



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I616250 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：101107068 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 02 日
 (51)Int. Cl. : **B22F1/00 (2006.01)** **B23K35/26 (2006.01)**
 (30)優先權：2011/04/04 美國 13/079,757
 (71)申請人：洛伊馬汀公司(美國) LOCKHEED MARTIN CORPORATION (US)
 美國
 (72)發明人：貝德伍斯 彼德 V BEDWORTH, PETER V. (US)；辛 雅佛地 A ZINN, ALFRED
 A. (US)
 (74)代理人：陳長文
 (56)參考文獻：
 CN 1893023A CN 101416304A
 US 2010/0065616A1
 審查人員：熊正一
 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：7 共 42 頁

(54)名稱

含有銅奈米粒子之物件及其製造與使用方法

ARTICLES CONTAINING COPPER NANOPARTICLES AND METHODS FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(57)摘要

本發明描述一種物件，其含有基質材料及含於該基質材料內之已至少部份熔合之複數個銅奈米粒子。該等銅奈米粒子之尺寸係小於約 20 nm。此尺寸之銅奈米粒子在遠低於塊狀銅的溫度及壓力下熔合。通常，該等熔合溫度隨著所施加之壓力的增大及該等銅奈米粒子之尺寸的減小而降低。藉由調整包括(例如)界面活性劑系統、添加速率、及溫度之反應條件，可改變該等銅奈米粒子之尺寸。已至少部份熔合之銅奈米粒子可在該基質材料內形成熱傳導性滲流通道。

Articles containing a matrix material and plurality of copper nanoparticles in the matrix material that have been at least partially fused together are described. The copper nanoparticles are less than about 20 nm in size. Copper nanoparticles of this size become fused together at temperatures and pressures that are much lower than that of bulk copper. In general, the fusion temperatures decrease with increasing applied pressure and lowering of the size of the copper nanoparticles. The size of the copper nanoparticles can be varied by adjusting reaction conditions including, for example, surfactant systems, addition rates, and temperatures. Copper nanoparticles that have been at least partially fused together can form a thermally conductive percolation pathway in the matrix material.

指定代表圖：

100 nm

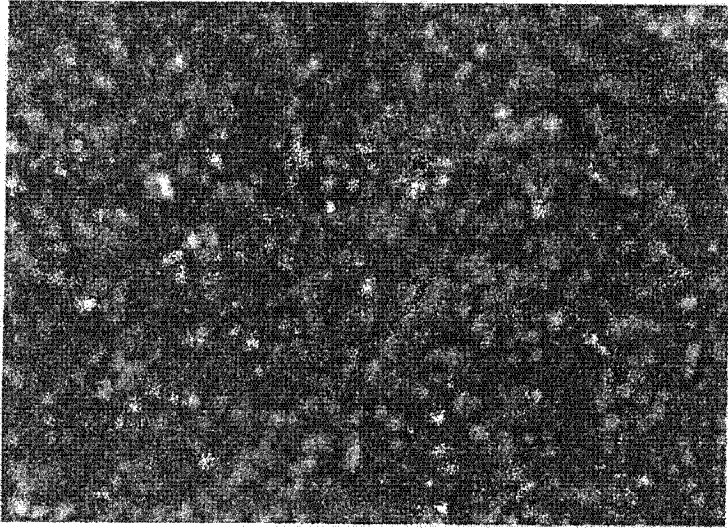


圖 1

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上係關於銅奈米粒子，且更特定而言係關於含於基質材料內之銅奈米粒子。

本申請案係關於美國專利申請案12/512,315(2009年7月30日申請)、及12/813,463(2010年6月10日申請)。本申請案亦係關於國際專利申請案PCT/US2010/039069(2010年6月17日申請)。此等申請案各以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

奈米粒子可顯示有時顯著不同於在塊狀材料中所觀察到之物理及化學性質。此對銅奈米粒子而言尤其準確，其相對於塊狀銅可顯示顯著降低之熔點。特定而言，具有窄尺寸範圍及小於約20 nm之奈米粒度的銅奈米粒子在遠低於較大銅奈米粒子或塊狀銅的溫度及壓力下熔合。

雖然銅奈米粒子尤其由於塊狀銅之廣泛工業用途而具有顯著利益，但是單分散性銅奈米粒子的形成在合成上仍富有挑戰性。尤其難以合成具有窄尺寸範圍之尺寸小於約20 nm的銅奈米粒子。基於溶液之化學還原方法通常已製造出具有不規則形狀、寬尺寸範圍、及/或遠大於20 nm之奈米粒度的奈米粒子。此外，用於合成銅奈米粒子之諸多方法不容易規模化。

僅有少數可擴大方法可用於製造具有小奈米粒度之銅奈米粒子。用於合成奈米粒度小於約20 nm，更特定而言小

於約10 nm之銅奈米粒子的一種可容易擴展之步驟包括加熱銅鹽溶液、雙齒二胺(例如N,N'-二烷基乙二胺)、及一或多種C₆至C₁₈烷基胺。藉由此方法製成之銅奈米粒子具有低於約200°C之熔合溫度，且該熔合溫度作為奈米粒度之函數而降低。在此尺寸範圍內之銅奈米粒子亦已藉由銅鹽在抗壞血酸之存在下的還原反應製成。雖然可單離、特徵化及利用此尺寸範圍內之銅奈米粒子，但其等確實具有稍有限之存放期。此外，若銅奈米粒子在加熱後不完全熔合，則銅可發生快速氧化。

根據上文，奈米粒度小於約20 nm之銅奈米粒子的易利用性在此項技術中具有實質效益。本發明滿足此需求且亦提供相關優點。

【發明內容】

在不同實施例中，本文描述含有基質材料及含於該基質材料中之複數個銅奈米粒子的物件。該等銅奈米粒子係至少部份熔合且尺寸小於約20 nm。

在其他不同實施例中，本發明組合物包含尺寸小於約20 nm之複數個銅奈米粒子，且另外包含具有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統，及選自由聚合物基質、橡膠基質、陶瓷基質、金屬基質、及玻璃基質組成之群的基質材料。

在不同實施例中，本發明方法包括：提供尺寸小於約20 nm之複數個銅奈米粒子；使該複數個銅奈米粒子與基質材料混合；及施加熱或壓力中之至少一者，以使該複數個銅

奈米粒子至少部份熔合。

在其他不同實施例中，本發明方法包括：提供一種物件，其含有基質材料及含於該基質材料內之至少部份熔合的複數個銅奈米粒子；及使該物件與熱源進行熱接觸。該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於約 20 nm。

在其他不同實施例中，本發明方法包括：提供複數個銅奈米粒子，其與基質材料混合以形成糊狀物；將該糊狀物置於第一構件與第二構件之間的接合處；及藉由使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合，將該第一構件結合至該第二構件。該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於約 20 nm，且另外含有具有雙齒二胺及一或多種 C₆至 C₁₈烷基胺的界面活性劑系統。

上文已相當廣泛地概述本發明之特徵，以便可更佳地理解隨後之詳細描述。本發明之其他特徵及優點將於下文中描述，該等特徵及優點構成本發明申請專利範圍之主題。

【實施方式】

為更完全理解本發明及其優點，現參考以下欲與描述本發明具體實施例之附圖結合進行的描述。

本發明係部份關於含有基質材料及至少部份熔合之複數個銅奈米粒子的物件，其中該等銅奈米粒子之尺寸係小於約 20 nm。藉由施加壓力及/或溫和加熱(例如 < ~200°C)，該等銅奈米粒子可操作變成至少部份熔合。使該等銅奈米粒子至少部份熔合之條件通常不會使其中具有該等銅奈米粒子之物件變形或受損。事實上，該等銅奈米粒子可在物

