



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201816133 A

(43) 公開日：中華民國 107 (2018) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：106118008

(22) 申請日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(51) Int. Cl. : *C22C9/00 (2006.01)* *B22F9/24 (2006.01)*
 H01B1/02 (2006.01) *H01B13/00 (2006.01)*
 H01L31/0224(2006.01) *B82Y40/00 (2011.01)*
 B82Y30/00 (2011.01)

(30) 優先權：2016/06/02 美國 62/344,893
 2016/11/08 美國 62/419,127

(71) 申請人：加利福尼亞大學董事會 (美國) THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA (US)
 美國

(72) 發明人：楊 培東 YANG, PEIDONG (US)；崔凡 CUI, FAN (CN)；竇樂添 DOU, LETIAN (CN)；牛志強 NIU, ZHIQIANG (CN)

(74) 代理人：周良謀；周良吉

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：50 項 圖式數：5 共 34 頁

(54) 名稱

使用有機自由基之超薄金屬奈米線的合成

SYNTHESIS OF ULTRA-THIN METAL NANOWIRES USING ORGANIC FREE RADICALS

(57) 摘要

提供使用有機還原劑在溶液中合成金屬奈米線的方法。具有金屬鹽、有機還原劑、及溶劑的反應混合物可在溶液中加入以提供，其中該溶劑包含表面配基或由表面配基所組成。該有機還原劑（諸如苯偶姻）可在反應混合物中分解，以形成將金屬鹽的金屬離子還原成金屬的有機自由基。溶劑的表面配基可在某種程度上與金屬配位，使得金屬奈米線係在溶液中加入以形成。奈米線的直徑和形態結構、反應速度、反應產率、及其他特徵可藉由調整參數（諸如還原劑的反應溫度和化學性質）而加以調節。

Provided are methods for synthesizing metal nanowires in solution using an organic reducing agent. A reaction mixture can be provided in solution with a metal salt, the organic reducing agent, and a solvent, where the solvent includes a surface ligand or consists of a surface ligand. The organic reducing agent, such as benzoin, can be decomposed in the reaction mixture to form organic free radicals that reduce metal ions of the metal salt into metal. The surface ligand of the solvent can coordinate with the metal in a manner so that metal nanowires are formed in solution. The diameter and morphology of the nanowires, reaction speed, reaction yield, and other features may be tunable by adjusting parameters such as reaction temperature and chemistry of the reducing agent.

指定代表圖：

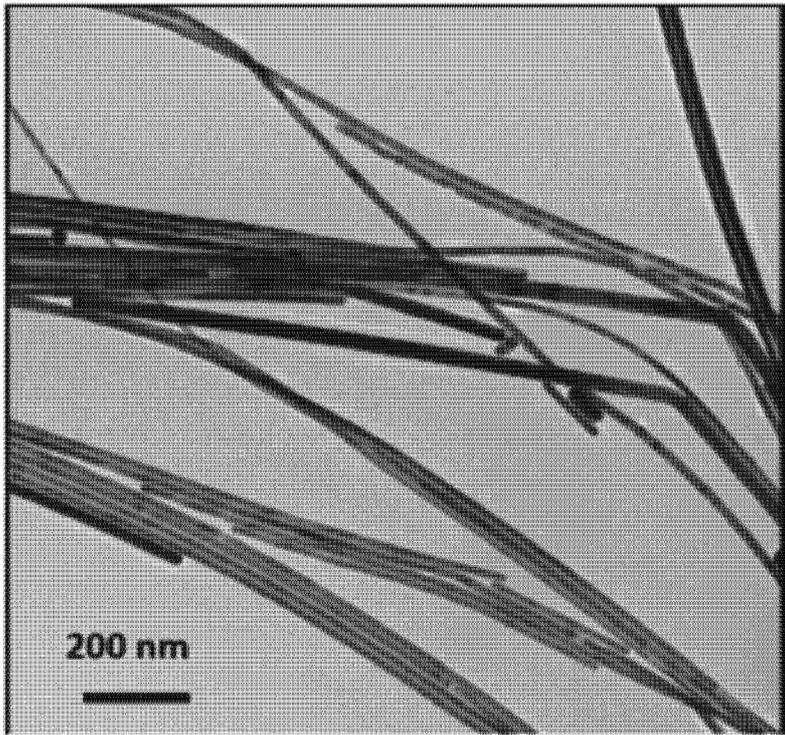


圖 1A

【發明說明書】

【中文發明名稱】 使用有機自由基之超薄金屬奈米線的合成

【英文發明名稱】 SYNTHESIS OF ULTRA-THIN METAL NANOWIRES USING ORGANIC FREE RADICALS

【技術領域】

【0001】 本揭示內容總體上係關於金屬奈米線，且更具體而言，關於在使用有機自由基作為還原劑的溶液中之金屬奈米線的合成。

【先前技術】

【0002】 透明導體在許多電子裝置（諸如觸控面板、顯示裝置（例如LCD及OLED）、光伏打裝置（例如太陽能電池）、及電致變色窗）中已是重要的元件。使用氧化銦錫（ITO）製造透明導體的當前技術可提供在光學透明度與電薄膜電阻之間的良好權衡。然而，ITO受限於一些缺點：（1）銦係正變為稀有且昂貴的資源；（2）濺鍍及圖案化（微影）係昂貴的；（3）ITO膜由於不良的機械延展性係脆性的且非撓性的；及（4）ITO膜在紅外線區域內係不透明的，其對於太陽能電池及光偵測器的應用係不理想的。

【0003】 為找到不受限於ITO之缺點的替代材料，已進行持續的研究及研發努力。金屬奈米線係極佳的候選者，因為其係溶液可處理、可以低成本圖案化、高撓性、及在大的波長範圍中係透明的。金屬奈米線具有高導電性，且其光學特性可根據金屬奈米線的尺寸加以調整。具體而言，增加金屬奈米線的尺寸可增加光散射（混濁度）且降低透明度。理想地，金屬奈米線的尺寸可為非

常薄（例如直徑小於約30 nm），但不能太薄而降低穩定性及傳導性。金屬奈米線亦具有高撓性且可經歷彎曲數百或數千次而沒有降低其穩定性及傳導性。此在撓性電子設備及顯示器的領域中可為有用的。

