5 0 0 至 6 0 0 n m 反射率最低值由所形成光譜決定，且此結果紀錄為最低反射。

前述測試結果綜合的展示如表 1。本發明實施例試驗編號 7 之透明黑色導電性薄膜 (含有微細 A g 粉及鈦黑粉) 之透射光譜及反射光譜圖示說明於圖 3 A 及 3 B。比較實施例試驗編號 1 3 之透明黑色導電性薄膜 (含有 I T O 粉及鈦黑粉) 其透明光譜及反射光譜經圖示說明於圖 4 A 及 4 B。

在本發明實施例中，如表 1，即使導電性下層其厚度寬廣範圍由約 6 5 至 6 0 0 n m (有時大幅地偏離 $\lambda / 4$)，所形成導電性薄膜其可見光最低反射率最高到 1 %，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (44)

混濁最高到 1 %，且可見光總透明度至少 60 %，且其具有絕佳之目視辨識，且具有低反射性。薄膜表面電阻在寬範圍 $10^0 \Omega / \square$ 至 $10^5 \Omega / \square$ 大幅地變化，決定於細金屬粉種類及其與黑粉之比例。也就是回應於所需的電磁波遮蔽性質將可能改變薄膜導電性，且可得到非常低電阻的透明黑色導電性薄膜，其中含有表面電阻 10^0 至 $10^1 \Omega / \square$ ，充分地滿足嚴格電磁波遮蔽性質。

在使用 ITO 粉作為導電性粉之案例中，為了對比，即使透明度高，導電性之表示係以表面之電阻最高低達 $10^3 \Omega / \square$ ，且不能滿足就嚴格的電磁波遮蔽性質之需求。在使用 ATO 粉之案例中，表面電阻非常高可達 $10^6 \Omega / \square$ ：可賦予防止帶電的能力但未顯示出電磁波遮蔽性質。

本發明實施例透明黑色導電性薄膜（導電性粉為 Ag 粉）之透射光譜展示如圖 3A，顯示薄膜呈粉黑，基本上由於接觸透明度在可見光全範圍保持約 65 %。透明黑色導電性薄膜反射光譜之比較展示如圖 3B，且比較實施例（導電性粉為 ITO 粉）反射光譜之展示如圖 4B 說明了在可見光範圍末端近 400 nm 及 800 nm，比較實施例之反射率較本發明實施例導電性薄膜為低，且使用 ITO 粉之後由低反射性所帶來的可見度改進效果顯著。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (45)

表 1

分組	試驗編號	下層形成塗層物質之組成（重量部分・溶劑平衡）										薄膜性質			
		細金屬粉		重量部分	黑粉種類	總粉粒	鈦化合物		薄膜厚度(nm)		砂上層	表面電阻 (Ω/□)	透光 度(%)	模糊 度	最低反射率(%)
		種類	種類				種類	wt%	低導 電下 層						
本發明實施例	1		Cu	95	TiO ₂ nNi _{0.8}	5	2.8	a	1.0	530	85	1.5 × 10 ⁷	75.5	0.6	0.98
	2		Cu-Ag ¹	85	TiO ₂ nNi _{0.8}	15	3.1	無	—	600	65	7.0 × 10 ⁷	68.8	0.7	0.95
	3		Ni	77	TiO ₂ nNi _{0.8}	23	3.2	b	2.0	220	70	5.5 × 10 ⁷	69.5	0.8	0.91
	4		Ni-Ag ⁴	80	TiO ₂ nNi _{0.8}	20	1.8	無	—	280	75	8.5 × 10 ⁷	60.8	0.7	0.93
	5		W-Ag ³	85	TiO ₂ nNi _{0.8}	15	2.2	c	—	210	80	1.0 × 10 ⁷	63.3	0.6	0.90
	6		Ag-Pd/ATO ⁶	20	TiO ₂ nNi _{0.8}	80	2.0	c	0.1	70	95	2.1 × 10 ⁴	81.1	0.4	0.76
	7		Ag	80	TiO ₂ nNi _{0.8}			無	0.1	92	105	1.3 × 10 ⁹	68.8	0.3	0.68
	8		Ag	65	TiO ₂ nNi _{0.8}			無	—	84	95	×	80.5	0.3	0.78
	9		Ag	83	Magnetite			無	—	68	90	×	71.8	0.4	0.71
	10		Ag	70	Carbon black			無	—	105	85	×	70.1	0.3	0.77
	11		Au-Pd ⁷	5	TiO ₂ nNi _{0.8}			無	—	65	90	×	77.8	0.3	0.85
比較實施例	12		ITO	100	無			無	—	95	90	×	96.8	0.1	0.81
	13		ITO	85	TiO ₂ nNi _{0.8}			無	—	80	85	×	97.0	0.2	
	14		ATO	88	TiO ₂ nNi _{0.8}			無	—	110	90	×	86.7		0.89

(註譯) 1 : 鈦黑之成份以 T i O x N y 表示。
2 : 重量 % 係相對於細金屬粉與黑粉之總重。
3 : C u - 4 5 w t % A g 合金
4 : N i - 6 8 w t % A g 合金
5 : 2 8 w t % W 與 7 2 w t % A g 的混合粉末
6 : 7 0 w t % A g 與 6 0 w t % P d 合金及 3 0 w t % A T O 的混合粉末
7 : A u - 2 0 % P d 合金

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(46)

實施例 2

實施例 2 涵蓋其中包含含有黑粉的導電性下層的雙層薄膜的形成，使用含有黏結劑之形成下層塗層物質。

下層形成塗層物質

此實施例細節與實施例 1 相同，除了將四乙氧基矽烷（乙基矽酸鹽）加入作為黏結劑，其轉化為 SiO_2 比例為 10 重量部分相對於 10 重量部分細金屬粉與黑粉總用量，且加入少量鹽酸作為水解觸媒。

上層形成塗層物質

相同於實施例 1。

薄膜形成方法

此程序與實施例 1 相同，除了在藉由旋轉塗料器將下層形成塗層物質塗佈於作用物上之後，且在藉由旋轉塗料器塗佈上層形成塗層物質之前，於開放空氣中於已塗佈已作用物在 50°C 加熱 5 分鐘以完成下層之烘烤。

如此得自雙層黑色導電性微細粉之薄膜結構及測試結果綜合地展示如表 2。由表 2 可知，即使當形成下層之塗層物質含有黏結劑，可得到其中含有如實施例 1 之類似性質的透明黑色導電性薄膜。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (47)

表 2

分組	試驗編號	下層形成塗層物質之組成（重量部分，溶劑平衡）							薄膜厚度 (nm)		薄膜性質				
		細金屬粉		黑粉種類	總粉粒 wt%	乙基矽酸鹽 wt% ²	鈦化合物		低導電度下層	矽上層	表面電阻 (Ω/□)	透光度 (%)	模糊度	最低反射率 (%)	
		種類	重量部分				種類	wt% ²							
本發明實施例	1	Ag	80	TiO _{0.05} N _{0.04}	20	1.4	0.14	無	—	54	85	1.8 × 10 ³	61.2	0.7	0.51
	2	Ag	85	Carbon black	15	1.6	0.16	c	0.10	68	80	8.6 × 10 ²	60.8	0.4	0.38
	3	Ag	90	TiO _{0.80} N _{0.04}	10	1.0	0.10	無	—	52	82	2.0 × 10 ³	64.1	0.6	0.39

(註譯) 1：鈦黑成份以 TiO₂ x N₂ 表示
2：wt % 係轉化為 SiO₂ 部分
3：重量 % 係相對於細金屬粉與黑粉之總重

五、發明說明 (48)

實施例 3

下層形成塗層物質

不含烷氧基矽烷之下層形成塗層物質，其製備係於含有界面活性劑或聚合體分散劑之溶劑中加入細金屬粉，且在油漆搖晃器中以直徑 0 . 3 m m 之氧化鋯珠混合此混合物以將細金屬粉分散於此溶劑中。細金屬粉種類，添加劑及此溶劑在塗層物質中用量展示如表 3。細金屬粉係由膠體技術（於還原劑與保護膠體存在下經由反應而還原金屬化合物）製備。一級顆粒平均尺寸也顯示於表 3。添加劑及溶劑之符號（括號內數字為重量比）具有下列意義：

A：硬脂醯三甲基氯化鉍

B：十二烷基苯磺酸鈉鹽

C：聚乙烷基吡咯烷酮（K - 30 由 Kanto Kagaku Co. 製作）

溶劑

1) 水 / 丙二醇甲基醚 / 4 - 羥基 - 4 - 甲基 - 2 - 戊酮 (85 / 10 / 5)

2) 甲醇 / 異丙二醇 (71 / 29)

3) 水 / 丙二醇甲基醚 (98 . 5 / 1 . 5)

4) 乙醇 / 異丙二醇 / 丙二醇甲基 - 醚 / 4 - 羥基 - 4 - 甲基 - 2 - 戊酮 (84 / 1 . 5 / 5 / 9 . 5)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (49)

5) 乙醇 (1 0 0)

6) 水 / 丙 二 醇 甲 基 醚 (6 8 / 3 2)

上層形成塗層物質

乙基矽酸鹽之水解係採用與實施例 1 同樣之方法。反應物矽溶膠溶液之稀釋係使用乙醇 / 異丙醇 / 丁醇之混合溶劑，其混合重量比 5 : 8 : 1，從而製備塗層物質，其中含轉化成 SiO_2 之濃度為 1 . 0 % 且黏度 1 . 6 5 c p s。

薄膜形成方法

採用與實施例 1 同樣方式，將透明導電性薄膜由旋轉塗佈法形成於玻璃作用物上，除了旋轉時間為 6 0 至 1 5 0 秒。所形成薄膜性質之評估如下。其結果共同顯示於表 3。

薄膜性質評估

細金屬粉二級顆粒的網狀結構微孔平均面積及佔有比：由薄膜上表面 T E M 照片量測。

緊密黏著性：使用橡皮擦，E R - 2 0 由 Rlion Co. 製作，裂縫狀態係在 $1 \text{ kg f} / \text{cm}^2$ 應力下使用 5 c m 之衝程於 5 0 次互相作用後經目視觀察。符號 O 意指不含裂縫而 x 表示有裂縫。

可見光最低反射：可見波長範圍反射光譜量測如之前

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(50)

實施例 1 所述。反射率最低值(最低反射)及在 400 nm 及 800 nm 之反射率值係由反射光譜測定。此結果與最低反射率發生之波長顯示於表 3。

厚度、表面電阻、透光度(可見光全透明度)及混濁測之試方法與實施例 1 所示方法相同。

本發明實施例測試 2 中透明導電性薄膜表面 TEM 照片顯示於圖 5。其透射光譜及反射光譜分別展示如圖 6 A 及 6 B。比較實施例試驗編號 11 之透明導電性薄膜其表面 TEM 照片顯示於圖 7。其透射光譜及反射光譜分別展示如圖 8 A 及 8 B。

在本發明實施例中，由表 3 可清晰地看出，將含有一級顆粒平均尺寸介於 2 至 30 nm 的細金屬粉經以分散劑分散於溶劑中的塗層物質，可滿足特殊條件，顯示細金屬粉的二級顆粒分散於導電性下層中，如圖 5 TEM 照片所示，而在此網狀結構中形成網狀結構及微孔。

然而，本發明透明導電性薄膜形成方法不限於這些實施例所展示的方法，但薄膜可由任何方法形成，只要該方法可產生類似的網狀結構。

即使細金屬粉顆粒未均勻地分散，但可形成二級顆粒網狀結構，此薄膜顯示令人滿意的緊密黏著性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (51)