件形成期間(例如在聚合物固化期間、在擠壓期間、或在含有銅奈米粒子之生坯材料之模壓成形期間)至少部份熔合。此外，該基質材料延長該等銅奈米粒子之存放期且提高其對氧化作用之安定性。此外，當該等銅奈米粒子變成至少部份熔合時，其等可在該基質材料內形成導電性或導熱性滲流通道。此特徵可使起初非導電性基質材料變成導電性或導熱性。

本發明亦係部份關於使銅奈米粒子在基質材料內至少部份熔合之方法。可進一步使用此等方法以利於基質材料內的熱傳輸及將第一構件與第二構件結合在一起。此外，本文描述含有複數個銅奈米粒子及基質材料的可溶性組合物。

除上述內容之外，據信銅奈米粒子可用於其中可使用塊狀銅觸媒的各種催化製程。該等化學製程可包括(例如)水煤氣轉化反應及交叉偶合反應(例如Glaser偶合反應、酮酸鹽及乙烯基或芳基鹵化物之鈴木-宮浦(Suzuki-Miyaura)偶合反應、及烏耳曼(Ullmann)偶合反應)。銅觸媒在聚矽氧形成中亦係特別重要，其中不斷尋找可製造具有更高產率及純度之不同類型材料的新穎銅觸媒。此外，銅奈米粒子可顯示有效的光學及電學特性。因此，該等銅奈米粒子在微機電及奈米機電裝置、生物材料、生物標記、診斷成像裝置、傳感器、塗料、複合材料、織物、燃料電池、及太陽能電池中具有潛在用途。此外，該等銅奈米粒子可在抗微生物及抗真菌組合物中具有潛在應用。任何此等應用均

可得益於將該等銅奈米粒子置於用作固體載體之基質材料內。

如本文中所使用，術語「尺寸範圍」係指使 >95% 之奈米粒子具有在指定尺寸範圍內的尺寸之複數個奈米粒子中之奈米粒度分佈。

如本文中所使用，術語「平均尺寸」係指複數個奈米粒子中之奈米粒度分佈的算術平均值。

如本文中所使用，術語「最大尺寸」係指在複數個奈米粒子中所觀察到的最大奈米粒度。

如本文中所使用，術語「熔合」係指兩個或更多個奈米粒子之間的聚結或部份聚結。當該兩個或更多個奈米粒子聚結或部份聚結時，該兩個或更多個奈米粒子之間存在頸縮現象且形成結合。在熔合溫度或高於熔合溫度下，奈米粒子表面區域上的原子之行為如同該奈米粒子之部份係呈液態。

如本文中所使用，術語「熔合溫度」係指奈米粒子液化而呈現熔融外觀時的溫度。

如本文中所使用，術語「銅鹽」係指呈任何常見氧化態之銅的任何鹽，其包括亞銅鹽（即 Cu(I)）、及銅鹽（即 Cu(II)）。

如本文中所使用，術語「有機溶劑」通常係指極性非質子有機溶劑。本文所述實施例之可使用之有機溶劑可使銅鹽及還原劑增溶，或用作共溶劑以使銅鹽及還原劑增溶。

在不同實施例中，含有基質材料及含於該基質材料中之

複數個銅奈米粒子之物件係描述於本文中。該等銅奈米粒子係至少部份熔合，且其尺寸係小於約20 nm。

在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子可另外包含界面活性劑系統。雖然不受限於理論或機制，但據信該界面活性劑系統在銅奈米粒子形成之後有助於使其安定並抑制其凝結成塊狀銅。適用於合成銅奈米粒子之界面活性劑系統係描述於共同待審之美國專利申請案12/512,315(2009年6月30日申請)及12/813,463(2010年6月10日)中，該等申請案各以全文引用的方式併入本文中。

在某些實施例中，該等界面活性劑系統包括(例如)胺化合物或胺化合物與螯合劑之混合物。在某些實施例中，該螯合劑係雙齒二胺。在某些實施例中，該雙齒二胺具有二級及/或三級末端胺基。在某些實施例中，二級或三級末端胺基可與一級胺組合存在於雙齒二胺中。示例性雙齒二胺螯合劑包括(例如)乙二胺及其衍生物(例如N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二乙基乙二胺、及N,N'-二-第三丁基乙二胺)。其他示例性雙齒二胺螯合劑可包括(例如)亞甲基二胺、1,3-丙二胺及其類似衍生物。在其他實施例中，可使用多齒胺螯合劑。示例性多齒螯合劑可包括(例如)二仲乙基三胺、三仲乙基四胺及四仲乙基五胺。可用於製備銅奈米粒子之螯合劑之其他實例包括(例如)乙二胺四乙酸及其衍生物、及磷酸鹽。

在某些實施例中，該界面活性劑系統在銅奈米粒子至少部份熔合後仍存留於在本發明物件之基質材料內。在其他

實施例中，該界面活性劑系統在銅奈米粒子至少部份熔合後仍與其締合。在其他實施例中，在銅奈米粒子至少部份熔合後，自本發明物件部份或完全移除該界面活性劑系統。一般技術者將瞭解該界面活性劑系統之組分的物理及化學特性將決定其在本發明物件中的最終處置。

在某些實施例中，該界面活性劑系統含有雙齒二胺及一或多種 C_6 至 C_{18} 烷基胺，其中 C_6 至 C_{18} 係指該烷基中之碳原子數。在某些實施例中，該雙齒二胺係 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基乙二胺、 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基亞甲基二胺或 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基-1,3-丙二胺，其中 C_1 至 C_4 係指該等烷基中之碳原子數。在該等實施例中，該等烷基可係相同或不同。根據本文所述實施例，可使用廉價的銅鹽、還原劑及溶劑，在溫和加熱條件(例如 30 至 80°C)下操作該等界面活性劑系統，以製造奈米粒度小於約 10 nm 之銅奈米粒子。如文中所述，可藉由調整(例如)反應溫度、試劑濃度、及/或試劑添加速率來調節該等銅奈米粒子之尺寸範圍。例如，在某些實施例中，約 30°C 至約 50°C 之加熱條件可用於控制所製造之銅奈米粒子的尺寸範圍。

在某些實施例中，用於合成銅奈米粒子之界面活性劑系統含有 N,N' -二烷基乙二胺。在某些實施例中，該界面活性劑系統含有 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基乙二胺、 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基亞甲基二胺或 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基-1,3-丙二胺。雖然不受限於理論或機制，但據信該等二胺化合物係用作雙齒配位體，其可有效地使銅離子在兩個氮原子上螯

合並使小直徑銅奈米粒子的形成安定化。在某些實施例中，該C₁至C₄之N,N'-二烷基乙二胺、C₁至C₄之N,N'-二烷基亞甲基二胺或C₁至C₄之N,N'-二烷基-1,3-丙二胺中之烷基係相同，而在其他實施例中其等係不同。該等C₁至C₄烷基包括甲基、乙基、丙基、及丁基，其包括正鏈或分支鏈烷基，如(例如)異丙基、異丁基、第三丁基、及第四丁基。在其他實施例中，其他雙齒、三齒、及多齒配體亦可用於該界面活性劑系統。通常，在將所有試劑添加至界面活性劑系統中之後，該界面活性劑系統之雙齒、三齒、及多齒配體係以佔該用於合成銅奈米粒子之反應混合物之約12體積%至約16體積%的含量存在。然而，若需要，亦可使用此範圍外之濃度。

