201920517

(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 201920517 A

(43)公開日： 中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107133421 (22)申請日： 中華民國 107 (2018) 年 09 月 21 日

(51)Int. Cl.： *C09D11/52 (2014.01)* *B22F9/24 (2006.01)*

H01B1/22 (2006.01)

(30)優先權：2017/09/22 日本 2017-181924

(71)申請人：日商同和電子科技有限公司 (日本) DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：佐藤王高 SATO, KIMITAKA (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：5 共 28 頁

(54)名稱

銀奈米線的製造法和銀奈米線、銀奈米線印墨及透明導電膜

METHOD FOR MANUFACTURING SILVER NANOWIRE AND SILVER NANOWIRE, SILVER NANOWIRE INK AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

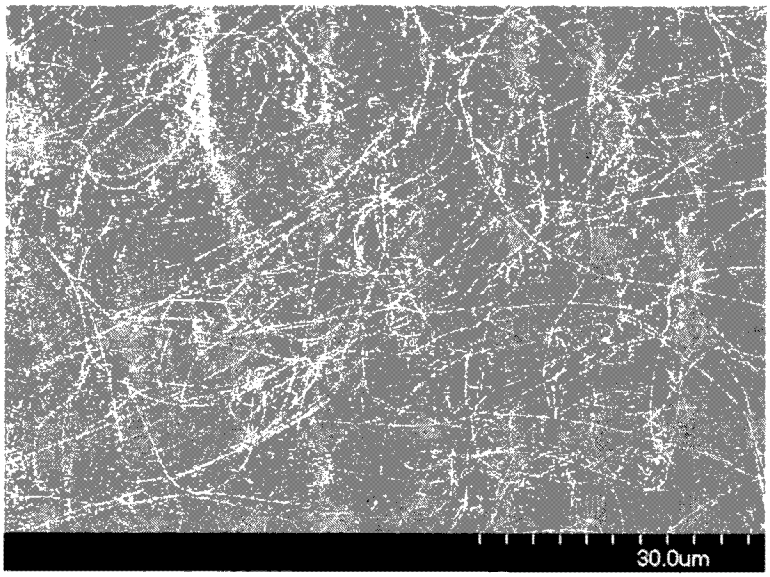
(57)摘要

本發明之課題係在使用醇溶劑還原法來合成微細的銀奈米線時，可穩定地生成特別是平均長度為長且平均縱橫比為大的金屬線。 本發明之解決上述課題之手段係提供一種銀奈米線的製造方法，係具有：在溶解有銀化合物、有機保護劑之醇溶劑中使銀還原析出成為線狀的步驟；其中，前述有機保護劑係使用具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物；另外，作成使有機酸酯以 0.1 至 20.0mmol/L 濃度溶解在前述醇溶劑中的狀態，且在其液中進行前述還原析出。

When fine silver nanowires are synthesized by alcohol solvent reduction method, in particular, metal wires with a long average length and large average aspect ratio can be stably produced.

A method for manufacturing silver nanowires according to the present invention has a step of reducing and precipitating silver in a wire form in an alcohol solvent in which a silver compound and an organic protective agent are dissolved, wherein a polymer having a vinylpyrrolidone structural unit is used as the organic protective agent, and a state in which an organic acid ester is dissolved in the alcohol solvent at a concentration of 0.1 to 20.0 mmol/L is provided, and the reduction precipitation is performed in the solution.

指定代表圖：



【第 4 圖】

符號簡單說明：

該代表圖為實施例所得之銀奈米線之 SEM 照片，並無元件符號及其所代表之意義。

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】（中文/英文）

銀奈米線的製造法和銀奈米線、銀奈米線印墨及透明導電膜

METHOD FOR MANUFACTURING SILVER NANOWIRE AND SILVER NANOWIRE, SILVER NANOWIRE INK AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種有用於作為透明導電膜的導電材料(填料)之銀奈米線之製造方法。此外，本發明係有關於藉由該製造方法而得到的銀奈米線、銀奈米線印墨及透明導電膜。

【先前技術】

【0002】 在本說明書中，係將粗度為 200nm 左右以下之微細的金屬線稱為「奈米線(nanowire(s)」。

【0003】 銀奈米線係被認為有希望作為用以對透明基材賦予導電性的導電材料。將含有銀奈米線之液體(銀奈米線印墨)塗佈在玻璃、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、PC(聚碳酸酯)等透明基材之後，藉由蒸發等將液狀成分除去時，因為銀奈米線係藉由在該基材上互相接觸而形成導電網狀組織，所以能夠實現透明導電膜。

