

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

奈米碳管透明導電膜之研究開發 研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型
計畫編號：NSC 99-2622-E-224-017-CC3
執行期間：99年11月01日至100年10月31日
執行單位：國立雲林科技大學化學工程與材料工程系

計畫主持人：劉博滔

計畫參與人員：碩士班研究生-兼任助理人員：許展榕
碩士班研究生-兼任助理人員：林亞力
碩士班研究生-兼任助理人員：廖泰翔

公開資訊：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，研究成果報告(精簡版)2年後可公開查詢

中 華 民 國 101 年 01 月 10 日

中文摘要：碳奈米管具有優異之機械及電氣性質，已廣泛使用在各種民生及光電材料之開發上。在以往使用上，容易聚集的特性，常常使碳奈米管的利用受到限制，其優異的電氣及光學特性也不易表現出來。本研究藉由表面改質及矽氧烷混摻溶凝膠技術，在兼顧產業可利用性，進行碳奈米管透明導電膜之研究。本研究分析市售多壁、薄壁及單壁碳管之導電度分析，探討碳管結構對導電性之影響。以表面改質、界面活性劑以及溶劑選擇研究碳管分散特性，並對浸沾式塗佈、噴塗以及膜過濾等不同塗佈方式進行評估。根據拉曼光譜及熱重分析，我們發現，導電膜特性主要與 IG/ID 碳比例值有關，碳管純度、缺陷和長度影響較小。不同製備方法所產生的表面阻抗也有所不同，由高至低依序為：噴塗法 > 膜過濾法 > 浸沾式塗佈法。利用矽烷類化合物來填補奈米碳管網之間的空隙，並與基材緊密結合，除可增加耐磨性質，在穿透率大於 86% 以上，導電度可以提升一倍以上。

中文關鍵詞：碳奈米管、透明導電膜、表面阻抗、懸浮分散

英文摘要：Effects of carbon nanotubes on composite plastics and photoelectric materials have been widely investigated due to their excel electrical properties and mechanical properties. However, the practical application is limited for carbon nanotubes because of the nature of aggregation. We have investigated the transparent conductive films, including evaluation on the electrical properties of raw materials, dispersion of carbon nanotubes by an acid treatment or surfactants, preparation of transparent conductive films of carbon nanotubes by dip coating, spray coating, or filtration, and measurement and improvement of electrical properties. According to the thermogravimetric analysis and Raman spectra, we found that the optoelectronic performance of commercial carbon nanotubes mainly depends on the ratio of G-band intensity to D-band intensity, less on impurity, defects and length. It was also found that the optoelectronic properties of carbon nanotube thin films also depended on the preparation method. The sheet resistance of the thin films prepared by the various methods decreases in the sequence: airbrushing > filtration > dip coating. We have demonstrated that the sheet resistance was halved at

a transmittance of ~86% due to polyethoxysiloxane incorporation. Carbon nanotube thin films with polyethoxysiloxane showed better electrical properties than those without polyethoxysiloxane after a bend test.

英文關鍵詞： Carbon nanotubes； Transparent conductive films；
Surface resistance； Dispersion

行政院國家科學委員會補助產學合作研究計畫成果精簡報告

奈米碳管透明導電膜之研究開發

計畫類別：☐ 先導型 ☐ 開發型 ☒ V 技術及知識應用型

計畫編號：NSC 99-2622-E-224-017-CC3

執行期間： 99 年 11 月 1 日至 100 年 10 月 31 日

執行單位：國立雲林科技大學

計畫主持人：劉 博 滔 助理教授

共同主持人：

計畫參與人員：林亞力、廖泰翔、許展榕

中 華 民 國 100 年 10 月 31 日

研究摘要

碳奈米管具有優異之機械及電氣性質，已廣泛使用在各種民生及光電材料之開發上。在以往使用上，容易聚集的特性，常常使碳奈米管的利用受到限制，其優異的電氣及光學特性也不易表現出來。本研究藉由表面改質及矽氧烷混摻溶凝膠技術，在兼顧產業可利用性，進行碳奈米管透明導電膜之研究。本研究分析市售多壁、薄壁及單壁碳管之導電度分析，探討碳管結構對導電性之影響。以表面改質、界面活性劑以及溶劑選擇研究碳管分散特性，並對浸沾式塗佈、噴塗以及膜過濾等不同塗佈方式進行評估。根據拉曼光譜及熱重分析，我們發現，導電膜特性主要與 I_G/I_D 碳比例值有關，碳管純度、缺陷和長度影響較小。不同製備方法所產生的表面阻抗也有所不同，由高至低依序為：噴塗法 > 膜過濾法 > 浸沾式塗佈法。利用矽烷類化合物來填補奈米碳管網之間的空隙，並與基材緊密結合，除可增加耐磨性質，在穿透率大於 86% 以上，導電度可以提升一倍以上。