在某些實施例中，該界面活性劑系統亦包含一或多種C₆至C₁₈烷基胺。在某些實施例中，該界面活性劑系統包含C₇至C₁₀烷基胺。在某些實施例中，該界面活性劑系統包含C₁₁或C₁₂烷基胺。在其他實施例中，可使用C₅或C₆烷基胺代替C₆至C₁₈烷基胺。一般技術者將瞭解，該烷基胺中之烷基尺寸必須足夠長以在用於合成銅奈米粒子之反應混合物內有效形成逆膠束，且同時維持足夠的揮發性及易處理性。例如，在本發明之其他實施例中，亦可使用具有多於18個碳原子之烷基胺來合成銅奈米粒子，但是由於其蠟樣特性，其等會更難以處理。相反地，C₇至C₁₀烷基胺在所需特性與易使用性之間提供良好的平衡。在某些實施例中，C₆至C₁₈烷基胺可係正庚胺。在其他實施例中，C₆至

C₁₈烷基胺可係正辛胺。在其他實施例中，C₆至C₁₈烷基胺可係正壬胺或正癸胺。雖然此等胺係直鏈胺，但是一般技術者將瞭解亦可使用分支鏈C₆至C₁₈烷基胺(例如7-甲基辛胺及類似分支鏈烷基胺)。

雖然不受限於理論或機制，但根據本文所述之不同實施例，諸如C₆至C₁₈烷基胺之單烷基胺亦係用作銅離子配位圈中之配體。然而，不同於上文所述之雙齒二胺，該單烷基胺由於其單一連接點而更容易自銅離子解離。

通常，該一或多種C₆至C₁₈烷基胺在將所有試劑添加至其中後係以佔用於合成銅奈米粒子之反應混合物之約10體積%至約15體積%的含量存在。然而，此範圍之外的烷基胺濃度亦可用於合成銅奈米粒子。此外，在某些實施例中，雙齒、三齒或多齒配體對該C₆至C₁₈烷基胺之體積比係在約1:1至約2:1之範圍內變化。

在某些實施例中，使用含有C₁至C₄之N,N'-二烷基乙二胺及C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統合成銅奈米粒子的方法包括至少以下操作：1)將含有溶於有機溶劑中之銅鹽、C₁至C₄之N,N'-二烷基乙二胺及C₆至C₁₈烷基胺的銅鹽溶液加熱至約30°C至約80°C之溫度；2)將含有溶於有機溶劑中之還原劑、N,N'-二烷基乙二胺及C₆至C₁₈烷基胺的還原劑溶液加熱至約30°C至約80°C之溫度；及3)將該加熱銅鹽溶液快速添加至該加熱還原劑溶液中，由此製造銅奈米粒子。在某些實施例中，加熱可在約30°C至約45°C或約30°C至約50°C之間進行，以更佳地控制該等銅奈米粒子之尺

寸範圍。在某些實施例中，可將該加熱還原劑溶液快速添加至該加熱銅鹽溶液中，以製造銅奈米粒子。

在某些實施例中，可原位使用該等銅奈米粒子而無需另外單離。在其他實施例中，可實施各種處理步驟，以單離並純化該等銅奈米粒子。在某些實施例中，該等處理步驟可包括(例如)漂洗、超音波處理、離心、其重複及其組合。

在根據本發明實施例進行銅奈米粒子之合成時，加熱該銅鹽溶液及還原劑溶液避免在混合時溫度不均勻，且允許快速添加該兩種溶液。在某些實施例中，快速添加意指在少於約5分鐘內完成添加。在某些實施例中，快速添加意指在少於約4分鐘內完成添加，在其他實施例中意指在少於約3分鐘內完成添加，在其他實施例中意指在少於約2分鐘內完成添加，且仍在其他實施例中意指在少於約1分鐘內完成添加。

在某些實施例中，用於合成銅奈米粒子之方法使用銅(I)及/或銅(II)鹽。示例性銅鹽包括(例如)鹵化銅、硝酸銅、醋酸銅、硫酸銅、甲酸銅、及氧化銅。一般技術者將瞭解選擇在所使用之有機溶劑中具有良好可溶性之銅鹽的效益。此外，銅鹽的選擇可取決於成本及規模。例如，廉價的鹵化銅鹽對大規模操作而言可尤其有效。特定而言，在某些實施例中，該銅鹽可係選自氯化銅、溴化銅、或碘化銅之鹵化銅。

通常，在用於合成銅奈米粒子之本發明方法中可使用各

種還原劑。適宜之還原劑係彼等與所使用之溶劑相容且可將銅(II)還原至銅(0)、銅(I)或其混合物之還原劑。在某些實施例中，該還原劑係基於氫化物之還原劑，例如硼氫化鈉。一般技術者將瞭解，當使用基於氫化物之還原劑時，該氫化物源將提供銅氧化態之所需改變。雖然在某些實施例中最初可形成氫化銅，但咸信其可快速分解成銅(0)。

在某些實施例中，銅奈米粒子之合成係在有機溶劑中進行。在某些實施例中，該有機溶劑可係實質上無水。在某些實施例中，該有機溶劑可係可使該銅鹽及還原劑至少部份增溶之極性非質子有機溶劑。示例性極性非質子有機溶劑包括(例如)N,N-二甲基甲醯胺、二甲基亞砷、二甲基伸丙基脲、六甲基磷醯胺、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、四氫呋喃、1,4-二噁烷、及2,3-二甲氧基-1,4-二噁烷。在某些實施例中，該有機溶劑係三乙二醇二甲醚。此有機溶劑對氯化銅提供良好的可溶性，且同時使硼氫化鈉活化以用作還原劑。在某些實施例中，於該有機溶劑中存在界面活性劑系統亦可在銅-有機配體複合物之形成期間促進銅鹽的溶解。此外，可使用共溶劑以促進銅鹽及/或還原劑的溶解。

藉由上述方法合成之銅奈米粒子之尺寸可對反應進行時之溫度敏感。在不同實施例中，該等銅奈米粒子之尺寸可實質上在約1 nm至約10 nm之範圍內變化。當反應溫度在約30°C至約45°C或約30°C至約50°C之間變化時，該等銅奈米粒子之尺寸通常可在約1 nm至約5 nm之範圍內變化。然

而，當該反應溫度在約45°C至約50°C或約50°C至約65°C之範圍內變化時，該等奈米粒子之尺寸通常可在約5 nm至約10 nm之範圍內變化。具有其他尺寸範圍之銅奈米粒子可藉由常規實驗獲得。

雖然不受限於理論或機制，但據信藉由在混合之前分別加熱銅鹽溶液及還原劑溶液有利於此等窄範圍內之溫度控制，由此提供所得之銅奈米粒度的窄分佈。在某些實施例中，藉由本發明方法合成之銅奈米粒子之尺寸係在約1 nm至約10 nm之範圍內變化。在其他實施例中，該等銅奈米粒子之尺寸係在約1 nm至約5 nm、或約2 nm至約5 nm、或約3 nm至約5 nm之範圍內變化。在其他實施例中，該等銅奈米粒子之尺寸係在約5 nm至約10 nm之範圍內變化，通常，該等銅奈米粒子具有實質上球形之形狀。在某些實施例中，可製得尺寸小於約20 nm之銅奈米粒子。

如上所述，熔合溫度可係銅奈米粒子之尺寸之函數，其中較小之銅奈米粒子具有較低之熔合溫度。在某些實施例中，該等銅奈米粒子之熔合溫度係在約100°C至約200°C之範圍內變化。在其他實施例中，該等銅奈米粒子之熔合溫度係低於約100°C。