表 3

分組	試驗編號	分散溶液之組成 (塗層物質)(溶劑平衡)					薄膜性質					光學性質					接觸強度	評分		
		細金屬粉		添加劑		溶劑種類	網狀結構		厚度(nm)		表面電阻 (Ω/□)	可見光 穿透度 (%)	模糊 度 (%)	反射率						
		種類	wt% (nm)	Primary particle (nm)	種類		wt%	平均細孔 面積(nm ²)	細孔佔 有率(%)	下層				上層	波長 (nm)	最低反射率 (%)			400nm (%)	800nm (%)
本發明實施例	1	Ag	2.6	29	A	0.005	1)	2,590	32	126	88	1.0×10^2	60	0.7	530	0.9	3.8	2.8	○	○
	2		1.5	7				17,085	58	70	86	5.0×10^2	84	0.6	528	0.6	4.3	2.7	○	
	3		1.8	17				9,723	47	82	72	3.8×10^2	71	0.6	520	0.6	4.7	2.6	○	
	4		2.0	23				2,953	41	98	81	2.1×10^2	66	0.7	522	.7	4.2	2.7	○	
	5		2.5	10	B	0.004		3,015	40	116	92	4.0×10^2	65	0.8	542	0.9	3.7	2.5	○	
6	Ag/Pd ¹	2.0	18	15,270				54	92	86	2.2×10^3	78	0.8	530	0.8	3.8	2.8	○		
7	Ag/Cu ²	2.0	27	2,725				38	104	84	4.2×10^2	61	0.7	530	0.8	3.9	2.9	○		
8	Au	1.0	2	29,580				67	28	92	8.9×10^2	88	0.6	540	0.3	5.8	3.0	○		
比較實施例	9	Pd/Pt ³	2.2	8	C	0.005	1)	26,968	69	49	95	4.2×10^3	87	0.5	545	0.5	5.1	2.8	○	○
	10	Ni-Ag ⁴	3.0	25				16,017	56	146	90	4.6×10^2	78	0.6	538	0.9	3.1	2.9	○	
	11	Ag	1.5	5				— ⁵	—	68	88	4.2×10^3	81	0.8	536	0.6	6.4	3.2	○	
	12		2.5	60				— ⁵	—	78	83	6.1×10^4	40	1.8	530	0.8	6.6	3.4	×	
	13	Au	1.0	6	6)	— ⁵	—	22	94	5.1×10^4	47	0.6	545	0.3	8.2	3.5	○	×		

(註譯) 1 : P b / 3 % A g 混合粉末
2 : C u / 4 % A g 混合粉末
3 : P b / 5 % P t 混合粉末
4 : N i - 6 8 % A g 混合粉末
5 : 未形成網狀結構

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明 (52)

實施例 4

下層形成塗層物質

不含烷氧基矽烷之下層形成塗層物質，其製備方式與實施例 3 相同。微細金屬粉之種類，其在塗層物質中所用分散劑，溶劑種類及用量展示如表 4。

所用細金屬粉係由膠體技術（於還原劑與保護膠體存在下經由反應而還原金屬化合物）製備。在塗層物質中（分散的溶液）〔10%、50%及90%累積顆粒尺寸，使用UPA顆粒尺寸分析儀（Nikki Equipment Mfg. Co.製作）量測〕一級顆粒平均尺寸〔由TEM（穿透式電子顯微鏡）量測〕及二級顆粒的尺寸分佈地顯示如表4。

表4中分散劑及溶劑之符號（括號內數字為重量比）具有下列意義：

添加劑：

A：硬脂醯三甲基氯化銨；

B：十二烷基苯磺酸鈉鹽；

C：聚乙烷基吡咯烷酮（K-30由Kanto Kagaku Co.製作）

溶劑：

1）乙醇／甲基溶纖劑（85／15）；

2）甲醇／異基溶纖劑（80／20）；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (53)

3) 水 / 丁基溶纖劑 (90 / 10) ;

4) 乙醇 / 甲醇 / 丁基溶纖劑 (80 / 10 / 10)

5) 乙醇 (100)

6) 水 / 乙醇 / 丁基溶纖劑 (80 / 10 / 10)

上層形成塗層物質

塗層物質中含有 SiO_2 轉化濃度 0.7% 且黏度 1.65 cps, 係使用經由如實施例 1 同樣方式水解乙基矽酸鹽所得之矽溶膠溶液, 並以重量比 5 : 8 : 1 之乙醇 / 異丙醇 / 丁醇混合溶劑稀釋而得。

薄膜形成方法

雙層透明導電性薄膜以實施例 3 同樣方式形成於玻璃作用物上。所形成薄膜之性質評估如下。這些結果也顯示於表 4。

薄膜性質評估

下層 (含細金屬粉層) 與上層厚度 (由下層凸出部分算起之平均厚度), 不規則表面之凹陷及凸出部分之平均厚度與平均間距: 於 TEM 截面量測。

緊密黏著性、表面電阻、透光度 (可見光透明度)、混濁、及可見光反射率之量測方式與實施例 3 相同。

本發明實施例中試驗編號 4 中透明導電性薄膜之透射光譜及反射光譜分別展示如圖 9 A 及 9 B。比較實施例試

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

驗編號 1 1 中透明導電性薄膜之透射光譜及反射光譜分別
展示如圖 1 0 A 及 1 0 B 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (55)

表 4

分組	分散溶液之組成 (塗層物質)										薄膜性質										評分	
	試驗編號	分散劑			溶劑			下層表面形狀(nm)				上層厚度	表面電阻 (Ω/□)	可見光透光度 (%)	模糊度 (%)	反射率		400nm (%)	800nm (%)	接觸強度		
		種類	%	Primary particle (nm)	果積顆粒尺寸 10% 50% 90%	種類	%	凸起部分厚度	凸起部分凸起部分厚度	凸起部分凸起部分凸起部分厚度	最低反射率 (nm)					(%)						
本發明 實施例	1	Ag	2.8	20	40	70	120	A	0.004	1) 平衡	143	120	34	84	4.2×10^2	60	0.8	532	0.9	3.2	2.7	○
	2		1.4	46	56	146	486	0.002	2) 平衡	72	38	293	82	8.8×10^2	70	0.7	528	0.8	2.6	2.6	○	
	3		1.7	18	22	82	146		3) 平衡	88	62	180	86	6.8×10^2	72	0.6	540	0.7	2.8	2.5	○	
	4		2.2	21	26	86	280		1) 平衡	112	73	58	87	6.0×10^2	67	0.8	535	0.7	2.6	2.3	○	
	5		2.7	12	20	62	108	0.008	平衡	147	104	140	90	3.2×10^2	58	0.6	548	1.0	2.8	2.5	○	
	6	1.0	8	14	54	95	平衡		60	48	105	98	2.1×10^2	75	0.6	555	0.4	3.8	2.6	○		
	7	2.0	22	26	74	108	平衡		80	65	224	68	8.2×10^2	68	0.8	522	0.6	2.7	2.4	○		
	8	2.0	28	35	63	105	C	4) 平衡	86	71	26	75	8.8×10^2	62	0.7	520	0.7	2.7	2.4	○		
	9	1.6	12	16	60	120		1) 平衡	68	58	68	84	1.2×10^2	66	0.7	532	0.6	2.8	2.5	○		
	10	1.8	8	12	52	86		平衡	54	33	70	80	4.0×10^2	76	0.6	530	0.3	3.7	2.6	○		
比較實 施例	11	Ag	1.6	18	16	46	76	A	0.005	5) 平衡	92	82	—	80	2.4×10^1	32	0.8	519	0.2	12.5	4.2	×
	12		1.9	56	18	68	126			1) 平衡	84	61	406	92	8.2×10^2	66	1.2	546	0.8	7.2	3.5	×
	13	Au	1.2	3	8	65	86	6) 平衡	64	57	250	90	8.8×10^3	68	0.7	538	0.8	6.2	3.2	○		
	14		1.0	8	10	157	492		160	76	350	88	1.2×10^1	28	3.6	527	0.1	2.2	2.4	×		

(註譯) 1 : P b / 3 % P t 混合粉末
2 : C u / 4 % A g 混合粉末
3 : P d / 5 % A u 混合粉末
4 : P t - 1 0 % A u (合金層粉層) 凸面計算起
5 : 上層厚度 = 由下層 (合金層粉層) 凸面計算起

五、發明說明(56)

由表 4 可知，本發明實施例中使用之塗層物質，係由含平均一級顆粒直徑介於 5 至 50 nm 之細金屬粉分散於含有分散劑之溶劑中，其聚集狀態產生二級顆粒具顆粒尺寸分佈的大幅變化。因此，導電性下層中（例如展示如圖 2）有大量不規則性發生於介於含有細金屬粉下層及不含細金屬粉上層的界面上（即下層表面）。

然而，本發明透明導電性薄膜形成方法不限於這些實施例所展示者，而雙層薄膜可由任何能在下層表面產生類似不規則性的方法形成。

即使細金屬粉形成相對大的二級顆粒，此薄膜仍具有令人滿意的緊密黏著性。

此實施例透明導電性薄膜展示在所有案例中其可見光最低反射率最高到 1%，混濁最高到 1%，且可見光全透明度至少 55%（預期至少 60%），具有低反射可防止外來影像進入，且有充分的透明度而不損傷影像的目視辨識。

在 400 nm 及 800 nm 的反射率比較值顯示反射率之值完全或基本上在同一水準。展示如圖 9 B，反射光譜在最低反射的兩端增加，展示幾乎相同曲線，僅有相對地小程度的增加。因此，薄膜具有低反射，以及基本上無色的反射光，且其具有絕佳之影像發光效率。此外，透射光譜非常平且薄膜本身為無色（展示如圖 9 A）。

在比較實施例中為了對比，當展示低的最低反射，反射光譜在短波長部分之增加特別大，展示如圖 10 B：在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (57)

4 0 0 n m 之反射率高於在 8 0 0 n m 反射率的兩倍。因此，反射光為粉藍，造成影像的發光效率不利的效果。

就導電性而言，兩者透明導電性薄膜展示低電阻在 $10^2 \Omega / \square$ 水準，因為下層含有細金屬粉，使得充分地賦予電磁波遮蔽性質。

實施例 5

下層形成塗層物質

各類型態細金屬粉的水性分散溶液係由膠體技術（於還原劑與保護膠體存在下經由反射還原金屬化合物）製備，且細金屬粉一級顆粒尺寸係由 T E M 量測。

細金屬粉水性分散溶液係以水稀釋，且使用螺旋槳型態攪拌器充分地攪拌，從而得到塗層物質，其中不含黏結劑，含有如表 5 展示之組成物。塗層物質中 F e 含量之量測係使用 I C P（高頻電漿發射分析）。所用之有機溶劑係由主要溶劑與少量的乙二醇基底溶劑所組成的混合溶劑。然而在某些實施例中省略一種氟基界面活性劑及乙二醇基底溶劑。

如表 5 展示氟基界面活性劑與溶劑之符號具有下列意義：

氟基界面活性劑

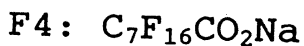
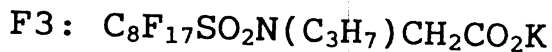
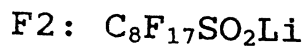
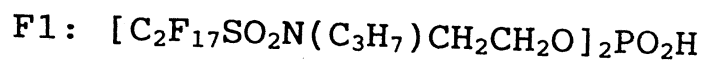
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (58)



乙二醇基底溶劑

1) 多元醇

E G : 乙二醇

P G : 丙二醇

G : 甘油

T M G : 伸丙基二醇

2) 聚伸烷基二醇及衍生物

D E G : 二乙二醇

D E G M : 二乙二醇單甲基醚

D E G E : 二乙二醇單乙基醚

D P G M : 二丙二醇單甲基醚

D P G E : 二丙二醇單乙基醚

E G M E : 乙二醇單甲基醚

主溶劑

S 1 : 甲醇 100 %

S 2 : 混合溶劑 75 % 甲醇 / 25 % 乙醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (592)

S 3 : 混合溶劑 5 0 % 甲醇 / 5 0 % 乙醇

薄膜形成方法

取尺寸為 1 0 0 m m × 1 0 0 m m × 2 . 8 m m 厚之玻璃作用物在烘箱中預熱至 4 0 °C，之後置於旋轉塗料器，以 1 5 0 r p m 之速度旋轉，將如上製備的下層形成塗層物質滴 2 c c。之後旋轉此塗料器 9 0 秒，將作用物再加熱至 4 0 °C，再將上層形成矽先質溶液於相同條件下旋轉塗佈。接著將作用物在烘箱中加熱至 2 0 0 °C 維持 2 0 分鐘，從而形成雙層薄膜其中包含含有細金屬粉薄膜之下層及含有矽基底薄膜之上層。

用於形成上層的矽先質溶液之製備，依稀釋矽塗層溶液 S C - 1 0 0 M，由 Mitsubishi Material Corporation 製作（由水解乙基矽酸鹽所得之矽溶膠，其中含有 S i O₂ 轉化濃度 1 . 0 0 %）而達成在乙醇中 S i O₂ 轉化濃度 0 . 7 0 %，且黏度為 1 . 6 5 c p s。