關鍵詞：碳奈米管、透明導電膜、表面阻抗、懸浮分散

技術特點

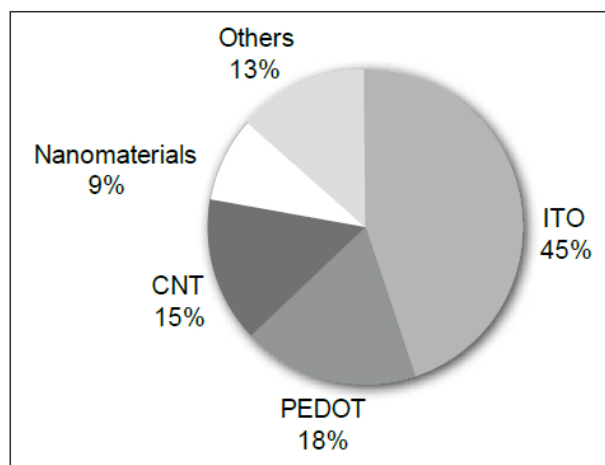
本技術具有下列之特點，已符合目前大部分相關產品之要求，具產業及實用價值：

- 高光線穿透率 > 80%
- 低表面阻抗 < 500 Ω/sq
- 具可撓性，彎折 500 次以上，表面阻抗上升 < 30%
- 可承受負荷 250 g/cm^2 以上之磨耗

研究背景說明

隨著光電科技的進步，相關功能性材料日漸被開發。為了提升光電功能，需求規格越來越高，傳統製程材料漸漸無法達成其目標。因此，新一代高功能取代材料迫切被開發。其中，透明導電膜即為近來熱門研究之題目。透明導電膜廣泛應用在液晶顯示器、觸控面板、電子紙以及太陽能電池。傳統上，透明導電材料是以鈹錫

氧(Indium Tin Oxide,ITO)作為原料，製作出玻璃或是 PET 之透明導電板或是透明導電膜。近年來，由於軟性電子之發展，對於電極可撓性規格之要求逐漸嚴苛，傳統 ITO 導電膜由於為無機材料，在多次彎折下，電阻會逐漸上升，不符合軟性電子之需求。因此，相關取代材料近年來陸續被提出，相關之透明導電材料使用預測比例如圖 1-1 所示。其中奈米碳管因具有優異的機械和電器性質，已廣泛應用在抗靜電樹脂之摻混製備，對於抗靜電導電膜也具有很大之應用潛力。國外多家機構如 Unidym、Eikos、LG chemical 及 Top Nanoosys 也紛紛投入相當心力於碳奈米管透明導電膜之研究。



資料來源：Nanomarkets，PIDA整理，2008/12

圖 1-1、預測 2015 年透明導電材料使用量比例

透明導電薄膜具有高透光率及低電阻等特性，廣泛作為須透光之電極，如液晶顯示器(LCD)、觸控面板、電子紙及太陽電池等。ITO 具有高導電性(3000~6000 S/cm)及高透明性，為最通常使用之透明導電材料。在觸控面板市場上，日東電工(Nitto Denko)為 ITO 透明導電膜最大製造商，市場約佔 25%。其次為尾池工業(Oike)及 Teijin Kasei 等。然而，ITO 具有下列幾項缺點：(1)In(Indium)在地球上的蘊含量本來就相當的稀少，加上近年來的大量使用，其含量微乎極微，而且價格也暴漲了數倍；(2) ITO 膜通常需要以昂貴之濺鍍製程製作，無法以濕式製程直接得到良好之光電性質，除非經過高溫烘烤處理，這樣的特性不利於在塑膠基材之使用；(3)ITO 為無機材料，具有脆性及不佳之延展特性，如果在軟性電子使用上，會降低其導電性(6)。為了改善此缺點，ATO 或 ITO 與高分子混成材料研究也引起相當之研究，以改善其柔軟性。然而，如此製作之混成材料導電性大幅降低，限制其可應用性。相關

新型導電材料與 ITO 優缺點比較如表 1 所示。

表 1、新型導電材料與 ITO 優缺點比較

	ITO	導電性高分子	CNT	ITO奈米粒子	ZnO
Durability	△	◎	◎	◎	△
Flexibility	○~△	◎	◎	◎	○~△
Lower cost	×	×	◎	×	◎
Transparency	◎	○	◎	◎	◎
Heat-resistant	○~△	△	◎	○~△	△
Damp-resistant	○~△	×	◎	○~△	△