除非另有所述，否則本文中所提供之熔合溫度係彼等在無外部施加壓力(除大氣壓以外)之情況下所觀察到的熔合溫度。然而，該熔合溫度亦係所施加壓力之函數，其中該熔合溫度在較高壓力下降低。在某些實施例中，藉由諸如噴墨印刷、擠壓或離心之方法，可賦予足以引起該等銅奈

米粒子之至少部份熔合的壓力。例如，銅奈米粒子在室溫下之實質上熔合可在離心20至30分鐘後於低至~3.9個大氣壓下發生，由此製造微米尺寸之銅結晶。控制所施加壓力之大小及持續時間亦允許調整該等銅奈米粒子之熔合程度。例如，施加2000 psi靜壓力至銅奈米粒子在300°C(高熔合)下產生25%之均勻孔隙率，且在160°C(低熔合)下產生37%之更均勻孔隙率。總而言之，該等銅奈米粒子之尺寸及施加至其上之壓力皆可用於將熔合溫度調整至所需水準。

除上述方法以外，亦可藉由一般技術者已知之其他方法合成銅奈米粒子。例如，可藉由抗壞血酸調節型還原反應製備具有約3.4 nm之平均尺寸的銅奈米粒子。該銅奈米粒子合成法係描述於Wu等人之「Simple One-Step Synthesis of Uniform Disperse Copper Nanoparticles」, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 879E:2005, 第Z6.3.1至Z6.3.6頁中。然而，此等銅奈米粒子缺少上述界面活性劑系統。相反地，由此方法合成之銅奈米粒子係經聚乙烯吡咯啉塗佈，其比本發明界面活性劑系統不易移除很多。

在某些實施例中，本發明物件含有尺寸在約1 nm至約10 nm範圍內變化之銅奈米粒子。在其他實施例中，本發明物件含有尺寸在約1 nm至約5 nm或約5 nm至約10 nm範圍內變化之銅奈米粒子。在其他實施例中，本發明物件含有尺寸在約1 nm至約20 nm範圍內變化之銅奈米粒子。如上所述，除其他反應參數以外，可藉由改變反應溫度來調整對

該等銅奈米粒子之尺寸範圍的控制。在某些實施例中，該等銅奈米粒子之尺寸分佈係窄(例如， \pm 約1 nm)分佈。在其他實施例中，該等銅奈米粒子之尺寸分佈係較寬(例如， \pm 約2 nm至4 nm或甚至更大)之分佈。一般技術者將瞭解，若該等奈米粒度分佈之算術平均值係相同，則窄分佈及寬分佈可具有相同的平均奈米粒度。在某些實施例中，該等銅奈米粒子具有實質上高斯(Gaussian)奈米粒度分佈。在其他實施例中，該等銅奈米粒子具有本質上非高斯奈米粒度分佈。

在不同實施例中，本發明物件含有至少部份熔合之銅奈米粒子。如本文中所使用，與其他銅奈米粒子部份熔合之銅奈米粒子在熔合之後保持其原始形狀之至少部份。在最低程度上，至少部份熔合之實質上呈球形之銅奈米粒子係至少彼此相切。例如，兩個部份熔合之實質上呈球形之銅奈米粒子可具有啞鈴或數字8之形狀。在更高的奈米粒子熔合程度下，該等部份熔合之奈米粒子可獲得與原始奈米粒子不相似的形狀。例如，在更高的奈米粒子熔合程度下，兩個實質上呈球形之奈米粒子可獲得橢圓體形狀。在其他實施例中，至少部份熔合之複數個銅奈米粒子可具有至少一些未與其他銅奈米粒子熔合之銅奈米粒子。

在其他實施例中，本發明物件可含有完全或實質上熔合之銅奈米粒子。亦即，該等銅奈米粒子在熔合之後不保持其任何原始奈米粒子形狀。

銅奈米粒子提供利用銅滲透物件之基質材料之獨特方

法。在某些實施例中，該等至少部份熔合之銅奈米粒子在本發明物件內形成導電或導熱性滲流通道。在某些實施例中，該等至少部份熔合之銅奈米粒子係以含於該物件內之薄膜或層形式存在於該基質材料中。在某些實施例中，該整體物件含有至少部份熔合之銅奈米粒子。在其他實施例中，僅該物件之一部份含有至少部份熔合之銅奈米粒子。

銅奈米粒子是否在基質材料內部份或完全熔合係尤其取決於該等銅奈米粒子所暴露之溫度及/或壓力及暴露時間。如上所述，本發明有利地描述含有具有使其熔合溫度低於約 200°C 之尺寸的銅奈米粒子之物件，該尺寸又取決於施加至其上之溫度及/或壓力。在某些實施例中，在低於約 200°C 之溫度下加熱該物件，以使該等銅奈米粒子至少部份熔合。在其他實施例中，在低於約 100°C 之溫度下加熱該物件，以使該等銅奈米粒子至少部份熔合。此等熔合溫度係遠低於塊狀銅或甚至更大奈米粒子的熔合溫度，由此允許將銅注入無法經受使塊狀銅熔融之所需溫度的物件中。

一般技術者將另外瞭解，銅奈米粒子是否在本發明物件中部份或完全熔合亦可取決於(至少在某種程度上)含於基質材料內之銅奈米粒子的濃度。例如，在較低之銅奈米粒子濃度下，可更佳地使該等銅奈米粒子彼此分散，由此在降低在加熱及/或施加壓力時發生聚結之可能性。然而，在較高之奈米粒子濃度下，施加熱及/或壓力可導致該等銅奈米粒子僅由於其等在熔合之前彼此緊密接觸而至少部

份聚結。

此外，可藉由改變銅奈米粒子之熔合程度來控制該等銅奈米粒子之間的相互作用之強度(即結合強度)。例如，當熔合程度係完全或極接近完全時，該等銅奈米粒子間之界面上的結合強度係極強，且接近於塊狀銅之結合強度。在一實施例中，該強結合可於該等銅奈米粒子熔合形成熱導性滲流通道時發生。相反地，當奈米粒子熔合程度係低於完全程度(即部份熔合)時，該等銅奈米粒子間之界面上的結合強度係較弱。就非限制性實例而言，當銅奈米粒子分佈於環氧基質內時，可需要該等銅奈米粒子之間的較弱結合。就其他非限制性實例而言，在可撓性聚合物(例如，橡膠或聚矽氧聚合物)中含有約20重量%銅奈米粒子的物件可維持至少一定程度之可撓性。然而，若該等銅奈米粒子之含量增加至約80重量%或甚至更高，則該物件尤其在銅奈米粒子熔合之後可變成實質上剛性。

在某些實施例中，本發明物件另外包含填充材料。示例性填充材料包括(但不限於)阻燃劑、UV防護劑、抗氧化劑、石墨、氧化石墨、石墨烯、碳奈米管、纖維材料(例如，碳纖維、玻璃纖維、金屬纖維、陶瓷纖維及有機纖維)及陶瓷材料(例如，碳化矽、碳化硼、氮化硼、及類似物)。在某些實施例中，該填充材料亦係在奈米粒度範圍內。

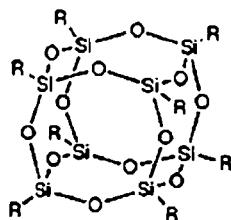
可在本發明實施例中用作填充材料的UV防護劑包括(例如)有機、有機金屬及無機化合物，其吸收約200 nm至約

400 nm之光(例如，近紫外光及中紫外光)。示例性UV防護劑包括(例如)二氧化鈦、氧化鋅、二苯乙烯及經取代之二苯乙烯(例如購自Ciba-Geigy Corp.之TINOPAL LPW)、MEXORYL SX(依茨舒(ecamsule))(購自L'Oréal之亞苳基樟腦衍生物)、羥苯甲酮、及亞佛苯酮。