所形成透明導電性薄膜之切面部分經以 S E M（掃描式電子顯微鏡）觀察：確定在所有案例中薄膜為雙層薄膜，包含下方的細金屬粉及上方矽薄膜。經由 S E M 照片量測之上及下層厚度，及如下執行量測之結果綜合地展示如表 5。

表面電阻：由四探針方法量測（rorester AP: Mitsubishi Phetrochemical 製作）。

可見光透明度：透光度係藉由紀錄式分光光度計（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (60)

Model U - 400, Hitachi Limited 製作) 於 550 nm 波長量測。在 550 nm 量測之值顯示可見光透明度。在本發明案例中細金屬粉，由經實驗證實在 550 nm 之可見光透度幾乎符合可見全透明度。

薄膜形成力：薄膜模糊之存在如顏色變模糊，輻射條狀及點狀均經由透明導電性薄膜外觀作目視觀察而得。將黑色乙烯基膠帶 (No. 21, Nitto denko Co. 製作) 黏於玻璃作用物背面，再由 30 cm 之距離作目視觀察，無薄膜模糊記作 ○，而有薄膜模糊記作 ×。

綜合評估，滿足所有條件的案例包括表面電阻最高到 $1 \times 10^2 \Omega / \square$ ，可見光全透光度至少 60%，及薄膜形成力標示 ○ 者被評估為 ○，且任一案例即使未滿足單一條件仍標示為 ×。

表 5 也展示此綜合實施例之結果 2，其中細金屬粉一級顆粒尺寸或下層形成塗層物質組成物超出本發明範圍。

由表 5 可清晰看出，使用本發明下層形成之塗層物質改善了薄膜形成力，且可防止發生薄膜模糊其可能影響細金屬粉薄膜上的商業執照。因為表面電阻充分地低而最高到 $1 \times 10^8 \Omega / \square$ ，可以用於遮蔽電磁波，且至少 60% 的可見光全透明度確保透明度，就 CRT 或其它顯示器單元可充分地確保所需之影像目視辨識。

當細金屬粉含有高於 20 nm 之一級顆粒，在對比上，薄膜形成力較差，且發生薄膜模糊，大幅降低薄膜導電性。細金屬粉含量小於此特定水準將導致薄膜導電性嚴重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (61)

的降低，且含量高於此特定水準將導致較差的薄膜形成力及可見光透明度。

在其它比較的實施例中，氟基界面活性劑及／或乙醇基底溶劑之用量已超過出本發明的範圍。薄膜形成力不佳且在某些案例中甚至對導電性有不良影響。

圖 1 1 展示雙層透明導電性薄膜之光學顯微照片，展示令人滿意的薄膜形成力（試驗編號 9），且圖 1 2 展示具不良薄膜形成力的雙層透明導電性薄膜之光學顯微照片（試驗編號 2 3）（兩項案例中均為放大 1 0 倍）。

圖 1 3 說明試驗編號 1 4 雙層薄膜反射光譜：低的最低反射率提示了低反射性。其它本發明雙層透明導電性薄膜提供低反射率在幾乎同樣水準。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

A7
B7

五、發明說明 (62)

表 5 - 1

分組	試驗編號	導電性薄膜形成組成物										導電性薄膜性質						
		細金屬粉			Fe(wt%)	氟基活化劑		水 wt%	乙二醇基溶劑		主溶劑		厚度		可見光 穿透度 (%)	表面電阻(Ω/□)	薄膜成形 性質	評分
		種類 1	顆粒 尺寸 ¹	wt%		種類	wt%		種類	wt%	種類	wt%	上層	下層				
本發明 實施例	1	Au	3-12	0.22	0	F2	0.0070	3.48	G	0.50	S2	17	12	74.3	9.1 × 10 ³	○	○	
	2	Ag	3-10	0.30	0.0023	F1	0.0023	4.75	DPGM DPGE	0.50 0.50	S1	19	90	73.5	5.2 × 10 ³	○	○	
	3	Ag	5-18	0.35	0.0146	F3	0.0022	5.54	TMG EG	0.20 1.00	S1	23	94	68.5	1.8 × 10 ³	○	○	
	4	Ag	5-18	0.50	0.0022	F2	0.0750	7.91	DEGM DEGE EG	0.50 0.10 2.40	S1	39	106	61.5	7.9 × 10 ³	○	○	
	5	Pd	3-8	0.40	0.0009	F4 F2	0.0025 0.0050	6.30	DEG	0.50	S1	41	98	62.1	1.1 × 10 ³	○	○	
	6	Pt	5-16	0.30	0.0011	F1 F2	0.0010 0.0040	4.75	EG	0.75	S2	22	80	70.2	3.0 × 10 ³	○	○	
	7	Ru	3-10	0.35	0.0030	F2	0.0075	5.54	DEG	0.80	S1	26	96	63.8	5.0 × 10 ³	○	○	
	8	Ru	3-10	0.30	0.0011	F2	0.0065	10.00	EG PG	0.50 0.50	S1	23	98	71.3	6.1 × 10 ³	○	○	
	9	Ru	3-10	0.32	0.0008	F2	0.0045	5.07	PG	1.00	S1	25	95	70.6	4.9 × 10 ³	○	○	
	10	Rh	3-12	0.34	0.0012	F2	0.0060	5.38	PG	1.00	S1	28	98	65.2	6.8 × 10 ³	○	○	
	11	Au/Pd (72/28)	6-16	0.31	0.0008	--	--	4.91	EG	1.50	S1	33	53	64.4	4.0 × 10 ³	○	○	
	12	Au/Ni (36/64)	6-19	0.32	0.0140	F3	0.0025	5.07	--	--	S2	43	145	63.3	6.6 × 10 ³	○	○	
	13	Au/Cu (24/76)	7-18	0.34	0.0142	F4	0.0025	5.38	--	--	S2	48	127	62.8	6.8 × 10 ³	○	○	
	14	Ag/Pd (91/09)	3-11	0.28	0.0023	F2	0.0047	4.43	PG	1.00	S3	21	97	71.5	2.7 × 10 ³	○	○	

(註譯) ¹ : 就雙低成份混合物而言，混合比係標示於以下一行的括號中

² : 一級顆粒尺寸係由 T E M 量測

³ : 氟界面活性劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明 (63)

表 5 - 2

分組	試驗編號	導電性薄膜形成組成物										導電性薄膜性質						
		細金屬粉			氟基活化劑		水		乙二醇基溶劑		主溶劑		厚度		可見光 穿透度 (%)	表面電阻(Ω/□)	薄膜成 形性質	評分
		種類 ¹	顆粒 尺寸 ²	wt%	Fe(wt%)	種類	wt%	wt%	種類	wt%	種類	wt%	上層	下層				
本發明 實施例	15	Ag/Pd (82/18)	3-7	0.24	0.0021	--	--	3.80	EG	1.00	S2	平衡	9	87	76.3	6.8×10 ²	○	○
	16	Ag/Pd (82/18)	3-7	0.29	0.0022	F2	0.0048	4.59	--	--	S3	平衡	18	95	71.8	3.1×10 ²	○	○
	17	Ag/Ru (83/17)	3-10	0.28	0.0013	F2	0.0110	14.5	PG EG	0.50 0.30	S1	平衡	24	88	68.5	4.0×10 ²	○	○
	18	Ag/Ru (83/17)	3-10	0.30	0.0008	F2	0.0050	4.75	PG	1.00	S3	平衡	19	95	72.1	4.5×10 ¹	○	○
	19	Ag/Ru (74/26)	3-12	0.31	0.0007	F2	0.0050	4.91	EG	1.50	S3	平衡	22	90	70.0	4.8×10 ²	○	○
	20	Ag/Rh (84/16)	3-14	0.35	0.0008	F2	0.0050	5.54	EG	1.00	S3	平衡	20	97	71.1	6.8×10 ²	○	○
比較實 施例	21	Au	8-28	0.30	0.0025	F2	0.0130	4.75	G	0.50	S2	平衡	26	88	63.3	4.1×10 ⁶	×	×
	22	Ag	3-6	0.18	0.0030	F2	0.0030	5.00	PG	1.00	S3	平衡	7	93	82.8	1.8×10 ⁶	○	×
	23	Ag	3-16	0.53	0.0025	F2	0.0130	10.00	PG	1.00	S3	平衡	54	102	41.1	1.8×10 ⁶	×	×
	24	Pt	3-12	0.30	0.0012	--	0	4.75	--	0	S3	平衡	17	87	71.1	2.8×10 ⁴	×	×
	25	Ru	3-10	0.30	0.0028	F3	0.0015	4.75	DPGM	0.08	S2	平衡	23	95	65.1	2.1×10 ³	×	×
	26	Rh	3-12	0.30	0.0026	F4	0.0015	4.75	DEGE	0.08	S2	平衡	22	156	66.8	9.1×10 ²	×	×
	27	Ag/Pd (91/09)	3-10	0.30	0.0025	F1	0.0850	4.75	EG	1.50	S1	平衡	18	97	68.1	8.8×10 ²	×	×
	28	Ag/Pd (91/09)	3-10	0.30	0.0025	F3	0.0050	4.75	DEG	3.15	S3	平衡	36	90	61.1	1.8×10 ³	×	×
	29	Ag/Ru (83/17)	3-10	0.30	0.0028	F4	0.0050	4.75	PG	3.10	S3	平衡	26	7	63.0	3.8×10 ³	×	×

(註) 1：就雙低成份混合物而言，混合比係標示於低下一行的括號中

²：一級顆粒尺寸係由 T E M 量測

³：氟界面活性劑

未評分項目係在本發明範圍以外者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(64)

實施例 6

含有依實施例 5 形成之雙層透明導電性薄膜之玻璃作用物，經預熱至 60°C ，於薄膜表面噴佈 0.5% 的乙基矽酸鹽溶液，其混合溶劑為重量比 5 / 2 / 1 / 1 之乙醇 / 異丙醇 / 丁醇 / 0.05 N 硝酸。於 160°C 將此已噴佈之作用物烘烤十分鐘。

試驗編號 14 的雙層薄膜於噴佈後之反射光譜展示於圖 14。比較圖 13 及 14，建議以噴佈法於雙層薄膜上形成含有微細不規則性層，導致反射率在可見光短波長範圍（最高到 40 nm ）大幅降低，造成較平的反射光譜。

實施例 7

試驗編號 3，7，14 及 17 之細金屬粉薄膜採用與實施例 5 同樣方式，在玻璃作用物上形成單層薄膜，且在開放空氣下加熱至 300°C 作十分鐘預熱。這些細金屬粉薄膜於熱處理之前及之後的表面電阻量測結果如下。這些結果建議熱處理造成較低的電阻，改善導電性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

A7
B7

五、發明說明 (65)

表 6

試驗編號	Kind of metal	Surface resistance ($\Omega / \square$)	
		Before heat treatment	After heat treatment
3	Ag	8.9×10^6	5.2×10^1
7	Ru	1.2×10^7	6.1×10^1
14	Ag/Pd(91/9)	9.5×10^5	2.7×10^1
17	Ag/Ru(83/17)	8.1×10^6	3.8×10^1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

實施例 8

下層形成塗層物質

各類型態細金屬粉的水性分散溶液係由膠體技術（於還原劑與保護膠體存在下經由反應而還原金屬化合物）製備，且使用離心分離／排斥方法除鹽以使分散介質具有最高到 7 . 0 m S / c m 的導電性。在分散溶液中細金屬粉缸級顆粒尺寸係以 T E M 量測。

含有如表 7 所示混合物且不含黏結劑的塗層起始溶液之製備，是在細金屬粉水性分散溶液加入保護劑及／或有機溶劑及／或純水，並充分地攪拌此溶液。塗層物質所形成分散介質之 p H 及導電性量測結果顯示於圖 7。

表 7 中保護劑及有機溶劑符號具有下列意義：

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (66)

保護劑

1) 隱匿劑

CA : 檸檬酸

2) 陰離子界面活性劑

SD : 十二烷基苯磺酸鈉鹽

ON : 油酸鈉

3) 非離子界面活性劑

PN : 聚乙二醇 - 單 p - 壬基苯基醚

PL : 聚乙二醇 - 單月桂酸鹽

4) 氟基界面活性劑

F1: $[C_8F_{17}SO_2N(C_2H_7)CH_2CH_2O]_2PO_2H$

F2: $C_8F_{17}SO_3Li$

F3: $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_7)CH_2CO_2K$

F4: $C_7F_{15}CO_2Na$

有機溶劑

1) 單經酒精 (容許值最高到 40%)