【0004】 對於在電子機器的觸控面板等所使用之透

明導電膜，係除了要求導電性良好以外，亦要求霧度少之清晰視認性。關於以銀奈米線作為導電材料之透明導電膜，若欲以高水準使導電性與視認性並存，則以應用盡可能微細且長的銀奈米線為有利。

【0005】 先前，就銀奈米線的合成法而言，已知例如：使銀化合物溶解在乙二醇等多元醇溶劑中，在鹵化合物及有機保護劑的存在下，利用作為溶劑之多元醇的還原力，而使線狀形狀的金屬銀析出之手法(以下稱為「醇溶劑還原法」)。關於該有機保護劑，先前通常係常使用 PVP (polyvinyl pyrrolidone，即聚乙烯基吡咯啶酮)。就使微細且長的銀奈米線析出之觀點而言，PVP 為適合的有機保護劑。

【0006】 在醇溶劑還原法中所使用的有機保護劑的分子，係會吸附在合成後的銀奈米線表面，而成為支配液狀介質中之銀奈米線的分散性之主要原因。PVP 所吸附的銀奈米線，係對水呈現良好的分散性。但是，若欲改善對 PET 等基材之濕潤性，則以應用由使用水與有機溶劑(例如醇)的混合介質而成之銀奈米線印墨為有利。此外，依據塗佈設備之不同，亦有應用由使用非水系溶劑而成的銀奈米線印墨為佳之情形。考慮到銀奈米線在如此之混合介質和非水系溶劑中的分散性時，PVP 未必可說是能夠滿足的有機保護劑。最近亦已開發各種能夠改善在水以外的液狀介質中之銀奈米線的分散性之有機保護劑。例如，專利文獻 1 係揭示具有由乙烯基吡咯啶酮(vinyl pyrrolidone)及二烯

丙基二甲基銨(Diallyldimethyl ammonium)鹽單體所成的聚合組成之共聚物，專利文獻2係揭示由乙烯基吡咯啶酮與丙烯酸酯系或甲基丙烯酸酯系單體所成的共聚物，專利文獻3係揭示由乙烯基吡咯啶酮與順丁烯二醯亞胺系單體所成的共聚物。在將該等聚合物使用於作為有機保護劑之醇溶劑還原法中，藉由使合成條件適當化，而能夠合成與使用PVP時為同程度或其以上之微細且長的銀奈米線。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本特開2015-180772號公報

[專利文獻2] 日本特開2017-78207號公報

[專利文獻3] 日本特開2016-135919號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】 如上所述，作為透明導電塗膜的導電材料而使用之銀奈米線，從以高水準使導電性與視認性並存之觀點而言，係以微細且長的形態為有利。本發明係提供一種技術，該技術係在使用醇溶劑還原法合成較細的銀奈米線時，穩定地生成特別長的金屬線之效果高。

[用以解決課題之手段]

【0009】 就上述目的而言，在醇溶劑還原法中，係藉由在溶劑中存在有預定濃度的有機酸酯之環境下進行銀之析出反應而達成之。本說明書係揭示以下的發明。

【0010】 [1]一種銀奈米線的製造方法，係具有：在溶解有銀化合物、有機保護劑之醇溶劑中使銀還原析出成為線狀的步驟；其中，前述有機保護劑係使用具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物；另外，作成使有機酸酯以 0.1 至 20.0mmol/L 濃度溶解在前述醇溶劑中的狀態，且在其液中進行前述還原析出。

[2] 如上述[1]所述之銀奈米線的製造方法，其中，使平均長度 15μm 以上、平均直徑 35nm 以下、且如下述(1)式所定義之平均縱橫比(aspect ratio)A_M為 600 以上的銀奈米線還原析出，

$$A_M=L_M/D_M \quad \cdots(1)$$

在此，L_M係將上述平均長度以 nm 單位表示之值，D_M係將上述平均直徑以 nm 單位表示之值。

[3] 如上述[1]或[2]所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述有機酸酯為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯中之 1 種或 2 種以上。

[4] 如上述[1]至[3]中任一項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物係 PVP(即聚乙烯基吡咯啶酮)、或由乙烯基吡咯啶酮與親水性單體所成的共聚物。

[5] 如上述[1]至[3]中任一項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物係具有由「乙烯基吡咯啶酮」與「選自二烯丙基二甲基銨鹽、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-丙基順

丁烯二醯亞胺、N-第三丁基順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯酸2-二甲基胺基乙酯及甲基丙烯酸2-二乙基胺基乙酯中之1種或2種以上的單體」所成的聚合組成。

