



(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 I665037 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：106142953

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 07 日

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

(30)優先權：2016/12/08 日本

2016-238735

(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：齊藤宏敏 SAITO, HIROTOSHI (JP)；佐藤王高 SATO, KIMITAKA (JP)；児玉大輔 KODAMA, DAISUKE (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201544610A

TW 201638976A

JP 2013-33729A

JP 2013-199690A

WO 2013/002195A1

WO 2016/035856A1

WO 2016/114370A1

審查人員：熊正一

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：5 共 51 頁

(54)名稱

銀奈米線及該銀奈米線之製造方法，以及銀奈米線墨水

SILVER NANOWIRE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF AND SILVER NANOWIRE INK

(57)摘要

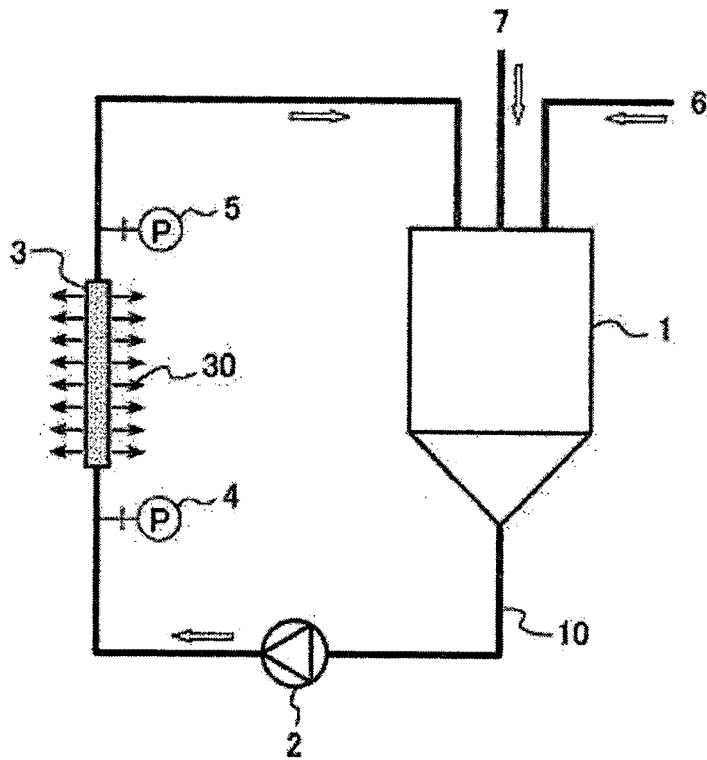
本發明之課題為提供一種銀奈米線，係可顯著改善透明導電體中的導電性及辨識特性(透光性及霧度特性)。本發明之解決手段為一種銀奈米線，係於表面附著有機保護劑之平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上，且，前述有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%。該銀奈米線可藉由以下方法製造：於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質流一起循環，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾，藉此，洗淨去除銀奈米線表面之有機保護劑的一部分，並調整有機保護劑之附著量。

The present invention provides a silver nanowire capable of remarkably improving the conductivity and visibility characteristics (translucency and haze characteristics) of a transparent conductor.

The silver nanowire of the present invention has an average diameter of 50 nm or less and an average length of 10 μ m or more to which an organic protective agent is deposited on the surface, wherein the amount of the organic protective agent deposited is 1.5 to 8.0% by mass based on the total amount of the organic protective agent and silver. This silver nanowire can be manufactured by circulating a silver nanowire having an organic protective agent deposited thereto in a circulation flow path having a cross flow filtration filter in the middle, by performing continuous flow or intermittent replenishment of the liquid medium in the circulation flow path while performing cross flow filtration by the filter, and washing away part of the organic

protective agent on the surface of the silver nanowire to adjust the deposited amount of the organic protective agent.

指定代表圖：



符號簡單說明：

- 1 . . . 槽
- 2 . . . 泵
- 3 . . . 交叉流過濾過
濾器
- 4 . . . 上流側壓力計
- 5 . . . 下流側壓力計
- 6 . . . 交叉流循環洗
淨前之銀奈米線分散
液
- 7 . . . 所補給液狀介
質
- 10 . . . 循環流路
- 30 . . . 濾液

第1圖

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)

銀奈米線及該銀奈米線之製造方法，以及銀奈米線墨水

SILVER NANOWIRE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF AND SILVER NANOWIRE INK

【技術領域】

【0001】 本發明係關於銀奈米線，其係可使用作為形成透明導電體之材料等，尤其形成透明導電體時使導線彼此之接觸電阻降低之效果高者。又，係關於該銀奈米線之製造方法，以及使用該銀奈米線之墨水。