【0004】 在具有優異的電特性、可調的光學特性、高撓性、及溶液可處理性之情況下，對於金屬奈米線之具成本效益的合成有日益增長的需求。

【發明內容】

【0005】 本揭示內容關於一種製造金屬奈米線的方法。該方法包含：提供包括一金屬鹽、一有機還原劑、及一溶劑的一反應混合物，其中該溶劑包含一表面配基或由一表面配基所組成；活化該反應混合物，以使該有機還原劑分解成一個以上有機自由基；及還原該金屬鹽的金屬離子以在溶液中形成金屬奈米線。

【0006】 在一些實施方式中，該有機還原劑係一芳香族化合物。在一些實施方式中，該有機還原劑包含苯偶姻。在一些實施方式中，該芳香族化合物係使用複數官能基在該芳香族化合物的對位加以取代。在一些實施方式中，該溶劑係一極性或非極性有機溶劑。在一些實施方式中，活化該反應混合物的步驟包含將該反應混合物加熱且維持在一升高的溫度下，其中該升高的溫度係在約50°C和約300°C之間。在一些實施方式中，該表面配基係配位的小分子或聚合物，諸如油胺或聚乙烯吡咯烷酮（PVP）。在一些實施方式中，金屬奈米線的平均直徑係在約2 nm和約500 nm之間。在一些實施方式中，金屬奈米線的平均直徑係在約10 nm和100 nm之間，且在各種實施例中在約10 nm和25 nm之間、在約10 nm和13 nm之間、在約12 nm和18 nm之間、約13 nm、約16 nm、在約15 nm和

25 nm之間、在約20 nm和40 nm之間、在約30 nm和75 nm之間、或在約50 nm和100 nm之間。在一些實施方式中，該等金屬奈米線包含銅、銀、或金。

【0007】 在一些實施方式中，製造金屬奈米線的方法包含提供一反應混合物，該反應混合物包括一金屬鹽、包含一對稱之苯偶姻的一有機還原劑、及包含一表面配基的一有機溶劑；活化該反應混合物，以使該有機還原劑分解成一個以上有機自由基；及還原該金屬鹽的金屬離子以在溶液中形成金屬奈米線。

【0008】 在各種此等實施方式中，該有機還原劑可包含或是苯偶姻及/或對稱的二取代苯偶姻，諸如3,3'（對位）-二取代苯偶姻，例如3,3'-二烷基苯偶姻、3,3'-二烷氧基苯偶姻、3,3'-二鹵基苯偶姻及其組合。在各種此等實施例中，該一個以上有機自由基可包含或是苯甲醇自由基。在各種此等實施例中，活化該反應混合物的步驟可包含以一升高的溫度加熱該反應混合物。舉例而言，將該反應混合物加熱且維持在約50°C和約300°C之間的一升高的溫度下。

【0009】 在各種此等實施例中，在形成金屬奈米線的過程中，該溶劑的該表面配基係與金屬奈米線的{100}刻面優先鍵結。在各種此等實施例中，該有機還原劑對該金屬鹽的莫耳比係在約1：2和約1：8之間。

【0010】 在各種此等實施例中，該等金屬奈米線的平均直徑係在約10 nm和100 nm之間，且在各種實施例中在約10 nm和25 nm之間、在約10 nm和13 nm之間、在約12 nm和18 nm之間、約13 nm、約16 nm、在約15 nm和25 nm之間、在約20 nm和40 nm之間、在約30 nm和75 nm之間、或在約50 nm和100 nm之間。

【0011】 在各種此等實施例中，該等金屬奈米線的長度係在1和100 μm 之間，例如在2和20 μm 之間。

【0012】 在各種此等實施例中，該等金屬奈米線包含銅、銀、或金。

【0013】 在各種此等實施例中，該金屬鹽係銅鹽（例如 CuCl_2 ），包含該表面配基的該溶劑係油胺，且該活化步驟係加熱。

【0014】 在各種此等實施例中，該金屬鹽係銀鹽（例如 AgNO_3 ），該溶劑係包含表面配基PVP的乙二醇，且該活化步驟係加熱。

【0015】 在各種此等實施例中，該金屬鹽係金鹽（諸如 HAuCl_4 ），包含該表面配基的該溶劑係油胺，且該活化步驟係加熱。

【0016】 在一些實施方式中，提供包含金屬奈米線的透明導電電極或光伏打裝置，該等金屬奈米線係由先前描述之方法的任一者加以形成。

【0017】 這些及其他實施例係參照圖示進一步描述於下。

【圖式簡單說明】

【0018】 圖1A及1B顯示在溶液中使用苯偶姻且加熱至 185°C 合成的銅奈米線之不同放大倍數的穿透式電子顯微（TEM）影像。

【0019】 圖2A及2B顯示在不同溫度下合成之銅奈米線的TEM影像。

【0020】 圖3A-3E顯示針對合成銅奈米線使用之藉由不同官能基修飾之五種不同還原劑的圖像。

【0021】 圖4A及4B顯示在溶液中使用苯偶姻合成之銀奈米線的TEM影像。

【0022】 圖4C顯示在溶液中使用苯偶姻合成之金奈米線的TEM影像。

【0023】 圖5顯示一示例光電裝置的橫剖面，該示例光電裝置具有被夾在兩個金屬奈米線膜之間的一主動層。

【實施方式】

【0024】 在以下的說明中，為了透徹理解本發明提出的概念，說明眾多具體細節。本發明提出的概念可以不具有某些或全部這些具體細節而加以實施。另一方面，未詳細說明眾所周知的製程操作以免不必要地模糊所描述的概念。雖然一些概念將結合具體的實施例加以描述，但可理解這些實施例係非意圖為限制性的。

【0025】 奈米線可能不同於其塊材對應物（**bulk counterparts**），差異在於奈米線的性質與其尺寸、形狀、及形態結構相關。在合成期間控制金屬奈米線的尺寸、形狀、及形態結構在定制其特性上可為重要的。舉例而言，在製造透明導電電極中，期望形成足夠薄的金屬奈米線以最小化光散射，但仍足夠厚而沒有降低導電性且確保穩定性。