[6] 如上述[1]至[5]中任一項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物之重量平均分子量Mw為30,000至300,000。

[7] 一種銀奈米線，係藉由上述[1]至[6]中任一項所述之製造方法而得者。

[8] 一種銀奈米線印墨，係將藉由上述[1]至[6]中任一項所述之製造方法而得到的銀奈米線分散在液狀介質中而成者。

[9] 一種透明導電膜，係含有藉由上述[1]至[6]中任一項所述之製造方法而得到的銀奈米線作為導電材料。

【0011】 在本說明書中，銀奈米線的平均長度、平均直徑、平均縱橫比係依照以下的定義。

【0012】 [平均長度L_M]

在由電場放射型掃描電子顯微鏡(FE-SEM)所得之觀察影像上，將從某1根銀奈米線的一端起至另一端為止的軌跡長度定義為該金屬線的長度。將在顯微鏡影像上所存在之各個銀奈米線的長度予以平均後的值定義為平均長度L_M。若欲算出平均長度，則係將測定對象的金屬線的總數設為100以上。在此，係針對在「對於從結束還原反應後的液體所回收的銀奈米線，將其洗淨後的階段(亦即，供給至橫流過濾(cross flow filtration)等純化步驟前的階段)」

之平均長度進行評估。

【0013】 [平均直徑 D^M]

在由穿透式電子顯微鏡(TEM)所得之明視野觀察影像上，將在某 1 根銀奈米線之粗度方向兩側的輪郭間距離定義為該金屬線的直徑。第 4 圖係例示本發明的銀奈米線之由 TEM 所得的明視野觀察影像(以下稱為「TEM 影像」)。各金屬線係能夠視為在全長範圍具有大約均等的粗度。因而，關於粗度的計量，係能夠選擇未與其它金屬線重疊的部分而進行之。隨意選擇複數個視野，進行「對於拍照 1 個視野的 TEM 影像，在該影像內被觀察到的銀奈米線中，排除與其它金屬線完全重疊而難以計量直徑的金屬線，測定除此以外之全部的金屬線的直徑」之操作，求取合計 100 根以上的不同銀奈米線之直徑，而且分別算出銀奈米線的直徑之平均值，將該值定義為平均直徑 D_M。

【0014】 [平均縱橫比]

藉由將上述的平均直徑 D_M 及平均長度 L_M 代入下述(1)式，來算出平均縱橫比 A_M。惟，代入至(1)式中之 D_M、L_M 係均設為以 nm 單位表示之值。

$$A_M=L_M/D_M \qquad \cdots(1)$$

[發明效果]

【0015】 若依照本發明，則在平均直徑為例如 35nm 以下之微細的銀奈米線中，能夠穩定地合成特別是平均長度為 15nm 以上且平均縱橫比為 600 以上之長的銀奈米線。因為在合成後所進行的洗淨結束時之階段能夠得到如

上述般的平均長度長的銀奈米線，所以，在其後若藉由橫流過濾等而進行調整金屬線的長度分布之純化操作時，能夠產率良好地製造平均長度更長且縱橫比為高的銀奈米線。將其使用於作為透明導電膜的導電材料時，可實現在維持高導電性之同時亦使霧度少之具有優異視認性之透明導電膜。

【圖式簡單說明】

【0016】

第 1 圖係乙烯基吡咯啶酮結構單元的結構式。

第 2 圖係比較例 1 所得到的銀奈米線之 SEM 照片。

第 3 圖係比較例 1 所得到的銀奈米線之 TEM 照片。

第 4 圖係實施例 3 所得到的銀奈米線之 SEM 照片。

第 5 圖係實施例 3 所得到的銀奈米線之 TEM 照片。

【實施方式】

【0017】 如上所述，就銀奈米線的合成法而言，在溶解有銀化合物、有機保護劑之醇溶劑中利用作為溶劑之醇的還原力而使銀析出成為線狀之手法係已實用化。在本說明書係將該手法稱為「醇溶劑還原法」。

【0018】 若欲以醇溶劑還原法來將金屬銀析出成為線狀，則必須使有機保護劑的聚合物分子選擇性地吸附在被認為是銀的多重孿晶(multiply twinned particles)之核結晶的{100}面。藉此而抑制{100}面的成長，使屬於銀結晶的最密堆積面(close-packed plane)之{111}面優先成長，而形成金屬銀的線狀結構體。關於聚合物分子的選擇吸附

