



(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 I665154 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：104111834

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 04 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B82Y40/00 (2011.01)**

(30)優先權：2014/04/11 美國 61/978,715

2015/04/10 世界智慧財產權組織 PCT/US2015/025485

(71)申請人：英屬維京群島商天材創新材料科技股份有限公司(英屬維爾京群島) CAMBRIOS
FILM SOLUTIONS CORPORATION (VG)

英屬維爾京群島

(72)發明人：莫迪 伊恩 斯多姆斯 MOODY, IAN STORMS (US)；達凡德 賀瑪里 DAVANDE,
HEMALI (IN)；塞帕 傑林納 SEPA, JELENA (RS)

(74)代理人：邱珍元

(56)參考文獻：

TW 201245359A

TW 201350436A

US 2009/0196788A1

審查人員：廖家成

申請專利範圍項數：28 項 圖式數：14 共 46 頁

(54)名稱

控制奈米線形態之方法

METHODS OF CONTROLLING NANOWIRE MORPHOLOGY

(57)摘要

本發明揭示製備具有受控形態之銀奈米線、以及純化該等銀奈米線之合成方法。本發明亦揭示包括特定長度及直徑分佈之銀奈米線群體之塗佈溶液。

Disclosed herein are synthetic methods of producing silver nanowires with controlled morphology, as well as purifying the same. Also disclosed are coating solutions comprising populations of silver nanowires of certain length and diameter distributions.

指定代表圖：

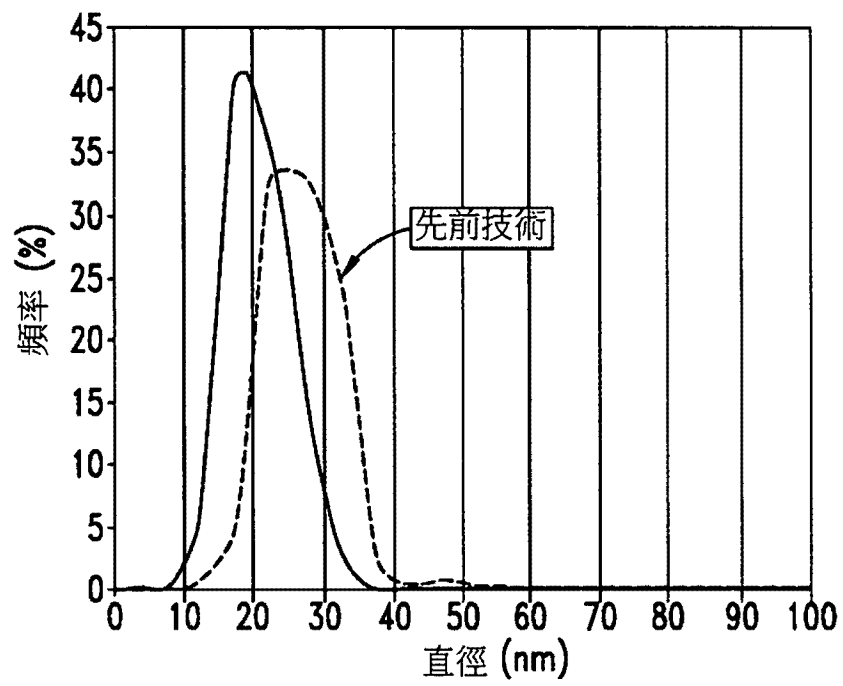


圖 3A

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】

控制奈米線形態之方法

METHODS OF CONTROLLING NANOWIRE MORPHOLOGY

相關申請案之交叉參考

本申請案根據35 U.S.C.§119(e)主張2014年4月11日申請之美國臨時專利申請案第61/978,715之權利，該申請案全文以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

本揭示係關於奈米技術領域，及更特定而言係關於控制銀奈米線形態(即，其長度、直徑及縱橫比)之方法。

【先前技術】

銀奈米線係透明導電薄膜的關鍵組分，該透明導電薄膜廣泛應用於電子設備，諸如觸控面板、光電電池、平板液晶顯示器(LCD)、有機發光二極體(OLED)、及其類似物中。不同於由真空沉積連續金屬氧化物層(例如，氧化銻錫)所形成之透明導電薄膜，金屬奈米線可藉由以溶液為主之塗佈方法來形成網絡奈米線之導電薄膜。

由此形成之透明導電薄膜的電學及光學性質取決於組成奈米線之形態，即，長度及直徑、以及縱橫比(長度/直徑)。一般而言，高縱橫比之奈米線藉由允許以較低線密度來針對給定薄膜電阻率獲得較高透明度而形成更有效率之導電網路。更特定而言，由於各個奈米線可被視作導體，因而個別奈米線之長度及直徑可影響總體網路傳導性，及由此影響最終薄膜傳導性。例如，奈米線越長，則可能需要越少來形成導電網路。同樣地，奈米線直徑亦對薄膜傳導性有直接影響，由

於該直徑越細，電阻率便越高(或傳導性越低)。因此，所得薄膜對於給定之銀含量可能較不導電。

銀奈米線之長度及直徑亦會影響所得透明導電薄膜之光學透明度及光散射(濁度)。由於組成奈米線構成該薄膜的極小部分，因而奈米線網路係光學透明的。然而，奈米線會吸收及散射光，其程度受組成奈米線之長度及直徑影響。一般而言，較細奈米線散射較少光，從而導致該薄膜之較佳光學性質。此外，光學性質會受散射光但無助於網路傳導性之低縱橫比奈米結構(合成方法之副產物)影響。

美國專利第 8,454,721 號及第 8,709,125 號(以 Cambrios Technologies Corporation 之名義)係關於用於製備銀奈米線之「多元醇」合成。該方法包括在多元醇溶劑(例如，乙二醇或丙二醇)中使銀鹽(例如，硝酸銀)、封端劑(例如，聚乙烯吡咯啉酮)、及氯化物源(例如，氯化四級銨)起反應。該多元醇溶劑充當使銀鹽還原為元素銀之還原劑，而其他反應物則促進結晶銀軸向生長為銀奈米線。

美國公開申請案第 2011/0174190 號及第 2013/0291683 號(以 Cambrios Technologies Corporation 之名義)係關於一種改良之多元醇合成，藉由該合成可製備較細奈米線。特定而言，在該反應期間分兩個階段添加銀鹽。產生之銀奈米線具有約 26 至 32 nm 之平均直徑及在 4 至 6 nm 範圍內之標準偏差；及平均長度約 10 至 22 μm 。

【發明內容】

本發明描述用於生成具有明確定義尺寸分佈(包括長度及直徑)之銀奈米線群體的合成及純化方法。特定而言，藉由在多元醇合成中納入一或多種共添加劑諸如鹽、氨基胺或苯酚或苯胺衍生物之小分子，以高產率生成高縱橫比銀奈米線。此等銀奈米線可直接調配成塗佈溶液，其可塗佈在基板上以形成透明導電薄膜。

一實施例提供包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中高於 80%

具有至少3之縱橫比之銀奈米結構的直徑小於約25 nm。

另一實施例提供包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有介於約21與23 nm間之平均直徑及在3至4 nm範圍內之標準偏差。

再一實施例提供包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中高於95%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有15至30 nm之直徑。

又另一實施例提供如技術方案1至3中任一項之塗佈溶液，其中高於90%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構係超過5 μm 長。

再一實施例提供如技術方案1至3中任一項之塗佈溶液，其中該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有約12至20 μm 之平均長度，及約6至8 μm 之標準偏差。

又另一實施例提供如技術方案1至3中任一項之塗佈溶液，其中高於85%該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有5至25 μm 之長度。

再一實施例提供一種用於製備銀奈米線之方法，該方法包括：

使第一階段反應混合物反應第一時間段，該第一階段反應混合物包括多元醇溶劑、第一部分銀鹽、封端劑、氯化物源及共添加劑；
及

在第一時間段後，在第二時間段內逐漸地將第二部分銀鹽添加至第一階段反應混合物，同時維持銀鹽在由此形成之總反應混合物中之濃度低於0.1%w/w，

其中該共添加劑係：

(a)具有選自由下列組成之群之陰離子的可溶性鹽：過氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、磷酸根、硫代硫酸根、及水楊酸根；

(b)含氮鹼，其選自 $\text{N}(\text{R}^1)_3$ 、視情況經取代之吡啶、視情況經取代

之嘧啶、視情況經取代之吡嗪、及視情況經取代之嗒嗪、或視情況經取代之三嗪，其中各次出現時之各 R^1 係相同或不同且獨立地為氫、視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳烷基、或該等 R^1 基團中之兩者及其所連接之氮共同形成N-雜環；

