(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 201228927 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100149624 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 12 月 29 日
(51)Int. Cl.： *B82Y40/00 (2011.01)*
(30)優先權：2011/01/14 美國 61/432,615
2011/05/23 美國 61/488,811
2011/05/23 美國 61/488,814
2011/06/23 美國 61/500,155
2011/12/15 美國 13/326,356
(71)申請人：保健潮流健康公司 (美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)
美國
(72)發明人：韋康 大衛R WHITCOMB, DAVID R. (US)；蘭斯登 威廉D RAMSDEN, WILLIAM D. (US)；林區 朵玲C LYNCH, DOREEN C. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 43 頁

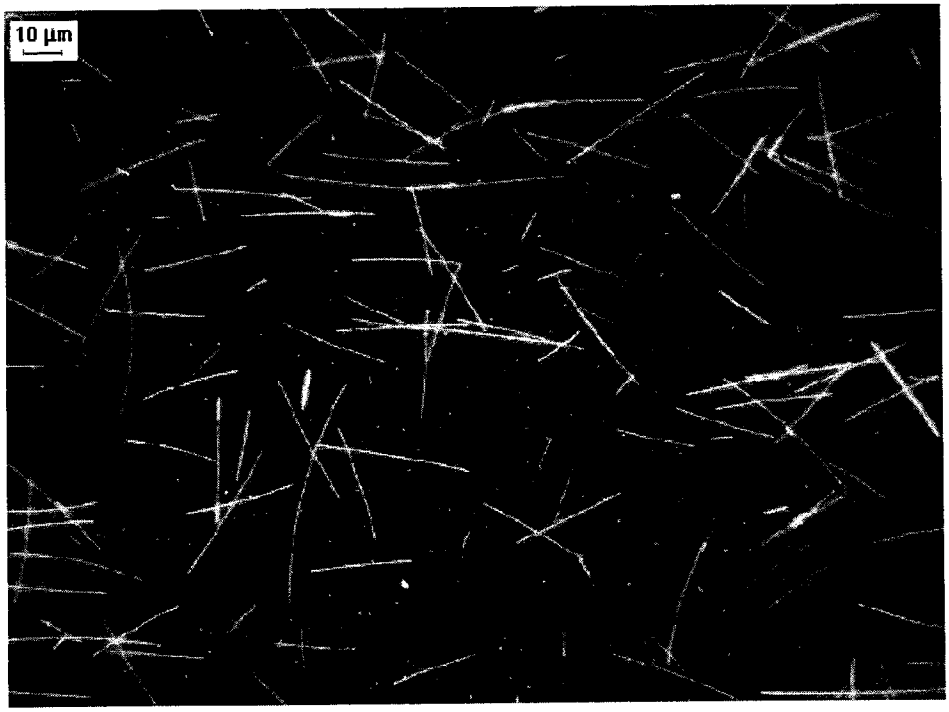
(54)名稱

奈米線之製法、組合物及物品

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES

(57)摘要

本發明揭示金屬奈米線之製法，組合物及物品。該等方法可製得具有可再現的均一直徑與長度之金屬奈米線，即使在不同觸媒濃度存在下。該等金屬奈米線可用於電子應用。



(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 201228927 A1
(43)公開日： 中華民國 101 (2012) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：100149624 (22)申請日： 中華民國 100 (2011) 年 12 月 29 日
(51)Int. Cl.： *B82Y40/00 (2011.01)*
(30)優先權：2011/01/14 美國 61/432,615
2011/05/23 美國 61/488,811
2011/05/23 美國 61/488,814
2011/06/23 美國 61/500,155
2011/12/15 美國 13/326,356
(71)申請人：保健潮流健康公司 (美國) CARESTREAM HEALTH, INC. (US)
美國
(72)發明人：韋康 大衛R WHITCOMB, DAVID R. (US)；蘭斯登 威廉D RAMSDEN, WILLIAM D. (US)；林區 朵玲C LYNCH, DOREEN C. (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：12 共 43 頁

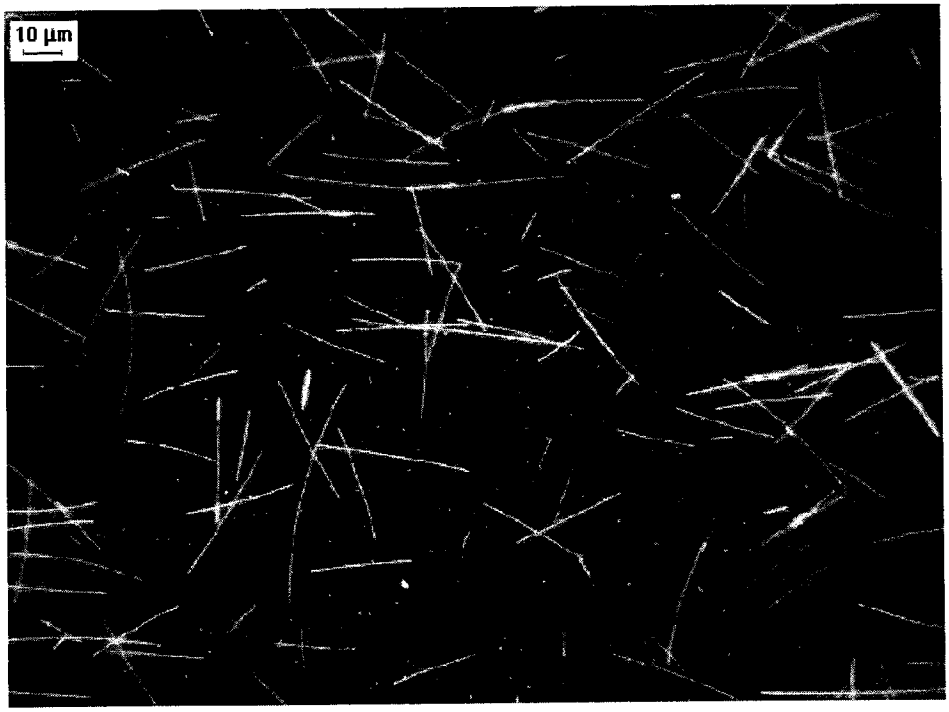
(54)名稱

奈米線之製法、組合物及物品

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES

(57)摘要

本發明揭示金屬奈米線之製法，組合物及物品。該等方法可製得具有可再現的均一直徑與長度之金屬奈米線，即使在不同觸媒濃度存在下。該等金屬奈米線可用於電子應用。



六、發明說明：

【先前技術】

悉知銀奈米線(10-200縱橫比)的常見制法。參見，例如，*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, *48*, 60, Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak，該文獻係以引用的方式全文併入文中。該等製法通常採用Fe^{2+}或Cu^{2+}離子以「催化」其他形態之線形成。但是，不了解具有所需長度及寬度的銀奈米線之受控制法。例如，Fe^{2+}製得多種長度或厚度而Cu^{2+}製得對多種應用而言過厚的線。

當使用鐵或銅時，其等一般係以金屬鹵化物$FeCl_2$或$CuCl_2$提供。參見，例如，B. Wiley等人，*Nano Letters*, 2004, *4*, 1733-1739及K.E.Korte等人，*J. Mats. Chem.*, 2008, *18*, 437。其他金屬鹵化物已用於奈米線合成。參見，例如，J. Jiu, K. Murai, D. Kim, K. Kim, K. Suganuma, *Mat. Chem. & Phys.*, 2009, *114*, 333，其提及NaCl、$CoCl_2$、$CuCl_2$、$NiCl_2$及$ZnCl_2$，及2010年8月9日S. Nandikonda,「Microwave Assisted Synthesis of Silver Nanorods,」M.S. Thesis, Auburn University, Auburn, Alabama, USA，其提及NaCl、KCl、$MgCl_2$、$CaCl_2$、$MnCl_2$、$CuCl_2$、及$FeCl_3$。例如，D. Chen等人，*J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, 2011, *22(1)*, 6-13；L. Hu等人，*ACS Nano*, 2010, *4(5)*, 2955-2963；及C. Chen等人，*Nanotechnology*, 2006, *17*, 3933中揭示KBr之用途。例如，L. Zhou等人，*Appl. Phys. Letters*, 2009, *94*, 153102中揭示NaBr之用途。

亦參見S. Murali等人，*Langmuir*, 2010, *26(13)*, 11176-83；Z. C. Li等人，*Micro & Nano Letters*, 2011, *6(2)*, 90-93；及B. J. Wiley等人，*Langmuir*, 2005, *21*, 8077。

日本專利申請公開案第2009-155674號揭示$SnCl_4$之用途。美國專利申請公開案第2010/0148132號揭示NaCl、KCl、$CaCl_2$、$MgCl_2$、及$ZnCl_2$之用途。美國專利申請公開案第2008/0210052號與第2011/0048170號揭示氯化四級銨之用途。