【0026】 金屬奈米線可基於膠體化學加以合成。在溶液中產生之金屬奈米線之所得的網路可被包含在各種應用中，諸如光電子裝置。在溶液中產生金屬奈米線，相較於其他材料（如ITO）的生產，可具有較低成本及更容易大量生產的優點。針對可調性的不同操縱單元（**handle**）（諸如反應條件及反應化學品）可控制金屬奈米線的尺寸、形狀、及形態結構，從而定制其物理及化學性質。

【0027】 在此說明書內，除非另有說明，否則術語「奈米線」、「奈米棒」、「奈米鬚」、和「奈米柱」及其他類似的術語可同義地加以使用。一般而言，這些術語意指具有長度及寬度的細長結構，其中長度係藉由結構的最長軸加以定義而寬度係藉由與結構之最長軸大致垂直的軸加以定義，且其中細長奈米結構具有大於1的長寬比（即在長度：寬度的比例中，長度>寬度）。

【0028】 在各種實施例中，舉例而言，「棒」或「線」的直徑係約1-70 nm、約1.2-60 nm、約1.3-50 nm、約1.5-40 nm、約2-30 nm、約2.5-25 nm、約3-23 nm、約10-22 nm、約17-21 nm、約1-10 nm、約1-5 nm、約1 nm、約1.5 nm、約2 nm、約2.5 nm、約3 nm、約3.5 nm、約4 nm、約4.5 nm、約5 nm、約10 nm、約15 nm、約16 nm、約17 nm、約18 nm、約19 nm、約20 nm、約21 nm、約22 nm、約23 nm、約24 nm、約25 nm、約30 nm、約35 nm、約40 nm、約50 nm、或約60 nm。銅奈米線的直徑係通常約15-25 nm、約18 nm、約19 nm、約20 nm、約21 nm、或約22 nm。「棒」或「線」的長度係約50-100 nm、約80-500 nm、約100 nm至1 μ m、約200 nm至2 μ m、約300 nm至3 μ m、約400 nm至4 μ m、約500 nm至5 μ m、約600 nm至6 μ m、約700 nm至7 μ m、約800 nm至8 μ m、約900 nm至9 μ m、約1 μ m至10 μ m、約2 μ m至15 μ m、約3 μ m至20 μ m、約5 μ m至50 μ m。對於金屬細長奈米結構(例如銅奈米線)，長度通常為至少50 nm、至少60 nm、至少70 nm、至少80 nm、至少90 nm、至少100 nm、至少200 nm、至少500 nm、至少1 μ m、至少5 μ m、至少10 μ m、或至少15 μ m。在各種實施例中，銅、銀或金之金屬奈米線的平均直徑係在約10 nm至100 nm之間，且在各種實施例中，在約10 nm和25 nm之間、在約10 nm和13 nm之間、在約12 nm和18 nm之間、約13 nm、約16 nm、在約15 nm和25 nm之間、在約20 nm和40 nm之間、在約30 nm和75 nm之間、或在約50 nm和100 nm之間。

【0029】 如本文使用的術語「長寬比」意指結構之長度對其寬度的比例。因此，本揭示內容之細長結構的長寬比將大於一(即，長度>直徑)。在一特定的實施例中，舉例而言，「棒」或「線」的長寬比係大於1、大於10、大於100、大於200、大於300、大於400、大於500、大於600、大於700、大於800、大於900、

大於1,000、大於1,500、大於2,000、或大於5,000。銅奈米線的長寬比通常係大於100、大於200、大於300、大於400、大於500、大於600、或大於700。

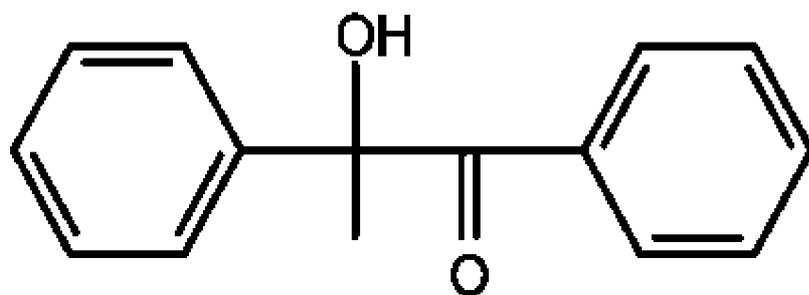
【0030】 金屬奈米線已使用基於矽烷的還原劑在溶液中加以合成。此係在於2015年9月25日申請之Yang等人發明的PCT專利申請案第WO/2016/049430號中加以描述，該PCT專利申請案的標題為“Methods to Produce Ultra-Thin Metal Nanowires for Transparent Conductors”，其全部內容於此藉由參照及為了所有目的納入本案揭示內容。雖然使用基於矽烷之還原劑的金屬奈米線之製造可達到上述一些優點，但基於矽烷的還原劑可能是昂貴的、難以製造、且在空氣中不穩定。更具體而言，大量生產基於矽烷之還原劑的製程可能是昂貴的，且可能危險地產生氫氣作為副產物。可行之矽烷的選擇可能是有限的，此可能僅留下小的空間以供反應性的選擇。此外，基於矽烷之化學品的反應時間可能是長的且消耗能量的。尋找沒有受限於此等缺陷且仍在溶液中提供超薄金屬奈米線的替代方法可能是具有挑戰性的。

【0031】 本揭示內容係關於使用有機還原劑在溶液中形成金屬奈米線。有機還原劑可分解成有機自由基，用於將金屬離子還原成金屬而沒有被溶劑加以淬滅。有機還原劑可在合適的溫度範圍（例如50°C至300°C）之內分解成有機自由基。這樣的話，分解有機還原劑不會同時熔化或以其他方式降解金屬奈米線。有機還原劑可在親水性及疏水性溶劑系統中相容，使得有機還原劑可在不同的材料系統（包含銅、銀、和金）中加以實施。反應化學品及條件可使用有機還原劑加以調整，以影響奈米線的尺寸、反應產率、及反應速率。此外，有機還原劑係能夠形成具有超薄直徑（諸如在約15 nm和約25 nm之間）的金屬奈米線。實現此等超薄直徑可促進低混濁透明導電電極的生產。