A7

B7

五、發明說明(67)

M e O H : 甲 醇

E 至 H : 乙 醇

2) 多元醇或聚伸烷基 二 醇及其衍生物 (容許值最高到
3 0 %)

E G : 乙 二 醇

P G : 丙 二 醇

G : 甘 油

T M G : 伸 丙 基 二 醇

D E G : 二 乙 二 醇

D E G M : 二 乙 二 醇 單 甲 基 醚

E D G E : 二 乙 二 醇 單 乙 基 醚

D P G M : 二 丙 二 醇 單 甲 基 醚

D P G E : 二 丙 二 醇 單 乙 基 醚

E G M E : 乙 二 醇 單 甲 基 醚

3) 其它溶劑 (容許值最高到 1 5 %)

T G : 硫 乙 二 醇

T G R : α - 硫 甘 油

D M S : 二 甲 基 亞 砷

薄膜形成方法

塗層溶液之製備，係將前述塗層起始溶液以有機溶劑
稀釋而使微細金屬粉濃度達到 0 . 3 0 % ，並以螺旋槳攪

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(68)

拌器充分地攪拌。用於稀釋之有機溶劑，其中包含甲醇及乙醇以重量比 50 / 50 混合之混合溶劑，且含有相對於溶劑的 100 重量部分的 0.5 重量部分之丙二醇（乙二醇基底溶劑），及高於 0.005 重量部分的以 F2 表示之氟基界面活性劑。

以有機溶劑稀釋（製備塗層溶液）係執行於（1）製備塗層起始溶液的當天（第一天），（2）第十三天，及（3）第四十五天。塗層起始溶液之儲存係緊塞燒瓶並靜置於室溫下（15 至 20℃）

含有細金屬粉且由稀釋製備之塗層溶液，須在攪拌後立即塗佈使用。薄膜之形成係採與實施例 5 同樣方式，從而在玻璃作用物上形成包含含有細金屬粉薄膜的下層及矽基底上層之雙層薄膜。

所形成透明導電性薄膜之截面係以 SEM（掃描式電子顯微鏡）觀察：在所有案例中，薄膜為包含下層細金屬粉及上層矽薄膜之雙層薄膜。此雙層薄膜性質之評估如實施例 5。此結果也顯示於表 7。

針對塗層起始溶液稀釋前的儲存安定性，滿足所有條件的案例包括表面電阻最高到 $1 \times 10^3 \Omega / \square$ ，可見全光透明度至少 60%，且薄膜形成力標示 ○ 係評估為 ○（穩定且可用的），且即使未滿足這些條件中任一單項之案例即評估為 ×（不穩定，不可用的）。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (69.)

試驗編號		導電性薄膜形成物之組成(以水平衡)										液體貯存天數		薄膜性質		貯存安定性		
		金屬顆粒					有機導電度					導電度	pH	可見光穿透度 (%)	表面電阻 (Ω/□)			薄膜形成性質
		種類		wt%		種類	wt%											
		種類	顆粒尺寸	wt%	種類		wt%											
本發明實施例	1	Au	3-12	2.02	SD	0.098 0.020	G	5.0	4.1	4.1	1	62.5 63.3 54.0	2.1×10 ² 3.8×10 ² 1.1×10 ³	○ ○ ○	○ ○ ×			
	2	Ag	3-10	9.83	CA	0.854	EGME DMS	13.5 2.0	7.8	6.9	1	75.5 68.8 67.2	4.6×10 ² 4.8×10 ² 6.8×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○			
	3	Ag	5-18	3.06	CA	0.285	MeOH DPGE	38.0 3.0	4.2	4.9	1	72.0 75.0 71.1	4.2×10 ² 5.0×10 ² 6.8×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○			
	4	Ag	5-18	3.06	-	-	-	-	5.1	2.7	1	76.6 72.1 70.8	5.6×10 ² 4.1×10 ² 5.6×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○			
	5	Pd	3-8	2.02	CA	0.255	DEGM DPGM	7.0 3.0	6.1	1.2	1	71.1 70.8 55.7	2.1×10 ² 6.5×10 ² 7.4×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ×			
6	Pt	5-16	2.03	PN F2	0.095 0.032	DEG TGR	4.0 1.0	6.5	1.6	1	65.5 63.6 55.5	8.6×10 ² 7.2×10 ² 5.3×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ×				
7	Ru	3-10	5.01	PL	0.210	EG	15.0	6.3	2.2	1	76.3 70.8 71.1	7.9×10 ² 8.1×10 ² 6.9×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○				
8	Ru	3-10	2.97	ON	0.153	MeOH EtOH DEGE	20.0 10.0 3.0	6.6	0.8	1	67.5 63.0 61.0	6.2×10 ² 5.2×10 ² 1.2×10 ³	○ ○ ○	○ ○ ×				
9	Ru	3-10	5.95	SD	0.101	-	-	5.1	1.9	1	73.3 73.6 63.0	4.6×10 ² 5.3×10 ² 8.9×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○				
10	Rh	3-12	4.03	SD	0.074	EG	12.0	5.8	1.8	1	72.3 64.5 66.9	7.8×10 ² 6.8×10 ² 6.1×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○				
11	Au/Pd 72/28	6-16	9.78	SD	0.972	G	40.0	4.3	0.8	1	68.1 61.0 72.1	3.2×10 ² 4.2×10 ² 2.1×10 ³	○ ○ ×	○ ○ ×				
12	Au/Ni 36/64	6-19	3.02	ON F4	0.256 0.050	TG	6.0	7.4	0.7	1	63.3 61.1 62.2	8.7×10 ² 8.9×10 ² 2.3×10 ³	○ ○ ×	○ ○ ×				
13	Au/Cu 24/76	7-18	3.00	ON	0.295	TMG	6.0	6.3	0.8	1	61.8 62.3 72.3	8.8×10 ² 7.8×10 ² 3.5×10 ²	○ ○ ×	○ ○ ×				
14	Ag/Pd 91/09	3-11	6.02	CA F2	0.685 0.050	EG	18.0	6.2	4.2	1	80.2 76.5 73.2	3.6×10 ² 6.8×10 ² 4.3×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○				
15	Ag/Pd 82/18	3-13	3.03	CA	0.088	-	-	5.8	1.4	1	76.8 68.2 70.6	1.3×10 ² 3.2×10 ² 2.7×10 ²	○ ○ ○	○ ○ ○				

混合比係重量比。
TEM一般顆粒尺寸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (70)

分組	試驗編號	導電性薄膜形成物之組成(以水平衡)							液體貯存天數	薄膜性質		貯存安定性
		保護劑			有機導電度		pH	導電度		表面電阻 (Ω/□)	薄膜形成性質	
		種類	wt%	種類	wt%							
						種類 ¹						
本發明實施例	16	Ag/Pd 82/18	3-13	5.92	-	PG	18.0	6.2	1.3	78.8 30 45	2.0×10 ² 3.9×10 ² 6.1×10 ²	○ ○ ○
	17	Ag/Ru 83/17	3-10	6.02	0.122	PG	18.0	5.9	3.5	76.2 30 45	6.2×10 ² 8.2×10 ² 5.4×10 ²	○ ○ ○
	18	Ag/Ru 83/17	3-10	6.02	0.156	-	-	6.1	3.2	73.2 30 45	7.5×10 ² 6.8×10 ³ 8.9×10 ²	○ ○ ○
	19	Ag/Ru 74/26	3-12	3.01	0.064	EG	10.0	6.7	1.6	75.1 30 45	8.1×10 ² 5.7×10 ² 7.5×10 ²	○ ○ ○
比較實施例	20	Ag/Rh 84/16	3-14	6.03	0.185	EG	10.0	5.8	1.0	72.1 30 45	8.8×10 ² 4.8×10 ² 6.5×10 ²	○ ○ ○
	21	Au	8-28	3.05	0.015	CA	5.0	6.2	3.8	62.2 30	6.8×10 ² 1.4×10 ³	○ ×
	22	Ag	3-10	12.00	0.920	MeOH	25.0	6.5	6.1	78.3 30	2.4×10 ² 3.2×10 ³	○ ×
	23	Ag	3-16	3.10	0.310	-	-	5.2	7.6	76.8 30	3.1×10 ² 6.8×10 ⁶	○ ×
	24	Pt	3-12	2.01	0.098 0.040	PN EtOH	10.0 45.0	6.5	6.2	63.3 30	8.9×10 ² 1.2×10 ⁷	○ ×
	25	Rh	3-12	1.70	0.050	SD	5.0	6	1.1	67.2 1	7.2×10 ²	×
	26	Ag/Pd 91/09	3-10	6.05	0.710	CA	33.0	5.9	6.1	63.8 1	8.8×10 ³	×
	27	Ag/Pd 91/09	3-10	6.05	0.710	CA	16.5	6.2	6.4	63.2 1	7.8×10 ²	×
	28	Ag/Pd 91/09	3-10	6.05	0.710	CA	13.0 3.0	6.6	6.4	68.8 30	6.8×10 ² 5.2×10 ⁵	○ ×
	29	Ag/Ru 83/17	3-10	6.01	0.181	-	-	9.3	6.6	76.8 30	3.5×10 ² 8.2×10 ²	○ ×

¹:混合粉之混合比係重量比。
²:TEM 一般顆粒尺寸。
未評分項目係在本發明範圍以外者。

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)

裝

訂

五、發明說明(71.)

由表 7 可知，即使於稀釋前在細金屬粉高濃度之下，本發明塗層起始溶液具有絕佳之儲存安定性。儲存至少 30 天後，薄膜形成力保持在令人滿意的水準。經稀釋塗佈後，可形成透明導電性薄膜，表面電阻值最高到 $1 \times 10^2 \Omega / \square$ 可充分地遮蔽電磁波，且高透明度典型地以高可見光全透明度至少 60 % 表示，且不造成薄膜模糊而影響商業值。

當微細金屬粉一級顆粒尺寸，稀釋前的塗層物質組成物，塗層物質分散介質之導電性及 pH 值任何一項超出本發明範圍，在對比上，薄膜形成力即使在一開始即不充分的，造成發生薄膜模糊或較低的儲存安定性，導致儲存 30 天後薄膜模糊。

圖 15 為光學顯微照片，展示雙層透明導電性薄膜外觀，其形成係使用如前所述試驗編號 14 之塗層起始溶液，儲存 45 天，保持良好的薄膜形成力。圖 16 展示一案例的類似光學顯微照片，該案例使用試驗編號 22 之塗層起始溶液儲存 30 天，其薄膜形成力不佳（在所有案例中均為放大 10 倍）。

圖 17 說明雙層透明導電性薄膜之反射光譜，其形成係如前所述使用試驗編號 14 之塗層起始溶液儲存 45 天。建議薄膜具有低反射，造成反射性。其它雙層薄膜也提供相同水準的低反射性。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(72)

實施例 9

如實施例 8 中形成的含有雙層透明導電性薄膜的玻璃作用物經預熱至 60°C ，取 0.5% 的乙基矽酸鹽溶液噴佈於薄膜表面二秒，其溶劑為重量比 5 / 2 / 1 / 1 的乙醇 / 異丙醇 / / 0.5 N 硝酸之混合溶劑。將此噴佈薄膜於 160°C 烘烤十分鐘。

試驗編號 14 之噴佈後雙層薄膜的反射光譜圖示說明如圖 18。比較圖 17 及 18 顯示以噴佈法在雙層薄膜上形成微細不規則性，導致在可見光短波長範圍（最高到 400 nm ）之反射率大幅降低，且造成平的反射光譜。

實施例 10

在實施例 8 中試驗編號 4 的塗層起始溶液中，加入展示如表 8 所示容許值最高到 2% w t 的一項其它有機溶劑，其添加量為 2%（本發明）或 4%（比較的實施例）。充分地攪拌此混合物，於室溫下（ 15 至 20°C ）儲存，且以目視觀察紀錄發生聚集的天數。表 8 展示有機溶劑種類，發生聚集前的儲存天數，以及聚集狀態。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

A7
B7

五、發明說明 (73)