性，可認為其係因聚合物分子的表面電位與銀結晶面的表面電位之相互作用而產生。對銀結晶{100}面具有優異選擇吸附性之聚合物，已知例如具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之同元聚合物(PVP)或共聚物。第 1 圖係顯示乙烯基吡咯啶酮結構單元的結構式。在使以此種聚合物作為主體之有機保護劑溶解在醇溶劑中之狀況下進行銀之還原析出時，銀的析出係優先發生在{111}結晶面，而得到桿狀或線狀的金屬銀結構體。但是，若欲穩定地合成銀奈米線，則通常係預先使具有活化{111}結晶面的作用之鹵化物等共存於溶劑中。

【0019】 本發明者係針對「在使用具有乙烯基吡咯啶酮結構單元的聚合物作為有機保護劑而合成微細的銀奈米線時，特別提升所合成的金屬線的平均長度之手法」進行各種研討。結果，得知除了先前通常使用的鹵化物等添加劑以外，添加有機酸酯亦為非常有效。在以醇溶劑還原法合成銀奈米線時，可認為有機酸酯係具有優先析出銀之{111}結晶面潔淨化之作用，亦即，具有在抑制有機保護劑分子吸附在{111}結晶面之同時亦使露出的{111}結晶面活化而促進新的銀析出之作用。關於使{111}結晶面活化之作用，先前主要是由屬於通常添加劑之鹵化物等來承擔，但推測有機酸酯亦具有與此類似的作用。在已析出之金屬銀的線狀結構體的附近，若除了鹵素以外亦使有機酸酯存在時，則認為能使上述潔淨化作用增大，相較於「在線狀結構體的粗度方向的表面({100}結晶面)之銀析出容易性」，

使「在長度方向的露出表面({111}結晶面)之銀相對析出容易性」更加提高，結果可容易合成平均縱橫比為大的銀奈米線。

【0020】 若以強化{111}結晶面的活化作用之目的來增加鹵化物添加量時，會有問題存在。合成時所添加的氯等鹵素原子會附著在被覆於所合成的銀奈米線的表面之有機保護劑，該鹵素原子會伴隨著銀奈米線而進入透明導電膜中。依照本發明者的調查，確認到若透明導電膜中的氯濃度較高時，容易發生會促進透明導電膜經時劣化且於早期使導電性降低之問題。關於此點，若使用藉由添加有機酸酯而強化{111}結晶面的潔淨化作用之手法，即能夠避免如上述般之透明導電膜經時劣化之問題。

【0021】 經過各種研討之結果，若藉由使有機酸酯以 0.1mmol/L(=0.1×10^{-3}mol/L)以上的濃度溶解於醇溶劑中之狀態來進行還原析出，則能夠顯著發揮使所合成的銀奈米線之平均長度提升之效果。更佳係將有機酸酯濃度設為 0.5mmol/L(=0.5×10^{-3}mol/L)以上。但是，有機酸酯濃度變高時，提升銀奈米線的平均長度之效果會逐漸飽和。溶劑中的有機酸酯濃度係以設定在 20.0mmol/L(20.0×10^{-3}mol/L)以下的範圍即可，亦可控管為 15.0mmol/L(15.0×10^{-3}mol/L)以下。

【0022】 若是以與「還原析出反應時於醇溶劑中所存在的有機保護劑」之量比來看，例如，相對於作為有機保護劑之具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物 1 莫耳，

較佳係將有機酸酯的液中存在量調整為 0.001 至 0.3 莫耳的範圍。此外，若是以與銀之量比來看，相對於反應所使用的銀之總量 1 莫耳，較佳係在反應起始之時間點將有機酸酯的液中存在量調整為 0.001 至 0.5 莫耳的範圍。

【0023】 就有機酸酯而言，例如可舉出己二酸二乙酯($C_{10}H_{18}O_4$)、乙醯檸檬酸三乙酯($C_{14}H_{22}O_8$)、苯甲酸異戊酯($C_{12}H_{16}O_2$)、苯甲酸乙酯($C_9H_{10}O_2$)、異戊酸乙酯($C_7H_{14}O_2$)、甲酸乙酯($C_3H_6O_2$)、甲酸丁酯($C_5H_{10}O_2$)、檸檬酸三丁酯($C_{18}H_{32}O_7$)、草酸二乙酯($C_6H_{10}O_4$)、酒石酸二乙酯($C_8H_{14}O_6$)、硬脂酸乙酯($C_{20}H_{40}O_2$)、乳酸乙酯($C_5H_{10}O_3$)、鄰苯二甲酸二乙酯($C_{12}H_{14}O_4$)、丙酸乙酯($C_5H_{10}O_2$)、順丁烯二酸二異丙酯($C_{10}H_{16}O_4$)、丙二酸二乙酯($C_7H_{12}O_4$)、酪酸乙酯($C_6H_{12}O_2$)、乙酸甲酯($C_3H_6O_2$)、乙酸乙酯($C_4H_8O_2$)、乙酸丙酯($C_5H_{10}O_2$)、乙酸丁酯($C_6H_{12}O_2$)、乙醯乙酸乙酯($C_6H_{10}O_3$)、乙醯乙酸甲酯($C_5H_8O_3$)、乙酸戊酯($C_7H_{14}O_2$)、乙酸異丁酯($C_6H_{12}O_2$)、乙酸苄酯($C_9H_{10}O_2$)等乙酸酯。有機酸酯能夠使用 1 種或 2 種以上。