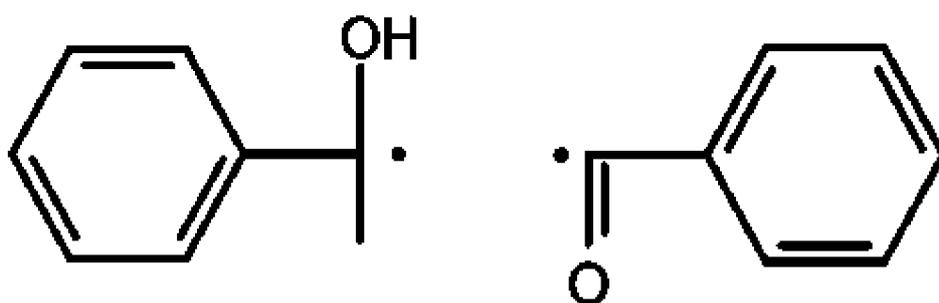
【0032】 具有上述性質的有機還原劑可由環狀烴所構成。在一些實施方式中，有機還原劑係芳香族化合物。芳香族化合物可針對在溶劑系統中（包含在親水性及疏水性的溶劑系統中）的還原劑提供穩定性。芳香族化合物的示例包含但不限於苯及吡啶。在一些實施方式中，有機還原劑的芳香族化合物可包含至少兩個苯基。在一些實施方式中，一個以上官能基可為在該至少兩個苯基之間。此等官能基可包含例如羥基和酮。環狀烴可彼此鍵接，使得當鍵斷裂時，環狀烴係分離成複數自由基。在一些實施方式中，該等自由基可包含苯甲醯基自由基及/或苄基（苯甲醇）自由基。該等自由的其中至少一者可參與將金屬離子還原成金屬的反應，以最終在溶液中形成金屬奈米線。

【0033】 在一些實施方式中，每一環狀烴可使用一官能基加以取代。這些官能基係沒有在有機還原劑的芳香族分子之間加以連接，而是可關於有機還原劑對稱地加以排列（例如在芳香族化合物的對位加以取代）。官能基的示例可包含鹵素（例如氟、氯）、C1至C20的烷基、烷氧基等。如下所述，具有官能基之芳香族化合物的修飾可影響還原劑之反應的活性及速率。

【0034】 在一些實施方式中，有機還原劑係苯偶姻。苯偶姻包含彼此連接且在兩個苯基之間加以連接的羥基及酮基。苯偶姻的化學結構係重製如下。



【0035】 苯偶姻可相對便宜地加以生產，且可在不熔化或以其他方式降解金屬奈米線的溫度下分解成自由基。舉例而言，苯偶姻可藉由曝露於光或熱加以分解，其中分解苯偶姻的溫度可低於約200°C。苯偶姻的均勻分裂產生能夠產生超薄金屬奈米線且在不同溶劑系統中穩定的自由基。例如，苯偶姻在溶劑系統（其可包含乙二醇、油胺、己烷、及醇）中形成穩定的自由基。此允許苯偶姻可用作還原劑以合成銅、銀、金及其他金屬奈米線，因為合成不同的奈米線可能需要不同的溶劑。當苯偶姻係被活化（諸如曝露於光或加熱）時，苯偶姻分解成苄基（苯甲醇）自由基及苯甲醯基自由基，該等自由基係重製如下。不受任何理論限制，苄基（苯甲醇）自由基可參與作為還原反應中的電子予體以形成金屬奈米線。



【0036】 依據待合成之金屬奈米線的金屬，有機還原劑係與適於待合成之金屬奈米線的溶劑加以混合。該溶劑可包含例如極性或非極性有機介質。極性溶劑的實例可包含乙醇、丁醇、苯甲醇、乙二醇、二甘醇、丙酮、甲基乙基酮、或上述任一者的混合物。乙醇、丁醇、苯甲醇、乙二醇、及二甘醇係質子性極性溶劑的實例，而丙酮及甲基乙基酮係非質子性極性溶劑的實例。非極性有機溶劑的實例可包含己烷、甲苯、戊烷、環戊烷、環己烷、1,4-二噁烷(1,4-dioxane)、氯仿、乙醚、或上述任一者的混合物。

【0037】 在一些實施方式中，溶劑包含表面配基。表面配基亦可稱為「封端劑」。表面配基控制所得之金屬奈米線的形態結構及尺寸。隨著金屬奈米線在溶液中生長，結晶刻面係沿使表面能量最小化的路徑加以形成。表面配基優先與晶體結構的某些刻面加以鍵結，使一些結晶刻面在熱力學上更有利，從而有助於定義金屬奈米線的生長及形狀。在一些實施方式中，溶劑的表面配基可優先地與金屬奈米線的{100}刻面鍵結。此可允許金屬奈米線的尖端曝露，使得奈米線可自其尖端延伸，致使奈米線伸長。作為一實例，來自油胺的胺基可優先與銅奈米線的{100}刻面加以鍵結。作為另一實例，來自PVP的氧原子可優先與銀奈米線的{100}刻面加以鍵結。

【0038】 在一些實施方式中，表面配基亦作為系統的溶劑。舉例而言，油胺可用作表面配基及作為合成銅奈米線的溶劑。在一些實施方式中，表面配基係與極性或非極性有機溶劑結合。在合成銀奈米線時，舉例而言，PVP可與極性有機溶劑（諸如乙二醇）結合。在合成金奈米線時，舉例而言，油胺可與非極性有機溶劑（諸如己烷）結合。

【0039】 在本文揭示的方法中，合成反應包含含金屬前驅物的化合物，通常係金屬鹽。任何數目的金屬鹽係與本文揭示的方法相容，該等金屬鹽包含：基於銅的鹽，如Cu(I)I、Cu(I)Br、Cu(I)Cl、Cu(I)F、Cu(I)SCN、Cu(II)Cl₂、Cu(II)Br₂、Cu(II)F₂、Cu(II)OH₂、D-葡萄糖酸銅(II)、Cu(II)MoO₄、Cu(II)(NO₃)₂、Cu(II)(ClO₄)₂、Cu(II)P₂O₇、Cu(II)SeO₃、Cu(II)SO₄、酒石酸銅(II)、Cu(II)(BF₄)₂、Cu(II)(NH₃)₄SO₄、及前述之任何水合物；基於金的鹽，如Au(I)I、Au(I)Cl、Au(III)Cl₃、HAu(III)Cl₄、Au(III)Br₃、HAu(III)Br₄、Au(III)OH₃、K(Au(III)Cl₄)、及前述之任何水合物；基於銀的鹽，如Ag(I)BrO₃、Ag₂(I)CO₃、Ag(I)ClO₃、Ag(I)Cl、Ag₂(I)CrO₄、檸檬酸