可在本發明實施例中用作填充材料之抗氧化劑包括(例如)抗壞血酸、丁基化羥基苯甲醚、丁基化羥基甲苯(BHT)、倍酸酯(包括倍酸丙酯)、及 α -生育酚。

在不同實施例中，適用於本發明物件之基質材料可係聚合物基質，其包括橡膠基質。在某些實施例中，該等聚合物基質係熱塑性聚合物基質，熱固性聚合物基質(即環氧基質)或彈性體聚合物基質(例如天然或合成橡膠)。可用於本發明實施例之示例性聚合物基質包括(例如)聚碳酸酯、氰基丙烯酸酯、聚矽氧聚合物、聚胺基甲酸酯、天然及合成橡膠、其衍生物及類似物。在某些實施例中，該等銅奈米粒子係分佈於雙組分環氧前驅物系統(其然後經固化)內。在其他實施例中，將該等銅奈米粒子分佈於軟化熱塑性或彈性體基質中，然後冷卻及硬化，以將該等銅奈米粒子封裝於其中。

在某些實施例中，該基質材料可係倍半矽氧烷，例如POSS(多面體寡聚物倍半矽氧烷)，其係購自Reade Advanced Materials且具有以下結構式：



在所示之結構式中，R基團在不同實施例中可係相同或不同。通常，該等R基團係烷基，其可視需要含有其他取代基。可另外取代POSS中之R基團之官能基的示例性實例包括(例如)硫醇、硫化物、胺、醯胺、羥基、及羧酸。

在某些實施例中，該基質材料係相變材料，尤其係相變聚合物，其在改變狀態時等溫釋放或吸收熱。適用於本發明實施例之示例性相變材料包括(例如)鏈烷烴(例如具有式 C_nH_{2n+2} 之化合物，其中n係整數)及脂肪酸(例如具有式 $CH_3(CH_2)_{2n}CO_2H$ 之化合物，其中n係整數)。

在其他實施例中，該基質材料可係諸如陶瓷材料、玻璃及金屬之材料。例如，矽氧烷及鋁氧烷可用作基質材料。銅奈米粒子尤其可用於聚合物、玻璃及陶瓷基質材料，因為至少部份熔合之奈米粒子可在此等通常非導電性材料內形成導電或導熱性滲流通道。

在某些實施例中，該基質材料(例如聚合物基質、橡膠基質、玻璃基質、陶瓷基質或金屬基質)不僅作為連續相以用於支撐銅奈米粒子，且亦保護該等銅奈米粒子免受氧化作用。尤其在至少部份熔合之後，銅奈米粒子可尤其容易氧化。該基質材料可保護該等至少部份熔合之銅奈米粒子免受氧化環境之影響，由此藉由填充該等銅奈米粒子之間的空隙來減緩或實質上阻止各種氧化過程。

在某些實施例中，本發明物件之基質材料係可移除。因此，在某些實施例中，可移除本發明物件之基質材料，以留下至少部份熔合之銅奈米粒子之網狀物。取決於奈米粒子之熔合程度及最初存在於該基質材料內之銅奈米粒子的濃度，該剩餘網狀物可係連續性基本上無孔隙之銅網狀物或具有至少一定程度多孔性之銅網狀物。

通常，銅奈米粒子係以佔該物件之約10重量%至約99.9重量%之含量存在於本文所述之物件中。在某些實施例中，該等銅奈米粒子係以約10重量%至約50重量%之含量存在，在其他實施例中以約20重量%至約60重量%之含量存在，或在其他實施例中以約25重量%至約50重量%之含量存在。在某些實施例中，該等銅奈米粒子係以佔該物件之約70重量%至約99.9重量%之含量存在。在其他實施例中，該等銅奈米粒子係以佔該物件之約80重量%至約99重量%的含量存在，或在其他實施例中，以佔該物件之約90重量%至約99重量%的含量存在。

在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在本發明物件之基質材料內形成導熱性滲流通道。該導熱性滲流通道可自部份熔合之銅奈米粒子或完全熔合之銅奈米粒子形成。在使用至少部份熔合之銅奈米粒子形成導熱性滲流通道時，可形成比在使用塊狀銅時具有高很多之熱傳導率之物件。例如，在某些實施例中，含有至少部份熔合之奈米粒子之本發明物件具有約50瓦特/m·K至約400瓦特/m·K之熱傳導率。相反地，含有微米尺寸塊狀銅顆粒之相似物件通常具

有約5瓦特/m·K至約7瓦特/m·K之熱傳導率。

由於本發明物件之高熱傳導率，因此其等可用作熱界面材料。就此作用而言，本發明物件之說明性而非限制性用途係作為與熱源及散熱片熱接觸之熱傳遞介質。特定而言，本發明物件可尤其適用於促進自電腦中央處理單元(CPU)及類似電子裝置的熱傳遞。現代電腦之CPU及類似電子裝置散髮大量熱，但是至熱接地平面或諸如(例如)風扇之散熱裝置的熱傳遞通常係較弱。因此，經常利用主動冷卻措施。本發明物件可藉由用作與熱源及散熱片接觸之熱界面材料，克服存在於需要傳遞多餘熱量之電腦及其他裝置中的熱傳遞問題。在某些實施例中，與本發明物件熱接觸之散熱片可係與該等物件分離之冷卻水來源、冷卻器、風扇、散熱器或類似散熱介質。在某些實施例中，本發明物件可構建成具有冷卻葉片、冷卻劑循環通道及類似物，以使其等自身散髮多餘熱量。換言之，本發明物件可經構建以使其等同時自熱源傳導多餘熱量並將該多餘熱量驅散至大氣或其他散熱片中。在某些實施例中，適用於自熱源傳遞熱量之物件包括含有已至少部份熔合之銅奈米粒子的環氧基質。在某些實施例中，該等物件之環氧基質可另外包含銀、鋁、石墨、氧化石墨、石墨烯、碳奈米管、纖維材料(例如，短切碳纖維)或氮化硼中之至少一者。此等材料可另外輔助熱傳遞。

如下文所述，本發明物件的熱傳導率可藉由調整含於其中之銅奈米粒子之含量來控制。就利用銅熱傳導率之應用

而言，本發明物件可含有約10重量%至約100重量%之銅奈米粒子。此範圍之下限值最終將在很大程度上由預期應用及所需之熱傳導程度決定。如上所述，當銅奈米粒子之濃度接近100重量%時，奈米粒子界面接近塊狀銅之界面，然而，若僅發生部份熔合，則在某些實施例中，至少在一定程度上亦可保持該銅奈米粒子結構。無論本發明物件中之銅奈米粒子濃度如何，熱傳導率可係遠高於含有微米尺寸銅粒子的類似物件。例如，當本發明物件含有約95重量%至約100重量%之銅奈米粒子時，熱傳導率可接近400瓦特/m·K。在上述濃度範圍之下限值時，含有約15重量%至約25重量%銅奈米粒子之物件可具有約50至100瓦特/m·K的熱傳導率。因此，即使在低銅奈米粒子濃度下，本發明物件之熱傳導率仍比典型熱界面材料之熱傳導率高一至二個數量級。在約50重量%銅奈米粒子之濃度下，本發明物件可具有約200瓦特/m·K之熱傳導率。