表 8 - 1

試驗 編號	其它添加有機溶劑		聚集前之天數及聚集狀態			
	種類	名稱	添加量:2.0wt%		添加量:4.0wt%	
1	1)	1-丙醇	49天	變色	21天	變色
2		2-丙醇	49天	變色	21天	變色
3		1-丁醇	49天	變色	21天	變色
4		2-丁醇	49天	變色	21天	變色
5		異丁醇	49天	變色	21天	沈澱
6		Tert-丁醇	42天	變色	21天	沈澱
7		1-癸醇	42天	變色	21天	沈澱
8		三氟乙醇	42天	變色	21天	完全分離
9		苯甲基醇	42天	變色	21天	完全分離
10		α-萜品油	42天	變色	21天	完全分離
11	2)	2-乙氧基乙醇	49天	變色	21天	變色
12		2-異丙氧基乙醇	49天	變色	21天	變色
13		2-n-丁氧基乙醇	49天	變色	21天	變色
14		1-異-丁氧基乙醇	49天	變色	21天	變色
15		2-tert-丁氧基乙醇	49天	變色	21天	變色
16		1-甲氧基-2-丙醇	35天	變色	21天	變色
17		1-乙氧基-2-丙醇	35天	變色	21天	變色
18		2-(異戊基氧)丙醇	35天	沈澱	21天	變色
19		2-(2-丁氧基乙氧基)乙醇	35天	變色	14天	完全分離
20		糠醇	35天	變色	14天	完全分離
21		四氫糠醇	35天	沈澱	14天	完全分離
22		四氫呋喃	35天	沈澱	14天	完全分離
23	3)	2-氨基 ekunol	63天	變色	28天	變色
24		2-二甲基氨基乙醇	63天	變色	28天	變色
25		2-二甲基氨基乙醇	63天	變色	28天	變色
26		二乙醇胺	63天	變色	28天	變色
27		二乙基胺	56天	變色	28天	變色
28		三乙基胺	56天	變色	28天	變色
29		丙胺	56天	變色	21天	沈澱
30		異丙胺	49天	變色	21天	沈澱
31		二丙胺	49天	變色	21天	沈澱
32		二異丙胺	49天	變色	21天	變色
33		丁胺	56天	變色	21天	變色
34		異丁胺	56天	變色	21天	變色
35		Sec-丁胺	56天	變色	14天	變色
36		二丁胺	56天	變色	14天	變色
37		二異丁胺	56天	變色	14天	變色
38		三丁胺	56天	變色	14天	變色
39		甲醯胺	63天	變色	28天	變色
40		N-甲基甲醯胺	63天	變色	28天	變色
41		N,N-二甲基甲醯胺	63天	變色	28天	變色
42		乙醯胺	63天	變色	28天	變色
43		N,N-二甲基乙醯胺	49天	變色	21天	變色
44		N-甲基-2-吡咯烷	49天	變色	21天	變色

(註 解)

- 1) 單 經 醇
- 2) 醚 或 醚 醇
- 3) 氮 天 含 有 有 機 溶 劑 化 合 物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

A7
B7

五、發明說明 (74)

表 8 - 2

試驗 編號	其它添加有機溶劑		聚集前之天數及聚集狀態	
	種類	名稱	添加量:2.0w%t	添加量:4.0wt%
45	4)	苯	49 天 沈澱	21 天 沈澱
46		甲苯	49 天 沈澱	21 天 沈澱
47		二甲苯	49 天 沈澱	21 天 沈澱
48		環己烷	56 天 沈澱	28 天 沈澱
49	5)	丙酮	77 天 變色	28 天 變色
50		甲基乙基酮	49 天 沈澱	21 天 沈澱
51		異氟爾酮	49 天 沈澱	21 天 沈澱
52		乙醯苯	35 天 沈澱	14 天 沈澱
53		4-羥基-4-甲基-2-戊酮	56 天 變色	21 天 變色
54		乙醯丙酮	49 天 沈澱	21 天 沈澱
55	6)	乙基醋酸鹽	35 天 沈澱	14 天 沈澱

(註 解)

- 4) 碳 氫 化 合 物
- 5) 酮
- 6) 醚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(75)

由表 8 可清晰看出，在此案例中加入此溶劑 2 %，至少一個月不會發生聚集，且細金屬粉儲存在穩定的分散的狀態。另方面，溶劑加入量增至 4 % 導致二到四週後即聚集。由相同溶劑比較顯示，就大部分溶劑而言，加入 2 % 所容許之天數高於加入 4 % 所容許之天數之兩倍。在使用 4 % 添加量之案例中，就某些溶劑而言聚集導致完全分離，該嚴重的聚集未發生於 2 % 添加量之案例中。

就使用實施例 8 之實驗編號 9，10，14 及 17 之形成導電性薄膜之組成物，執行相同的儲存安定性測試，所得結果展示如表 8。

圖式簡要說明

圖 1 為圖示說明本發明雙層結構的透明導電性薄膜體系中，在下層中之細金屬粉二維網狀結構；

圖 2 為圖例說明本發明透明導電性薄膜體系中部分的雙層結構；

圖 3 A 及 3 B 各為本發明在一體系中製備之透明粉黑導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

圖 4 A 及 4 B 各為在前述體系中作為比較的透明粉黑導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

圖 5 為另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜的 E T M 照片；

圖 6 A 及 6 B 各為前述另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(76)

圖 7 為前述另一體系中比較而製備的透明導電性薄膜的 T E M 照片；

圖 8 A 及 8 B 各為在前述作為比較的透明導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

圖 9 A 及 9 B 各為在前述另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

圖 1 0 A 及 1 0 B 各為在前述另一體系中為比較而製備透明導電性薄膜的透射光譜及反射光譜；

圖 1 1 係顯示另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜外觀的光學顯微照片；

圖 1 2 係顯示另一體系中為比較而製備的透明導電性薄膜外觀的光學顯微照片；

圖 1 3 為前述另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜的反射光譜；

圖 1 4 為矽基底微細凹－凸層薄膜之反射光譜，其係其成於圖 1 3 所示透明導電性薄膜之上；

圖 1 5 係顯示另一體系中本發明製備物外觀的光學顯微照片；

圖 1 6 係顯示另一體系中為比較而製備的透明導電性薄膜外觀的光學顯微照片；

圖 1 7 為前述另一體系中本發明製備的透明導電性薄膜的反射光譜；且

圖 1 8 為矽基底微細凹－凸層薄膜之反射光譜，其係其成於圖 1 7 所示透明導電性薄膜之上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：透明導電性薄膜以及用以形成彼之組成物)

本發明揭示一雙層結構的低電阻及低反射率的透明導電性薄膜，包含一高反射率導電性層的下層（其中含有細金屬粉於矽基底基材中）及矽基底低反射率層，適於賦予C R T電磁遮蔽性質及抗眩目性質。除細金屬粉，此導電性下層可含有黑粉（例如鈦黑）。在下層中，細金屬粉的二級顆粒可分散形二維網狀結構（其中微孔不含細金屬粉）。此外，該下層在表面具有不規則：該下層於凸出部份平均厚度介於50至150nm範圍內，且於凹陷部分平均厚度介於凸出部份的50至85%，凸出部份之平均間距介於20至300nm。本發明同時也揭示各種下層的形成塗層物質，各自包含分散溶液其中細金屬粉顆粒係分散在含或不含烷氧基矽烷之溶劑中。本發明之透明導電性薄膜之形成係將塗層物質塗於作用物上，乾燥此塗層薄膜，再塗上一層烷氧基矽烷或其水解產物之溶液。

英文發明摘要 (發明之名稱：TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND COMPOSITION FOR FORMING SAME)

The present invention discloses a double-layer structured low-resistance and low-reflectivity transparent conductive film, comprising a lower high-reflectivity conductive layer containing a fine metal powder in a silica-based matrix and a silica-based low-reflectivity layer, suitable for imparting electromagnetic shielding property and anti-dazzling property to a CRT. The lower conductive layer may contain a black powder (for example, titanium black), in addition to the fine metal powder. In this lower layer, secondary particles of the fine metal powder may be distributed so as to form a two-dimensional net structure having pores not containing therein the fine metal powder. Further, the lower layer has irregularities on the surface thereof: the average thickness at the convex portions of the lower layer is within a range of from 50 to 150 nm, and the average thickness at the concave portions is within a range of from 50 to 85% of that of the convex portions, with an average pitch of the convex portions may be within a range of from 20 to 300 nm. There are also disclosed various lower layer forming coating materials, each comprising a dispersed solution in which the fine metal powder particles are dispersed in a solvent with or without alkoxysilane contained therein. The transparent conductive film of the invention is formed by coating the coating material onto a substrate, drying the coated film, and coating a solution of alkoxysilane or a hydrolyzed product thereof.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 87109412 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 8 月 26 日修正

1 . 一種用以形成透明黑色導電性薄膜之組成物，包含有機液態載劑及膠態金屬及黑粉，係分散於該載劑中，其中該載劑為選自醇、酮、醚、胺及烴類中之一或多者，該膠態金屬含有微細金屬粉，選自 Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pd、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Rh、Pt、Ag 及 Au 中，及／或這些金屬之合金，及／或這些金屬及／或合金之混合物中之一或多者，且黑粉為導電性或非導電性，並且有最高 $0.1 \mu\text{m}$ 之一級顆粒平均尺寸，且其中該微細金屬粉相對於組成物總量而言為 2.0 至 10.0 wt%，而微細金屬對黑粉之比例以重量計為 5 : 95 至 97 : 3。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其中該組成物進一步含有一或多種鈦化合物，其係選自烷氧基鈦、該烷氧基鈦之局部水解產物、及鈦偶合劑中，其含量為 0.1 至 5 wt%（相對於膠態金屬與黑粉總用量）。

3 . 一種用以形成導電性薄膜之組成物，包含有機液態載劑其中該載劑含有 1 至 30 wt% 丙二醇甲基醚，1 至 30 wt% 異丙二醇，及 1 至 10 wt% 4-羥基-4-甲基-2-戊酮中之一或多種，以及有一級顆粒平均尺寸為 2 至 30 nm 的膠態金屬分散於該載劑中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

4. 一種用以形成導電性薄膜之組成物，包含有機液態載劑，以及有一級顆粒平均尺寸為 5 至 50 nm 的膠態金屬分散於該載劑中；其中該載劑為選自醇、酮、醚、胺及烴類中之一或多者，該膠態金屬含有微細金屬粉，選自 Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pd、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Rh、Pt、Ag 及 Au 中，及／或這些金屬之合金，及／或這些金屬及／或合金之混合物中之一或多者，該微細金屬粉相對於組成物總量而言為 2.0 至 10.0 wt %；且該膠態金屬經附聚作用形成二級顆粒，其中顆粒尺寸分佈為 10 % 累積顆粒尺寸最高到 60 nm，50 % 累積顆粒尺寸為 50 至 150 nm，及 90 % 累積顆粒尺寸為 80 至 500 nm。

5. 如申請專利範圍第 3 或 4 項之組成物，其中該組成物進一步含有一或多種選擇自鈦酸鹽－基底偶合劑及鋁－基底偶合劑中之偶合劑。

6. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之組成物，其中組成物進一步含有黏結劑，其係選擇自烷氧基矽烷及其水解產物，及一有機樹脂。

7. 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組成物進一步含有黏結劑，其係選擇自烷氧基矽烷及其水解產物，及一有機樹脂。

8. 如申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之組成物，其中組成物不含如申請專利範圍第 6 項中所述之黏著劑。

六、申請專利範圍

9 . 如申請專利範圍第 5 項之組成物，其中組成物不含如申請專利範圍第 6 項中所述之黏著劑。

10 . 一種用以形成導電性薄膜之組成物，包含額外含有水之有機載劑，以及膠態金屬分散於該載劑中，其中該載劑為選自醇、酮、醚、胺及烴類中之一或多者，該膠態金屬含有微細金屬粉，選自 Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pd、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Rh、Pt、Ag 及 Au 中，及／或這些金屬之合金，及／或這些金屬及／或合金之混合物中之一或多者，且該膠態金屬具有一級顆粒平均尺寸最高到 20 nm，其含量為 0.20 至 0.50 wt%，其中該載劑含有 (1) 用量為 0.0020 至 0.080 wt% 的含有全氟基團的界面活性劑及／或 (2) 總量為 0.10 至 3.0 wt% 的多元醇，聚伸烷基二醇及／或其單烷醚衍生物。