◎ : Excellent、○ : Good、△ : Not Good、× : Poor
資料來源：PIDA，2008／11

碳奈米管(CNT, carbon naotube)為奈米材料中相當具代表性之材料，其特殊之機械特性和光電特性，已應用於複合材料和場發射顯示器。其優異之導電性質也被使用於透明導電材料。Fishcher 等人使用單壁碳奈米管(SWNT)製作出導電膜可以達到 103~104 S/cm。由於 CNT 之製作技術已相當成熟，價格已大幅降低。因此，碳奈米管透明導電材料在國外也陸續有相關產品問世。例如 Eikos 和 Cheil industries 之產品表面電阻可以降至 200~300 Ohm/sq，穿透率約在 85%。Top Nanosys 產品之表面電阻約在 300~500 Ohm/sq，穿透率約在 80%。相關之透明導電膜發展如表 1 所示。

表 2、透明導電膜之發展情形

ITO film makers (touch panel)	
➤ Nitto Denko 日東電工	-The largest ITO film manufacture (Market share: 25%) -Product: Elecrista
➤ Oike & Co., Ltd. 尾池工業	-The second largest. Product Protolight TCF
➤ Teijin Kasei 帝人化成	
Carbon nanotube film makers	
➤ Eikos	: sheet resistance 200~300 Ohm
➤ Cheil Industries	: sheet resistance 200~350 Ohm, transmittance 85%
➤ Top Nanosys	: sheet resistance 300~500 Ohm, transmittance 80%
➤ Xintech, Mitsui, LG Chem, ... etc.	

然而，奈米碳管在塗佈時容易產生聚集，降低膜面之均勻性及可生產性，對於電氣性質及光學性質有很大影響。雖然將奈米碳管混入高分子中，可以避免聚集現象發生，但如此使導電性大幅降低，只適用於抗靜電塗料。為了改善聚集現象，藉由界面活性劑之幫助，可將 CNT 分散於水溶液中，以濕式塗佈法、過濾法以及 Langmuir-Blodgett(LB)等方法製作透明導電膜。但由於界面活性劑容易殘留在碳奈米管表面，影響其導電特性，其均勻性及 CNT 利用率也限制了這些方法的可利用性。Rajamani 等人將碳奈米管表面改質，使其表面具有酸根，在以靜電吸附方式形成透明導電薄膜。此導電膜為物理吸附，碳奈米管容易脫落，不易應用於實際產品上。因此，如何製作兼具導電性及物性之奈米碳管透明導電膜仍有相當大的努力空間。