銀(I)、Ag(I)OCN、Ag(I)CN、環己丁酸銀(I)、Ag(I)F、Ag(II)F₂、乳酸銀(I)、Ag(I)NO₃、Ag(I)NO₂、Ag(I)ClO₄、Ag₃(I)PO₄、Ag(I)BF₄、Ag₂(I)SO₄、Ag(I)SCN、及前述之任何水合物；基於鋁之鹽，如AlI₃、AlBr₃、AlCl₃、AlF₃、Al(OH)₃、乳酸鋁、Al(PO₃)₃、AlO₄P、Al₂(SO₄)₃、及前述之任何水合物；基於鋅的鹽，如ZnI₂、ZnBr₂、ZnCl₂、ZnF₂、Zn(CN)₂、ZnSiF₆、ZnC₂O₄、Zn(ClO₄)₂、Zn₃(PO₄)₂、ZnSeO₃、ZnSO₄、Zn(BF₄)₂、及前述之任何水合物；基於鎳的鹽，如NiI₂、NiBr₂、NiCl₂、NiF₂、(NH₄)₂Ni(SO₄)₂、Ni(OCOCH₃)₂、NiCO₃、NiSO₄、NiC₂O₄、Ni(ClO₄)₂、Ni(SO₃NH₂)₂、K₂Ni(H₂IO₆)₂、K₂Ni(CN)₄、及前述之任何水合物；及基於鉑的鹽，如Pt(II)Br₂、Pt(II)Cl₂、Pt(II)(CN)₂、Pt(II)I₂、Pt(II)(NH₃)₂Cl₂、Pt(IV)Cl₄、H₂Pt(IV)(OH)₆、H₂Pt(IV)Br₆、Pt(IV)(NH₃)₂Cl₄、及包含前述之任何水合物，其中對於金屬離子，(I)表示+1氧化態，(II)表示+2氧化態，(III)表示+3氧化態，及(IV)表示+4氧化態。

【0040】 反應混合物（包含金屬鹽、有機還原劑、及具有表面配基的溶劑）可加以形成。有機還原劑係加以活化（諸如藉由光或熱），以分解成一個以上自由基。金屬鹽的金屬離子係加以還原以在溶液中形成金屬奈米線。在溶液中形成金屬奈米線之後，金屬奈米線可加以收集，諸如藉由離心法及洗滌。在一些實施方式中，金屬奈米線的網路可被包含在膜中以形成導電膜。導電膜可被包含在各種電子裝置中，諸如顯示裝置及光伏打裝置。

【0041】 作為示例，銅奈米線可使用苯偶姻作為有機還原劑、氯化銅作為金屬鹽、及油胺作為溶劑和表面配基而加以合成。在施加熱時，苯偶姻可分解成苄基（苯甲醇）自由基及苯甲醯基自由基。該等自由基可作為電子予體，用於將溶液中的銅(II)離子還原。尤其，苄基（苯甲醇）自由基可在還原反應中參

與作為電子予體以形成金屬奈米線。當銅(II)離子係還原成銅時，油胺可與銅配位以控制銅進入銅奈米線的生長。此反應方案係如下所示。



【0042】圖1A及1B顯示在溶液中使用苯偶姻且加熱至185°C合成的銅奈米線之不同放大倍數的穿透式電子顯微(TEM)影像。將85 mg的CuCl₂·H₂O (0.5 mmol) 及5 g的油胺在反應容器中加以混合。反應混合物係在室溫下超音波處理直到其變成澄清藍色溶液。接著，0.424 g的苯偶姻係添加至溶液。反應混合物係加以除氣且在70°C下使用氮沖洗30分鐘。接著，反應溫度係在氮氛圍下升至120°C且維持約20分鐘直到溶液的顏色達到澄清黃色。接著，反應溫度係升至185°C且允許保持3小時直到反應完成。產物係以8000 rpm收集5分鐘。接著，奈米線係使用甲苯、且接著使用甲苯/異丙醇(1:1)洗滌三次以移除過量油胺及苯偶姻以進一步特徵化。所得產物之形態結構係藉由穿透式電子顯微鏡(TEM, Hitachi H7650)加以檢查。如圖1A及1B所示，所得的產物顯示具有最小量奈米顆粒的均勻奈米線。均勻的銅奈米線之長度上達約10 μm，且直徑約18±2 nm。

【0043】金屬奈米線的直徑、形狀、及長度可藉由改變反應條件加以改變。在一些實施方式中，金屬奈米線的直徑可藉由改變反應溫度加以改變。反應產率及反應速率亦可藉由改變反應溫度加以改變。可以顯示隨反應溫度增加，金屬奈米線的平均直徑減少。圖2A及2B顯示在不同溫度下合成之銅奈米線的TEM影像。如圖1A及1B所示，在反應溫度185°C的情況下，平均奈米線直徑係約18 nm。如圖2A所示，在約180°C之反應溫度的情況下，平均奈米線直徑增加至約20 nm，且在約165°C的反應溫度下進一步增加至約33 nm。不受任何理論限制，直徑控制可以成核作用加以解釋。在較高溫度下，金屬離子的還原係較

快且導致較快的成核作用。較快的成核作用可意味著同時較多的成核位置，而較多的成核位置形成可能暗示每個成核位置的較小體積，其隨後將生長成較薄的奈米線。

【0044】 雖然較高的反應溫度可促進較薄之奈米線的生長，但太高的反應溫度可能熔化或以其他方式降解奈米線。在一些實施方式中，反應混合物係被加熱且保持在升高的溫度，其中該升高的溫度係在約50°C和300°C之間、或在約100°C和200°C之間。

【0045】 有機還原劑的還原能力可藉由將有機還原劑修飾以不同的官能基加以改變。如上所述，有機還原劑的芳香族化合物可包含取代的官能基。取代的官能基可相對於有機還原劑對稱地加以排列（例如在芳香族化合物的對位加以取代），使得有機還原劑可均勻地加以分開。若官能基係非對稱地加以配置，則電負度將偏移且可能不會產生自由基。因此，在苯偶姻衍生物的情況下，官能基可在苯偶姻的兩側對稱地加以修飾。