在不同實施例中，於熱傳遞應用中使用含有銅奈米粒子之物件的方法係包含於本文中。在不同實施例中，該等方法包括：提供一物件，其含有基質材料及含於該基質材料內之已至少部份熔合之複數個銅奈米粒子；及使該物件與熱源熱接觸。該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於約20 nm。在某些實施例中，該等方法另外包括使該物件與散熱片熱接觸。在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子另外包含具有雙齒二胺(例如C₁至C₄之N,N'-二烷基乙二胺、C₁至C₄之N,N'-二烷基亞甲基二胺或C₁至C₄之N,N'-二烷基-1,3-

丙二胺)及一或多種 C_6 至 C_{18} 烷基胺的界面活性劑系統。如上所述，其他雙齒、三齒或多齒配體及烷基胺亦包含於本發明之精神及範圍內。

在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後，於基質材料內形成導熱性滲流通道。在某些實施例中，該導熱性滲流通道係使該物件具有約50瓦特/m·K至約400瓦特/m·K之熱傳導率。在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後係實質上無孔性。在其他實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後保持至少一定程度之多孔性。

在其他不同實施例中，使銅奈米粒子於基質材料內熔合之方法係揭示於本文中。在某些實施例中，本發明方法包括：提供複數個尺寸小於約20 nm之銅奈米粒子；使該複數個銅奈米粒子與基質材料混合；及施加熱或壓力中之至少一者，以使該等銅奈米粒子至少部份熔合。在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後形成導熱性滲流通道。在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後係實質上無孔性。在其他實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後保持至少一定程度之多孔性。

在某些實施例中，該等方法另外包括移除基質材料以留下至少部份熔合之銅奈米粒子之網狀物。可藉由任何已知方法來移除該基質材料，包括(例如)熔融、溶解、熱解、蒸發、化學反應等。例如，在一實施例中，可將基質材料

溶於其中該基質材料係可溶性但該等銅奈米粒子係實質上不溶性及/或在其至少部份熔合態下係實質上非反應性的介質內。

在某些實施例中，該等銅奈米粒子另外包含界面活性劑系統，如彼等上述中之一者。在某些實施例中，該界面活性劑系統包括雙齒二胺(例如 C_1 至 C_4 之二烷基乙二胺、 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基亞甲基二胺或 C_1 至 C_4 之 N,N' -二烷基-1,3-丙二胺)及一或多種 C_6 至 C_{18} 烷基胺。如上所述，亦可在本發明之精神及範圍內使用其他雙齒、三齒或多齒配體。同樣地，在某些實施例中，亦可使用除 C_6 至 C_{18} 烷基胺以外的烷基胺。

在本發明方法之某些實施例中，該複數個銅奈米粒子之尺寸係在約 1 nm 至約 10 nm 之間。在其他實施例中，該複數個銅奈米粒子之尺寸係在約 1 nm 至約 5 nm 之間，或在約 5 nm 至約 10 nm 之間。在其他實施例中，該複數個銅奈米粒子之尺寸係在約 1 nm 至約 20 nm 之間。如上所述，除銅奈米粒子尺寸以外，該等銅奈米粒子之熔合溫度亦將取決於所施加之壓力。在某些實施例中，藉由在至高約 200°C 之溫度下加熱，使該複數個銅奈米粒子變成至少部份熔合。在其他實施例中，藉由在至高約 100°C 之溫度下加熱，使該複數個銅奈米粒子變成至少部份熔合。當使用熱敏性基質材料時，低於約 200°C 之熔合溫度可係特別有利。

在某些實施例中，擠壓該基質材料及該等銅奈米粒子可

使該等銅奈米粒子至少部份熔合。在此情況下，擠壓力可對該等銅奈米粒子施加足夠壓力，以利於其等在擠壓製程期間熔合。

在某些實施例中，本發明方法另外包括使基質材料固化。例如，該基質材料在某些實施例中可係固化成熱固性環氧基質之雙組分環氧樹脂。在另一非限制性實例中，該基質材料可係燒結成固化基質材料的粉末材料。在某些實施例中，該基質材料之固化可與該等銅奈米粒子之熔合同時發生。或者，可在該等銅奈米粒子熔合之前或在該等銅奈米粒子熔合之後，使該基質材料固化。

在其他不同實施例中，本文中描述使用銅奈米粒子將材料結合在一起的方法。在不同實施例中，該等方法包括：提供與基質材料混合的複數個銅奈米粒子以形成糊狀物；將該糊狀物置於第一構件與第二構件之間的接合處；及藉由使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合，使該第一構件結合至該第二構件。該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於約20 nm，且另外含有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺的界面活性劑系統。如上所述，其他雙齒、三齒或多齒配體及烷基胺亦包含於本發明之精神及範圍內。

使用含於基質材料內之銅奈米粒子將材料結合在一起的方法在此項技術中係特別有利。明確而言，本發明方法補充其中無法有效使用習知錫基及鉛基焊接材料的方法。此外，本發明方法允許在通常不損壞大多數結構構件之低溫下結合兩個構件。

本發明方法之另一優點係：不同於習知焊接技術，本發明之基於銅奈米粒子之焊接材料可用於將兩個非金屬構件結合在一起，或將非金屬構件結合至金屬構件。如同習知焊接技術，本發明方法亦可用於將兩個金屬構件結合在一起。雖然不受限於理論或機制，但據信基質材料中包含銅奈米粒子有益地增加焊接材料與各種材料的相容性，以實現更有效之結合，且與目前所使用之焊料相比大幅增加熱傳遞。

通常，糊狀物中之高濃度銅奈米粒子係用於將兩個構件結合在一起。在某些實施例中，該糊狀物含有約50重量%或更高之銅奈米粒子。在某些實施例中，該糊狀物含有約60重量%或更高之銅奈米粒子。在某些實施例中，該糊狀物含有約70重量%或更高之銅奈米粒子。在某些實施例中，該糊狀物含有約80重量%或更高之銅奈米粒子。在某些實施例中，該糊狀物含有約90重量%或更高之銅奈米粒子。

在用於結合兩個構件之應用中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後可再次係實質上無孔性或保持至少一定程度之多孔性。在用於結合兩個構件之應用中，維持至少一定程度之多孔性可允許在將第一構件結合至第二構件後進行該接合處之再加工。例如，再加工可允許自該接合處置換失效組分。在不使用基質材料之基於銅奈米粒子的焊接應用中，除需要高很多的再加工溫度以外，維持足以用於再加工之多孔性最終可因銅奈米粒子之快速氧化而係有

害。然而，在本發明實施例中包含基質材料有利地保護該等銅奈米粒子免受氧化作用，同時保持足夠的多孔性以用於再加工。在某些實施例中，該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合之後係至多約25%的多孔性。在該等實施例中，該等銅奈米粒子可保持足夠的抗拉強度，以使第一構件及第二構件保持結合狀態。在某些實施例中，使第一構件與第二構件之結合失效的強度係至少約4400 psi。

在不同實施例中，本發明描述組合物，其包含：複數個銅奈米粒子，其尺寸小於約20 nm且另外含有具有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統；及選自由聚合物基質、橡膠基質、陶瓷基質、金屬基質、及玻璃基質組成之群的基質材料。該等組合物可用於本文所述之不同應用中，包括(例如)形成物件及將第一構件結合至第二構件。

應瞭解，實質上不影響本發明各種實施例之作用的修飾物亦包含於本文所提供之本發明之定義內。因此，以下實例係意欲說明而非限制本發明。

實驗性實例

實例1：銅奈米粒子之合成法及特徵分析

將0.8 g氯化銅(II)二水合物置於250 mL之3頸圓底燒瓶內，抽真空並以氫氣回填三次。在正氫氣壓下，使用塑料注射器及不鏽鋼針以給定順序添加以下界面活性劑及有機溶劑：4 mL之N,N'-二-第三丁基乙二胺、4 mL正壬胺及45 mL脫氣三乙二醇二甲醚。溶液顏色變為深藍色。然後攪