【0024】 關於作為有機保護劑而使用之具有乙烯基吡咯啶酮結構單元的聚合物，其適宜對象為 PVP(聚乙烯基吡咯啶酮)、或由乙烯基吡咯啶酮與親水性單體所成之共聚物。就後者的共聚物而言，例如可舉出具有由「乙烯基吡咯啶酮」與「選自二烯丙基二甲基銨鹽、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、

N-丙基順丁烯二醯亞胺及 N-第三丁基順丁烯二醯亞胺中之 1 種或 2 種以上的單體」所成的聚合組成之共聚物。就共聚物的聚合組成而言，較佳係乙烯基吡咯啶酮以外的單體為 0.1 至 10 質量%、且剩餘部分為乙烯基吡咯啶酮。

【0025】 作為有機保護劑所使用的聚合物之重量平均分子量 Mw 較佳係 30,000 至 300,000 的範圍，以 30,000 至 150,000 的範圍為更佳。Mw 係可藉由 GPC(凝膠滲透層析法)而求取。

【0026】 在合成聚合物之過程中，係有使用乙酸酯作為「在將所聚合生成的聚合物予以純化時之有機溶劑」之情形。此時，乙酸酯會以雜質的型態混入至聚合物的粉體製品中。但是，在本發明中，由於係將醇溶劑中之有機酸酯濃度調整為上述預定範圍，不須以「存在於聚合物粉體中的乙酸酯」來供給「導入至溶劑中之有機酸酯的一部分」，所以，有機保護劑的供給源係可使用「相對於具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物 1 莫耳，乙酸酯混入量為例如小於 0.002 莫耳之聚合物粉體」。此時，因為從聚合物粉體導入至醇溶劑中之乙酸酯為少量，所以，在醇溶劑中的有機酸酯濃度之算出時係可忽視之。此外，聚合物粉體中的乙酸酯存在量係可從聚合物粉體的 NMR(核磁共振)光譜來求取。

【0027】 [銀奈米線的尺寸形狀]

從形成具有優異的導電性及視認性之透明導電塗膜的觀點而言，銀奈米線係以盡可能為微細且長的形狀為佳。

在本發明中，其適宜對象係平均長度為 15μm 以上、平均直徑為 35nm 以下、且由前述(1)式所得之平均縱橫比為 600 以上者。更適宜的對象係平均長度為 15μm 以上、平均直徑為 33nm 以下者。又更適宜的對象係平均長度為 15μm 以上、平均直徑為 30nm 以下者。在本發明中，因為在合成階段能夠得到平均長度長且平均縱橫比為大的銀奈米線，所以，在隨後的步驟中，例如能夠藉由橫流純化而以高產率且有效率地調整長度分布。

【0028】 [銀奈米線的合成]

除了使有機酸酯存在於醇溶劑中以外，亦能夠利用以往所開發的醇溶劑還原法之技術。關於作為溶劑之醇的種類，係選擇對銀具有適當的還原力且能使金屬銀析出成為線狀者。例如能夠使用由乙二醇、丙二醇(即 1,2-丙二醇)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、甘油中之 1 種以上所構成之醇溶劑。該等醇可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上而使用。銀源係使用對醇溶劑為可溶的銀化合物。例如可舉出硝酸銀、乙酸銀、氧化銀、氯化銀等，但是考慮到對溶劑之溶解性和成本時，以使用硝酸銀($AgNO_3$)為佳。較佳是在除了溶解有銀化合物、有機保護劑、有機酸酯以外亦溶解有氯化物、溴化物之醇溶劑中進行還原析出。而且，亦可在溶解有鹼金屬氫氧化物、鋁鹽之醇溶劑中進行還原析出。例如可在上述專利文獻 1 所揭示之手法中應用添加了有機酸酯之醇溶劑。

[實施例]

【0029】 [比較例 1]