【0046】 官能基的特徵是其電負度（更為拉電子性）及其電正度（更為推電子性）。有機還原劑的還原能力可藉由將較電正性的官能基增加至芳香族化合物而加以增強。此可加速形成金屬奈米線的反應。然而，若較電負性的官能基係增加至芳香族化合物，則有機還原劑的還原能力係由於在自由基位置處之減少的電負度而加以降低。

【0047】 具有不同官能基的還原劑之反應速率之間的關係係針對使用圖3A-3E顯示之不同的官能基對稱修飾的苯偶姻而合成銅奈米線之五種不同的反應加以判定。每一反應保持固定的反應溫度、反應時間、及金屬鹽與還原劑之間的莫耳比。圖3A顯示作為還原劑的3,3'-二甲氧基苯偶姻，圖3B顯示了作為還

原劑的3,3'-二甲基苯偶姻，圖3C顯示作為還原劑的苯偶姻，圖3D顯示作為還原劑的3,3'-二氯苯偶姻，圖3E顯示作為還原劑的3,3'-二氟苯偶姻。具有甲氧基官能基的苯偶姻衍生物對應於五個反應中最快者，因為甲氧基官能基具有最強的推電子基。然而，隨著官能基變得較拉電子，反應速度變得較慢。

【0048】反應產率亦可能受到不同官能基的影響。針對分別與3,3'-二甲基苯偶姻、3,3'-二甲氧基苯偶姻、苯偶姻、3,3'-二氯苯偶姻、及3,3'-二氟苯偶姻反應之銅奈米線產物的產率係測得為94.0%、65.3%、31.3%、2.5%、及0%。因此，較拉電子的基團可能減慢反應及降低反應產率，甚至到完全沒有反應發生的程度。

【0049】使用不同官能基調節反應速率及反應產率可針對產生不同金屬之金屬奈米線開啟更多的可能性。較具反應性的有機還原劑不僅可產生較快的反應，亦可促進與較惰性的金屬離子反應。因此，除了銅奈米線之外的金屬奈米線可藉由增加有機還原劑的反應性而加以形成，即使此等金屬奈米線的金屬離子相較於銅離子係較低活性。

【0050】此外，不同的官能基對於調節反應速率及反應溫度可增加更多的靈活性。此意味著對於反應速率的調節，反應溫度係非唯一操縱單元。如前所述，增加的反應溫度可能導致較高的產率、較快的反應、及較小的奈米線直徑。然而，若溫度係太高，則可能熔化或以其他方式降解金屬奈米線。因此，針對改善反應速率及反應產率的調節，不同的官能基提供另一操縱單元。舉例而言，若銅奈米線係在200°C以上加以合成以達到期望的反應產率及速率但此等高溫開始熔化銅奈米線，則銅奈米線可在較低溫度下加以合成且同時仍達到反應的

理想產率及速率。此可發生於若有機還原劑係使用較具電正性的官能基加以修飾的情況下。

【0051】 除了不同官能基的選擇及調整反應溫度之外，用於調節反應速率及反應產率的另一操縱單元可為還原劑對金屬鹽的莫耳比。較高濃度的還原劑可導致較快的反應及較高的產率。然而，太多還原劑及較快的反應可能在反應中產生更大比例之不期望的奈米顆粒。在一些實施方式中，在有機還原劑與金屬鹽之間的莫耳比可在約1：1至1：30之間、或在約1：2至1：8之間、或約1：4。

【0052】 在一些實施方式中，反應時間可在特定的反應溫度下維持少至數分鐘至超過24小時。較多的時間可允許較多的產物生成。在一些實施方式中，反應混合物可在特定反應溫度下保持在約1小時和約24小時之間。

【0053】 有機還原劑可推廣至不同的金屬系統，包含銅、銀、及金。舉例而言，苯偶姻不僅如上述關於圖1A及1B所討論可用作產生銅奈米線的還原劑，苯偶姻亦可用作產生銀奈米線及金奈米線的還原劑。

【0054】 圖4A顯示在溶液中使用苯偶姻合成之銀奈米線的TEM影像。PVP、硝酸銀（ AgNO_3 ）、及苯偶姻係溶在乙二醇中，且接著加熱至約130至150 $^{\circ}\text{C}$ 幾個小時。銀奈米線係加以合成，其中銀奈米線的平均直徑可藉由改變反應溫度、PVP的濃度、及添加鹵素陰離子而加以調節。在一特定的實例中，銀奈米線係藉由將0.15 M聚乙炔吡咯烷酮（PVP，MW約55,000）及0.1 M AgNO_3 溶液在乙二醇中混合而加以合成。苯偶姻（2 mmol）係溶於乙二醇中，且溶液使用 N_2 沖洗以移除氧。接著，苯偶姻溶液係在氬保護下緩慢地加熱至130 $^{\circ}\text{C}$ 。3 mL等份的PVP溶液及3 mL的 AgNO_3 溶液係以逐滴方式同時注入。接著，在勻升至150 $^{\circ}\text{C}$ 之前使反應物反應10分鐘，在該150 $^{\circ}\text{C}$ 使混合物反應額外的一小時。產物係藉