拌該銅鹽溶液，並在45°C下加熱2小時。

將8 mL含於三乙二醇二甲醚中之無水2.0 M硼氫化鈉溶液添加至另一250 mL之3頸圓底燒瓶中。在正氫氣壓下，使用塑料注射器及不鏽鋼針以給定順序添加以下界面活性劑：4 mL正壬胺及6 mL之N,N'-二-第三丁基乙二胺。所得之溶液係無色。將該還原劑溶液加熱至45°C並攪拌1小時，在此期間該溶液變得稍渾濁。

在將兩個燒瓶均維持在40°C的同時，使用套管將該氯化銅(II)溶液歷時五分鐘轉移至含有硼氫化鈉還原劑之燒瓶內。當完成該轉移時，該反應混合物係深紫色。在轉移後10分鐘內，該反應混合物變得渾濁，並保持白色約4分鐘。隨後，該反應混合物在之後五分鐘內自白色持續變色成黃褐色且最終變成深褐色。此時，使該反應混合物在乾冰/丙酮浴中歷時10分鐘冷卻至-10°C。

冷卻之後，以2000至3000 RPM將該反應混合物離心20分鐘，其產生深褐色沉澱物及澄清上清液。使該黑色沉澱物與脫氣己烷(80 mL)及二環己胺(10 mL)之溶液混合，然後超音波降解處理10分鐘。以2000至3000 RPM將該新製混合物離心10分鐘，且獲得黑色沉澱物及澄清上清液。使該黑色沉澱物與脫氣甲苯(80 mL)及二環己胺(10 mL)之溶液混合，然後進行超音波降解處理並以2000至3000 RPM離心10分鐘。獲得黑色沉澱物及澄清上清液。在隨後步驟中，將40 mL脫氣去離子水及40 mL甲苯及5 mL二環己胺添加至該黑色沉澱物中。將該混合物震盪及超音波降解處

理10分鐘。添加該去離子水導致某些氣體釋出及起泡。之後，對該混合物進行超音波降解處理並以2000至3000 RPM離心20分鐘，其產生3層：深褐色有機層(頂層)、第二微渾濁水層(中間層)及少量深褐色/銅色沉澱物(底層)。單離該有機層及該沉澱物，並在-5°C及氬氣下儲存於玻璃小瓶內。

掃描電子顯微鏡分析：在此分析中使用JEOL JSM7001-FLV掃描電子顯微鏡(SEM)。圖1顯示銅奈米粒子之說明性SEM影像。使用稀釋有機溶液及TEM柵格(Cu/Au，經炭塗佈，200/300柵格)製備樣品。指定解析度係在30 kV下為1.2 nm及在1 kV下為3 nm，且放大倍率範圍係20X至1,000,000X。該SEM亦使用能量分散光譜法(EDS)提供快速化學分析。圖2顯示銅奈米粒子之說明性EDS光譜，其顯示來自奈米粒子之銅及來自界面活性劑及/或溶劑洗滌物之碳。該EDS亦顯示少量氧，其可能源自SEM真空室內由界面活性劑移除所引起之氧化作用。

X-射線繞射(XRD)分析：使用西門子(Siemens)D5000繞射儀進行分析。單離銅奈米粒子之深色沉澱物，並在錶面玻璃上於空氣中乾燥。將雙面膠帶(0.5 cm x 1 cm)置於標準載玻片之中心。將該深色粉末置於該膠帶上並下壓以獲得良好的黏著，從而使其覆蓋整個膠帶。將該載玻片置於XRD樣品固持器內，且使用以下條件進行操作：範圍：30°至80°；步長：0.1；停留時間：12；度數：5； θ ：10°；雷射電壓(kV)：40及電流(mA)：30；操作時間：96

分鐘。圖3顯示銅奈米粒子之說明性XRD光譜。該XRD光譜顯示僅存在銅金屬，而未檢測到銅鹽或氧化銅。

實例2：銅奈米粒子之熔合

以約10,000 rpm將如上製備之銅奈米粒子離心20至30分鐘，以施加~3.9個大氣壓之壓力至該等銅奈米粒子。在此等條件下，觀察到微米尺寸銅結晶的形成。圖4顯示由銅奈米粒子在離心期間於室溫下熔合所形成的微米尺寸銅結晶之說明性SEM影像。

在加熱、施加壓力、及/或擠壓達足夠長之時間後，該等銅奈米粒子可變成實質上熔合。圖5A及5B顯示實質上熔合之銅奈米粒子網狀物之說明性SEM影像。圖6顯示部份熔合之銅奈米粒子之說明性近視SEM影像，其顯示個別奈米粒子之廣泛頸縮現象。圖7顯示實質上熔合之銅奈米粒子之說明性EDS光譜。在此情況下，在該EDS光譜中未觀察到來自界面活性劑及/或溶劑洗滌物之碳。

雖然已參考所揭示之實施例來描述本發明，但是熟習此項技術者將容易瞭解此等實施例僅用於說明本發明。應瞭解，在不脫離由以下申請專利範圍所限定之本發明精神之情況下可進行各種修飾。

【圖式簡單說明】

圖1顯示銅奈米粒子之說明性SEM影像。

圖2顯示銅奈米粒子之說明性EDS光譜。

圖3顯示銅奈米粒子之說明性XRD光譜。

圖4顯示由銅奈米粒子在離心期間於室溫下熔合所形成

的微米尺寸銅結晶之說明性SEM影像。

圖5A及5B顯示實質上熔合之銅奈米粒子網狀物之說明性SEM影像。

圖6顯示部份熔合之銅奈米粒子之說明性近視SEM影像，其顯示個別奈米粒子之廣泛頸縮現象。

圖7顯示實質上熔合之銅奈米粒子之說明性EDS光譜。

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：101107068

※ 申請日：101/03/02

※IPC 分類：B22F 1/00 (2006.01)

B23K 35/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

含有銅奈米粒子之物件及其製造與使用方法

ARTICLES CONTAINING COPPER NANOPARTICLES AND
METHODS FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

二、中文發明摘要：

本發明描述一種物件，其含有基質材料及含於該基質材料內之已至少部份熔合之複數個銅奈米粒子。該等銅奈米粒子之尺寸係小於約 20 nm。此尺寸之銅奈米粒子在遠低於塊狀銅的溫度及壓力下熔合。通常，該等熔合溫度隨著所施加之壓力的增大及該等銅奈米粒子之尺寸的減小而降低。藉由調整包括(例如)界面活性劑系統、添加速率、及溫度之反應條件，可改變該等銅奈米粒子之尺寸。已至少部份熔合之銅奈米粒子可在該基質材料內形成熱傳導性滲流通道。

三、英文發明摘要：

Articles containing a matrix material and plurality of copper nanoparticles in the matrix material that have been at least partially fused together are described. The copper nanoparticles are less than about 20 nm in size. Copper nanoparticles of this size become fused together at temperatures and pressures that are much lower than that of bulk copper. In general, the fusion temperatures decrease with increasing applied pressure and lowering of the size of the copper nanoparticles. The size of the copper nanoparticles can be varied by adjusting reaction conditions including, for example, surfactant systems, addition rates, and temperatures. Copper nanoparticles that have been at least partially fused together can form a thermally conductive percolation pathway in the matrix material.