(有機保護劑)

準備共聚物粉體，其係在作為溶劑之甲基異丁基酮中使 1-乙烯基-2-吡咯啶酮及硝酸二烯丙基二甲基銨(diallyldimethyl ammonium nitrate)溶解並以添加聚合起始劑而進行共聚合的手法所合成者。其聚合組成係以莫耳比計為 1-乙烯基-2-吡咯啶酮:硝酸二烯丙基二甲基銨=99:1。

【0030】 對於共聚物粉體，藉由日本電子公司製之 JNM-LA400(400MHz)並以核磁共振分光法(NMR)來測定 1H NMR 光譜，調查該粉體所含有的成分。結果，以莫耳比計為聚合物 97.28%、殘留 VP(乙烯基吡咯啶酮):1.07%、乙酸乙酯：0.04%、TBME(第三丁基甲基醚)：0.68%、MIBK(甲基異丁基酮)：0.93%。在此，乙酸乙酯係使用 4.1ppm 附近的譜峰之積分值，TBME 係使用在 1.2ppm 附近的譜峰之積分值，MIBK 係使用 0.9ppm 附近的譜峰之積分值，而算出各成分的莫耳%。殘留 VP 量係由下述(2)式而決定。

$$VP_R(mol\%)=[2\times(I_1+I_2)/(3\times I_3)]\times 100 \quad \cdots(2)$$

在此，I_1 係源自與 VP 單體的 C=C 雙鍵相關的次甲基質子(methine proton)之譜峰(7.0-7.2ppm)的積分值，I_2 係源自與該單體的 C=C 雙鍵相關的亞甲基質子(methylene proton)之譜峰(4.3-4.4ppm)的積分值，I_3 係源自與聚合物的 N 原子鄰接之亞甲基質子之譜峰(3.0-3.4ppm)的積分值。

【0031】 此外，藉由 GPC(凝膠滲透層析法)並依據下

述條件來求取上述共聚物的重量平均分子量 Mw。

・裝置：HLC-8320GPC EcoSEC(TOSOH 公司製)

・管柱：TSKgel GMPWXL(x2)+G2500PWXL

・洗提液：100mM 硝酸鈉水溶液/乙腈=80/20

・流速：1.0mL/min

・溫度：40℃

・注入量：200μL

・多角度光散射檢測器：DAWN HELEOS II(Wyatt Technology 公司製)

・折射率(RI)檢測器：Optilab T-rEX(Wyatt Technology 公司製)

結果，重量平均分子量 Mw 為 84,000。

【0032】 (銀奈米線的合成)

於常溫下，在丙二醇 513.5g 中，添加氯化鋰含量為 10 質量%之丙二醇溶液 0.302g、溴化鉀含量為 1 質量%之丙二醇溶液 0.893g、氫氧化鋰 0.0222g、硝酸鋁九水合物含量為 20 質量%之丙二醇溶液 0.312g、及作為有機保護劑的供給源之上述共聚物粉體 5.24g，使該等溶解而製成溶液 A。在此例子中，係不在溶液 A 中添加有機酸酯。在另外的容器中，在丙二醇 5.98g 與純水 0.5g 的混合溶液中添加硝酸銀 4.25g，於 35℃攪拌使其溶解，而得到含銀的溶液 B。

【0033】 將上述溶液 A 饋入至反應容器，一邊以轉數 250rpm 攪拌一邊從常溫升溫至 95℃為止，然後使用管

式幫浦將溶液 B 的總量從 2 個添加口耗時 1 分鐘添加至溶液 A 中。在結束溶液 B 的添加後，為了沖洗附著有溶液 B 之管內而使用管式幫浦添加丙二醇溶液 4g，然後維持攪拌狀態於 95℃保持 3.5 小時，耗時 2.0 小時冷卻至 85℃為止，於 85℃保持 19 小時。其後，藉由將反應液冷卻至常溫為止而合成銀奈米線。

【0034】 (銀奈米線的平均直徑、平均長度的測定)