由離心加以收集，且其係使用異丙醇洗滌3次。所得的奈米線具有約30至75 nm的直徑及約500 nm的長寬比。

【0055】 在其他特定的實例中，將鹵化物鹽添加至反應溶液造成甚至較薄之銀奈米線的形成。舉例而言，45 mg的 AgNO_3 、從0至約2.45 mg的 NaCl 、從2.25至約6.75 mg的 NaBr 、及從約40至70 mg的聚乙烯吡咯烷酮（PVP，MW約1,300,000）係溶於10 mL的乙二醇且在室溫攪拌30分鐘。至少500 mg的苯偶姻係添加進反應溶液中。用於薄之銀奈米線合成之試劑的合適莫耳比範圍為： AgNO_3 （銀鹽）： PVP ： NaCl （氯化物鹽）： NaBr （溴化物鹽）：苯偶姻係1：（1.4～2.4）：（0～0.16）：（0.083～0.25）：>7。混合物係從約室溫加熱至約150至170°C，例如150°C或160°C，且使用氮氣起泡通過反應溶液約15分鐘。當反應達到期望的溫度時， N_2 起泡係加以停止。反應混合物係靜置1小時且冷卻至室溫。所得的銀奈米線係藉由將丙酮添加至產物分散液中加以收集。根據生長溫度及使用之鹵化物陰離子的類型數量，當Cl及Br鹽之組合係加以使用時，奈米線的平均直徑範圍係例如從約20至40 nm，或當Br鹽係單獨加以使用時，奈米線的平均直徑範圍係從約12 nm至18 nm。奈米線的長寬比係約1000至3000。特定實例係加熱至約160°C之45 mg的 AgNO_3 、6.3 mg的 NaBr 、45 mg的聚乙烯吡咯烷酮（PVP，MW約1,300,000）、及500 mg苯偶姻，所得之銀奈米線直徑約12 nm，及長約10 μm ，如圖4B中所得之銀奈米線的TEM影像所示。

【0056】 圖4C顯示在溶液中使用苯偶姻合成之金奈米線的TEM影像。油胺、氯金酸（ HAuCl_4 ）、及苯偶姻係溶在己烷中，且接著混合物係在室溫下置放5小時。金奈米線係因此加以合成。在一特定實例中，金奈米線係藉由將溶在13 g己烷中之0.3 mg的油胺、22 mg的 HAuCl_4 及8.77 mg的苯偶姻在劇烈攪拌下混

合而加以合成。在溶液係澄清之後，混合物係在室溫下靜置5小時。產物係藉由離心加以收集且使用甲苯洗滌3次。

【0057】 如上所述，奈米線的直徑及形態結構、反應速度、反應產率、及其他特徵可藉由調整參數（諸如反應溫度及還原劑的化學性質）而加以調節。舉例而言，較小的奈米線可在較高溫度下加以合成。較小的奈米線在一些光電裝置中（諸如在顯示裝置中）可用於最小化光散射。在一些實施方式中，金屬奈米線的平均直徑可在約15 nm和約25 nm之間。較大的奈米線在最大化光散射中可為有用的，使得在一些光電裝置中（諸如光伏打裝置中）中可具有較大程度的光吸收。在一些實施方式中，金屬奈米線的平均直徑可在約50 nm和約100 nm之間。

【0058】 圖5顯示一光電裝置500之示例的橫剖面，該光電裝置500包含在玻璃基板508上加以置放的主動層504，該主動層504係被夾在兩個金屬奈米線膜502和506之間。

【0059】 眾所周知奈米線的長度對於實現電滲透係重要的。不受理論限制，可理解需要最小長度以在一給定的金屬含量下達到膜中的低薄膜電阻。奈米線的長度可在2到20 μm 之間，且更可能在約10 μm 。在一些反應條件下，長度可高達50-100 μm ，用於增加光學透射及較低混濁及散射。此對於一些顯示裝置應用係期望的。

【0060】 提供關於一些特定實施例及背景資訊之細節的額外揭示內容，係隨附文件中加以提供。

【0061】 雖然本文呈現及描述例示性的實施例及應用，但可能有許多變化及修改仍落入本揭示內容的概念、範疇、及精神中，且本技術領域中具有通常知識者在閱讀本申請案之後這些變化將變得明顯。因此，本發明的實施例應視

為例示性而非限制性，且本揭示內容的範圍係非限於本文給定的細節，而是可在隨附申請專利範圍的範疇及等同物之內加以修改。

【符號說明】

【0062】

- 500 光電裝置
- 502 金屬奈米線膜
- 504 主動層
- 506 金屬奈米線膜
- 508 玻璃基板



201816133

申請日:

IPC分類:

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 使用有機自由基之超薄金屬奈米線的合成**【英文發明名稱】** SYNTHESIS OF ULTRA-THIN METAL NANOWIRES USING ORGANIC FREE RADICALS**【中文】**

提供使用有機還原劑在溶液中合成金屬奈米線的方法。具有金屬鹽、有機還原劑、及溶劑的反應混合物可在溶液中加以提供，其中該溶劑包含表面配基或由表面配基所組成。該有機還原劑（諸如苯偶姻）可在反應混合物中分解，以形成將金屬鹽的金屬離子還原成金屬的有機自由基。溶劑的表面配基可在某種程度上與金屬配位，使得金屬奈米線係在溶液中加以形成。奈米線的直徑和形態結構、反應速度、反應產率、及其他特徵可藉由調整參數（諸如還原劑的反應溫度和化學性質）而加以調節。

【英文】

Provided are methods for synthesizing metal nanowires in solution using an organic reducing agent. A reaction mixture can be provided in solution with a metal salt, the organic reducing agent, and a solvent, where the solvent includes a surface ligand or consists of a surface ligand. The organic reducing agent, such as benzoin, can be decomposed in the reaction mixture to form organic free radicals that reduce metal ions of the metal salt into metal. The surface ligand of the solvent can coordinate with the metal in a manner so that metal nanowires are formed in solution. The diameter and

morphology of the nanowires, reaction speed, reaction yield, and other features may be tunable by adjusting parameters such as reaction temperature and chemistry of the reducing agent.

【指定代表圖】 圖 1A

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種製造金屬奈米線的方法，包含：

提供一反應混合物，該反應混合物包含一金屬鹽、一有機還原劑、及一溶劑，其中該溶劑包含一表面配基或由一表面配基所組成；

活化該反應混合物，以使該有機還原劑分解成一個以上有機自由基；及

還原該金屬鹽的金屬離子以在溶液中形成金屬奈米線。

【第2項】 如申請專利範圍第1項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑係一芳香族化合物。

【第3項】 如申請專利範圍第2項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑包含至少兩個苯基。

【第4項】 如申請專利範圍第3項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑包含苯偶姻。

【第5項】 如申請專利範圍第2項之製造金屬奈米線的方法，其中，該芳香族化合物係使用複數官能基在該芳香族化合物的對位加以取代。

【第6項】 如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該溶劑係一極性或非極性有機溶劑。

【第7項】 如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，活化該反應混合物的步驟包含：

將該反應混合物加熱且維持在一升高的溫度下，其中該升高的溫度係在約50°C和約300°C之間。

【第8項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，在形成金屬奈米線的過程中，該溶劑的該表面配基係與金屬奈米線的{100}刻面優先鍵結。