(c)視情況經取代之苯酚或對苯二酚；或視情況經取代之苯胺，及

其中該共添加劑係以相對於氯化物源之氯化物5%至120%之莫耳比存在。

在一特定實施例中，第一階段反應混合物包括相對於該第一階段反應混合物之總重量約少於1.2%(w/w)之銀。

在其他實施例中，進一步純化藉由該合成方法製備得之銀奈米線粗產物，純化方法包括：

提供在多元醇溶劑中之銀奈米結構之粗產物，該粗產物包括銀奈米線，

使銀奈米線沈降以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及

移除包括低縱橫比奈米結構之上清液。

在另一實施例中，該純化方法包括：

(a)提供懸浮在多元醇溶劑中之具有銀奈米線之粗產物，該粗產物進一步包括封端劑；

(b)將溶劑添加至粗產物，其中該封端劑在該溶劑中具有低於5% w/w之溶解性；

(c)允許銀奈米線沉積以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及

(d)從該上清液離析沉積之銀奈米線。

額外實施例係關於藉由本文描述之塗佈溶液製備之導電薄膜。

【圖式簡單說明】

圖1A闡明藉由本文描述方法製備得之銀奈米線之平均直徑較彼等藉由先前技術方法製備得者細。

圖1B闡明藉由本文描述方法製備得之銀奈米線之平均長度較彼等藉由先前技術方法製備得者短。

圖2A與圖2B分別係藉由先前技術方法製備之銀奈米線、及藉由本文揭示方法製備之銀奈米線的掃描電子顯微鏡(SEM)影像。

圖3A顯示根據本文揭示實施例製備之奈米線直徑分佈曲線，與藉由先前技術方法製備之奈米線直徑分佈曲線相比。

圖3B顯示根據本文揭示實施例製備之奈米線長度分佈曲線，與藉由先前技術方法製備之奈米線長度分佈曲線相比。

圖4顯示藉由採用三種不同共添加劑(即，鄰苯二酚、四氟硼酸鈉(NaBF_4)及三丁胺(TBA))製備之奈米線直徑分佈曲線。

圖5A與圖5B闡明根據一實施例之沉降方法對於純化高濃度銀奈米線的有效性。

圖6A顯示當調節銀及氯化物之量時奈米線縱向生長之趨勢。

圖6B顯示當調節銀及氯化物之量時奈米線直徑生長之趨勢。

圖7顯示降低共添加劑量將增加線長度。

圖8A、8B及8C分別係相對於實例1中描述之先前技術方法之PVP負載量，在100%、75%及50%之PVP負載量下製備之奈米線之SEM影像。

圖9A及圖9B分別係獲自實例2及實例3之純化奈米線之長度分佈直方圖。

圖10A及圖10B分別係獲自實例2及實例3之純化奈米線之直徑分佈直方圖。

圖11A闡明使用四氟硼酸鈉共添加劑經及不經進一步純化製備之奈米線長度分佈。

圖11B闡明使用四氟硼酸鈉共添加劑經及不經進一步純化製備之奈米線直徑分佈。

圖12A及圖12B係使用奈米線在徹底清洗前及徹底清洗後製備得之導電薄膜的SEM影像。

圖13顯示使用根據先前技術方法合成之奈米線製備之薄膜與使用依照本揭示內容所揭示實施例合成之奈米線製備之薄膜的濁度及電阻關係。

圖14顯示先前技術薄膜及根據本文描述實施例製備之薄膜在可見範圍中之漫反射，兩薄膜皆具有~65 ohm/sq之薄層電阻。

【實施方式】

本文揭示製備具有受控長度及直徑分佈之銀奈米線之合成方法。該等方法可視情況與純化方法結合，以進一步改良奈米線產率及富集具有期望形態之奈米線。特定而言，所揭示方法產生與彼等藉由已知多元醇合成製得者相比具有較細直徑之銀奈米線。藉由通過合成及純化控制奈米線形態，各種實施例提供具有峰值位於期望直徑或長度(例如，約10 μm 之平均長度及小於25 nm之平均直徑)之尺寸分佈曲線的奈米線群體。此等奈米線群體可直接調配成用於製備具有改良光學性質之透明導電薄膜的塗佈溶液。

奈米結構形態

奈米結構係其中至少一維度(例如，直徑或寬度)低於500 nm(更通常，低於100 nm或50 nm)之結構。該等奈米結構可呈任何形狀或幾何形狀。一種定義給定奈米結構之幾何形狀之方式係藉由其「縱橫比」，其係指該奈米結構之長度與直徑之比例。在特定實施例中，該等奈米結構係各向同性形狀(即，縱橫比=1)。典型的各向同性或實質上各向同性奈米結構包括奈米粒子，本文定義為具有小於3之縱橫比。

奈米線係具有至少10之高縱橫比之細長奈米結構。通常，奈米線具有至少50之縱橫比，更通常至少100，及更通常至少300。

「低縱橫比奈米結構」通常具有小於10之縱橫比。低縱橫比奈米結構包括奈米粒子、奈米棒等等。其無助於形成導電網路；但有助於光散射及濁度。由於其在暗場顯微照片中因光散射而看來明亮，因而其有時被稱為「明亮物體」。

藉由以溶液為主之途徑(包括已知之多元醇合成方法)製備之粗產物無可避免地含有各種長度、直徑、及縱橫比之奈米結構，包括奈米線以及低縱橫比的奈米結構。有利地，本文描述之方法能控制合成奈米線之尺寸分佈，同時最小化低縱橫比奈米結構之產生。

使用共添加劑之多元醇合成

本文揭示包括採用一或多種共添加劑及氯化物源之多元醇合成。更特定而言，該多元醇合成係二階段合成，其中銀鹽經還原及使其以受控方式生長成奈米線。不期望受任何理論束縛，據信該合成之第一階段主要係播種過程，以促進銀晶體形成及在軸向(長度)及徑向(直徑)方向上起始生長銀奈米線；而該合成之第二階段主要係優先延長奈米線長度之生長過程。

由此，一實施例提供一種用於製備銀奈米線之方法，該方法包括：

使第一階段反應混合物反應第一時間段，該第一階段反應混合物包括多元醇溶劑、第一部分銀鹽、封端劑、氯化物源及共添加劑；及

在第一時間段後，在第二時間段內逐漸地將第二部分銀鹽添加至第一階段反應混合物，同時維持銀鹽在由此形成之總反應混合物中之濃度低於0.1%w/w，

其中該共添加劑係：

(a)具有選自由下列組成之群之陰離子的可溶性鹽：過氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、磷酸根、硫代硫酸根、及水楊酸根；

(b)含氮鹼，其選自 $N(R^1)_3$ 、視情況經取代之吡啶、視情況經取代之嘧啶、視情況經取代之吡嗪、及視情況經取代之嗒嗪，其中各次出現時之各 R^1 係相同或不同及獨立地為氫、視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳烷基，或該等 R^1 基團中之兩者連同其所連接之氮共同形成N-雜環；

(c)視情況經取代之苯酚或對苯二酚；或

(d)視情況經取代之苯胺，及

其中該共添加劑係以相對於該氯化物源之氯化物5%至120%之莫耳比存在。

如本文使用，「銀鹽」係指具有銀離子及帶負電荷之抗衡離子的中性化合物。該抗衡離子可係無機或有機。示例性的銀鹽包括，但不限於：硝酸銀、乙酸銀、過氯酸銀、氟化銀、四氟硼酸銀、三氟甲磺酸銀等等。

通常，該銀鹽可溶於多元醇溶劑。例如，該銀鹽在還原性溶劑中之溶解性係至少0.001 g/ml、至少0.05 g/ml、或至少0.1 g/ml。銀鹽之還原產生相應的元素銀。該元素金屬結晶且徑向及軸向生長為奈米結構。當該軸向生長大體上較徑向生長有利時，形成高縱橫比之奈米結構(例如，奈米線)。

「多元醇溶劑」係亦充當還原劑之溶劑，其將銀鹽還原為其相應的元素銀。通常，該還原性溶劑係包括至少兩個羥基之化學試劑。還原性溶劑之實例包括但不限於：二醇、多元醇、二元醇、或其混合物。更特定而言，該多元醇溶劑可係，例如，乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、甘油、丙三醇、及葡萄糖。

「封端劑」係指優先與生長奈米線之側面相互作用及黏附於其上之化學試劑，使得封端劑限制側面生長並促進奈米線之橫截面結晶。封端劑之實例包括但不限於：聚(乙烯吡咯啉酮)、聚芳基醯胺、聚丙烯酸、聚乙烯醇、聚(乙烯亞胺)、聚(2-乙基噁唑啉)、聚己內醯胺、聚(乙二醇)、聚(碳酸丙二酯)、羥丙基纖維素、羥丙基甲基纖維素、明膠、及牛血清白蛋白、或任何其共聚物。

「氯化物源」係指將氯離子供給至反應混合物之可溶性物質。在各種實施例中，該氯化物源可係金屬氯化物，包括鹼金屬、鹼土金屬、過渡金屬之氯化物。金屬氯化物之實例包括，但不限於：氯化鈉、氯化鉀、氯化鋰、氯化銫、氯化鎂、氯化鈣、氯化鐵(II)、氯化鐵(III)、氯化銅(I)、氯化銅(II)、氯化鎳、氯化銻、氯化鋅等等。在又其他實施例中，該氯化物源可係由 NR_4Cl 表示之氯化四級銨，其中，各個R係相同或不同且獨立地為氫、烷基、烯基、炔基、芳基、或芳烷基。氯化四級銨之實例包括但不限於： NH_4Cl 、氯化四甲基銨(TMAC)、氯化四丁基銨(TBAC)、氯化鯨蠟基三甲基銨(CTAC)、氯化 $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ 烷基二甲基苄基銨、氯化甲基三辛銨(即，Aliquat 336[®])等等。其他有機陽離子氯化物鹽包括氯化四苯基鏷。

「共添加劑」係在銀奈米線合成之第一階段中與氯化物源共同施加之化合物。該共添加劑可係可溶性鹽、含氮鹼、或衍生自苯酚、對苯二酚或苯胺之小分子，其進一步定義如下。

在特定實施例中，該共添加劑可係包括陽離子及陰離子之鹽，該陰離子係選自由以下組成之群：過氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、磷酸根、硫代硫酸根、及水楊酸根。與鹽之陰離子結合之陽離子並無特殊限制，只要該鹽可溶於多元醇溶劑中即可。示例性的陽離子包括鈉、鋰、銨等等。由此，該共添加劑可係過氯酸鈉、四氟硼酸鈉(NaBF_4)、六氟磷酸鈉、三氟甲磺酸鈉、磷酸鈉、硫

代硫酸鈉、水楊酸鈉、過氯酸鋰、四氟硼酸鋰(LiBF_4)、六氟磷酸鋰、三氟甲磺酸鋰、磷酸鋰、硫代硫酸鋰、水楊酸鋰等等。

在其他實施例中，該共添加劑係含氮鹼，包括，例如，由 $\text{N}(\text{R}^1)_3$ 表示之胺，其中各次出現時之各 R^1 係相同或不同且獨立地為氫、視情況經取代之烷基或視情況經取代之芳烷基。示例性的胺包括三烷基胺(例如，三乙胺、三丁胺(TBA))、氨(NH_3 或 NH_4OH)、2-胺基-2-(羥甲基)-1,3-丙二醇(Aldrich-Sigma 之Trizma[®])。在其他實施例中， R^1 基團中之兩者連同其所連接之氮共同形成N-雜環。例如，該胺可係環狀胺諸如六氫吡啶、嗎啉、吡咯啶等等，其全部可進一步經烷基、羥基、胺基、烷氧基、鹵代烷基、或羧酸取代。在其他實施例中，該含氮鹼可係視情況經取代之吡啶、視情況經取代之嘧啶、視情況經取代之吡嗪、視情況經取代之嗒嗪、及視情況經取代之三嗪。如本文使用，該視情況之取代基包括例如，烷基、羥基、胺基、烷氧基、鹵代烷基、及羧酸。

在又其他實施例中，該共添加劑係苯酚、苯胺或其各自衍生物之小有機分子，包括經取代之苯酚及經取代之苯胺，如本文所定義。該小分子通常具有不高於500之分子量，或更通常不高於300，或甚至更通常不高於200。經取代之苯酚係經一或多個取代基取代之苯酚，該等取代基諸如烷基、羥基、胺基、烷氧基、鹵代烷基、羧酸等等。示例性的經取代苯酚包括，但不限於：鄰苯二酚(2-羥基苯酚)、1,4-對苯二酚(4-羥基苯酚)、五倍子酸、間苯二酚。苯胺亦可進一步經一或多個取代基取代，該等取代基諸如烷基、羥基、胺基、烷氧基、鹵代烷基、羧酸等等。該等取代基可係苯環之取代基或苯胺之胺基的取代基。例如，經取代苯胺可係N-甲基苯胺或4-甲基苯胺(或4-甲苯胺)。

在一些實施例中。可將苯酚或經取代苯酚之前驅體用作共添加

劑，由此該前驅體能在作為還原劑之多元醇溶劑中轉化為苯酚或經取代苯酚。例如，可將1,4-苯醌用作共添加劑。在多元醇溶劑中，1,4-苯醌可易於還原為1,4-對苯二酚，其可充當氯化四級銨之共添加劑。