研究結果

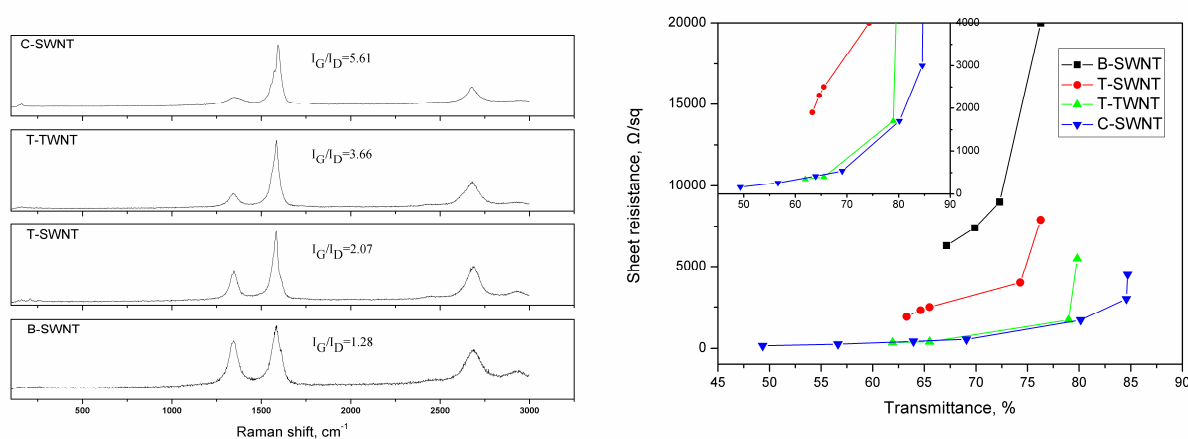


圖 2、不同奈米碳管之表面阻抗特性

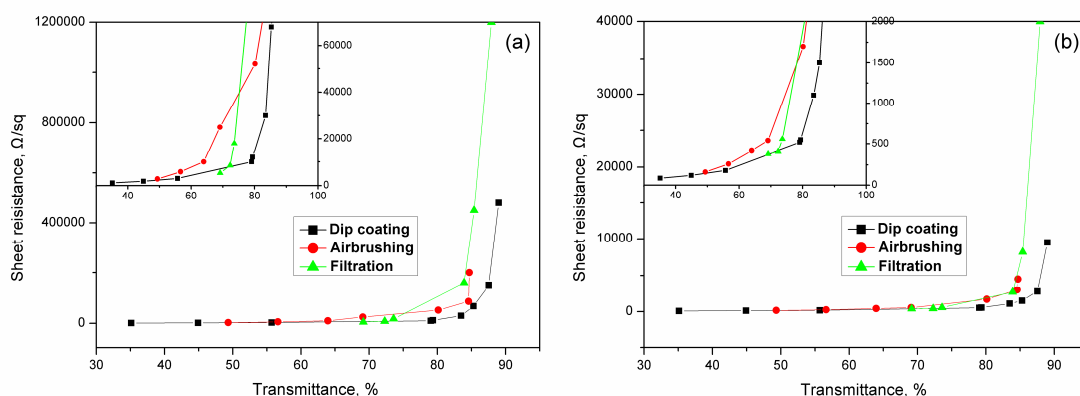


圖 3、不同塗佈方法之特性變化。(a)後處理前；(b)後處理後

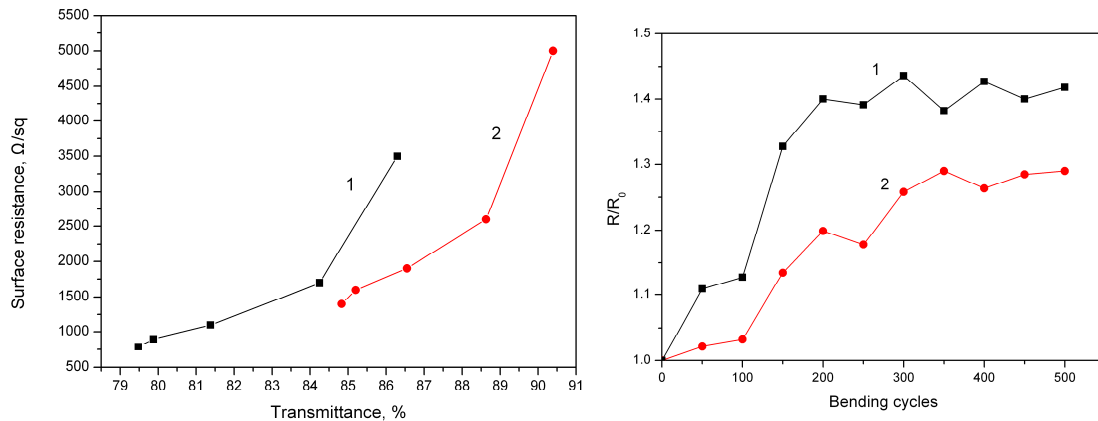


圖 4、光學干涉層對透明導電膜之影響。(1)無光學干涉層；(2)具有光學干涉層

結語

近年來，ITO 替代材料已陸續被開發，如塗佈型 ITO、Ag 油墨、導電高分子、ZnO 以及奈米碳管。這些替代材料皆有明顯進展，有些在樣品測試中，有些已逐漸量產或已經商品化。其中奈米碳管相關研究最多，前景也最被看好。本計畫所開發之透明導電光學塗液為小量高單價之取代性產品，可應用於 touch panel、display、e-paper 或 solar cell，改善傳統 ITO 產品之在彎曲後電阻上升之缺點。目前已有相當多國內廠商在研發可撓性產品，雖然大多在研究階段，但國內並無相關材料提供廠商。3C 高科技電子廠商，資本門檻通常非常高，中小企業不易切入。所以相關關鍵零組件材料，通常都於國外廠商所提供。然而，奈米碳管透明導電塗液開發之資本及技術門檻都不高，中小企業很容易切入。因為奈米碳管已經商業化，廠商只需建立自己配方及調配技術，可以容易切入此市場，且擁有自己關鍵技術，與其他廠商有所區別。奈米碳管分散技術也可應用在複合材料上，作為抗靜電或是防 EMI 之鍍膜或材料。如果台灣廠商來開發，有在地化及技術化等優勢，可以配合台灣 3C 產品公司之新產品特性作適當之修改，以客制化方式，減少台灣 3C 產品公司之研發時間及失敗機率。