11 . 一種用以形成導電性薄膜之組成物，其具有絕佳儲存安定性，包含額外含有水之液態載劑及分散在該載劑中之膠態金屬，其中該載劑為選自醇、酮、醚、胺及烴類中之一或多者，該膠態金屬含有選自 Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pd、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Rh、Pt、Ag 及 Au 中，及／或這些金屬之合金，及／或這些金屬及／或合金之混合物中之一或多者，該金屬具有一級顆粒尺寸最高到 20 nm，且含量為 2.0 至 10.0 wt%，且其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

中該組成物具有導電性最高到 7.0 mS/cm ，且 pH 為 3.8 至 9.0 且使用溶劑作稀釋。

12. 如申請專利範圍第 11 項之組成物，其中組成物進一步含有甲醇／及或乙醇，其總量最高到 $40 \text{ wt}\%$ 。

13. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之用以形成導電性薄膜之組成物，其中組成物進一步含有 (1) 多元醇，及 (2) 一或多種選自聚伸烷基二醇與單烷醚其衍生物中者，其總量最高到 $30 \text{ wt}\%$ 。

14. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之組成物，該組成物進一步含有至一或多種選自乙二醇甲基醚、硫乙二醇、 t -硫乙醇與二甲基亞碲中者，其總量最高到 $15 \text{ wt}\%$ 。

15. 如申請專利範圍第 11 或 12 項之組成物，該組成物進一步含有一或多種有機溶劑，其總量最高到 $2 \text{ wt}\%$ 。

16. 如申請專利範圍第 10 或 11 項之組成物，其中膠態金屬包含一或多種金屬，係選自 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cr 、 W 、 Al 、 In 、 Zn 、 Pb 、 Sb 、 Bi 、 Si 、 Ce 、 Cd 、 Pd 、 Cu 、 Rh 、 Ru 、 Pt 、 Ag 與 Au 及這些金屬的合金中。

17. 如申請專利範圍第 16 項之組成物，其中該金屬係選自 Ni 、 Cu 、 Pd 、 Rh 、 Ru 、 Pt 、 Ag 及 Au 中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

18. 如申請專利範圍第10或11項之組成物，其中膠態金屬包含非Fe金屬，且該組成物含有Fe作為雜質，其含量為0.0020至0.015wt%。

19. 一種由如申請專利範圍第1、3、4、10與11項中任一項之組成物製成之透明導電性薄膜，其具有低反射率及電磁波遮蔽性質，包含一層下層，含有微細金屬粉於以二氧化矽為主之基質中，該下層係位於一透明基板表面上，其中微細金屬粉包含一或多種金屬，其係選自Fe、Co、Ni、Cr、W、Al、In、Zn、Pd、Sb、Bi、Sn、Ce、Cd、Pd、Cu、Rh、Pt、Ag及Au中，及／或這些金屬之合金，及／或這些金屬及／或合金之混合物。

20. 如申請專利範圍第19項之透明導電性薄膜，其中金屬係選自Ni、W、In、Zn、Sn、Pd、Cu、Rh、Ru、Pt、Ag、Bi及Au中。

21. 如申請專利範圍第19項之透明黑色導電性薄膜，其中透明基板係選自CRT，電漿顯示器，EL顯示器及液晶顯示器。

22. 如申請專利範圍第19至21項中任一項之透明黑色導電性薄膜，其中該薄膜進一步具有高對比性質，其下層矽基底基材中除了微細金屬粉，進一步含有黑粉。

23. 如申請專利範圍第22項之透明黑色導電性薄膜，其中黑粉為鈦黑。

24. 如申請專利範圍第22項之透明黑色導電性薄

六、申請專利範圍

膜，其中微細金屬粉之含量，相對於微細金屬粉與黑粉總用量為 5 至 97 wt %。

25．如申請專利範圍第 19 至 21 項中任一項之透明導電性薄膜，其中在該下層中，該微細金屬粉二級顆粒分散而形成二級網狀結構，其中含有微孔但其中不含有該微細金屬粉。

26．如申請專利範圍第 25 項之透明導電性薄膜，其中網狀結構中微孔具有平均面積為 2,500 至 30,000 nm²，且該微孔面積相當於薄膜面積的 30 至 70 %。

27．如申請專利範圍第 19 至 21 項中任一項之透明導電性薄膜，其中該下層具有不規則表面；於下層凸出部分平均薄膜厚度為 50 至 150 nm；凹陷部分薄膜厚度為凸出部分之 50 至 85 %；且該凸出部分平均間距為 20 至 300 nm。

28．一種形成不含黏著劑之透明導電性薄膜的方法，其步驟包括將如申請專利範圍第 10 至 18 項中任一項之組成物塗覆在透明基板上，乾燥所形成之經塗覆薄膜，且在高於或等於 250 °C 之溫度對已乾燥之透明導電性薄膜作熱處理。

29．一種形成透明導電性薄膜的方法，其步驟包括將如申請專利範圍第 6 或 7 項之組成物塗覆在透明基板上，乾燥所形成之經塗覆薄膜，且在高於或等於 250 °C 之溫度對已乾燥之透明導電性薄膜作熱處理。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

30 . 如申請專利範圍第28項之方法，其中該方法之步驟包括進一步在雙層型態透明導電性薄膜上由藉由噴佈方法形成以二氧化矽為主之微細凹凸層。

31 . 一種形成具有低反射之雙層型態透明導電性薄膜的方法，其步驟包括將如申請專利範圍第10至18項中任一項之組成物塗覆在透明基板上，藉著乾燥所獲得之經塗覆薄膜而形成實質上不含黏著劑之導電性薄膜，再使用烷氧基矽烷或其部分水解產物之溶液塗佈於該導電性薄膜上，而形成以二氧化矽為主之上塗層薄膜。

32 . 一種形成具有低反射之雙層型態透明導電性薄膜的方法，其步驟包括將如申請專利範圍第6或7項之組成物塗覆在透明基板上，藉著乾燥所獲得之經塗覆薄膜，再使用烷氧基矽烷或其部分水解產物之溶液塗佈於該導電性薄膜上，而形成以二氧化矽之上塗層薄膜。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