如本文使用，「烷基」係指介於1與20個碳間之單價飽和烴結構，其中該等碳係以直鏈或支鏈方式排列。低碳烷基係指具有1至5個碳原子之烷基。低碳烷基之實例包括甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第二丁基及第三丁基等等。較長鏈烷基之實例包括辛基(C₈)、癸基(C₁₀)、十二烷基(C₁₂)、鯨蠟基(C₁₆)等等。當指名具有特定碳數之烷基殘基時，涵蓋所有具有該碳數之幾何異構體；由此，例如，「丁基」意指包括正丁基、第二丁基、異丁基及第三丁基；丙基包括正丙基及異丙基。

「芳烷基」係指經芳基(諸如苯基)取代之烷基。烷基及苯基二者均可進一步經取代。

「烷氧基」係指式-O-烷基之基團，其中烷基定義於文中。實例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基等等。

「鹵代」係指氟代、氯代、溴代或碘代基團。

「鹵代烷基」係指經一或多個鹵代基團取代之如本文定義之烷基。實例包括三氟甲基、三氯甲基等等。

「N-雜環」係指在環原子上包括一至十二個碳原子及至少一個氮原子之穩定3至18員環。N-雜環可進一步含有其他雜原子作為環原子，包括氧及硫。N-雜環基團之實例包括，但不限於：嗎啉、六氫吡啶、哌嗪、吡咯啉、吡啶啉、咪啶、及咪啶啉。

「視情況經取代」意指可存在或不存在取代。由此，視情況經取代之部分可係該部分本身(即，未經取代形式)以及經取代形式。例如，作為視情況經取代苯酚之共添加劑可係苯酚、或經經基取代苯酚(例如，鄰苯二酚或1,4-對苯二酚)。

可調整在反應之前第一階段反應混合物中反應物之相對量以控制奈米線形態。

在各種實施例中，在第一階段反應混合物中之銀含量(亦稱為「初始銀」)係相對於第一階段反應混合物之總重量不高於1.2%(w/w)。在各種實施例中，該初始銀濃度係相對於第一階段反應混合物之總重量約0.01至1%(w/w)、0.05%至1%(w/w)、0.1至1%(w/w)、0.5至1%(w/w)、0.2至0.7%(w/w)、或0.1至0.6%(w/w)。較佳地，在第一階段反應混合物中之銀含量係相對於第一階段反應混合物之總重量約0.2至0.4%(w/w)。

在各種實施例中，在第一階段反應混合物中該共添加劑對該初始銀之莫耳比係約0.2至7%(mol/mol)。較佳地，該莫耳比係約0.2至6%(mol/mol)；或0.2至5%(mol/mol)、或0.2至4%(mol/mol)、或0.2至3%(mol/mol)、或0.2至2%(mol/mol)、或0.2至1%(mol/mol)、或更佳地，0.5至0.8%(mol/mol)。

在各種實施例中，在第一階段反應混合物中該共添加劑對該氯化物之莫耳比係約5至120%(mol/mol)。較佳地，該莫耳比係約5至100%(mol/mol)；或5至50%(mol/mol)、或5至20%(mol/mol)、或10至20%(mol/mol)，或更佳地，10至15%(mol/mol)。

在各種實施例中，在第一階段反應混合物中該封端劑(例如，PVP)對該初始銀之莫耳比係約100至1000%(mol/mol)。較佳地，該莫耳比係約100至800%(mol/mol)；或100至600%(mol/mol)、或200至500%(mol/mol)、或400至800%(mol/mol)、或300至500%(mol/mol)，或更佳地，400至500%(mol/mol)。

在各種實施例中，在第一階段反應混合物中該氯化物對該初始銀之莫耳比係約1至20%(mol/mol)。較佳地，該莫耳比係約1至15%(mol/mol)；或1至10%(mol/mol)、或2至8%(mol/mol)，或更佳地2

至6%(mol/mol)。

在其他實施例中，在添加第二部分銀鹽之前，使第一部分銀鹽反應足夠的時間段，直至至少80%初始銀已轉化為銀奈米結構(包括銀奈米線、銀奈米粒子等等)。在較佳實施例中，在添加第二部分銀鹽之前，至少85%，或更佳地，至少90%該初始銀轉化為銀奈米結構。第一時間段由此取決於反應條件諸如溫度、初始銀濃度、試劑相對量。然而，在初始銀逐漸還原為元素銀(成為銀奈米結構)時監控轉化速率以決定該第一時間段係在熟悉此項技術者之知識內。

一旦滿足轉化目標(例如，至少85%或至少90%初始銀已經轉化)，則以確保在反應混合物中銀鹽(即，銀離子)濃度維持低於0.1%(w/w)之速率逐漸添加第二部分銀鹽。

可藉由監控銀奈米線形態來決定第二階段反應之第二時間段及當其達到期望尺寸分佈時結束。在各種實施例中，在第二階段反應結束時，已添加之總銀鹽的量為由此形成之總反應混合物(即，第一階段反應混合物組合第二部分銀鹽)之0.01至10%w/w。在較佳實施例中，總銀鹽係總反應混合物之0.01至5%w/w。

圖1A與圖1B闡明在藉由本文描述方法製備之銀奈米線與在美國公開申請案第2011/0174190號及第2013/0291683號中所描述之先前技術方法相比的平均直徑及長度變化。特定而言，圖1A顯示藉由本揭示方法製備之銀奈米線與彼等藉由先前技術方法製備者相比具有較短平均長度。圖1B顯示藉由本揭示方法製備之銀奈米線與彼等藉由先前技術方法製備者相比具有較細平均直徑。

圖2A與圖2B係藉由不具有共添加劑之先前技術方法製備之銀奈米線(圖2A)及藉由本揭示方法製備之銀奈米線(圖2B)的掃描電子顯微鏡(SEM)影像。該等影像係以60 kX拍攝。圖2A與圖2B視覺上顯示當與使用共添加劑製備之奈米線(較細)相比時，不使用共添加劑製備之

奈米線(較粗)間的直徑差異。

圖3A顯示根據本文揭示實施例(使用共添加劑)製備之奈米線與藉由先前技術方法(不使用共添加劑)製備之奈米線相比的直徑分佈曲線。如圖所示，本揭示案中奈米線之直徑分佈曲線與先前技術奈米線之直徑分佈曲線相比一致地變細約5至7 nm。此外，該直徑分佈曲線與先前技術奈米線之直徑分佈曲線相比具有較窄的分布，表明更一致之直徑分佈。

圖3B顯示根據本文揭示實施例(使用共添加劑)製備之奈米線長度分佈曲線，與藉由先前技術方法(不使用共添加劑)製備之奈米線長度分佈曲線的比較。如圖所示，儘管具有較細直徑，但本揭示案之奈米線實質上具有與先前技術奈米線相同之長度，表明根據本揭示案之奈米線與先前技術奈米線相比趨於具有較高縱橫比。

圖4顯示採用三種不同共添加劑(即，鄰苯二酚、四氟硼酸鈉(NaBF_4)及三丁胺(TBA))製備之奈米線之直徑分佈曲線。如圖顯示，使用共添加劑製備之奈米線均顯示低於23 nm之直徑，與藉由已知多元醇方法製備之奈米線相比較細。

純化

一般而言，包括已知方法的多元醇合成製得作為奈米線及低縱橫比奈米結構(諸如奈米棒及奈米粒子)之聚集的粗產物。低縱橫比奈米結構不參與奈米線網路傳導性。較短奈米線($< 5 \mu\text{m}$)儘管具有至少10之縱橫比，亦不能有效參與奈米線網路傳導性。因此，其之存在僅會促進光散射且會負面影響透明導體薄膜之光學性質。

藉由在第一階段反應混合物中採用共添加劑，本文描述之多元醇合成提供顯著傾向製備高縱橫比奈米線(例如， ≥ 300)，同時最小化諸如低縱橫比奈米結構以及短奈米線之雜質產生的粗產物。然而，純化過程可從粗產物中移除低縱橫比奈米結構及較短奈米線，由此進

一步富集奈米結構群體中具有期望形態之奈米線。

通常，在固定溶劑系統中，沉積速率主要取決於奈米線直徑及長度。奈米線越長及越粗，其便越快沈降。藉由本文描述方法製備之細奈米線具有低於23 nm之平均直徑，通過沉積之典型純化可能緩慢且分離效率較低。

另一方面，由於奈米線彼此靜電吸引，因此粗產物中之奈米線濃度越高，沉積速度便越快。已發現，藉由調節第一階段反應混合物中反應物之相對量，及增加總銀鹽量，粗產物中之奈米線產率可充分地高，以致奈米線間增強之靜電吸引將可超越彌補與較細奈米線相關之否則將減緩的沉積速率所需。例如，一實施例提供較高負載量之總銀($[Ag] > 0.60$ 重量%)，以提供包括較高奈米線百分比之粗產物，其隨後可以50至65%之相對高的產率沈降。

如本文使用，沉積係指懸浮於溶劑中之銀奈米線係藉由重力而非離心力沈降的過程。

由此，一實施例提供一種藉由沉積用於較細奈米線之純化方法，其包括：

提供銀奈米結構在多元醇溶劑中之粗產物，該粗產物包括銀奈米線及低縱橫比奈米結構；

使銀奈米線沈降以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及
移除包括低縱橫比奈米結構之上清液。

圖5A及圖5B闡明沉積過程對於純化高濃度銀奈米線之有效性。圖5A顯示粗產物及純化產物之長度分佈曲線。如圖所示，該純化移除較短奈米線，由此平均長度較長。圖5B顯示在純化後充分地維持寬度分佈(即，平均奈米線直徑保持低於23 nm)。

一種替代純化方法依賴封端劑之溶解性來從粗產物中選擇性地移除奈米線。當粗產物中存在高含量雜質(例如，奈米粒子)時，此方

法尤其有效。特定而言，由於封端劑(例如，PVP)趨於黏附於奈米結構，因而當將PVP不易溶於其中之溶劑添加至該粗產物時，該等奈米結構及PVP將迅速地從溶液中沉澱。適宜溶劑係彼等封端劑於其中具有低於5%w/w之溶解度者。溶劑實例包括丙酮、甲基乙基酮及乙酸乙酯。與奈米線締合之PVP量遠高於與奈米粒子締合之PVP量，由此此方法較諸奈米粒子更有利於沉澱奈米線，因而奈米粒子殘留在上清液中。一旦將奈米線連同PVP之沉澱物從含有奈米粒子之上清液中分離，則該沉澱物可輕易地再次分散於PVP可溶解於其中之溶劑(例如，聚丙二醇、水、乙醇等等)。可將此沉澱及再懸浮奈米線之過程重複數次，以逐漸富集奈米線同時移除奈米粒子，通常，可進行該重複直至上清液澄清，其係奈米粒子已經最大程度移除的指標。