【第9項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該溶劑的該表面配基係油胺或聚乙烯吡咯烷酮（PVP）。

【第10項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑對該金屬鹽的莫耳比係在約1：2和約1：8之間。

【第11項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的平均直徑係在約15 nm和約25 nm之間。

【第12項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的平均直徑係在約50 nm和約100 nm之間。

【第13項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的長度係在1和100 μ m之間。

【第14項】如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的長度係在2和20 μ m之間。

【第15項】 如申請專利範圍第1-5項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線包含銅、銀、或金。

【第16項】 如申請專利範圍第15項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線包含銅。

【第17項】 一種透明導電電極，包含藉由申請專利範圍第1項之製造金屬奈米線之方法形成的金屬奈米線。

【第18項】 一種光伏打裝置，包含藉由申請專利範圍第1項之製造金屬奈米線之方法形成的金屬奈米線。

【第19項】 一種製造金屬奈米線的方法，包含：

提供一反應混合物，該反應混合物包括一金屬鹽、包含一對稱之苯偶姻的一有機還原劑、及包含一表面配基的一有機溶劑；

活化該反應混合物，以使該有機還原劑分解成一個以上有機自由基；及

還原該金屬鹽的金屬離子以在溶液中形成金屬奈米線。

【第20項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑包含苯偶姻。

【第21項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑包含對稱的二取代苯偶姻。

【第22項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑係選自由苯偶姻、對稱的二取代苯偶姻及其組合組成的群組。

【第23項】 如申請專利範圍第22項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑係苯偶姻。

【第24項】 如申請專利範圍第22項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑係一對稱的二取代苯偶姻。

【第25項】 如申請專利範圍第24項之製造金屬奈米線的方法，其中，該對稱的二取代苯偶姻係3,3'（對位）-二取代苯偶姻。

【第26項】 如申請專利範圍第22項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑係選自由3,3'-二烷基苯偶姻、3,3'-二烷氧基苯偶姻、3,3'-二鹵基苯偶姻及其組合組成的群組。

【第27項】 如申請專利範圍第19-26項其中任一者之製造金屬奈米線的方法，其中，該一個以上有機自由基包含苯甲醇自由基。

【第28項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，活化該反應混合物的步驟包含以一升高的溫度加熱該反應混合物。

【第29項】 如申請專利範圍第28項之製造金屬奈米線的方法，其中，活化該反應混合物的步驟包含：

將該反應混合物加熱且維持在該升高的溫度下，其中該升高的溫度係在約50°C和約300°C之間。

【第30項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，在形成金屬奈米線的過程中，該有機溶劑的該表面配基係與金屬奈米線的{100}刻面優先鍵結。

【第31項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該有機還原劑對該金屬鹽的莫耳比係在約1：2和約1：8之間。

【第32項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的平均直徑係在約15 nm和約25 nm之間。

【第33項】 如申請專利範圍第32項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的平均直徑係在約50 nm和約100 nm之間。

【第34項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的長度係在1和100 μ m之間。

【第35項】 如申請專利範圍第34項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線的長度係在2和20 μ m之間。

【第36項】 如申請專利範圍第19項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線包含選自由銅、銀、及金組成之群組之一金屬。

【第37項】 如申請專利範圍第36項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線係銅奈米線，該金屬鹽係銅鹽，包含該表面配基的該有機溶劑係油胺，且該活化步驟係加熱。

【第38項】 如申請專利範圍第37項之製造金屬奈米線的方法，其中，該銅鹽係CuCl₂。

【第39項】 如申請專利範圍第36項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線係銀奈米線，該金屬鹽係銀鹽，該有機溶劑係包含表面配基PVP的乙二醇，且該活化步驟係加熱。

【第40項】 如申請專利範圍第39項之製造金屬奈米線的方法，其中，該銀鹽係AgNO₃。

【第41項】 如申請專利範圍第40項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等銀奈米線的平均直徑係藉由改變反應溫度、PVP的濃度、及添加鹵陰離子而可調整。

【第42項】 如申請專利範圍第40項之製造金屬奈米線的方法，其中，用於銀奈米線合成之試劑的莫耳比範圍為：AgNO₃（銀鹽）：PVP：NaCl（氯化物鹽）：NaBr（溴化物鹽）：苯偶姻係1：（1.4~2.4）：（0~0.16）：（0.083~0.25）：>7。

【第43項】 如申請專利範圍第42項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等銀奈米線的直徑係在約12 nm和18 nm之間。

【第44項】 如申請專利範圍第43項之製造金屬奈米線的方法，其中，該方法包含將45 mg的AgNO₃、6.3 mg的NaBr、45 mg的聚乙烯吡咯烷酮（PVP，MW約1,300,000）、及500 mg苯偶姻加以混合而加熱至約160°C。

【第45項】 如申請專利範圍第44項之製造金屬奈米線的方法，其中，所得的銀奈米線係直徑約12 nm且約10 μm長。

【第46項】 如申請專利範圍第36項之製造金屬奈米線的方法，其中，該等金屬奈米線係金奈米線，該金屬鹽係金鹽，包含該表面配基的該有機溶劑係油胺，且該活化步驟係加熱。

【第47項】 如申請專利範圍第46項之製造金屬奈米線的方法，其中，該金鹽係HAuCl₄。

【第48項】 如申請專利範圍第36項之製造金屬奈米線的方法，其中，所得的金屬奈米線之平均直徑選自由以下組成的群組：在約10 nm和100 nm之間、在約10 nm和25 nm之間、在約10 nm和13 nm之間、在約12 nm和18 nm之間、約13 nm、約16 nm、在約15 nm和25 nm之間、在約20 nm和40 nm之間、在約30 nm和75 nm之間、及在約50 nm和100 nm之間。

【第49項】 一種透明導電電極，包含藉由申請專利範圍第19-48項任一者之製造金屬奈米線之方法形成的金屬奈米線。

【第50項】 一種光伏打裝置，包含藉由申請專利範圍第19-48項任一者之製造金屬奈米線之方法形成的金屬奈米線。