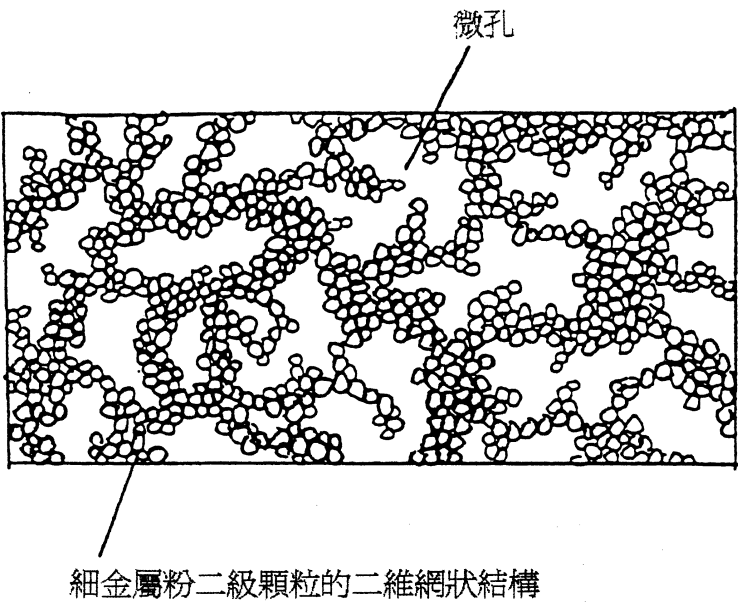
訂

線

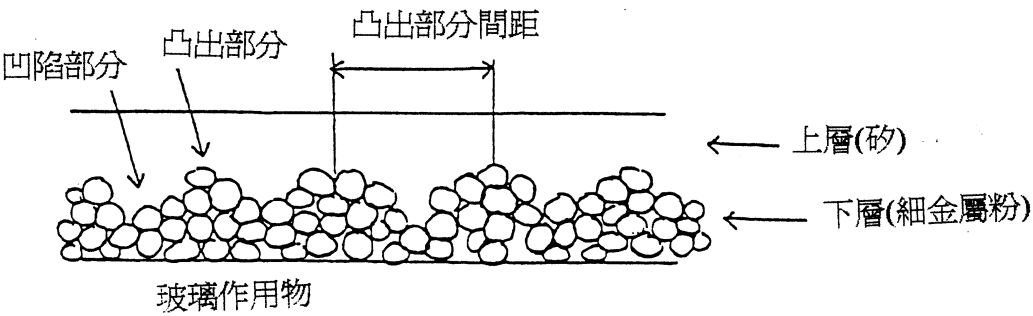
公 告 本

731550

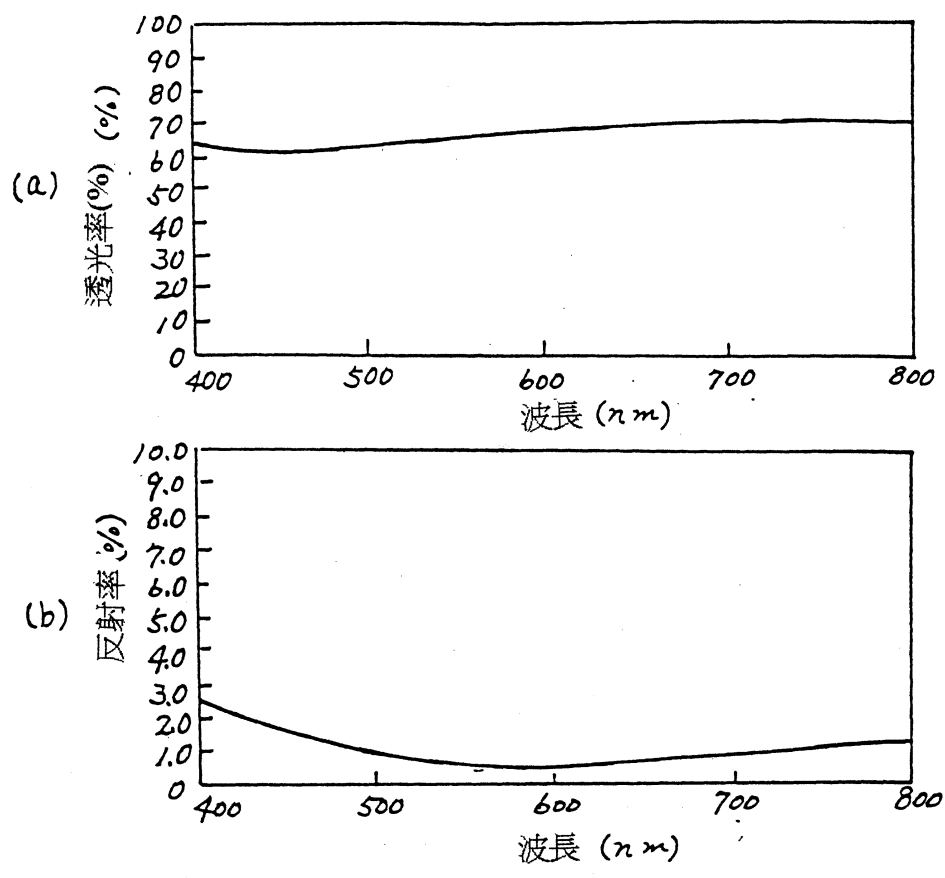
第 1 圖



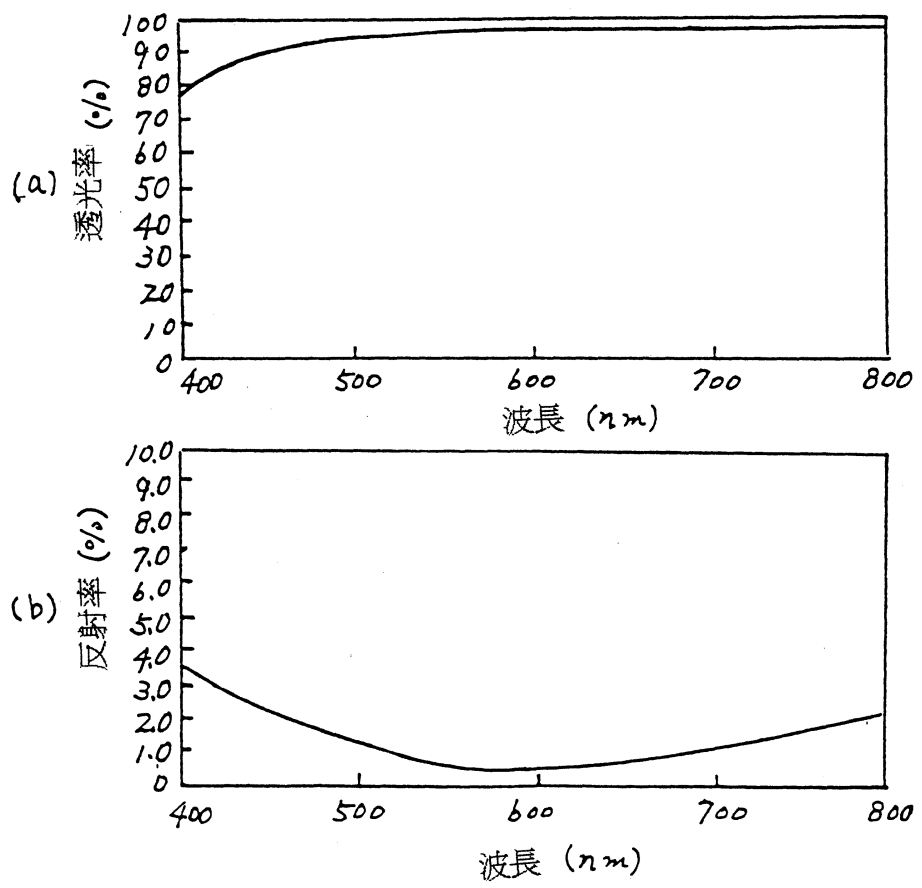
第 2 圖



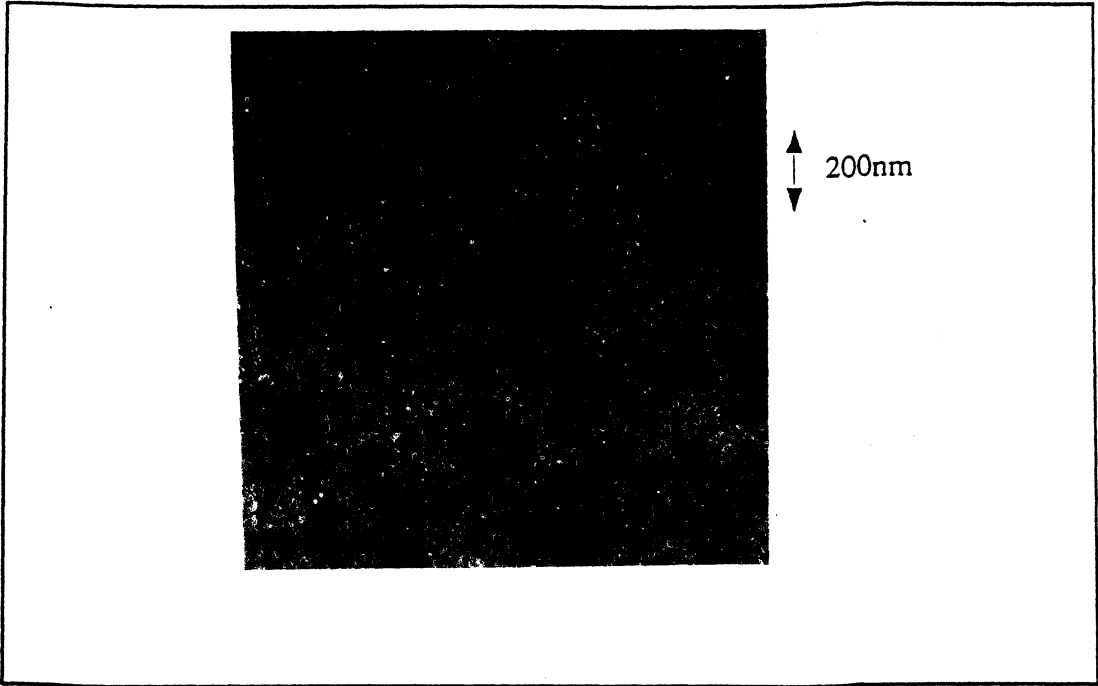
第 3 圖



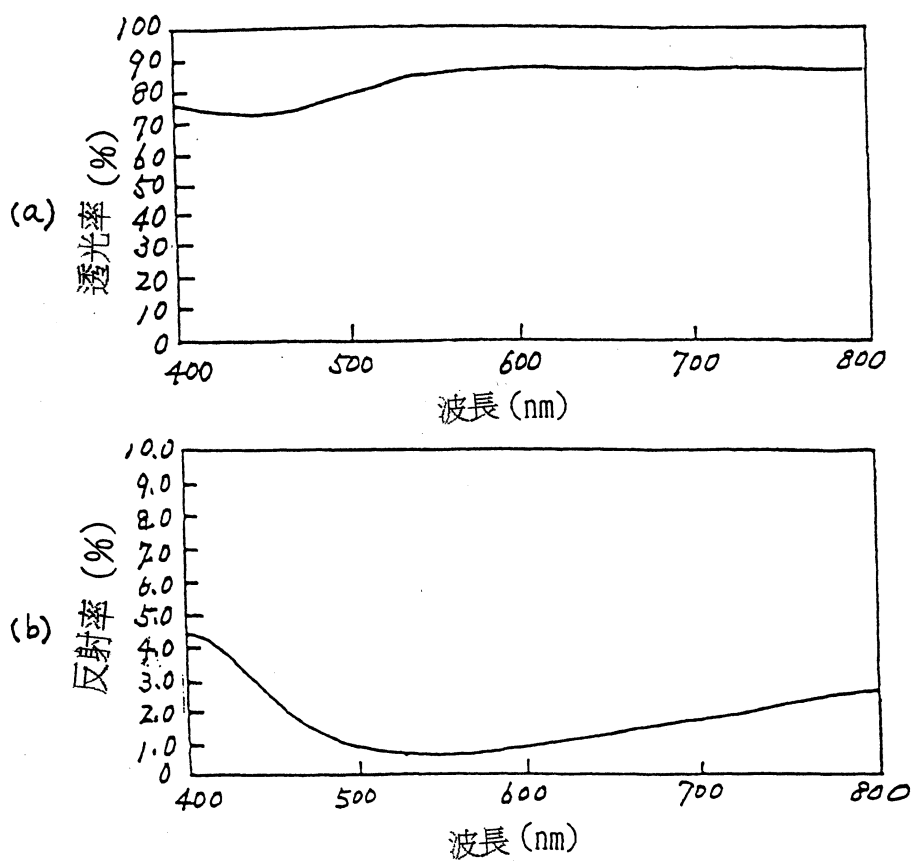
第 4 圖



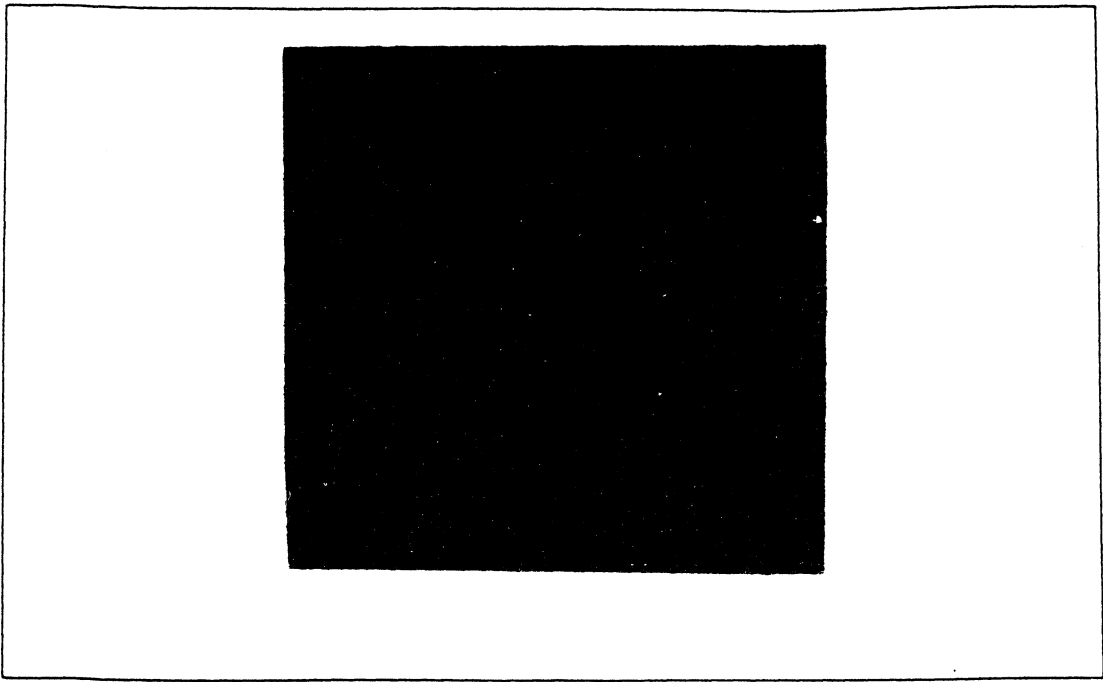
第 5 圖