【發明內容】

至少一第一實施例提供一種方法，該方法包含提供可形成至少一鹵素離子的至少一化合物，其中該化合物包含至少一第一原子、鍵接該至少一第一原子之至少一鹵素原子、及鍵接該至少一第一原子之至少一碳原子；及在該至少一化合物或該至少一鹵素離子中之至少一者存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。在該等方法中，該至少一第一原子與該至少一鹵素原子之負電性差異之絕對值可大於約0.4鮑林單位並小於約2.0鮑林單位。

在該等方法中，例如，該至少一第一原子可包含硼原子、氮原子、磷原子、矽原子、硫原子、硒原子、或碳原子中之至少一者。或，在一些情況中，該至少一第一原子可包含硼原子、磷原子、矽原子、或碳原子中之至少一者。

在一些情況中，例如，該至少一鹵素離子可包含至少一氯離子、溴離子、或碘離子。或，在一些情況中，該至少

一鹵素離子可包含至少一氯離子或溴離子。

在至少一些實施例中，該至少一化合物可包含至少一碳陽離子。例如，該碳陽離子可為一級碳陽離子、二級碳陽離子或三級碳陽離子。

該至少一化合物之非限制性實例為二乙基二氯矽烷、苯基膦醯二氯、二氯苯基硼烷、及三苯基氯甲烷。

在至少一些實施例中，該等方法可進一步包含藉由溶劑分解該至少一化合物形成至少一第一鹵素離子。例如，溶劑分解可包含水解、醇解、糖原酵解、酸解、胺解或氨解中之一或多者。

在至少一些情況中，例如，該至少一第一金屬包含來自IUPAC群11之至少一元素或至少一貨幣金屬。該至少一第一金屬之實例為銀。

其他實施例提供藉由該等方法製得之至少一第一金屬。另其他實施例提供包含藉由該等方法製得之至少一第一金屬之奈米線。

至少一第二實施例提供一種方法，該方法包含提供一種組合物，該組合物包含一定量之可形成至少一鹵素離子之至少一有機矽鹵化物；及在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。例如，該至少一有機矽鹵化物化合物可包含鍵接至少一鹵素原子之至少一矽原子，或鍵接至少兩個鹵素原子之至少一矽原子。例如，該至少一鹵素離子可包含至少一氯離子。例如，該至少一第一銀金屬離子可包含選自IUPAC群11之至少一元素、或至

少一貨幣金屬離子、或至少一銀離子。例如，該至少一有機矽鹵化物化合物可包含鍵接至少一鹵素原子之一矽原子，其中該矽原子亦鍵接至少一碳原子，或其可包含鍵接至少一鹵素原子之一矽原子，其中該矽原子亦鍵接至少兩個碳原子，或，例如，其可包含二乙基二氯矽烷。

在至少一些實施例中，該等方法進一步包含藉由選擇至少一有機矽鹵化物化合物、選擇組合物中至少一有機矽鹵化物化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

其他實施例進一步提供根據該等實施例製得的至少一第一金屬產物。例如，該等產物可包含至少一奈米線。

另其他實施例進一步提供一種物品，該物品包含根據該等實施例製得的至少一第一金屬產物。例如，該等物品可包含電子設備。

至少一第三實施例提供一種方法，該方法包含提供一組合物，該組合物包含可形成至少一鹵素離子之至少一化合物，其中該化合物包含硼原子、氮原子、磷原子、硫原子、或硒原子中之至少一者；及在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。例如，該化合物可包含鍵接至少一鹵素原子及至少一碳原子之至少一第一原子。例如，該第一原子可包含硼原子、氮原子、磷原子、硫原子、或硒原子中之至少一者。該至少一化合物之實例為苯基膦醯二氯。在至少一些實施例中，該至少一鹵素離子包含至少一氯離子。例如，該至少一第一金屬離子

可包含來自IUPAC群11之至少一元素、或至少一貨幣金屬離子，諸如，例如，銀離子。

在至少一些實施例中，該等方法可進一步包含藉由選擇至少一化合物、選擇組合物中至少一化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

在至少一些實施例中，還原可在原子序數不同於該至少一第一金屬離子的至少一第二金屬或金屬離子存在下進行。

其他實施例提供藉由該等方法製得的至少一第一金屬產物。例如，該產物可包含至少一奈米線。

另其他實施例提供一種物品，該物品包含藉由該等方法製得的至少一第一金屬產物。

至少一第四實施例包含一種方法，該方法包含提供一定量之至少一有機鹵化物化合物，其中該化合物可形成至少一碳陽離子及至少一鹵素離子，及在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。

在至少一些實施例中，該至少一有機鹵化物化合物可包含鍵接至少一鹵素原子亦及藉由至少一碳-碳鍵鍵接至少一芳香環之一碳原子。或，該碳原子可鍵接至少一鹵素原子，亦及藉由至少兩個碳-碳鍵鍵接至少兩個芳香環。或，該碳原子可鍵接至少一鹵素原子，亦及藉由至少三個碳-碳鍵鍵接三個芳香環。例如，該化合物可包含三苯基氯甲烷。

在至少一些實施例中，該至少一碳陽離子包含至少一二

級碳陽離子或三級碳陽離子，或該至少一碳陽離子包含至少一三級碳陽離子。

在一些情況中，該至少一鹵素離子包含氯離子或溴離子，或該至少一鹵素離子包含至少一氯離子。

在至少一些實施例中，該等方法可進一步包含藉由選擇至少一有機鹵化物化合物、選擇組合物中至少一有機鹵化物化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

其他實施例提供藉由該等方法製得的至少一第一金屬產物。例如，該產物可包含至少一奈米線。

另其他實施例提供一種物品，該物品包含藉由該等方法製得的至少一第一金屬產物。

參閱圖式簡單說明、圖式、發明內容、示例性實施例、實例及隨後之實施例，可更好地理解該等實施例及其他變化及修改例。所提供之任何實施例僅係以說明性實例給出。其他內在可達成之合意目標及優勢可由熟習此項技術者思及或顯而易知。本發明係由隨附技術方案界定。

【實施方式】

本發明中所參照之所有公開案、專利、及專利文獻係以引用的方式全文併入文中，如同個別地以引用的方式併入一般。

2011年1月14日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/432,615號；2011年5月23日申請之題為

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/488,811號；2011年5月23日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/488,814號；及2011年6月23日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/500,155號分別係以引用的方式全文併入文中。

至少一些實施例提供一種方法，該方法在金屬離子還原中採用可形成至少一鹵素離子之至少一化合物，其中該還原係在至少一化合物或至少一鹵素離子存在下進行。該等化合物包含鍵接至少一碳原子及至少一鹵素原子之至少一第一原子。該至少一第一原子與該至少一鹵素原子間之鍵可稱為「極性共價」鍵，在本申請案中此意指該至少一第一原子與該至少一鹵素原子之負電性差異之絕對值係大於約0.4鮑林單位並小於約2.0鮑林單位。例如，該等方法可製得具有可再現的均一直徑與長度之金屬奈米線，即使在濃度每批間不同之至少一化合物存在下。

金屬離子與金屬產物

一些實施例提供包含將金屬離子還原為金屬之方法。該等金屬離子可稱為「可還原金屬離子」，意指在一組反應條件下可還原為金屬之金屬離子。在該等方法中，例如，該金屬離子可包含至少一IUPAC群11元素之離子或至少一貨幣金屬離子。該貨幣金屬離子為包含銅、銀及金之貨幣

金屬中一或多者之離子。在一些情況中，該等金屬離子可以鹽提供。例如，銀陽離子可例如以硝酸銀提供。

在該等實施例中，該至少一金屬為至少一金屬離子還原得到之金屬。例如，銀為銀陽離子還原得到的金屬。

包含碳、鹵素與極性共價鍵之化合物

一些實施例提供一種方法，該方法包含在至少一化合物或鹵素離子存在下，將金屬離子還原為金屬，其中該化合物包含鍵接至少一碳原子與至少一鹵素原子之至少一第一原子，其中該至少一第一原子與該至少一鹵素原子間之鍵為「極性共价」鍵，對本發明而言，意指該至少一第一原子與該至少一鹵素原子之負電性差異之絕對值係大於約0.4鮑林單位並小於約2.0鮑林單位。

該等化合物於金屬離子還原中之用途可允許提供鹵素離子，同時不需提供觸媒金屬陽離子或其他非質子陽離子。在傳統奈米線合成方法中，鹵素離子係與觸媒金屬陽離子或其他非質子陽離子以取決於含鹵素化合物之性質之化學計量比提供。雖然不期望受理論限制，但咸信該等陽離子之存在可影響形成奈米線之能力及所形成奈米線之形態。本發明之方法與組合物可另提供具有可再現的均一直徑與長度之金屬奈米線，即使在濃度每批間不同之至少一化合物存在下。