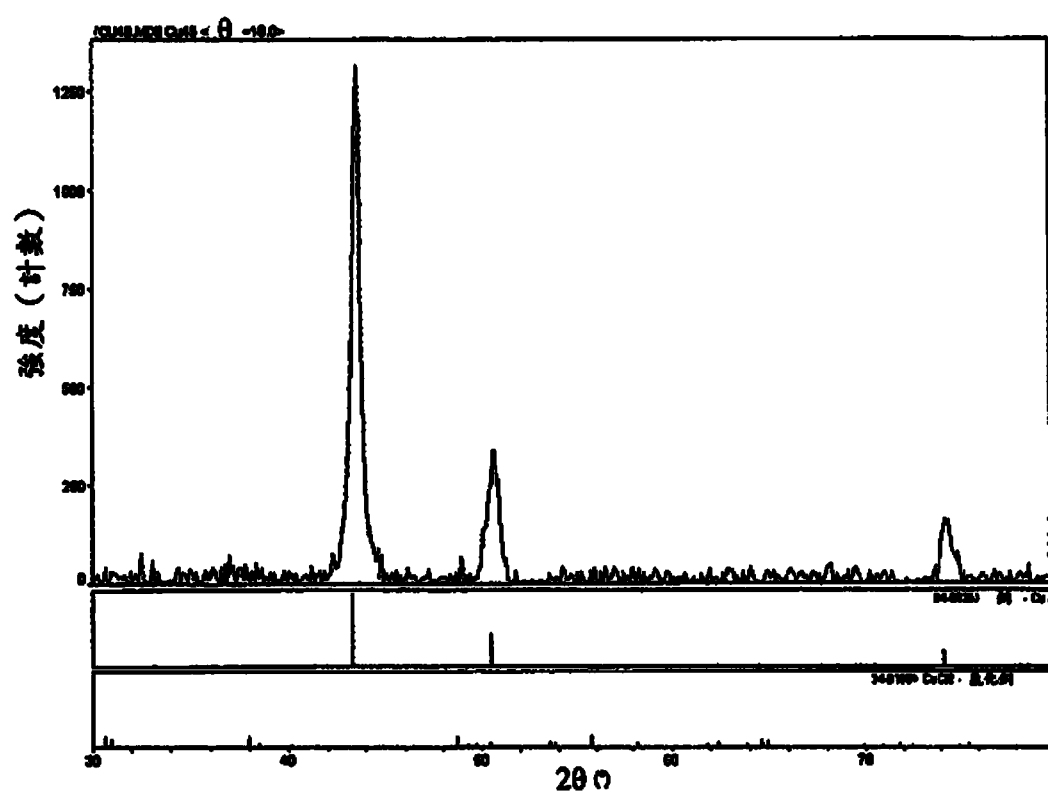


圖 3

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)

七、申請專利範圍：

1. 一種含有銅奈米粒子之物件，其包含：
基質材料；
含於該基質材料中之已至少部份熔合之複數個銅奈米
粒子；及
填充材料；
其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於20 nm。
2. 如請求項1之物件，其中該複數個銅奈米粒子另外包含
界面活性劑系統。
3. 如請求項2之物件，其中該界面活性劑系統包含雙齒二
胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺。
4. 如請求項1之物件，其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係
在1 nm至10 nm之範圍內。
5. 如請求項1之物件，其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係
在1 nm至5 nm之範圍內。
6. 如請求項1之物件，其中該複數個銅奈米粒子係藉由對
該物件施加熱或壓力中之至少一者而在該基質材料內變
得至少部份熔合。
7. 如請求項6之物件，其中在至高200°C之溫度下加熱該物
件，以使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合。
8. 如請求項6之物件，其中在至高100°C之溫度下加熱該物
件，以使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合。
9. 如請求項1之物件，其中該填充材料係選自由下列組成
之群：阻燃劑、UV防護劑、抗氧化劑、石墨、氧化石

- 墨、石墨烯、碳奈米管、纖維材料、陶瓷材料、及其組合。
10. 如請求項1之物件，其中該物件包含10%至99.9%之銅奈米粒子。
 11. 如請求項1之物件，其中該複數個銅奈米粒子在該基質材料內組成導熱性滲流通道。
 12. 如請求項1之物件，其中該物件具有50瓦特/m·K至400瓦特/m·K之熱傳導率。
 13. 如請求項1之物件，其中該基質材料係選自由聚合物基質、橡膠基質、玻璃基質、陶瓷基質及金屬基質組成之群。
 14. 一種提供複數個銅奈米粒子之方法，其包括：
 - 提供複數個銅奈米粒子；
 - 其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於20 nm；
 - 使該複數個銅奈米粒子與基質材料混合；及
 - 施加熱或壓力中之至少一者，以使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合，
 - 其中施加壓力包括擠壓銅奈米粒子與該基質材料之混合物。
 15. 如請求項14之方法，其中該複數個銅奈米粒子另外包含界面活性劑系統。
 16. 如請求項15之方法，其中該界面活性劑系統包含雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺。
 17. 如請求項14之方法，其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係

在 1 nm 至 10 nm 之範圍內。

18. 如請求項 14 之方法，其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係在 1 nm 至 5 nm 之範圍內。
19. 如請求項 14 之方法，其另外包括：
 - 使該基質材料固化。
20. 如請求項 14 之方法，其中該複數個銅奈米粒子係藉由在至高 200°C 之溫度下加熱而至少部份熔合。
21. 如請求項 14 之方法，其中該複數個銅奈米粒子係藉由在至高 100°C 之溫度下加熱而至少部份熔合。
22. 一種提供複數個銅奈米粒子之方法，包括：
 - 提供複數個銅奈米粒子；
 - 其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於 20 nm；
 - 使該複數個銅奈米粒子與基質材料混合；
 - 施加熱或壓力中之至少一者，以使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合；及
 - 移除該基質材料，以留下至少部份熔合之銅奈米粒子之網狀物。
23. 如請求項 14 之方法，其中該基質材料係選自由聚合物基質、橡膠基質、玻璃基質、陶瓷基質、及金屬基質組成之群。
24. 一種提供複數個銅奈米粒子之方法，其包括：
 - 提供一物件，其包含：
 - 基質材料；及
 - 含於該基質材料內之已至少部份熔合之複數個銅奈

米粒子；

其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於20 nm；

使該物件與熱源進行熱接觸；及

使該物件與散熱片進行熱接觸。

25. 如請求項24之方法，其中該複數個銅奈米粒子另外包含含有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統。

26. 如請求項24之方法，其中該複數個銅奈米粒子在該基質材料內組成導熱性滲流通道。

27. 如請求項24之方法，其中該物件具有50瓦特/m·K至400瓦特/m·K之熱傳導率。

28. 一種包含複數個銅奈米粒子之組合物，其包含：

複數個銅奈米粒子，其尺寸小於20 nm且另外包含含有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統；及

選自由聚合物基質、橡膠基質、陶瓷基質、及玻璃基質組成之群的基質材料。

29. 一種提供複數個銅奈米粒子之方法，其包括：

提供複數個銅奈米粒子，其與基質材料混合以形成糊狀物；

其中該複數個銅奈米粒子之尺寸係小於20 nm，且另外包含含有雙齒二胺及一或多種C₆至C₁₈烷基胺之界面活性劑系統；

將該糊狀物置於第一構件與第二構件之間之接合處；及

藉由使該複數個銅奈米粒子至少部份熔合，將該第一構件結合至該第二構件，

其中該複數個銅奈米粒子係足夠多孔，以允許在至少部份熔合後再加工該接合處。

30. 如請求項29之方法，其中該複數個銅奈米粒子在至少部份熔合後係至多25%之多孔性。
31. 如請求項29之方法，其中使該第一構件與該第二構件之結合失效的強度係至少4400 psi。