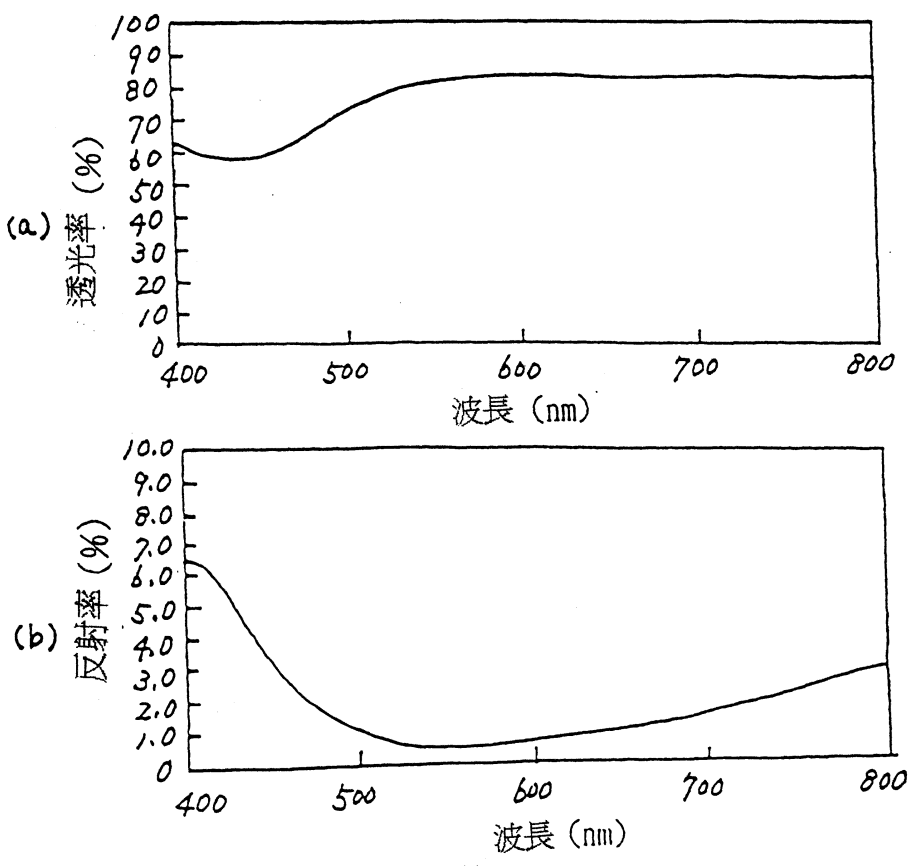
第 6 圖



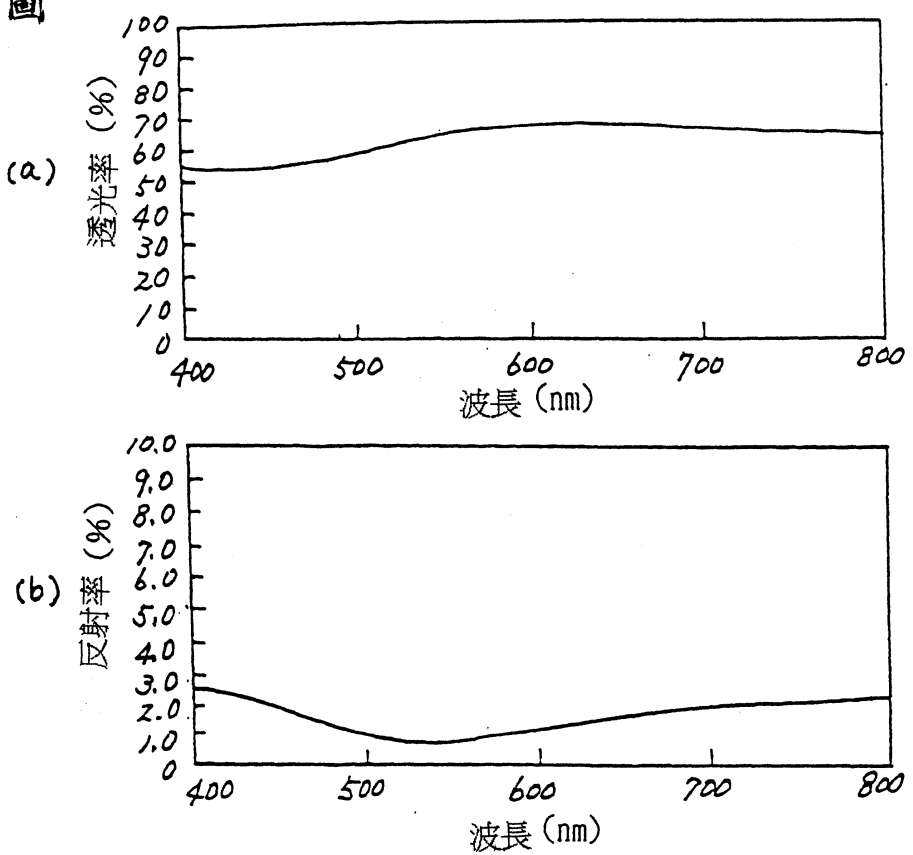
第 7 圖



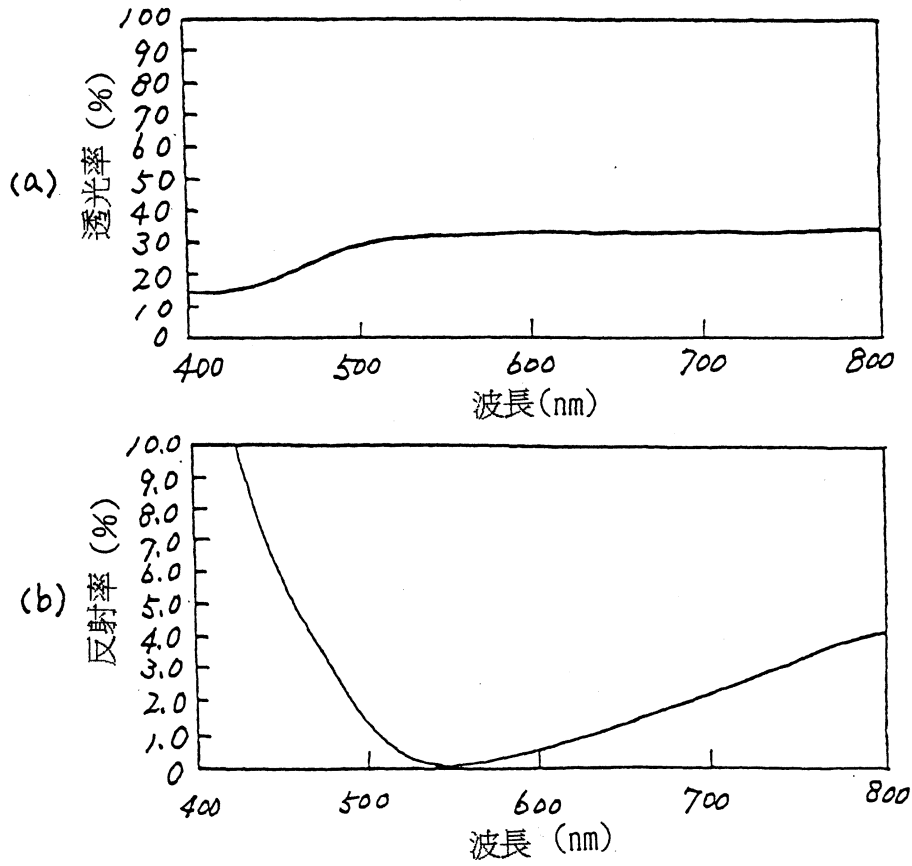
第 8 圖



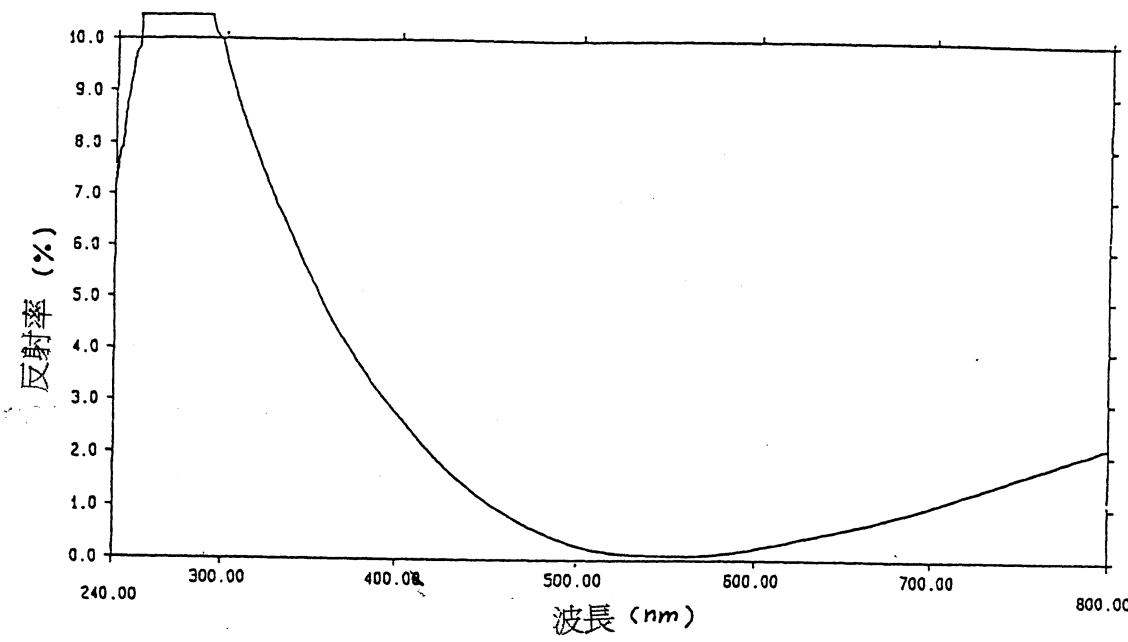
第9圖



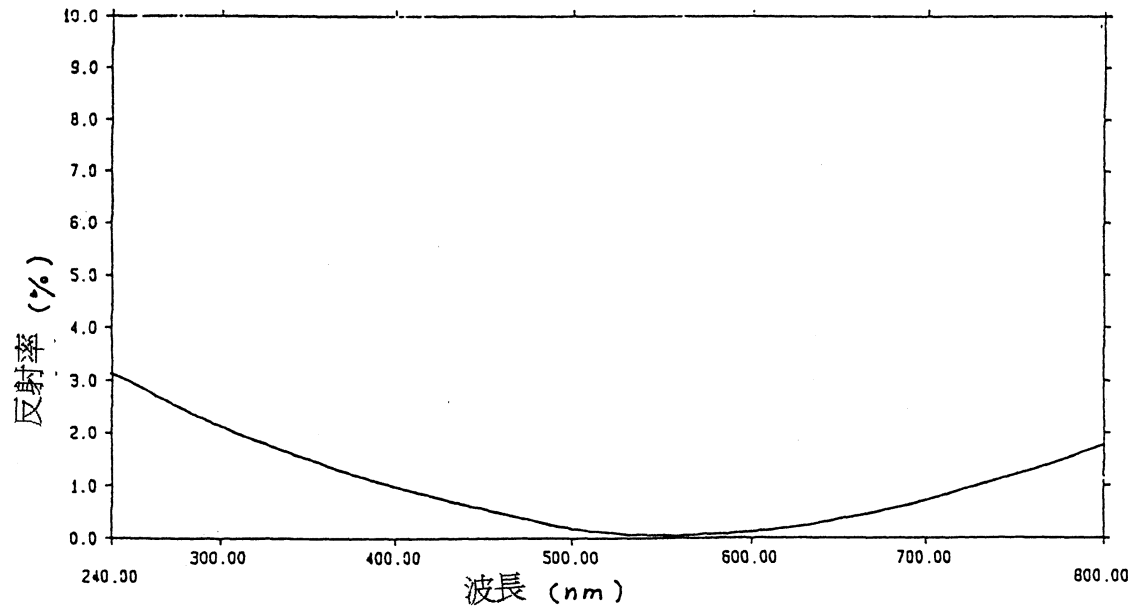
第10圖



第13圖



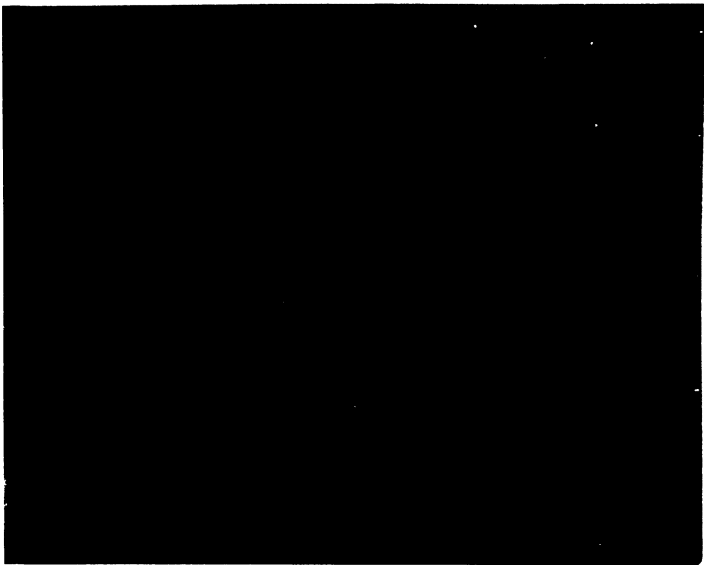
第14圖



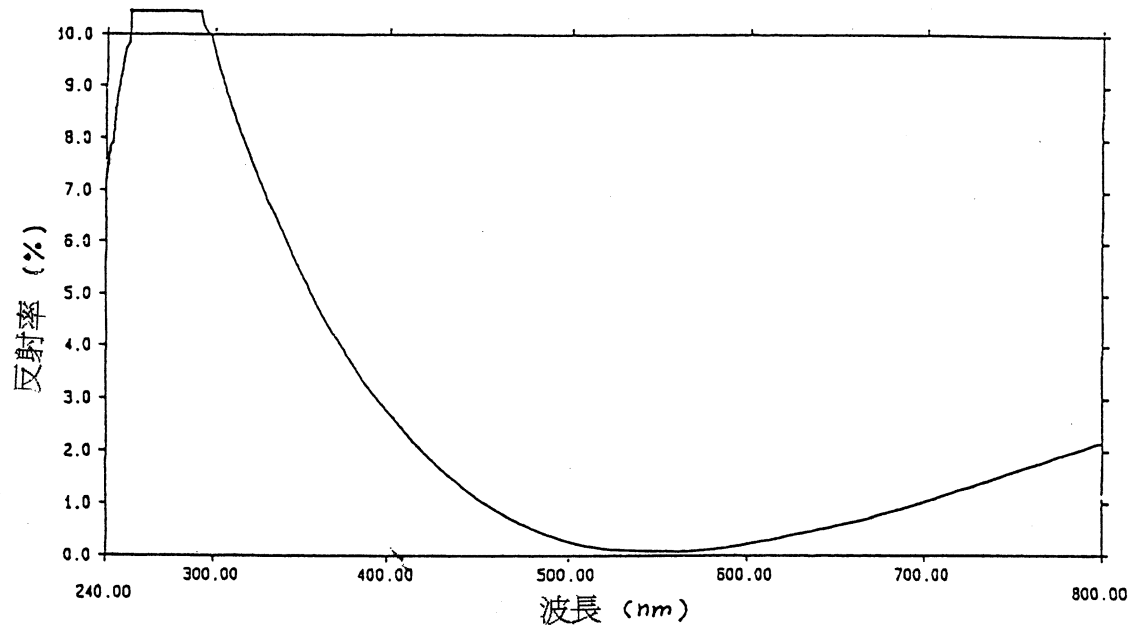
第15圖



第16圖



第17圖



第18圖