在該等方法中，例如，該至少一第一原子可包含硼原子、氮原子、磷原子、矽原子、硫原子、硒原子、或碳原子中至少一者。或，在一些情況中，該至少一第一原子可

包含硼原子、磷原子、矽原子、或碳原子中至少一者。

在一些情況中，例如，該至少一鹵素離子可包含至少一氯離子、溴離子、或碘離子。或，在一些情況中，該至少一鹵素離子可包含至少一氯離子或溴離子。

該至少一化合物之非限制性實例為二乙基二氯矽烷、苯基膦醯二氯、二氯苯基硼烷、及三苯基氯甲烷。

該至少一化合物之其他非限制性實例為具有以下化學式之化合物：R_xSiX_y，其中 x+y=4 且 y 不為零；化合物 R_xBX_y，其中 x+y=3 且 y 不為零；硼唑 $R_xB_3N_3X_y$，其中 x+y=3 且 y 不為零；R_xPX_y，其中 x+y=3 且 y 不為零；R_xPOX_y，其中 x+y=3 且 y 不為零；酸性鹵化物 RCOX；R_xCX_y，其中 x+y=4 且 y 不為零；及 $R_xH_zCX_y$，其中 x+y+z=4，且 x 與 y 不為零。在該等式中，X 表示鹵素原子且 R 表示烷基、經取代之烷基、芳基、或經取代之芳基。經取代之烷基或芳基可包含鹵素、烷氧基、胺類等。

在至少一些實施例中，該至少一化合物可形成至少一碳陽離子與至少一鹵素離子。例如，該化合物可包含鍵接至少一鹵素原子亦及藉由至少一碳-碳鍵鍵接至少一芳香環之一碳原子；或例如，該化合物可包含鍵接至少一鹵素原子亦及藉由至少二個碳-碳鍵鍵接至少兩個芳香環之一碳原子；或例如，該化合物可包含鍵接一鹵素原子亦及藉由至少三個碳-碳鍵鍵接三個芳香環之一碳原子。在一些情況中，該碳陽離子可包含至少一二級碳陽離子或三級碳陽離子，或該至少一碳陽離子包含至少一三級碳陽離子。例

如，該化合物可包含三苯基氯甲烷。

溶劑分解

在至少一些實施例中，該等方法可進一步包含藉由溶劑分解至少一化合物形成至少一第一鹵素離子。溶劑分解為一種親核取代，其中親核試劑為一種溶劑分子。例如，溶劑分解可包含水解、醇解、糖原酵解、酸解、胺解或氨解中之一或多者。

在一些實施例中，溶劑分解可於反應混合物中進行，該反應混合物可例如包含一或多種多元醇，諸如，例如，乙二醇、丙二醇、丁二醇、甘油、糖、碳水化合物等。

至少一化合物之溶劑分解可提供鹵素離子，而無需同時引入觸媒金屬離子或其他非質子陽離子。不期望受理論限制，咸信該至少一第一原子與該至少一鹵素原子間之極性共价鍵之溶劑分解可製得鹵素離子與質子或質子性陽離子。

藉由移除鹵素離子與非質子陽離子間之傳統化學計量鍵，可在低含量非質子陽離子存在下或甚至存在一點或不存在非質子陽離子下還原金屬離子。

奈米結構、奈米線、及物品

在一些實施例中，藉由該等方法形成之金屬產物為奈米結構，諸如，例如，一維奈米結構。奈米結構為至少一「奈米尺度」尺寸小於300 nm之結構。該等奈米結構之實例為奈米桿、奈米線、奈米管、奈米錐、奈米柱、奈米板等。「一維」奈米結構之一尺寸較另兩個奈米尺度尺寸大

很多，諸如，例如，大至少約10倍或至少約100倍或至少約200倍或至少約1000倍。

在一些情況中，該一維奈米結構可包含奈米線。奈米線為一維奈米結構，其中兩短尺寸(厚度尺寸)係小於300 nm，較佳小於100 nm，而第三尺寸(長度尺寸)係大於1微米，較佳大於10微米，縱橫比(長度尺寸與兩厚度尺寸中較大尺寸之比)係大於5。在值得一提的可行性用途中，奈米線在電子裝置中係以導體或在光學裝置中係以元件使用。銀奈米線較佳係用於一些該等應用中。

該等方法可用於製造除奈米線之奈米結構，諸如，例如，奈米塊、奈米桿、奈米錐、奈米管等。可將奈米線及其他奈米結構產物併入物品中，該等物品諸如，例如，電子顯示器、觸摸螢幕、可攜式電話、行動電話、電腦顯示器、膝上型電腦、平板型電腦、購買點資訊站、音樂播放器、電視、電子遊樂器、電子書閱讀器、透明電極、太陽能電池、發光二極體、其他電子裝置、醫學成像裝置、醫學成像媒體等。

製造方法

製造奈米結構(諸如，例如，奈米線)之一常見方法為「多元醇」法。該方法係闡述於，例如，*Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60, Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak中，該文獻係以引用的方式全文併入文中。該等方法一般將金屬陽離子(諸如，例如，銀陽離子)還原為所需金屬奈米結構產物(諸如，例如，銀奈米線)。該還原可

於反應混合物中進行，該反應混合物可例如包含一或多種多元醇，諸如，例如，乙二醇(EG)、丙二醇、丁二醇、甘油、糖、碳水化合物等；一或多種保護劑，諸如，例如，聚乙烯基吡咯烷酮(亦稱為聚乙烯基吡咯啶酮或PVP)，其他極性聚合物或共聚物、表面活性劑、酸等；及一或多種金屬離子。此等及其他組分可用於該等反應混合物中，如該技術中所知。該還原可例如在約120℃至約190℃，或約80℃至約190℃之一或多個溫度下進行。

實例性實施例

2011年1月14日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/432,615號揭示以下14個非限制性實例性實施例，該申請案之全文係以引用的方式併入文中：

A. 一種方法，該方法包含：

提供一種組合物，該組合物包含一定量之至少一有機矽鹵化物化合物，該化合物可形成至少一鹵素離子；及

在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。

B. 如實施例A之方法，其中該至少一有機矽鹵化物化合物包含鍵接至少一鹵素原子之至少一矽原子。

C. 如實施例A之方法，其中該至少一有機矽鹵化物化合物包含鍵接至少兩個鹵素原子之至少一矽原子。

D. 如實施例A之方法，其中該至少一鹵素離子包含至少一氯離子。

E. 如實施例A之方法，其中該至少一第一金屬離子包含來自IUPAC群11之至少一元素。

F. 如實施例A之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一貨幣金屬離子。

G. 如實施例A之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一銀離子。

H. 如實施例A之方法，其中該至少一有機矽鹵化物化合物包含鍵接至少一鹵素原子之一矽原子，該矽原子亦鍵接至少一碳原子。

J. 如實施例A之方法，其中該至少一有機矽鹵化物化合物包含鍵接至少一鹵素原子之一矽原子，該矽原子亦鍵接至少兩個碳原子。

K. 如實施例A之方法，其中該至少一有機矽鹵化物化合物包含二乙基二氯矽烷。

L. 如實施例A之方法，其進一步包含藉由選擇至少一有機矽鹵化物化合物、選擇組合物中至少一有機矽鹵化物化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

M. 至少一第一金屬產物，其藉由實施例A之方法製造。

N. 如實施例M之至少一第一金屬產物，該至少一產物包含至少一奈米線。

P. 一種物品，該物品包含如實施例M之至少一第一金屬產物。

2011年5月23日申請之題為NANOWIRE PREPARATION

METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/488,814號揭示以下12個非限制性實例性實施例，該申請案之全文係以引用的方式併入文中：

Q. 一種方法，該方法包含：

提供一組合物，該組合物包含可形成至少一鹵素離子之至少一化合物，該化合物包含硼原子、氮原子、磷原子、硫原子、或硒原子中之至少一者；及

在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。

R. 如實施例Q之方法，其中該化合物包含鍵接至少一鹵素原子及至少一碳原子之至少一第一原子。

S. 如實施例R之方法，其中該至少一第一原子包含硼原子、氮原子、磷原子、硫原子、或硒原子中之至少一者。

T. 如實施例Q之方法，其中該至少一化合物包含苯基膦醯二氯。

U. 如實施例Q之方法，其中該至少一鹵素離子包含至少一氯離子。

V. 如實施例Q之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一來自IUPAC群11之元素。

W. 如實施例Q之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一貨幣金屬離子。

X. 如實施例Q之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一銀離子。

Y. 如實施例Q之方法，其進一步包含：

藉由選擇至少一化合物、選擇組合物中至少一化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

Z. 如實施例Q之方法，其中該還原係在原子序數不同於該至少一第一金屬離子之至少一第二金屬或金屬離子存在下進行。

AA. 至少一第一金屬產物，其藉由實施例Q之方法製造。

AB. 如實施例AA之至少一第一金屬產物，該至少一產物包含至少一奈米線。

AC. 一種物品，該物品包含如實施例AA之至少一第一金屬產物。

2011年6月23日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/500,155號揭示以下17個非限制性實例性實施例，該申請案之全文係以引用的方式併入文中：