國科會補助計畫衍生研發成果推廣資料表

日期:2011/11/25

國科會補助計畫	計畫名稱：奈米碳管透明導電膜之研究開發	
	計畫主持人：劉博滔	
	計畫編號：99-2622-E-224-017-CC3	學門領域：無機化工材料

無研發成果推廣資料

99 年度專題研究計畫研究成果彙整表

計畫主持人：劉博滔			計畫編號：99-2622-E-224-017-CC3				
計畫名稱：奈米碳管透明導電膜之研究開發							
成果項目			量化			單位	備註（質化說明：如數個計畫共同成果、成果列為該期刊之封面故事...等）
			實際已達成數（被接受或已發表）	預期總達成數(含實際已達成數)	本計畫實際貢獻百分比		
國內	論文著作	期刊論文	0	0	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	1	1	100%		
		專書	0	0	100%		
	專利	申請中件數	1	1	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	1	1	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（本國籍）	碩士生	3	3	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		
國外	論文著作	期刊論文	2	2	100%	篇	
		研究報告/技術報告	0	0	100%		
		研討會論文	0	0	100%		
		專書	1	1	100%	章/本	
	專利	申請中件數	0	0	100%	件	
		已獲得件數	0	0	100%		
	技術移轉	件數	0	0	100%	件	
		權利金	0	0	100%	千元	
	參與計畫人力（外國籍）	碩士生	0	0	100%	人次	
		博士生	0	0	100%		
		博士後研究員	0	0	100%		
		專任助理	0	0	100%		

其他成果 (無法以量化表達之成果如辦理學術活動、獲得獎項、重要國際合作、研究成果國際影響力及其他協助產業技術發展之具體效益事項等，請以文字敘述填列。)	1. 劉博滔、許朝翔、郭翰霖，2011 台北國際發明展金牌獎，參展作品：透明導電膜結構及其製造方法，2011。 2. 劉博滔、許朝翔、郭翰霖，2011 第七屆首爾國際發明展銀牌獎，參展作品：Transparent conductive film and method for making the same，2011。 3. 獲邀撰寫 Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications 書中章節(book chapter) Preparation and characterization of transparent and conductive thin films with carbon nanotubes，2011。
--	---

	成果項目	量化	名稱或內容性質簡述
科教處計畫加填項目	測驗工具(含質性與量性)	0	
	課程/模組	0	
	電腦及網路系統或工具	0	
	教材	0	
	舉辦之活動/競賽	0	
	研討會/工作坊	0	
	電子報、網站	0	
	計畫成果推廣之參與（閱聽）人數	0	

本產學合作計畫研發成果及績效達成情形自評表

成果項目		本產學合作計畫 預估 研究成果及績效指標 (作為本計畫後續管考之參據)	計畫達成情形
技術移轉		預計技轉授權 1 項	完成技轉授權 1 項
專利	國內	預估 1 件	提出申請 1 件，獲得 0 件
	國外	預估 0 件	提出申請 0 件，獲得 0 件
人才培育		博士 0人，畢業任職於業界0人	博士 0人，畢業任職於業界0人
		碩士 2人，畢業任職於業界0人	碩士 3人，畢業任職於業界1人
		其他 0人，畢業任職於業界0人	其他 0人，畢業任職於業界0人
論文著作	國內	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		研討會論文 1 件	發表研討會論文 1 件
		SCI論文 0 件	發表SCI論文 0 件
		專書 0 件	完成專書 0 件
		技術報告 1 件	完成技術報告 2 件
	國外	期刊論文 0 件	發表期刊論文 0 件
		學術論文 0 件	發表學術論文 0 件
		研討會論文 0 件	發表研討會論文 0 件
		SCI/SSCI論文 1 件	發表SCI/SSCI論文 2 件
		專書 0 件	完成專書 1 件
		技術報告 0 件	完成技術報告 0 件
其他協助產業發展之具體績效		新公司或衍生公司 0 家	設立新公司或衍生公司(名稱)：
<u>計畫產出成果簡述：請以文字敘述計畫非量化產出之技術應用具體效益。(限 600 字以內)</u>		透明導電膜常為光電產品之基本元件，廣泛被應用於光電產業上。例如，觸控面板、液晶顯示器、太陽能電池、電子紙、有機發光二極體等，透明導電膜皆為不可或缺之元件材料。因此，所對應之產業市場極為廣大。本技術除了可取代現有 ITO 產品外，對於應用於未來可撓式軟性電子產品，也是技術前景可期。目前國外已有相關產品開發，如 Eikos、Cheil Industries 及 Top Nanosys 開發的奈米碳管透明導電膜，以及如 Cambrios Technologies 開發的銀絲透明導電膜都已有商品正在導入 3C 相關產品，未來如能結合本技術，將更有利於新型透明導電膜的導入。	