由此，一實施例提供一種在製備粗產物之多元醇合成後純化奈米線的方法，該方法包括：

(a)提供銀奈米線及低縱橫比奈米結構懸浮於多元醇溶劑中的粗產物，該粗產物進一步包括封端劑；

(b)將溶劑添加至該粗產物，其中該封端劑在該溶劑中具有低於5%w/w之溶解性；

(c)使銀奈米線沉積以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及

(d)從上清液中離析該沉積之銀奈米線。

再一實施例提供一種逐漸純化銀奈米線之方法，其在步驟d)之後包括，

(e)使沉積之銀奈米線再懸浮於多元醇溶劑中，及重複步驟(b)至(d)。

奈米線塗佈溶液

根據本文描述各種實施例之多元醇合成及純化方法提供包含高百分比之具有期望形態之銀奈米線的銀奈米結構群體。特定而言，該

等方法富集在給定奈米結構群體中之長且細的奈米線，其可直接調配成塗佈溶液。

由此，一實施例提供一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中高於80%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構的直徑係低於約25 nm。

另一實施例提供一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有介於約21與23 nm間之平均直徑及在3至4 nm範圍內之標準偏差。

另一實施例提供一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中高於90%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構長度大於5 μm 。

又另一實施例提供一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有約12至20 μm 之平均長度，及約6至8 μm 之標準偏差。

除銀奈米結構外，塗佈溶液可進一步包括黏合劑、表面活性劑及分散液體。

適宜黏合劑之實例包括羥丙基甲基纖維素(HPMC)、甲基纖維素、黃原膠、聚乙烯醇、羧甲基纖維素、羥乙基纖維素。

適宜表面活性劑之代表實例包括含氟表面活性劑諸如Capstone® FS-3100(由DuPont銷售之非離子含氟表面活性劑)。其他示例性表面活性劑包括基於烷基酚乙氧基化物之非離子表面活性劑。較佳表面活性劑包括，例如，辛基苯酚乙氧基化物諸如TRITON®(x100、x114、x45)、及壬基苯酚乙氧基化物諸如TERGITOL®(Dow Chemical Company, Midland MI)。

適宜液體之實例包括水及醇(例如，乙醇或異丙醇)。可使用多於一種溶劑。例如，可使用與異丙醇混合之水作為分散液體。

形成透明導電薄膜

為在基板上形成透明導電薄膜，該塗佈溶液通常含有約0.05%至1.4%銀(包括全部銀奈米結構)。該基板可係奈米線沉積於其上之任何材料。該基板可係剛性或撓性。較佳地，該基板亦係光學透明，即，材料之透光率在可見區域(400 nm至700 nm)中係至少80%。

剛性基板之實例包括玻璃、聚碳酸酯、丙烯酸系物等等。特定而言，可使用特殊玻璃諸如無鹼玻璃(例如，硼矽酸鹽)、低鹼玻璃、及零膨脹玻璃陶瓷。該特殊玻璃特定而言適用於薄平板顯示器系統，包括液晶顯示器(LCD)。

撓性基板之實例包括，但不限於：聚酯(例如，聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸酯、及聚碳酸酯)、聚烯烴(例如，直鏈、支鏈、及環狀聚烯烴)、聚乙烯基物(例如，聚氯乙烯、聚二氯亞乙烯、聚乙烯縮醛、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯等等)、纖維素酯基質(例如，三乙酸纖維素、乙酸纖維素)、聚矽諸如聚醚矽、聚醯亞胺、聚矽氧及其他習知聚合薄膜。

可使用此技術中之任何塗佈方法。較佳方法係狹縫模具式塗佈，包括縫模輥捲式(slot-die roll-to-roll)塗佈。

熟悉此項技術者應瞭解，可採用其他沉積技術，例如，經由狹窄通道計量之沈積流動、模頭流動(die flow)、斜面上流動(flow on an incline)、狹縫式塗佈、凹版塗佈(gravure coating)、微凹版塗佈、液滴塗佈(bead coating)、浸塗、狹縫模具式塗佈、旋塗等等。亦可使用印刷技術來直接將墨水組合物印刷在具有或不具有圖案之基板上。例如，可採用噴墨、柔版印刷及絲網印刷。

本文描述之各種實施例進一步由以下非限制性實例來闡明。

實例

實例1

不使用共添加劑之奈米線合成

表1列出如美國公開專利申請案第2011/0174190號中所揭示之起始組合物中的示例性反應物。

表1

合成反應物	反應中之重量%	對銀之莫耳比
丙二醇(PG)	97.51	211
硝酸銀(AgNO ₃)	1.03	1
氯化四正丁銨水合物(TBAC)	0.02	0.014
聚乙烯吡咯啉酮(PVP)	1.44	2.13*

*對PVP之莫耳比係指PVP重複單元，而非全部聚合物鏈。

在典型先前技術方法中，將455 g 1,2-丙二醇(PG)及7.2 g 聚乙烯吡咯啉酮(PVP)(MW：58,000)加熱至90°C及在氮氣(N₂)毯覆下攪拌90 min。向該攪拌混合物中添加：1.2 g TBAC溶液(在PG中10%(w/w))、及18.6 g 硝酸銀(AgNO₃)溶液(在PG中14%(w/w))。隨後在N₂毯覆下於90°C下攪拌上述反應混合物16小時。隨後在7小時期間內將18.6 g AgNO₃(在PG中14%)溶液緩慢滴入反應容器內。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在N₂毯覆下冷卻至室溫同時攪拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係約12 μm及25 nm。參見圖1A與圖1B。

實例2

鄰苯二酚共添加劑

在1 L反應容器中，將488 g 1,2-丙二醇(PG)及7.2 g 聚乙烯吡咯啉酮(PVP)(MW：58,000)加熱至90°C及在氮氣(N₂)毯覆下攪拌90 min。向該攪拌混合物中添加：2.4 g TBAC溶液(在PG中10%(w/w))、2.25 g 鄰苯二酚溶液(在PG中0.5%(w/w))及18.6 g 硝酸銀(AgNO₃)溶液(在PG中14%(w/w))。隨後在N₂毯覆下於90°C下攪拌上述反應混合物16小時。隨後在49小時期間內將38 g AgNO₃(在PG中14%)溶液緩慢滴入反應容器內。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在N₂毯覆下冷卻至室溫同時攪拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係10.2 μm 及20.3 nm。

實例3

鄰苯二酚共添加劑

在此實例中，以與實例2不同之順序添加反應物。向1 L反應容器中，添加72 g PVP溶液(在PG中10%)、18.6 g AgNO_3 (在PG中10%)、388 g PG、2.25 g 鄰苯二酚(在PG中0.5%)及2.4 g TBAC(在PG中10%)。隨後使上述第一階段反應混合物在 N_2 毯覆下於90°C下攪拌16.5小時。隨後在49小時期間內將38 g AgNO_3 (在PG中14%)溶液緩慢滴入反應容器中。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在 N_2 毯覆下冷卻至室溫同時攪拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係11.9 μm 及20.9 nm。

實例4

增加銀或氯化物負載量之效應

與先前技術方法相比，當以10至100%莫耳比添加鄰苯二酚作為氯化物源(TBAC)之共添加劑時，全部製備之奈米線係直徑約20 nm，遠細於實例1中製備之直徑。當反應中TBAC之量與表1中之彼等相比增加100%至400%時，發現在第二階段添加之額外的銀進料(100%至150%)優先有助於線延長同時維持細直徑(~20 nm)。

圖6A顯示當調節銀及TBAC之量時奈米線縱向生長之趨勢。如圖所示，當TBAC與銀負載量均增加時，長度增加。另一方面，當TBAC負載量維持在100%(相對於其列於表1中之量)時，單獨增加銀負載量不會縱向生長奈米線。

圖6B顯示當調節銀及TBAC之量時奈米線直徑生長之趨勢。如圖所示，同時增加TBAC及銀負載量(相對於其列於表1中之各別量)成功地維持約20 nm之細直徑。相對地，當將TBAC負載量維持在100%(相對於其列於表1中之量)時，增加銀負載量將導致奈米線變粗。

實例5

四氟硼酸鈉共添加劑

在1 L反應容器中，將448 g 1,2-丙二醇(PG)及5.4 g PVP(MW : 58,000)加熱至90°C及在N₂毯覆下攪拌90 min。向攪拌混合物中添加：1.2 g TBAC溶液(在PG中10%(w/w))、6.0 g四氟硼酸鈉溶液(NaBF₄)(在PG中0.5%(w/w))及18.6 g AgNO₃溶液(在PG中14%(w/w))。隨後在N₂毯覆下於90°C下攪拌上述第一階段反應混合物16小時。隨後在24.5小時期間內將18.9 g AgNO₃(在PG中14%)溶液緩慢滴入反應容器中。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在N₂毯覆下冷卻至室溫同時攪拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係11.3 μm及19.7 nm。

亦測試在TBAC之25%至100%莫耳比範圍內之各種量之四氟硼酸鈉。從相對氯化物45%至70%之莫耳比得到就期望形態及最小化奈米粒子產生而言之奈米線的最佳產率。

實例6

四氟硼酸鈉共添加劑

在此實例中，將第一部分銀鹽分為兩部分(~2:98)，其中較小部分(「預銀」)首先與殘留反應物結合。在較短時間段內添加較大部分。在1 L反應容器中，將455 g 1,2-丙二醇(PG)及7.2 g PVP(MW : 58,000)加熱至90°C及在N₂毯覆下攪拌105 min。向攪拌混合物中添加：0.45 g AgNO₃溶液(在PG中14%(w/w))、1.2 g TBAC溶液(在PG中10%(w/w))、5.0 g四氟硼酸鈉溶液(NaBF₄)(在PG中0.5%(w/w))。隨後在6 min內將18.2 g AgNO₃溶液(在PG中14%(w/w))滴入該容器。隨後在N₂毯覆下於90°C下攪拌上述反應混合物17小時。隨後在24.5小時期間內將18.9 g AgNO₃(在PG中14%)溶液緩慢滴入該反應容器中。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在N₂毯覆下冷卻至室溫同時攪

拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係11.3 μm 及21.3 nm。

實例7

三丁胺共添加劑

在1 L反應容器中，將455 g 1,2-丙二醇(PG)及5.4 g PVP(MW : 58,000)加熱至90 °C及在N₂毯覆下攪拌145 min。向攪拌混合物中添加：1.2 g TBAC溶液(在PG中10%(w/w))、10.0 g三丁胺溶液(TBA)(在PG中0.5%(w/w))。隨後在6 min內將18.6 g AgNO₃溶液(在PG中14%(w/w))滴入該容器。隨後在N₂毯覆下於90°C下攪拌上述反應混合物17小時。隨後在24小時期間內將18.6 g AgNO₃ (在PG中14%)溶液緩慢滴入該反應容器。從加熱狀態移除該反應混合物及隨後使其在N₂毯覆下冷卻至室溫同時攪拌。