AD. 一種方法，該方法包含：

提供至少一化合物，該化合物包含至少一第一原子與至少一第二原子，該至少一第一原子包含來自IUPAC群13之至少一原子且該至少一第二原子包含至少一鹵素原子；及

在該至少一第一原子存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬。

AE. 如實施例AD之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一貨幣金屬離子。

AF. 如實施例AD之方法，其中該至少一第一金屬離子包

含至少一來自IUPAC群11之元素之離子。

AG. 如實施例AD之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一銀離子。

AH. 如實施例AD之方法，其中該至少一第一原子包含硼。

AJ. 如實施例AD之方法，其中該至少一第二原子包含氯、溴、或碘中至少一者。

AK. 如實施例AD之方法，其中該至少一第二原子包含氯。

AL. 如實施例AD之方法，其中該化合物包含至少一硼-碳鍵。

AM. 如實施例AD之方法，其中該化合物包含至少一硼-鹵素鍵。

AN. 如實施例AD之方法，其中該化合物包含至少一硼-碳鍵與至少一硼-鹵素鍵。

AP. 如實施例AD之方法，其中該化合物包含二氯苯基硼烷。

AQ. 如實施例AD之方法，其中該還原係在至少一第二原子存在下進行。

AR. 如實施例AD之方法，其中該還原係在一或多種保護劑或多元醇存在下進行。

AS. 至少一種第一金屬，其藉由實施例AD製造。

AT. 至少一種物品，該物品包含如實施例AS之至少一第一金屬。

AU. 如實施例AT之物品，其中該至少一第一金屬包含一或多種奈米線、奈米塊、奈米桿、奈米錐、或奈米管。

AV. 如實施例AT之物品，該物品包含以下至少一者：電子顯示器、觸摸螢幕、可攜式電話、行動電話、電腦顯示器、膝上型電腦、平板型電腦、購買點資訊站、音樂播放器、電視、電子遊樂器、電子書閱讀器、透明電極、太陽能電池、發光二極體、電子裝置、醫學成像裝置、或醫學成像媒體。

2011年5月23日申請之題為NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES之美國臨時申請案第61/488,811號揭示以下14個非限制性實例性實施例，該申請案之全文係以引用的方式併入文中：

AW. 一種方法，該方法包含：

提供一種組合物，該組合物包含一定量的至少一有機鹵化物化合物，該化合物可形成至少一碳陽離子及至少一鹵素離子；及

在該組合物存在下，將至少一第一金屬離子還原成至少一第一金屬。

AX. 如實施例AW之方法，其中該至少一碳陽離子包含至少一二級碳陽離子或三級碳陽離子。

AY. 如實施例AW之方法，其中該至少一碳陽離子包含至少一三級碳陽離子。

AZ. 如實施例AW之方法，其中該至少一鹵素離子包含至少一氯離子。

BA. 如實施例AW之方法，其中該至少一第一金屬離子包含來自IUPAC群11之至少一元素。

BB. 如實施例AW之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一貨幣金屬離子。

BC. 如實施例AW之方法，其中該至少一第一金屬離子包含至少一銀離子。

BD. 如實施例AW之方法，其中該至少一有機鹵化物化合物包含鍵接至少一鹵素原子之一碳原子，該碳原子亦經至少一碳-碳鍵鍵接至少一芳香環。

BE. 如實施例AW之方法，其中該至少一有機鹵化物化合物包含鍵接至少一鹵素原子之一碳原子，該碳原子亦經至少兩個碳-碳鍵鍵接至少兩個芳香環。

BF. 如實施例AW之方法，其中該至少一有機鹵化物化合物包含三苯基氯甲烷。

BG. 如實施例AW之方法，其進一步包含：

藉由選擇至少一有機鹵化物化合物、選擇組合物中至少一有機鹵化物化合物之量、或選擇至少一還原溫度中至少一者來調整鹵化物之生成速率。

BH. 至少一第一金屬產物，其藉由實施例AW之方法製造。

BJ. 如實施例BH之至少一第一金屬產物，該至少一產物包含至少一奈米線。

BK. 一種物品，該物品包含如實施例BH之至少一第一金屬產物。

實例

實例1

將0.20 g新鮮製得的52 mM 二乙基二氯矽烷之EG溶液與3.3 g之3 mM 乙醯丙酮亞鐵(II)之乙二醇(EG)溶液加入含有280 mL乙二醇(EG)之500 mL反應燒瓶中。在室溫下，利用玻璃吸移管藉由將N_2鼓入該溶液中至少2小時來汽提該溶液中至少一些溶解氣體，同時以100 rpm進行機械攪拌。(此操作在下文稱為「除氣」)。對0.77 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP，55,000重均分子量)之EG溶液與0.25 M $AgNO_3$之EG溶液進行N_2除氣，然後製得各20 mL注射器。在N_2下，將該反應混合物加熱至145℃，然後藉由12規格Teflon®注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在145℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖1顯示銀奈米線產物之光學顯微鏡圖片。

實例2

利用TEFLON®氟聚合物管對含有280 mL乙二醇(EG)之500 mL反應燒瓶進行N_2除氣，同時在100 rpm下攪拌2小時。將0.10 g新鮮製得的0.40 M苯基膦醯二氯之EG溶液與3.3 g之3 mM 乙醯丙酮亞鐵(II)之EG溶液加入該EG中。然後，收縮該氟聚合物管以提供0.5 L/min清洗速率之反應燒瓶頂部空間的氮氣覆蓋。對0.84 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP，55,000重均分子量)之EG溶液與0.25 M $AgNO_3$之EG溶液進行N_2除氣，然後製得各20 mL注射器。使該反應混

合物在N_2下加熱至155℃，然後藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在155℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖2顯示未純化之銀奈米線產物之光學顯微鏡圖片。

實例3

藉由將氮氣鼓入其中而對含有280 mL乙二醇(EG)之500 mL反應燒瓶進行一整夜除氣。將1.3 g新鮮製得的31 mM二氯苯基硼烷之EG溶液加入該燒瓶中。在氮氣下，使該反應混合物加熱至145℃。對0.77 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP，55,000重均分子量)之EG原液與0.25 M $AgNO_3$之EG原液進行N_2除氣。製得PVP與$AgNO_3$溶液之20 mL注射器，然後藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加至該反應燒瓶中。使該反應混合物在145℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖3顯示銀奈米線產物之光學顯微照片。

實例4

將2.5 g新鮮製得的81 mM二乙基二氯矽烷之EG溶液加入含有280 mL乙二醇(EG)之500 mL反應燒瓶中。在室溫下，利用TEFLON®氟聚合物管藉由將N_2鼓入該溶液中一整夜來對該溶液進行除氣，同時在100 rpm下進行機械攪拌。(此操作在下文稱為「除氣」)。對0.84 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP，55,000重均分子量)之EG溶液與0.25 M $AgNO_3$之EG溶液進行N_2除氣，然後製得各20 mL注射器。使該反應混

合物在N_2下加熱至145℃，然後藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在145℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖4顯示銀奈米線產物之光學顯微鏡圖片。根據至少100根線的測量值，奈米線具有64.9±16.5 nm之平均直徑與15.5± μm之平均長度。

實例5-7

重複實例4之步驟，變化所採用的二乙基二氯矽烷/EG觸媒溶液量及濃度。該等結果連同實例4之結果顯示於表I中。平均直徑與長度在測試觸媒溶液的範圍內輕微變化。

實例8(對比)

將280 mL乙二醇(EG)與1.4 g新鮮製得的15 mM $IrCl_3 \cdot 3H_2O$之EG分散液加入500 mL反應燒瓶中。在室溫下，利用玻璃吸移管藉由將N_2鼓入該溶液中對該溶液進行2小時除氣，同時在100 rpm下進行機械攪拌。亦藉由將N_2鼓入溶液中至少60分鐘而對0.25 M $AgNO_3$之EG原液與0.84 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)之EG原液進行除氣。使兩注射器各負載20 mL $AgNO_3$與PVP溶液。使該反應混合物在N_2下加熱至155℃，並藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在155℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖5顯示反應60分鐘後的反應混合物。可見到奈米顆粒、微粒，及僅少量短奈米線。