將已冷卻至常溫之上述反應液 20g 分取至離心管，添加純水 180g，使用離心機以 1500rpm 進行 15 分鐘的離心操作。觀察到濃縮物及上澄液，將上澄液部分除去，且將濃縮物回收。更進一步重複該洗淨操作數次而得到濃縮物。使所得到的濃縮物分散在純水。在測定銀奈米線的長度時，係將其分散液取至 SEM 用觀察台，使水在觀察台上揮發後，使用電場放射型掃描電子顯微鏡(日立 HIGH TECHNOLOGIES 股份公司製；S-4700)在加速電壓 3kV、倍率 1,500 倍的條件下進行觀察。針對隨意選出之 3 個以上的視野，以可在視野內確認全長之全部金屬線作為對象，依照上述定義而測定平均長度。在測定直徑時，係將上述分散液取至 TEM 用觀察台，使用穿透式電子顯微鏡(日本電子股份公司製；JEM-1011)在加速電壓 100kV、倍率 40,000 倍的條件下進行明視野像的觀察，擷取觀察影像，並且為了正確地測定直徑而將所擷取的原影像擴大成 2 倍尺寸，使用軟體(Motic Image Plus2.1S)且依照上述定義而測定平均直徑。藉由將該平均長度及平均直徑之值代

入前述(1)式來求取平均縱橫比。銀奈米線的平均直徑為35.8nm，平均長度為 14.1μm。平均縱橫比為 14100(nm)/35.8(nm)≒394。將結果與其它實施例、比較例一起彙整在表 1。

【0035】 [實施例 1]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.0052g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 0.119mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 32.6nm、平均長度為 19.6μm。平均縱橫比為 19600(nm)/32.6(nm)≒601。

【0036】 [實施例 2]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.0131g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 0.298mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 32.1nm、平均長度為 19.6μm。平均縱橫比為 19600(nm)/32.1(nm)≒611。

【0037】 [實施例 3]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.0263g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在

銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 0.598mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.5nm、平均長度為 21.8μm。平均縱橫比為 21800(nm)/28.5(nm)≒765。

【0038】 [實施例 4]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.0798g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 1.812mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.4nm、平均長度為 23.3μm。平均縱橫比為 23300(nm)/28.4(nm)≒820。

【0039】 [實施例 5]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.1344g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 3.051mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.8nm、平均長度為 23.9μm。平均縱橫比為 23900(nm)/28.8(nm)≒830。

【0040】 [實施例 6]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.2759g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在

銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 6.263mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.5nm、平均長度為 22.2μm。平均縱橫比為 22200(nm)/28.5(nm)≒779。

【0041】 [實施例 7]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.3346g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 7.595mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.7nm、平均長度為 22.1μm。平均縱橫比為 22100(nm)/28.7(nm)≒770。

【0042】 [實施例 8]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.4250g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 9.648mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 29.4nm、平均長度為 23.0μm。平均縱橫比為 23000(nm)/29.4(nm)≒782。

【0043】 [實施例 9]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸乙酯 0.5825g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在

銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸乙酯濃度為 13.221mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 29.2nm、平均長度為 24.5μm。平均縱橫比為 24500(nm)/29.2(nm)≒839。

【0044】 [實施例 10]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸甲酯 0.1052g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸甲酯濃度為 1.812mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 27.7nm、平均長度為 20.3μm。平均縱橫比為 20300(nm)/27.7(nm)≒733。

【0045】 [實施例 11]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸丙酯 0.0671g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸丙酯濃度為 1.812mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 28.2nm、平均長度為 18.2μm。平均縱橫比為 18200(nm)/28.2(nm)≒645。

【0046】 [實施例 12]

在合成銀奈米線時，溶液 A 係使用混合有比較例 1 所混合的各物質且亦更進一步混合乙酸丁酯 0.0925g 並溶解者，除此之外係在與比較例 1 同樣的條件下進行實驗。在

銀的析出反應開始之時間點(亦即，開始添加溶液 B 之時間點)，醇溶劑中的乙酸丁酯濃度為 1.812mmol/L。在該條件下所得到的銀奈米線之平均直徑為 26.6nm、平均長度為 17.7μm。平均縱橫比為 17700(nm)/26.6(nm)≒665。

【0047】

表1

例No.	有機酸酯				
	種類	銀奈米線合成時之液中有機酸酯濃度 (mmol/L)	平均長度 (μm)	平均直徑 (nm)	平均縱橫比
比較例1	—	0.000	14.1	35.8	394
實施例1	乙酸乙酯	0.119	19.6	32.6	601
實施例2	乙酸乙酯	0.298	19.6	32.1	611
實施例3	乙酸乙酯	0.598	21.8	28.5	765
實施例4	乙酸乙酯	1.812	23.3	28.4	820
實施例5	乙酸乙酯	3.051	23.9	28.8	830
實施例6	乙酸乙酯	6.263	22.2	28.5	779
實施例7	乙酸乙酯	7.595	22.1	28.7	770
實施例8	乙酸乙酯	9.648	23.0	29.4	782
實施例9	乙酸乙酯	13.221	24.5	29.2	839
實施例10	乙酸甲酯	1.812	20.3	27.7	733
實施例11	乙酸丙酯	1.812	18.2	28.2	645
實施例12	乙酸丁酯	1.812	17.7	26.6	665