奈米線之平均長度及直徑分別係10.6 μm 及22.3 nm。

實例8

三丁胺共添加劑及PVP負載量對奈米線形態之效應

測試相對TBAC 25至100%莫耳比之量的三丁胺。圖7顯示降低該共添加劑量使線長度及奈米粒子量增加。

為延長線長度，進行25至95% PVP負載量(相對於表1之負載量)及發現75%至90% PVP負載量可延長線長度。圖8A、8B及8C分別係在100、75%及50% PVP負載量下製備之奈米線的SEM影像。在低於及高於最佳PVP負載量範圍(相對於圖表1合成的75%至90%)時，存在更多奈米粒子及較粗線。在合成期間將第一部分硝酸銀分為預銀(在500 g規模時0.1 g至0.6 g)亦降低奈米粒子量。

實例9

藉由沉積純化

使實例2與實例3中描述之藉由採用鄰苯二酚共添加劑合成得的

粗製奈米線藉由沉積來純化。由於該等銀負載量(包括兩部分之銀鹽)較高($> 0.6\%$ w/w)，故銀奈米結構之產率較高及易因奈米線間之增強靜電吸引而發生沉積。移除包括奈米粒子及短奈米線($< 3 \mu\text{m}$)之上清液。

使用在美國公開專利申請案第2011/0174190號(其全文以引用的方式併入本文中)中所揭示之方法及設備來測量純化奈米線之長度及直徑。在進行本文討論之奈米線尺寸測量時，具有低於約3之縱橫比之奈米結構實質上被排除在計數外。在實例2中，約25%奈米結構(在純化後)具有低於3之縱橫比。在實例3中，約28%奈米結構(在純化後)具有低於3之縱橫比。

表2以 $10 \mu\text{m}$ 分段範圍列出實例1及2中之線長度分佈。

表2：長度分佈

分段尺寸(μm)	實例2(%)	實例3(%)
0至5	8.16	7.30
5至10	18.92	17.92
10至15	32.95	33.09
15至20	22.37	25.24
20至25	10.70	11.27
25至30	4.34	3.49
30至35	1.56	0.89
35至40	0.55	0.41
40至45	0.28	0.28
45至50	0.09	0.04
50至55	0.06	0.05
55至60	0.03	0.00
60至65	0.00	0.00
65至70	0.00	0.00
70至75	0.00	0.02

表3列出奈米線長度分佈之統計

表3：長度統計

	實例2純線	實例3純線
平均 $\langle l \rangle$ (μm)	14.2	14.2
標準偏差(μm)	7.0	6.5
$\langle l^2 \rangle$ (μm^2)	251	244

最小值(μm)	0.6	0.6
最大值(μm)	56.0	72.7
90 th 百分數(μm)	23.0	22.4
95 th 百分數(μm)	26.8	25.2
計數	3272	5642

圖9A與圖9B分別係實例2及實例3之純化奈米線之長度分佈直方圖。

表4以10 nm分段範圍列出實例2及3中奈米線之直徑分佈。

表4：直徑分佈

分段尺寸(nm)	實例2(%)	實例3(%)
0至5	0.00	0.00
5至10	0.00	0.00
10至15	1.26	0.00
15至20	23.53	18.34
20至25	57.98	69.00
25至30	15.13	12.23
30至35	1.68	0.00
35至40	0.42	0.00
40至45	0.00	0.00
45至50	0.00	0.44

表5列出直徑之統計。

表5：直徑統計

	實例2-純線	實例3-純線
平均<d>(nm)	22.4	22.2
標準偏差(nm)	3.2	3.1
<d ² >(nm ²)	511	503
最小值(nm)	13.1	16.0
最大值(nm)	36.6	47.4
計數	238	229
90 th 百分數(nm)	26.2	25.4
95 th 百分數(nm)	27.5	26.7

圖10A及圖10B分別係實例2及實例3之純化奈米線之直徑分佈直方圖。如顯示，具有小於25 nm直徑之細奈米線頻率係至少80%。

實例10

藉由沉積及溶劑清洗純化

藉由多步清洗方法來純化根據實例2及3製備之粗產物。該方法包括使用乙酸乙酯清洗粗產物，沉澱奈米線，棄置上清液，及使沉澱物再懸浮於丙二醇及水中。

為在最終純化奈米線溶液中獲得非常高的奈米線對奈米粒子比，重複清洗、沉澱及再懸浮步驟之循環直至上清液變澄清，此表明已最大程度地移除奈米粒子。

當粗產物中明亮物體對奈米線之比非常高時(例如，>20重量%)，此多步清洗方法對於從細奈米線中移除明亮物體非常有效。此外，此方法在純化期間維持直徑及長度分佈。典型的純化產率係在50至60%範圍內。該等純線如圖11A及圖11B中所顯示維持長度及細直徑。直徑有~1 nm之輕微位移，表明損失一些短且細的線。

實例11

藉由沉積純化

利用在徹底清洗前及徹底清洗後的奈米線製備導電薄膜，其SEM影像分別顯示於圖12A及圖12B中。此兩薄膜具有120 ohm/sq及115 ohm/sq之相似薄層電阻。圖12B中顯示之薄膜係使用經乙酸乙酯清洗及隨後再懸浮於水與丙二醇中之奈米線製備得。重複清洗及再懸浮之循環7至8次，直至沉積物顏色從渾濁棕色轉變為似銅色。沉積物顏色之變化表明損失大部分明亮粒子及完成清洗過程。圖12A顯示由經清洗4至5次及在任何顏色改變前之奈米線製備的薄膜。如圖所示，明顯可見存在仍殘留的明亮物體。

如本文描述，傳統沉積方法對於平均直徑小於約23 nm及溶液濃度低於約0.65重量%銀之奈米線較無效。然而，如實例11中闡明，甚至對於具有低銀含量(例如，<0.65重量%)之粗產物，可首先藉由添加乙酸乙酯使奈米線自溶液沉澱出來純化，及隨後使沉澱物以較高銀濃度(例如，>0.8重量%)再懸浮於PG及水之溶液中。在此高濃度下，

可使用傳統沉積方法來以 > 50% 純化產率純化細奈米線。

實例12

自具有獨特分佈之奈米線的塗佈溶液形成導電薄膜

藉由實例10及11中論述之方法來純化獲自實例2及3之奈米線。將純化奈米線調配成一系列塗佈溶液。以0.1至0.2重量%之銀負載量、1:2之銀對黏合劑質量比、及250 ppm之表面活性劑負載量於水中製備塗佈溶液。該黏合劑係HPMC(Methocel[®] K100M)及該表面活性劑係辛基苯酚乙氧基化物(Triton[®] X-100)。

通過在1000至3000 rpm下旋塗60秒、在50°C下乾燥90秒、及最後在140°C下烘烤90秒來製備透明導電薄膜。

作為對照，將藉由在美國公開申請案第2011/0174190號中所描述方法製備之奈米線調配為塗佈溶液及以相似方式塗佈為導電薄膜。

隨後使用BYK Gardner Haze-Gard Plus測量薄膜濁度及使用Delcom Instruments 717 Conductance Meter測量薄層電阻。圖13顯示使用根據先前技術方法合成得之奈米線所製備之薄膜與使用依照本揭示內容合成得之奈米線所製備之薄膜的濁度及電阻關係。依照本發明之薄膜針對給定的薄層電阻顯示約15至20%之濁度改良。

表6顯示使用於實例2中合成得之奈米線製備之薄膜的旋轉速度、透光率、濁度及薄層電阻。

表6

旋轉速度(RPM)	透光率(%)	濁度(%)	電阻(Ohm/Sq.)
1000	91.40	1.26	34
1500	91.90	0.94	44
2000	92.20	0.76	50.2
3000	92.50	0.59	61.3
2000	92.90	0.40	124.1
3000	93.10	0.31	160.8
1000	93.10	0.29	191.2
1500	93.20	0.22	365
2000	93.40	0.19	751.9
3000	93.40	0.15	2439

表7顯示使用於實例3中合成得之奈米線製備之薄膜的旋轉速度、透光率、濁度及薄層電阻。

表7

旋轉速度(RPM)	透光率(%)	濁度(%)	電阻(Ohm/Sq.)
1000	91.40	1.26	32.7
1500	91.90	0.95	42.4
2000	92.10	0.79	47.4
3000	92.50	0.61	58
1500	92.70	0.50	92.9
2000	92.90	0.41	118.5
3000	93.10	0.31	145.8
1000	93.10	0.30	166.7
1500	93.30	0.22	440.5
2000	93.40	0.20	617.3
3000	93.40	0.14	2381

如所示，使用依照本揭示內容合成得之奈米線製備的薄膜在薄層電阻低於約35 ohm/sq或低於約33 ohm/sq時具有低於1.27%之濁度；在薄層電阻低於約366 ohm/sq時濁度低於約0.23%；及在薄層電阻低於約752 ohm/sq或低於約618 ohm/sq時濁度低於約0.2%。

由於其細直徑，藉由本文描述多元醇合成製備得之奈米線可形成具有改良漫反射之導電薄膜。在薄層電阻為~65 ohm/sq時之薄膜的漫反射描繪於圖14。使用依照本揭示案之奈米線製備之薄膜與先前技術薄膜相比具有較低漫反射。顯示玻璃之漫反射供比較用。濁度及漫反射數據由此表明藉由使用具有本文描述之較細直徑及尺寸分佈之奈米線的光學性質改良。

上文描述之各種實施例可組合以提供其他實施例。將本說明書中提及及/或列於申請案資料清單(Application Data Sheet)中之全部美國專利、美國專利公開申請案、美國專利申請案、國外專利、國外專利申請案及非專利申請案之全文以引用的方式併入本文中。若需要，可改良實施例態樣，以採用各種專利、申請案及公開案之概念來提供又其他的實施例。

可根據上文詳細描述來對實施例進行此等及其他變化。一般而言，在下文申請專利範圍中，不應將使用術語理解為將申請專利範圍限制於說明書及申請專利範圍中所揭示之特定實施例，而係應理解為包括全部可能實施例以及與此等申請專利範圍所賦予者等效之全部範圍。由此，申請專利範圍不受揭示內容所限制。

【符號說明】

無

發明摘要

I665154

※ 申請案號：104111834

※ 申請日：104年4月13日

※IPC 分類：B82Y 40/00 (2011.01)

【發明名稱】

控制奈米線形態之方法

METHODS OF CONTROLLING NANOWIRE MORPHOLOGY

【中文】

本發明揭示製備具有受控形態之銀奈米線、以及純化該等銀奈米線之合成方法。本發明亦揭示包括特定長度及直徑分佈之銀奈米線群體之塗佈溶液。

【英文】

Disclosed herein are synthetic methods of producing silver nanowires with controlled morphology, as well as purifying the same. Also disclosed are coating solutions comprising populations of silver nanowires of certain length and diameter distributions.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 3A ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