實例9(對比)

重複實例8之步驟，利用2.9 g新鮮製得的7.0 mM K_2IrCl_6之EG分散液，替代$IrCl_3 \cdot 3H_2O$分散液。該反應在145℃下進行，而非155℃。

圖6顯示反應90分鐘後之反應混合物。僅可見少量細奈米線。

實例10(對比)

重複實例8之步驟，利用2.3 g新鮮製得的7.0 mM $InCl_3 \cdot 4H_2O$之EG分散液，替代$IrCl_3 \cdot 3H_2O$分散液。

圖7顯示反應90分鐘後之反應混合物。未見到奈米線。

實例11(對比)

將50 mL乙二醇(EG)與0.29 g 7.0 mM $AuCl_3$之EG溶液加入100 mL反應燒瓶中。在室溫下，利用玻璃吸移管藉由將N_2鼓入溶液中對該溶液進行2小時除氣，同時在100 rpm下進行機械攪拌。亦藉由將N_2鼓入溶液中至少60分鐘而對0.25 M $AgNO_3$之EG原液及0.84 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)之EG原液進行除氣。使兩注射器各負載3 mL $AgNO_3$與PVP溶液。使該反應混合物在N_2下加熱至145℃，然後藉由20規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在145℃下保持150分鐘，然後冷卻至室溫。

反應15、30、60、90、120、及150分鐘後取得的樣品僅含有奈米顆粒，而無奈米線。

實例12(對比)

在室溫下，利用經TEFLON®氟聚合物管導入液面下方的氮氣，對包含300 mL乙二醇(EG)、2.2 g聚乙烯基吡咯烷酮(PVP，55,000重均分子量)、及9.2 mg四氯化鈀雙(四氫呋喃)加合物的500 mL反應燒瓶進行一整夜除氣。然後，將該管自液體收縮以提供約0.5 L/min之反應燒瓶頂部空間的氮氣覆蓋，然後，將攪拌燒瓶加熱至145℃。亦對0.50 M $AgNO_3$之EG原液進行氮氣除氣，隨後製造20 mL除氣溶液之注射器。再藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$溶液。使該燒瓶在溫度下保持60分鐘，然後冷卻至室溫。

圖8顯示奈米線產物之光學顯微照片，根據100根線的測量值，該奈米線產物具有253.5±133.0 nm之平均直徑與8.7±5.5 μm之平均長度。

實例13(對比)

重複實例12之步驟，利用6.9 mg四氯化鉑雙(四氫呋喃)加合物替代含鈀加合物。圖9顯示銀奈米線產物之光學顯微照片，根據100根線的測量值，該銀奈米線產物具有147.3±50.0 nm之平均直徑與15.6±12.0 μm之平均長度。

實例14(對比)

重複實例12之步驟，利用9.9 mg氯化鉭(V)。圖10顯示銀奈米線產物之光學顯微照片，根據100根線的測量值，該銀奈米線產物具有215±119 nm之平均直徑與10.6±6.5 μm之平均長度。

實例15

將7.3 mg三苯基氯甲烷與3.3 g之3 mM乙醯丙酮亞鐵(II)之乙二醇(EG)溶液加入含有280 mL乙二醇(EG)的500 mL反應燒瓶中。利用玻璃吸移管對該反應混合物進行N_2除氣，同時在100 rpm下攪拌2小時。對0.77 M聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)之EG溶液與0.25 M $AgNO_3$之EG溶液進行N_2除氣，然後製備各20 mL注射器。使該反應混合物在N_2下加熱至155℃，然後藉由12規格TEFLON®氟聚合物注射器針頭在25分鐘內以恆定速率添加$AgNO_3$與PVP溶液。使該反應在145℃下保持90分鐘，然後冷卻至室溫。

圖11顯示奈米線產物之光學顯微照片。

實例16

重複實例15之步驟，但使用0.16 g新鮮製得的0.27 M氯化苄之EG溶液替代三苯基氯甲烷。在此等條件下，觀察到銀奈米線開始形成，但是，隨後形成不規則形狀的銀奈米線，其等趨於聚結成簇。

圖12顯示該反應產物之光學顯微鏡圖片。

表I

實例	所用的Et_2SiCl_2溶液	平均直徑(nm)	平均長度(μm)
4	2.5 g之0.81 mM	65	16
5	5.0 g之0.81 mM	68	14
6	4.4 g之0.45 mM	62	14
7	1.0 g之0.81 mM	60	13

【圖式簡單說明】

圖1顯示實例1之銀奈米線產物之光學顯微照片。

圖2顯示實例2之銀奈米線產物之光學顯微照片。

圖3顯示實例3之銀奈米線產物之光學顯微照片。

圖4顯示實例4之銀奈米線產物之光學顯微照片。

圖5顯示對比實例8之反應產物之光學顯微照片。

圖6顯示對比實例9之反應產物之光學顯微照片。

圖7顯示對比實例10之反應產物之光學顯微照片。

圖8顯示對比實例12之反應產物之光學顯微照片。

圖9顯示對比實例13之反應產物之光學顯微照片。

圖10顯示對比實例14之反應產物之光學顯微照片。

圖11顯示實例15之銀奈米線產物之光學顯微照片。

圖12顯示實例16之銀奈米線產物之光學顯微照片。

201228927

發明專利說明書

（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：100149614 B82Y40/00(2011.01)

※ 申請日：100.12.29 ※IPC 分類：~~H01L~~

一、發明名稱：（中文/英文）

奈米線之製法、組合物及物品

NANOWIRE PREPARATION METHODS, COMPOSITIONS, AND ARTICLES

二、中文發明摘要：

本發明揭示金屬奈米線之製法，組合物及物品。該等方法可製得具有可再現的均一直徑與長度之金屬奈米線，即使在不同觸媒濃度存在下。該等金屬奈米線可用於電子應用。

三、英文發明摘要：

Methods of producing metal nanowires, compositions, and articles are disclosed. Such methods allow production of metal nanowires with reproducibly uniform diameter and length, even in the presence of catalyst concentration variation. Such metal nanowires are useful for electronics applications.