【0048】 從表 1 能夠得知，在合成銀奈米線時，若於醇溶劑中存在有機酸酯，即能使所合成的金屬線的平均長度顯著地提升，而且金屬線的平均縱橫比亦隨此而提升。為了使該效果充分地發揮，係以將醇溶劑中的有機酸

酯濃度設為 0.1mmol/L 以上為佳。

【0049】 為了供於參考，係將比較例 1 所得到的銀奈米線之 SEM 照片及 TEM 照片分別示於第 2 圖及第 3 圖，並將實施例 3 所得到的銀奈米線之 SEM 照片及 TEM 照片分別示於第 4 圖及第 5 圖。

【符號說明】

無。

201920517

發明摘要

【發明名稱】（中文/英文）

銀奈米線的製造法和銀奈米線、銀奈米線印墨及透明導電膜

METHOD FOR MANUFACTURING SILVER NANOWIRE AND SILVER NANOWIRE, SILVER NANOWIRE INK AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

【中文】

本發明之課題係在使用醇溶劑還原法來合成微細的銀奈米線時，可穩定地生成特別是平均長度為長且平均縱橫比為大的金屬線。

本發明之解決上述課題之手段係提供一種銀奈米線的製造方法，係具有：在溶解有銀化合物、有機保護劑之醇溶劑中使銀還原析出成為線狀的步驟；其中，前述有機保護劑係使用具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物；另外，作成使有機酸酯以 0.1 至 20.0mmol/L 濃度溶解在前述醇溶劑中的狀態，且在其液中進行前述還原析出。

【英文】

When fine silver nanowires are synthesized by alcohol solvent reduction method, in particular, metal wires with a long average length and large average aspect ratio can be stably produced.

A method for manufacturing silver nanowires according to the present invention has a step of reducing and precipitating silver in a wire form in an alcohol solvent in which a silver compound and an organic protective agent are dissolved, wherein a polymer having a vinylpyrrolidone structural unit is used as the organic protective agent, and a state in which an organic acid ester is dissolved in the alcohol solvent at a concentration of 0.1 to 20.0 mmol / L is provided, and the reduction precipitation is performed in the solution.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖為實施例所得之銀奈米線之 SEM 照片，並無元件符號及其所代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

申請專利範圍

1. 一種銀奈米線的製造方法，係具有：在溶解有銀化合物、有機保護劑之醇溶劑中使銀還原析出成為線狀的步驟；

其中，前述有機保護劑係使用具有乙烯基吡咯啶酮結構單元之聚合物；

另外，作成使有機酸酯以 0.1 至 20.0mmol/L 濃度溶解在前述醇溶劑中的狀態，且在其液中進行前述還原析出。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之銀奈米線的製造方法，其中，使平均長度 15μm 以上、平均直徑 35nm 以下、且如下述(1)式所定義之平均縱橫比 A_M 為 600 以上的銀奈米線還原析出；

$$A_M=L_M/D_M \quad \cdots(1)$$

在此，L_M 係將上述平均長度以 nm 單位表示之值，D_M 係將上述平均直徑以 nm 單位表示之值。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述有機酸酯為乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯中之 1 種或 2 種以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物係聚乙烯基吡咯啶酮(PVP)、或由乙烯基吡咯啶酮與親水性單體所成的共聚物。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物係具有：由乙烯基吡咯啶酮與選自

二烯丙基二甲基銨鹽、丙烯酸乙酯、丙烯酸 2-羥基乙酯、甲基丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 4-羥基丁酯、N-甲基順丁烯二醯亞胺、N-乙基順丁烯二醯亞胺、N-丙基順丁烯二醯亞胺、N-第三丁基順丁烯二醯亞胺、甲基丙烯酸 2-二甲基胺基乙酯、及甲基丙烯酸 2-二乙基胺基乙酯中之 1 種或 2 種以上的單體所成的聚合組成。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之銀奈米線的製造方法，其中，前述聚合物之重量平均分子量 Mw 為 30,000 至 300,000。

7. 一種銀奈米線，係藉由申請專利範圍第 1 項所述之製造方法而得者。

8. 一種銀奈米線印墨，係將藉由申請專利範圍第 1 項所述之製造方法而得到的銀奈米線分散在液狀介質中而成者。

9. 一種透明導電膜，係含有藉由申請專利範圍第 1 項所述之製造方法而得到的銀奈米線作為導電材料。