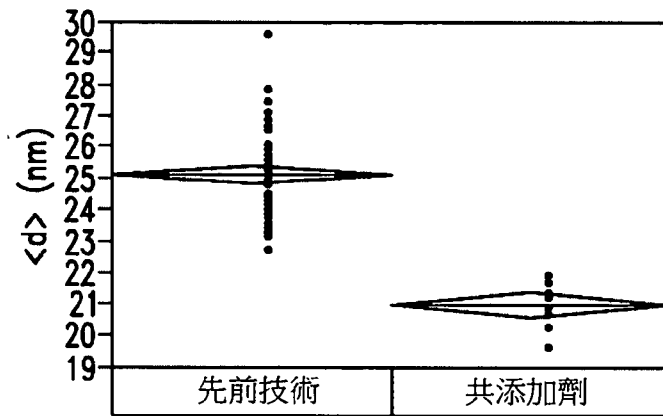


圖 1A

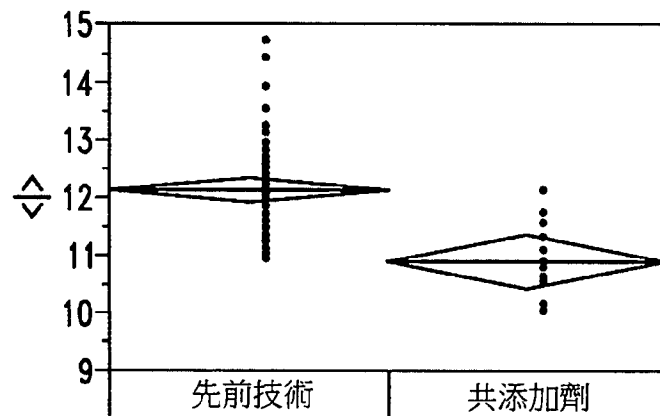


圖 1B

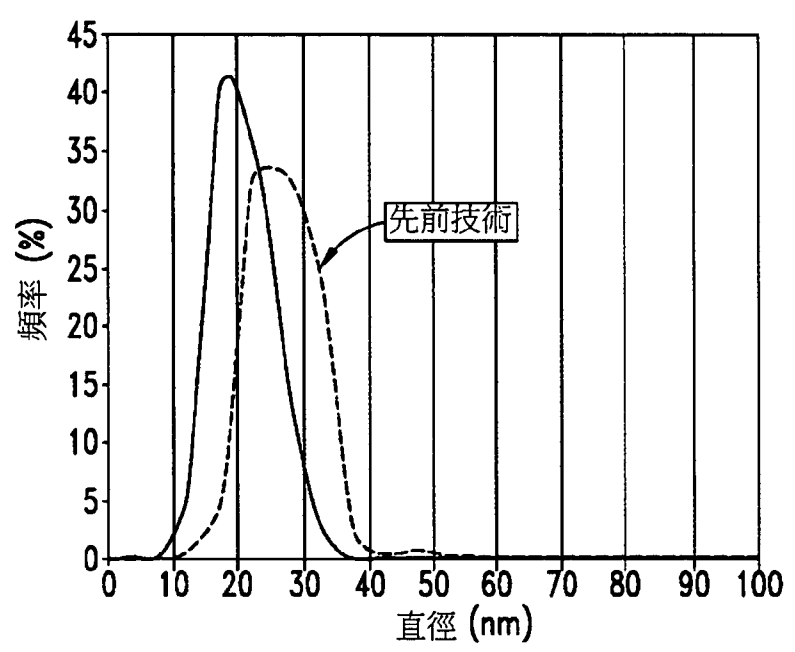


圖 3A

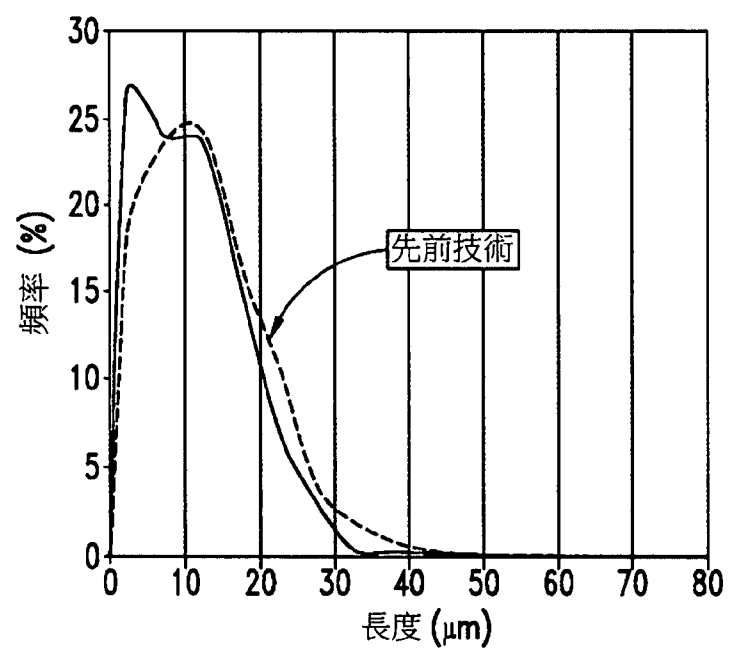


圖 3B

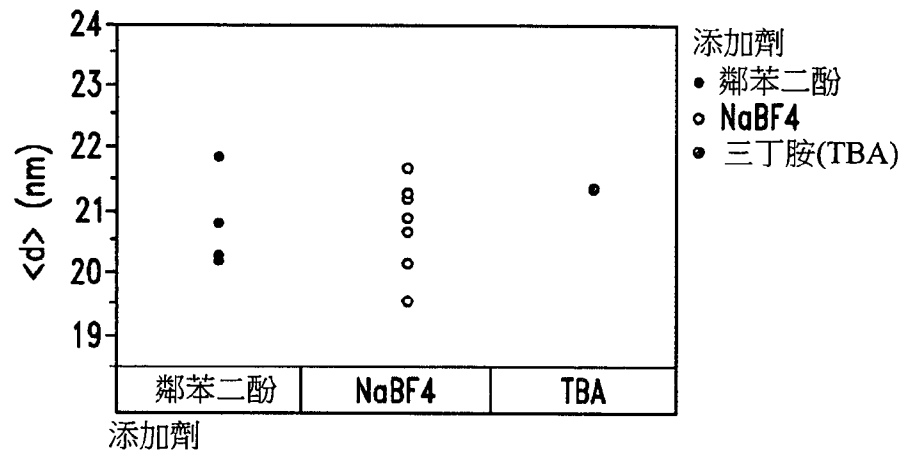


圖 4

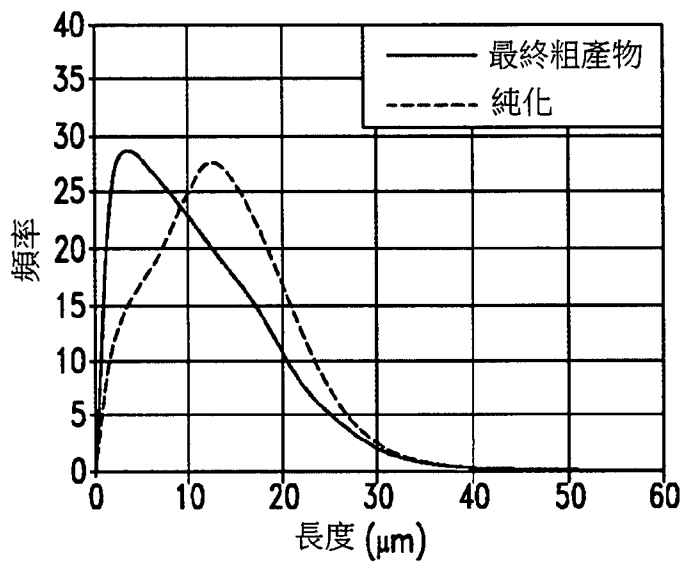


圖 5A

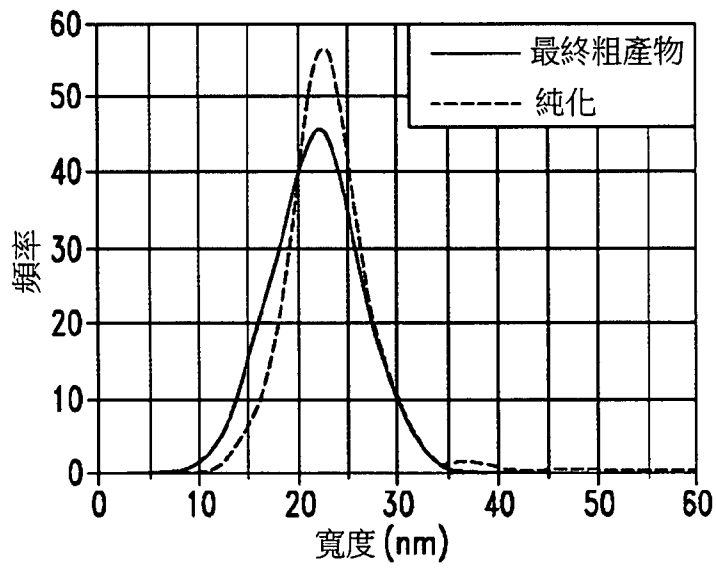


圖 5B

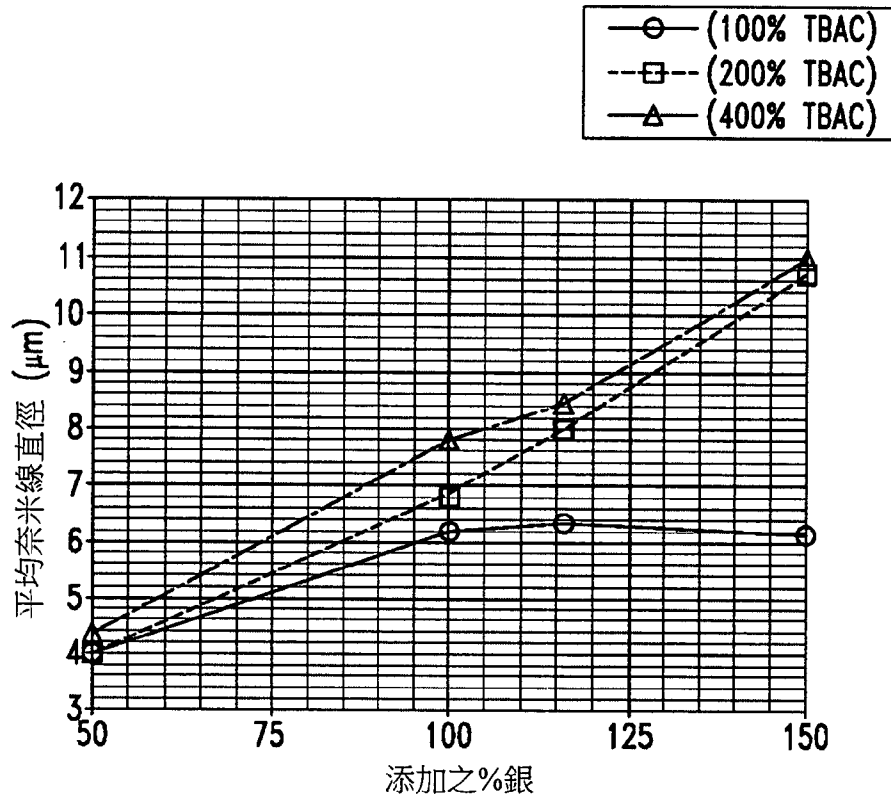


圖 6A

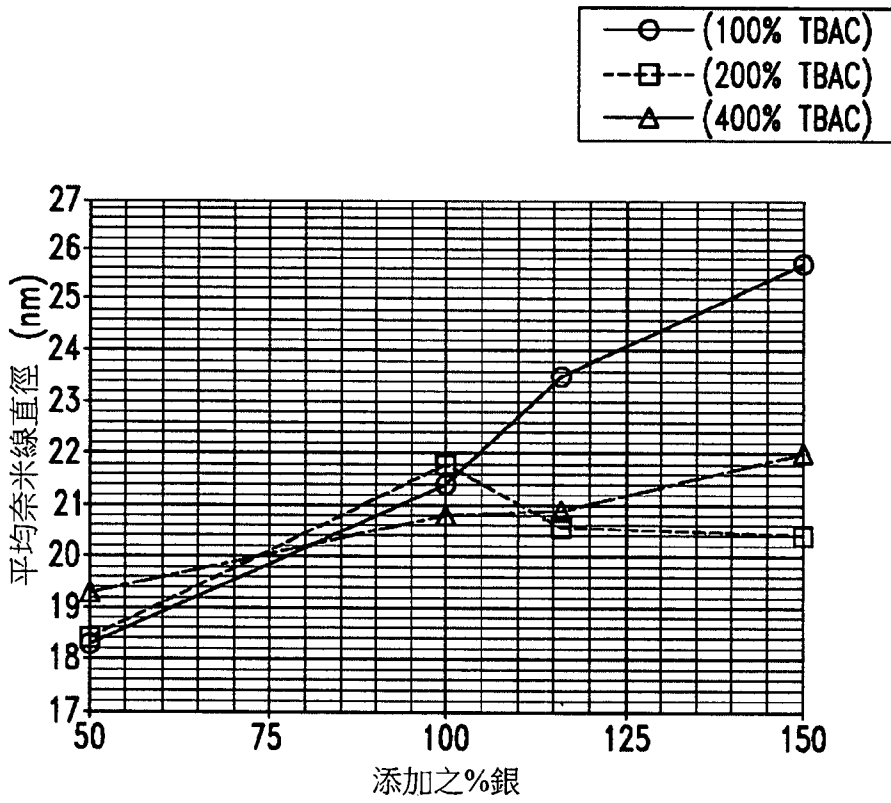


圖 6B

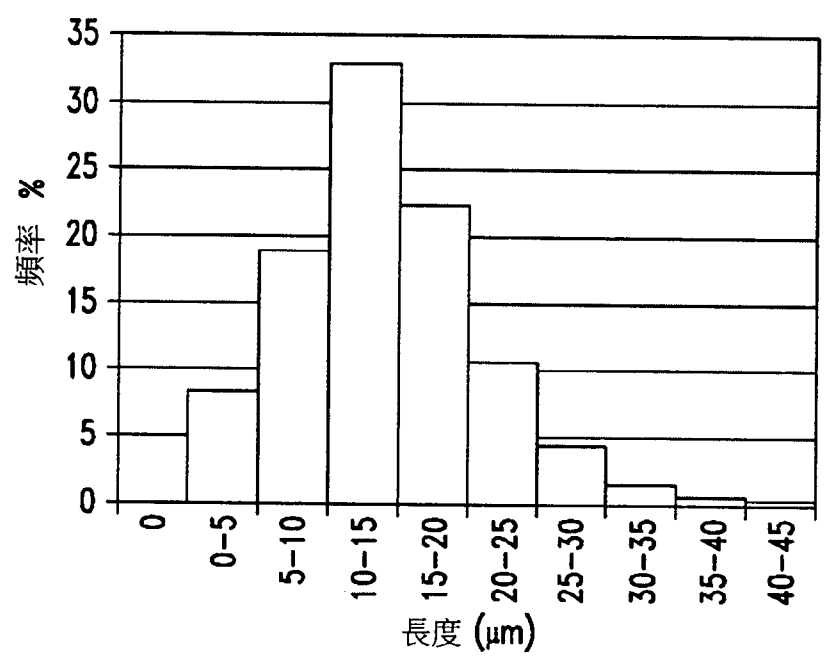


圖 9A

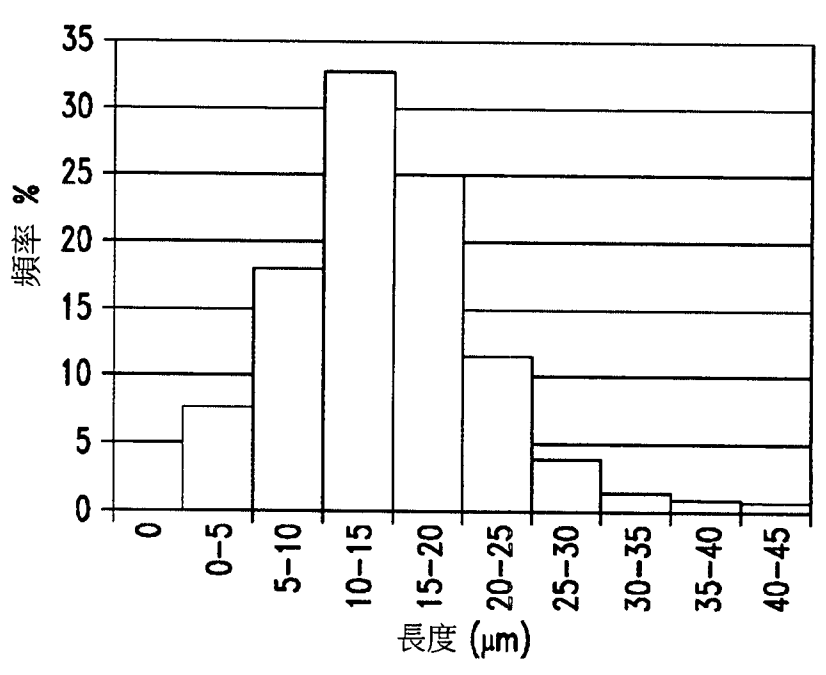


圖 9B

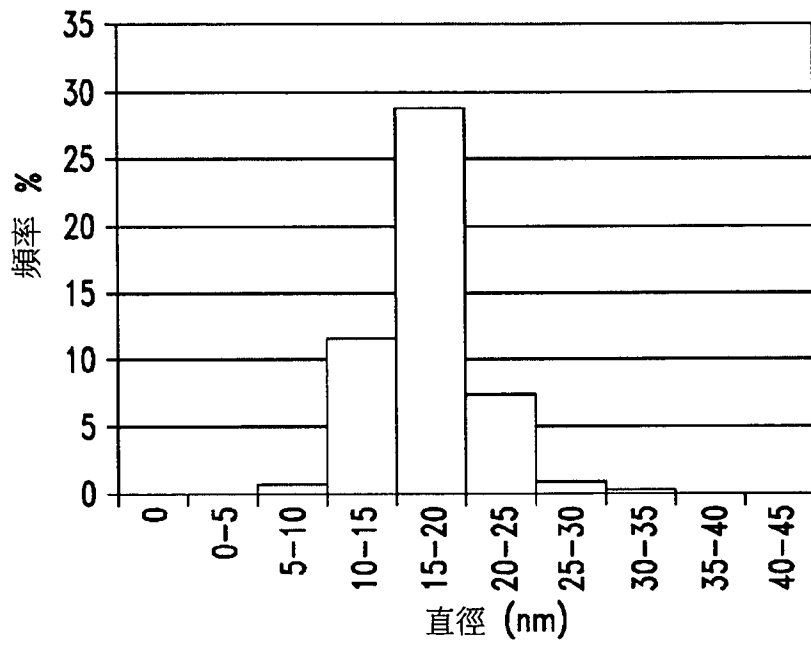


圖 10A

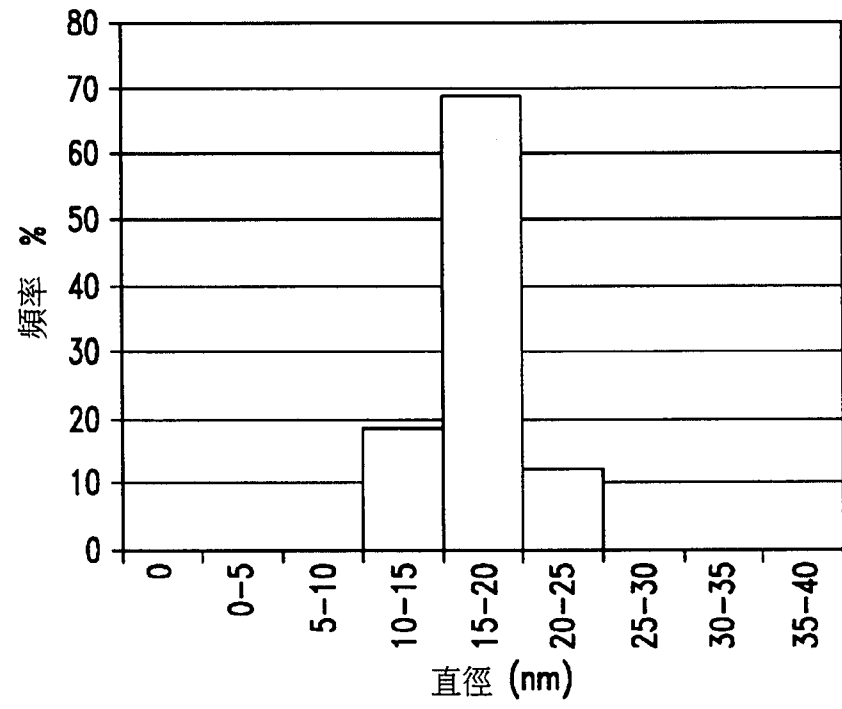


圖 10B

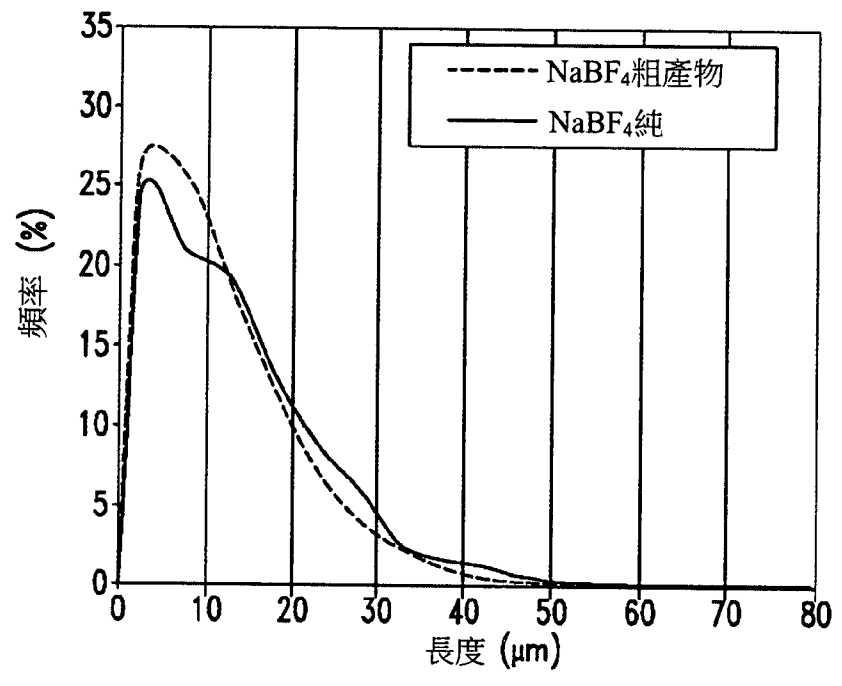


圖 11A

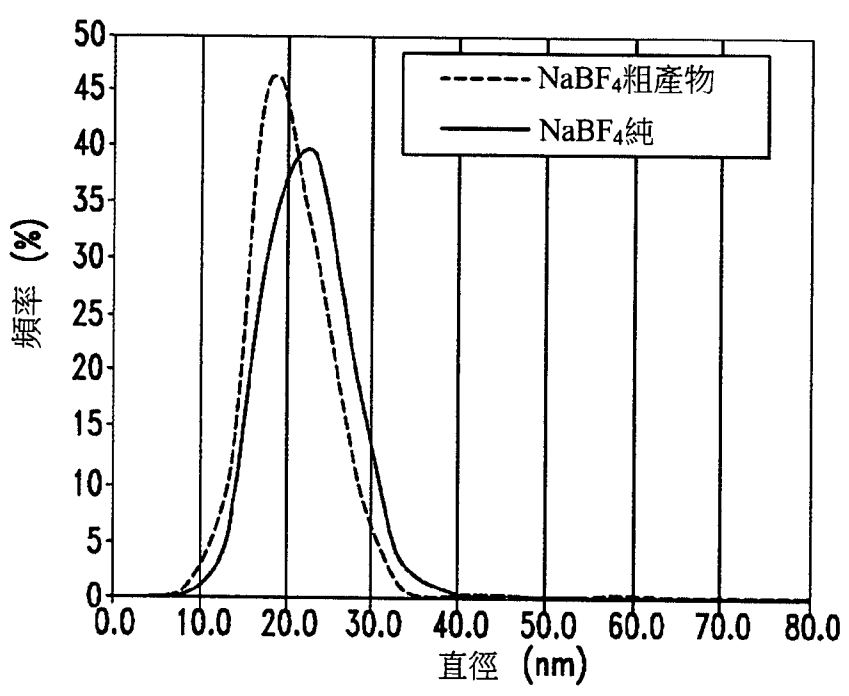


圖 11B

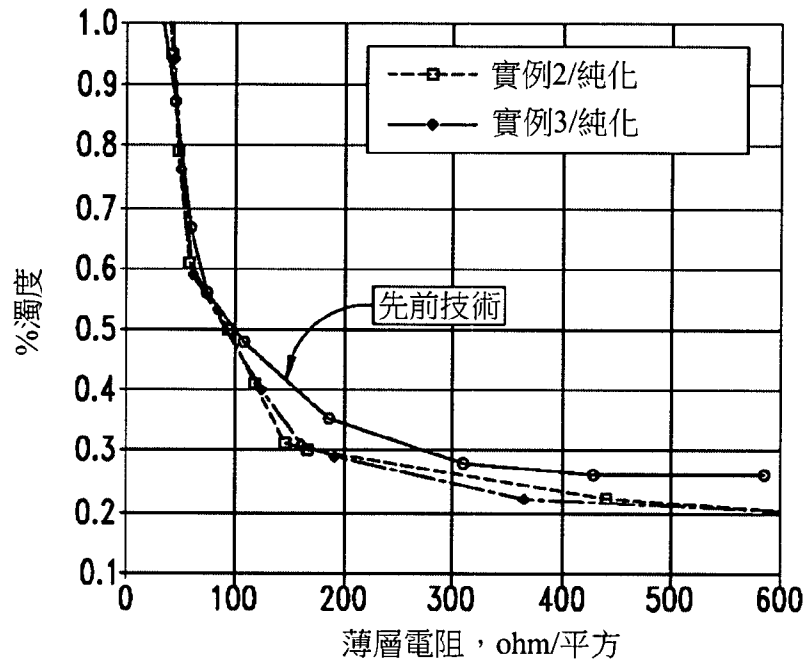


圖 13

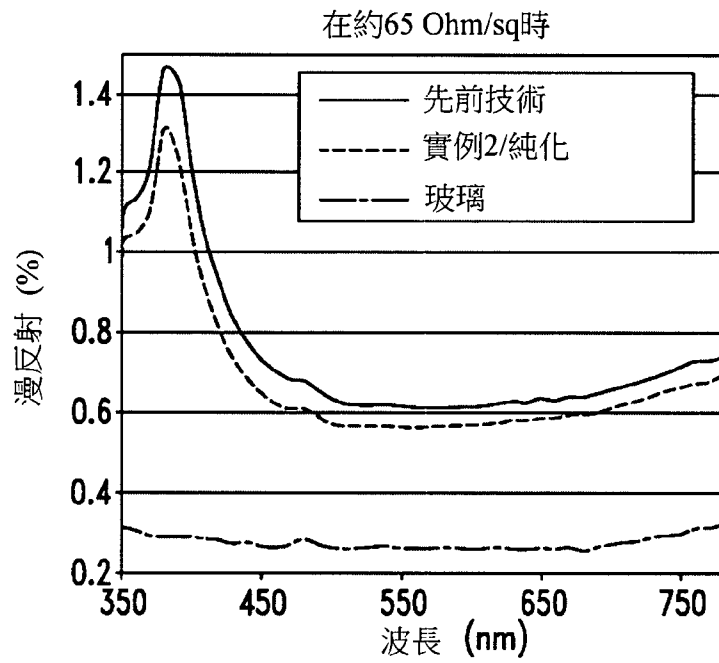


圖 14

申請專利範圍

1. 一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中大於80%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構的直徑小於約25 nm。
2. 一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有介於約21與23 nm間之平均直徑及在3至4 nm範圍內之標準偏差。
3. 一種包括複數個銀奈米結構之塗佈溶液，其中高於95%具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有15至30 nm之直徑。