七、申請專利範圍：

1. 一種方法，該方法包含：

提供可形成至少一鹵素離子之至少一化合物，該化合物包含至少一第一原子、鍵接該至少一第一原子之至少一鹵素原子、及鍵接該至少一第一原子之至少一碳原子；及

在該至少一化合物或該至少一鹵素離子中之至少一者存在下，將至少一第一金屬離子還原為至少一第一金屬，

其中該至少一第一原子與該至少一鹵素原子之負電性差異之絕對值係大於約0.4鮑林單位並小於約2.0鮑林單位。

2. 如請求項1之方法，其中該至少一第一原子包含硼原子、氮原子、磷原子、矽原子、硫原子、硒原子、或碳原子中之至少一者。

3. 如請求項1之方法，其中該至少一第一原子包含硼原子、磷原子、矽原子、或碳原子中之至少一者。

4. 如請求項1之方法，其進一步包含藉由溶劑分解該至少一化合物而形成至少一鹵素離子。

5. 如請求項1之方法，其中該至少一鹵素離子包含至少一氯離子或溴離子。

6. 如請求項1之方法，其中該至少一化合物可形成至少一碳陽離子。

7. 如請求項1之方法，其中該至少一化合物包含二乙基二

氯矽烷、苯基膦醯二氯、二氯苯基硼烷、或三苯基氯甲烷中至少一者。

8. 如請求項1之方法，其中該至少一第一金屬包含來自IUPAC第11族之至少一元素或至少一貨幣金屬。

9. 如請求項1之方法，其中該至少一第一金屬包含銀。

10. 至少一種奈米線，其包含根據請求項1之方法製得的該至少一第一金屬。

八、圖式：

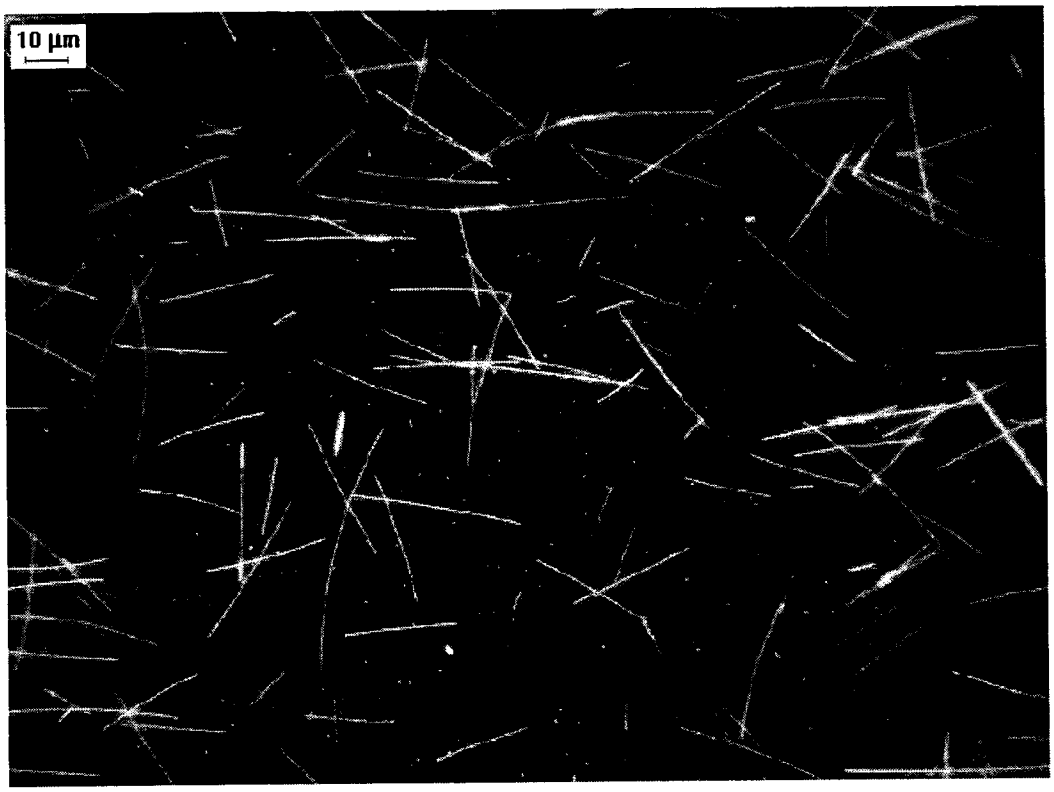


圖1

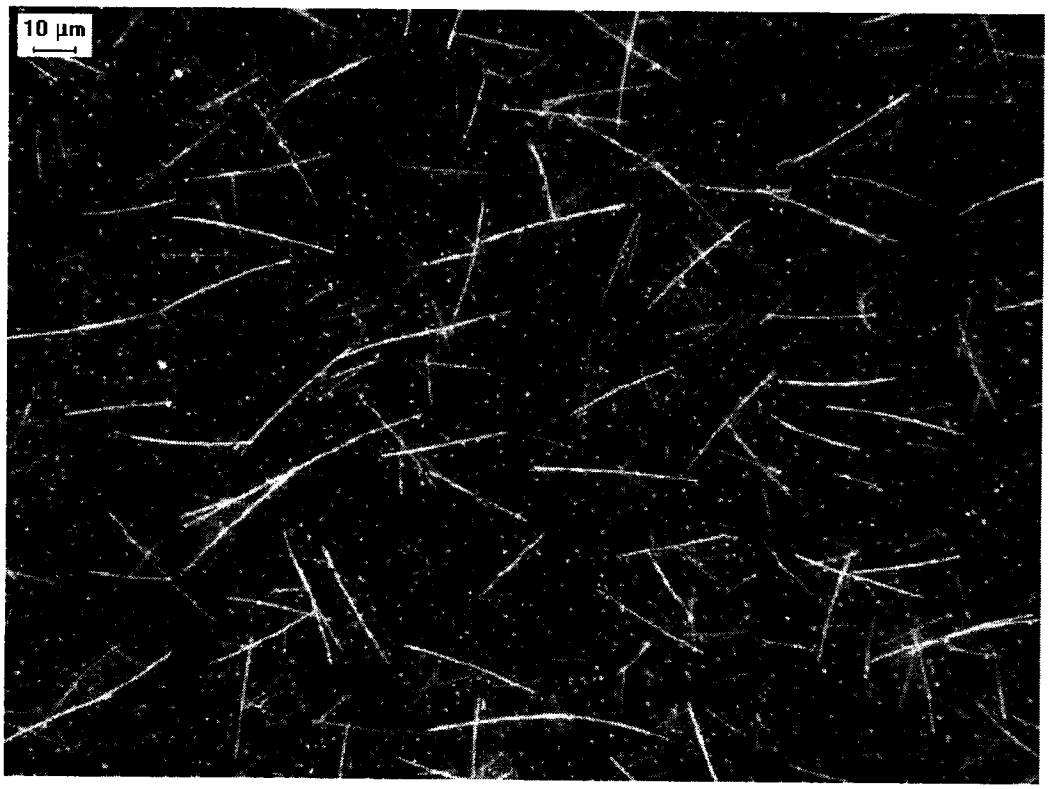


圖2

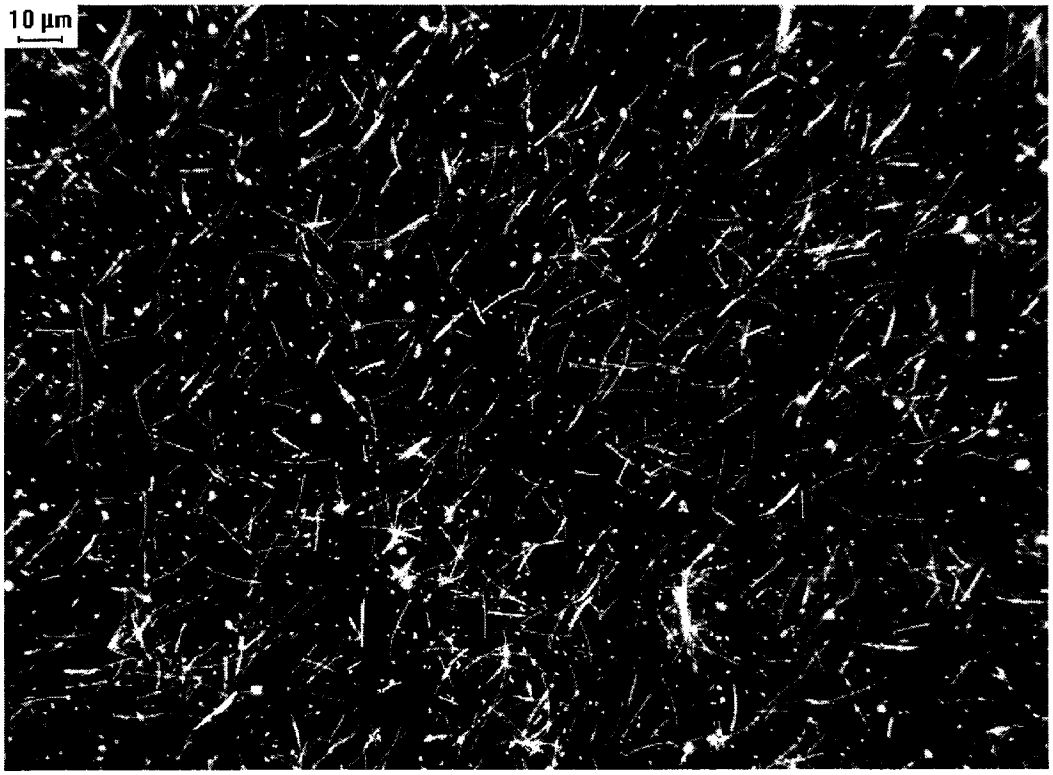


圖3



圖4

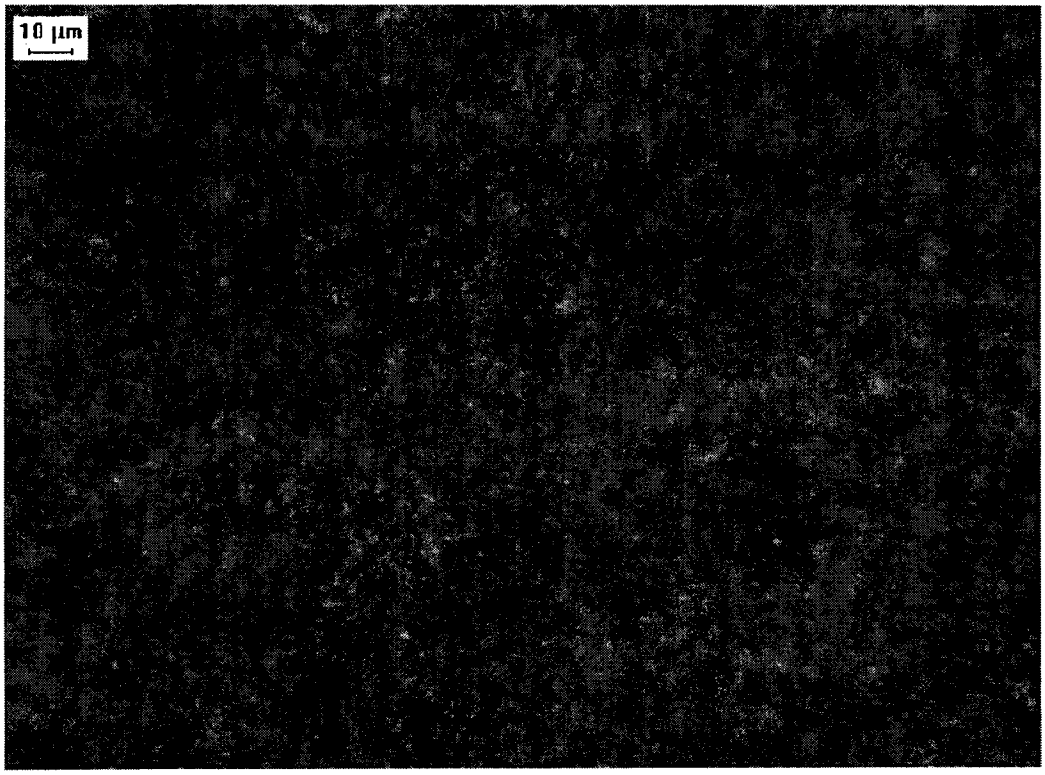


圖5



圖6

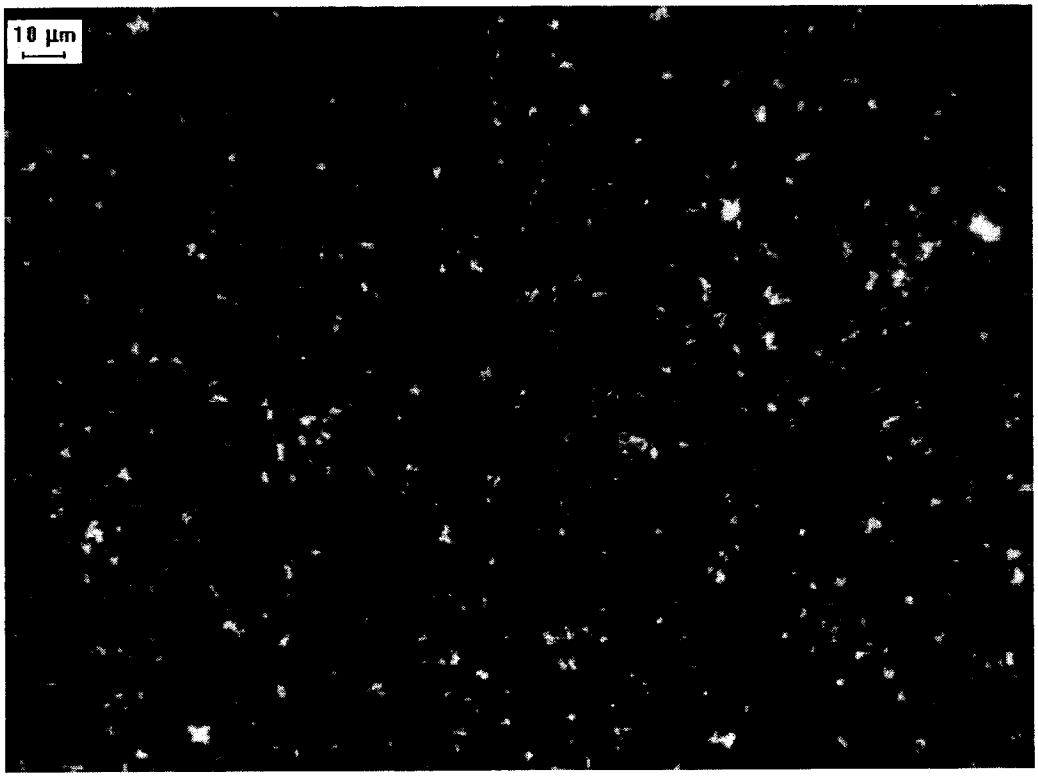


圖7

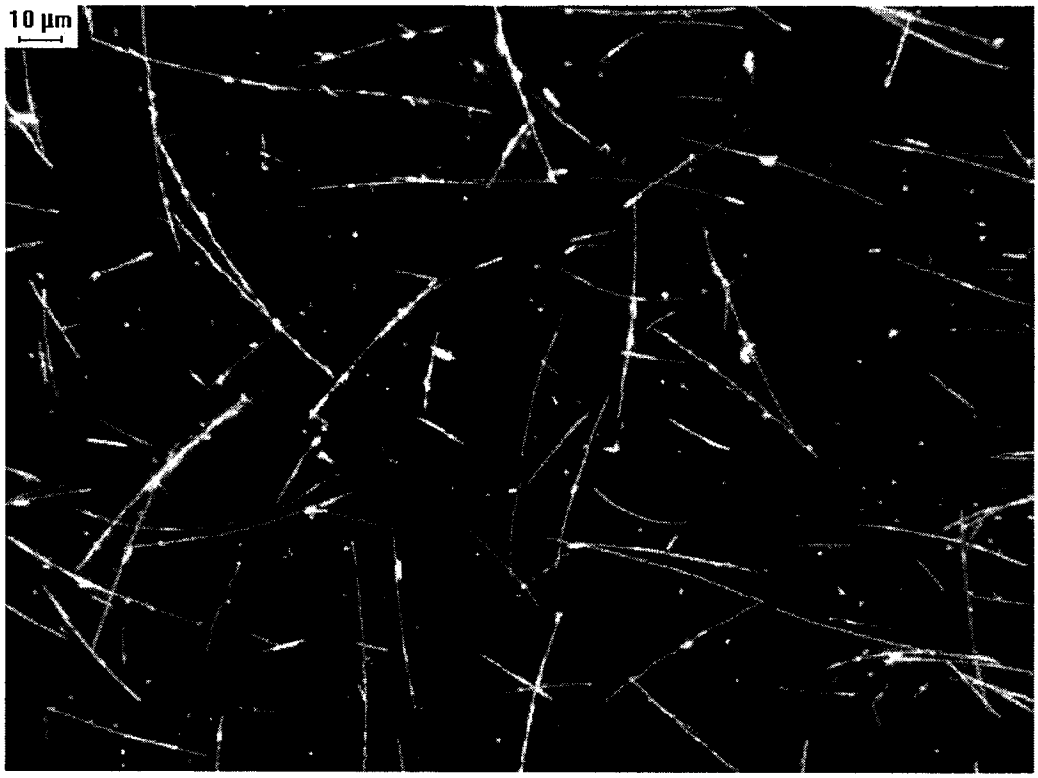


圖8

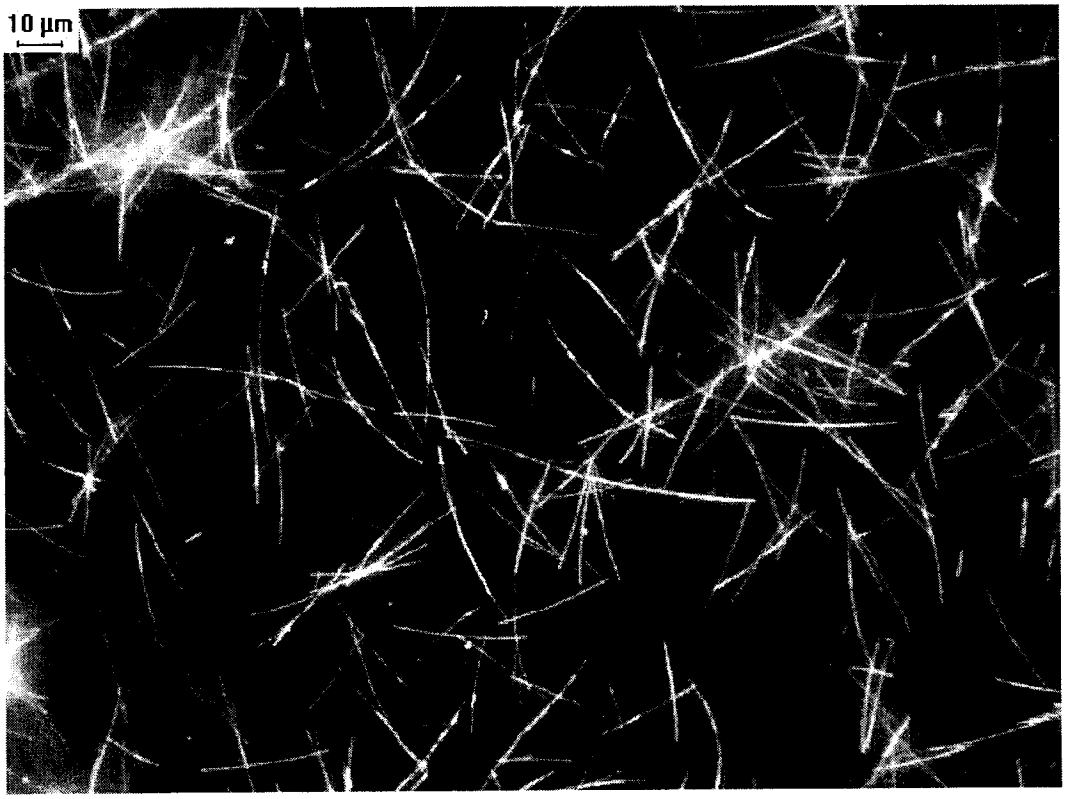


圖9

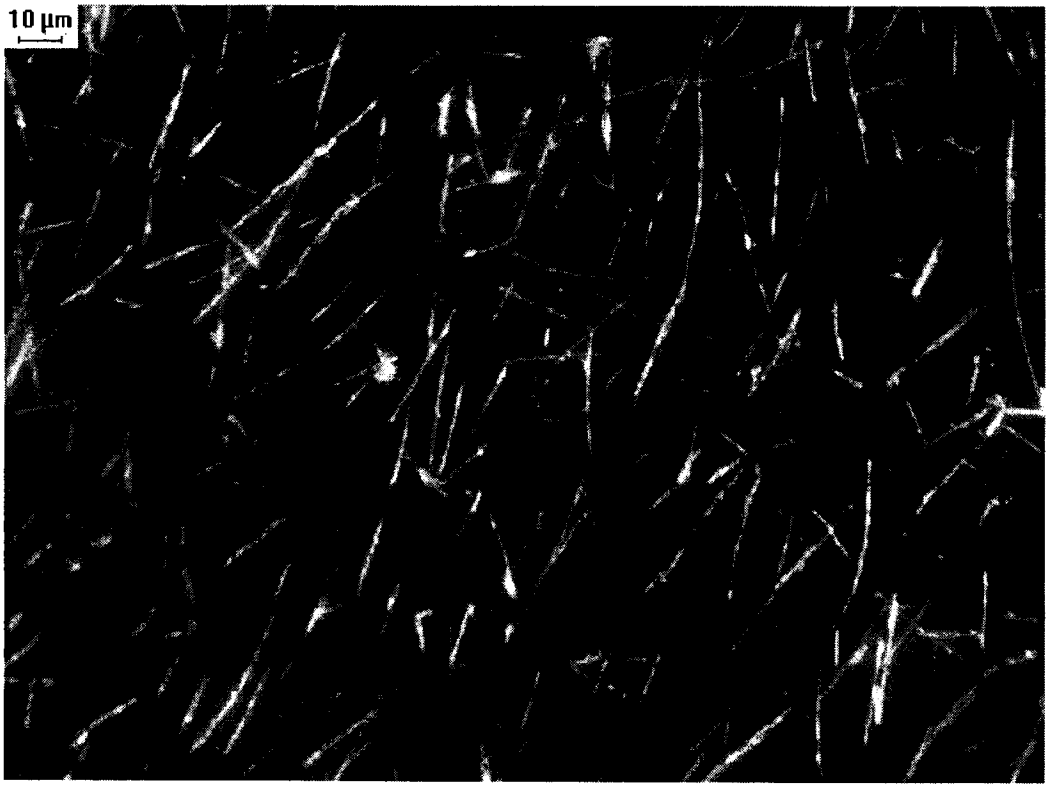


圖10

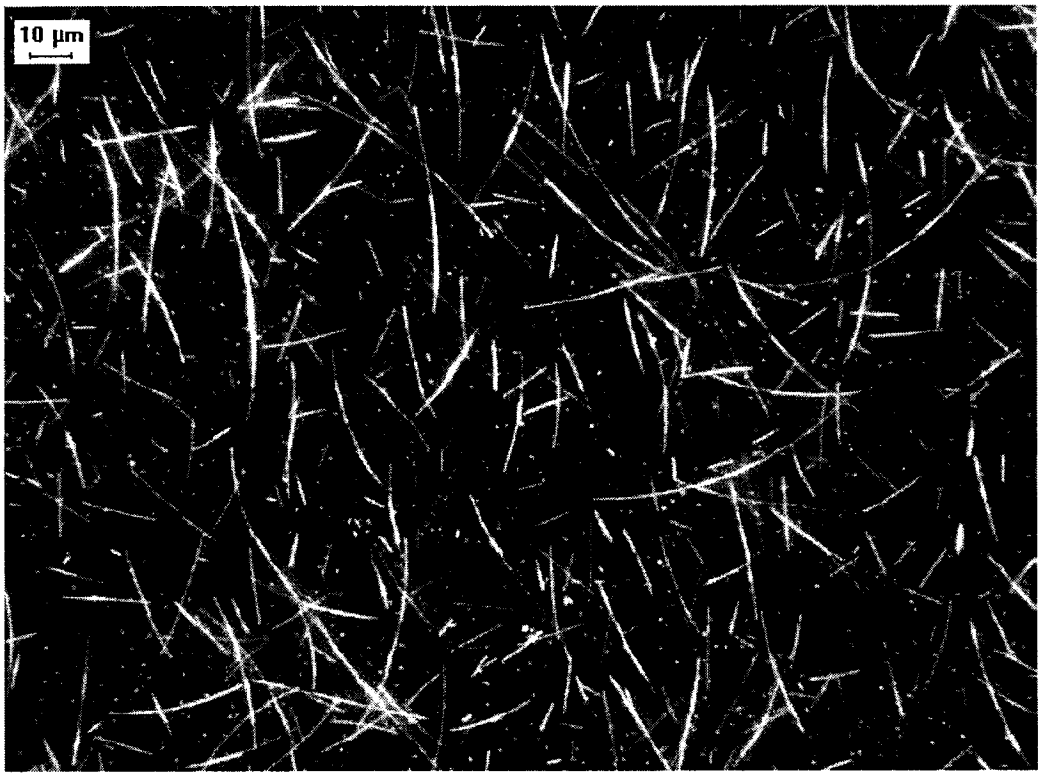


圖11

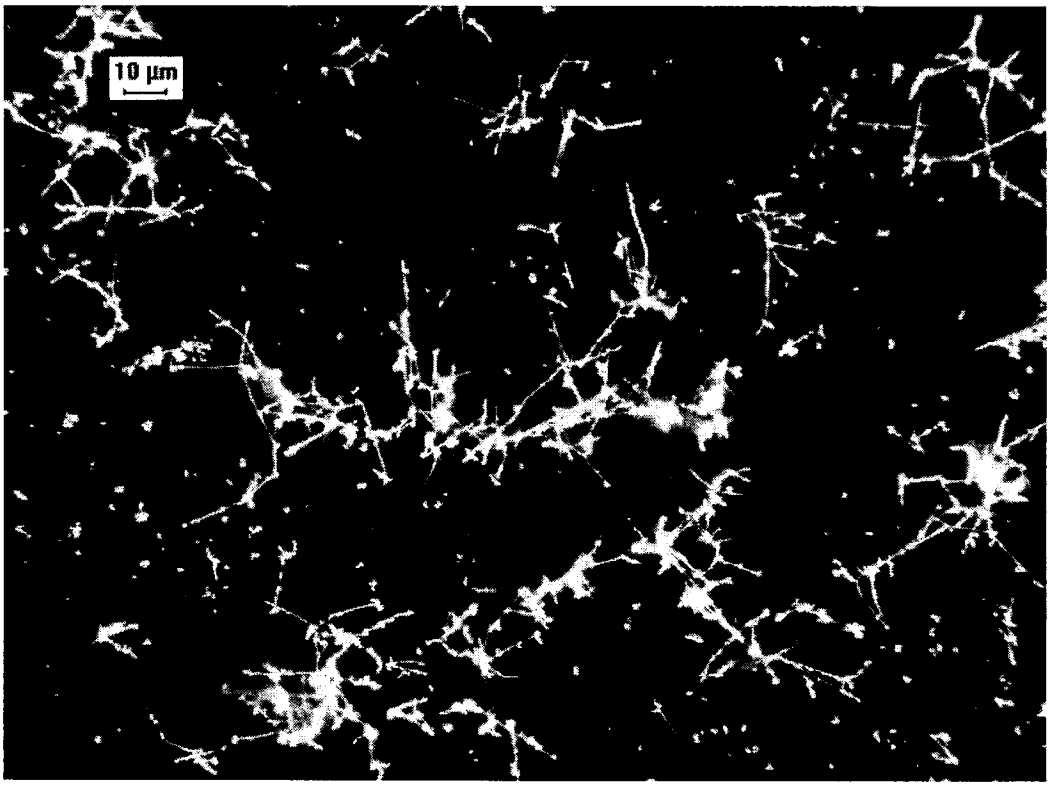


圖12

四、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：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)