4. 如請求項1至3中任一項之塗佈溶液，其中高於90%該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構的長度係大於5 μm 。
5. 如請求項1至3中任一項之塗佈溶液，其中該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有約12至20 μm 之平均長度，及約6至8 μm 之標準偏差。
6. 如請求項1至3中任一項之塗佈溶液，其中高於85%該等具有至少3之縱橫比之銀奈米結構具有5至25 μm 之長度。
7. 一種製備銀奈米線之方法，該方法包括：

使第一階段反應混合物反應第一時間段，該第一階段反應混合物包括多元醇溶劑、第一部分銀鹽、封端劑、氯化物源及共添加劑；及

在該第一時間段後，在第二時間段內逐漸地將第二部分銀鹽添加至該第一階段反應混合物，同時維持銀鹽在由此形成之總反應混合物中之濃度低於0.1%w/w，

其中該共添加劑係選自以下(a)至(d)至少其一：

(a)具有選自由下列組成之群之陰離子的可溶性鹽：過氯酸根、四氟硼酸根、六氟磷酸根、三氟甲磺酸根、磷酸根、硫代

硫酸根、及水楊酸根；

(b)含氮鹼，其選自 $N(R^1)_3$ 、視情況經取代之吡啶、視情況經取代之嘧啶、視情況經取代之吡嗪、及視情況經取代之嗒嗪、或視情況經取代之三嗪，其中各次出現時之各 R^1 係相同或不同且獨立地為氫、視情況經取代之烷基、視情況經取代之芳烷基，或該等 R^1 基團中之兩者連同其所連接之氮共同形成N-雜環；

(c)視情況經取代之苯酚或對苯二酚；

(d)視情況經取代之苯胺，

其中該共添加劑係相對於該氯化物源之氯化物以5%至120%之莫耳比存在。

8. 如請求項7之方法，其中該第一階段反應混合物包括相對於該第一階段反應混合物之總重量約低於1.2%(w/w)之銀。
9. 如請求項8之方法，其中該第一階段反應混合物包括相對於該第一階段反應混合物之總重量約0.01至1%(w/w)之銀。
10. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該共添加劑相對於該第一階段反應混合物中之銀的莫耳比為約0.2至7%(mol/mol)。
11. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該共添加劑相對於該第一階段反應混合物中之氯化物的莫耳比為5至120%(mol/mol)。
12. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該氯化物相對於該第一階段反應混合物中之銀的莫耳比為1至20%(mol/mol)。
13. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該封端劑相對於該第一階段反應混合物中之銀的莫耳比為100至1000%(mol/mol)。
14. 如請求項7至9中任一項之方法，其中在添加該第二部分銀鹽之前，至少80%之該第一部分銀鹽已轉化為銀。
15. 如請求項7至9中任一項之方法，其中在添加該第二部分銀鹽之前，至少85%之該第一部分銀鹽已轉化為銀。

16. 如請求項7至9中任一項之方法，其中在添加該第二部分銀鹽之前，至少90%之該第一部分銀鹽已轉化為銀。
17. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該第一部分銀鹽及該第二部分銀鹽總共係總反應混合物之約0.01至10%w/w。
18. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該第一部分銀鹽及該第二部分銀鹽總共係總反應混合物之約0.01至5%w/w。
19. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該共添加劑係四氟硼酸鹽、經取代苯酚、或三烷基胺。
20. 如請求項19之方法，其中該共添加劑係四氟硼酸鈉、鄰苯二酚、或三丁胺。
21. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該氯化物源係氯化四級銨。
22. 如請求項21之方法，其中該氯化四級銨係氯化四丁銨。
23. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該封端劑係聚乙烯吡咯啉酮。
24. 如請求項7至9中任一項之方法，其中該多元醇溶劑係丙二醇或乙二醇。
25. 如請求項7至9中任一項之方法，其進一步包括純化該等銀奈米線，該純化方法包括：
 - 提供銀奈米結構在多元醇溶劑中之粗產物，該粗產物包括銀奈米線，
 - 使該等銀奈米線沉降以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及
 - 移除該包括低縱橫比奈米結構之上清液。
26. 如請求項7至9中任一項之方法，其進一步包括純化該等銀奈米線，該純化方法包括：

- (a)提供具有懸浮在多元醇溶劑中之銀奈米線的粗產物，該粗產物進一步包括該封端劑；
 - (b)將溶劑添加至該粗產物，其中該封端劑在該溶劑中具有低於5%w/w之溶解度；
 - (c)使該等銀奈米線沉積以提供包括低縱橫比奈米結構之上清液；及
 - (d)從該上清液離析該沉積之銀奈米線。
27. 如請求項26之方法，其在步驟(d)之後進一步包括，
- (e)使該等沉積之銀奈米線再懸浮於多元醇溶劑中，及重複步驟(b)至(d)。
28. 如請求項26之方法，其中該溶劑係乙酸乙酯。