【先前技術】

【0002】 本說明書中，將寬 200nm 左右以下之細微金屬線稱為「奈米線(nanowire(s))」。其中，銀奈米線有希望視為用以對透明基材賦予導電性之導電材料。將含有銀奈米線之塗布液(銀奈米線墨水)塗佈於玻璃、PET(聚對苯二甲酸乙二酯)、PC(聚碳酸酯)等透明基材後，去除液狀成分時，銀奈米線會在該基材上互相接觸接合，藉此形成導電網絡，並獲得透明導電體。

【0003】 銀奈米線之一般合成方法已知有以下方法：於醇溶劑溶解銀化合物，在鹵化合物及有機保護劑之存在下，利用溶劑之醇還原力而使線狀形狀金屬銀析出。該合成方法在本說明書中稱為「醇溶劑還原法」。若藉由醇

溶劑還原法，通常會獲得被覆於合成時所使用之有機保護劑之銀奈米線。醇溶劑還原法中，為產率佳地合成銀奈米線有用之有機保護劑已熟知有 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)。

【0004】 近來係開發使用取代 PVP 之有機保護劑而合成更細長之銀奈米線之技術。例如專利文獻 1、2 中揭示以下之技術：使用具有乙烯基吡咯啉酮及二烯丙基二甲基銨(Diallyl dimethyl ammonium)鹽單體之聚合組成之共聚物作為有機保護劑，而合成細長之銀奈米線。尤其，若根據專利文獻 2 之實施例 3 等所採用之合成條件，可合成平均直徑為未達 30nm 之極細銀奈米線。細長之銀奈米線於透明導電體中同時提高導電性及辨識特性(透光性及霧度特性)上極為有利。

【0005】 另一方面，作為調整銀奈米線之長度分佈之「精製」手法已知有交叉流過濾(專利文獻 2)。又，使存在於銀奈米線分散液中之銀奈米線濃度以比較短時間增大之「濃縮」方法亦可使用交叉流過濾(專利文獻 2、3)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

專利文獻 1：日本特開 2015-180772 號公報。

專利文獻 2：日本特開 2016-55283 號公報。

專利文獻 3：日本特開 2015-206081 號公報。

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】 如上述，為了在透明導電體中同時改善導電性及辨識特性(透光性及霧度特性)，盡可能地使用細長的銀奈米線變成有利。若使用長的線，則可增加線彼此之接觸機會，並可以較少的數量之接觸點形成導電網絡，故可減少用以獲得同等導電性所需的線之總延長。亦即，可降低透明導電體每單位面積使用之銀奈米線的量。藉此可提高透光性並降低線所造成之漫反射。其結果係提高透明導電體之辨識特性。又，藉由使用細線而進一步提高辨識特性。

【0008】 另一方面，認為藉由降低銀奈米線彼此之交點中的電阻(以下稱為「交點電阻」)亦可提高導電網絡之導通性，並期待進一步改善導電性及辨識特性。使交點電阻增大之因素可舉出吸附於銀奈米線表面之有機保護劑的存在。有機保護劑通常為以聚合物所構成，且於兩個線表面存在之聚合物會妨礙金屬銀彼此之直接接觸，或減少微觀的接觸面積或接觸壓力，而成為妨礙交點之導通性的因素。但有機保護劑係擔任對銀奈米線液賦予分散性之重要功能。因此，不應從銀奈米線表面完全去除有機保護劑。又，認為有機保護劑之聚合物係多點吸附於金屬銀之表面，且至今為止難以使其一部分脫附並控制銀奈米線表面之有機保護劑附著量。

【0009】 本發明係欲提供一種銀奈米線，其係將銀奈米線表面之有機保護劑附著量控制在維持液中分散性之範圍內，藉此，可顯著改善透明導電體中的導電性及辨識

特性(透光性及霧度特性)。

[用以解決課題之手段]

【0010】發明人等研究之結果發現：一邊以交叉流過濾使液狀介質更新為新鮮者，一邊使銀奈米線隨該液狀介質流循環流動，藉此可洗掉附著於線表面之有機保護劑的一部分，並可控制其附著量。又，若對於供應至上述循環流動之銀奈米線實施前處理，而該前處理係分散於使具有可預先吸附於金屬銀表面的性質之聚合物(例如 PVP 或實際附著於銀奈米線之有機保護劑)溶解之液狀介質中，則在循環流動中可緩和由線表面洗掉有機保護劑之速度(以下稱為「脫附速度」)，並可知容易調整至所希望的附著量。又，一邊進行交叉流過濾，一邊在使其循環之液狀介質中添加具有如上述之可吸附性質之聚合物，亦有益於脫附速度之緩和。本發明係根據如此之見識而完成者。

【0011】為了達成上述目的，本發明提供一種銀奈米線，其係於表面附著有機保護劑且平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上，且前述有機保護劑之附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%。前述有機保護劑係可適用重量平均分子量例如為 30,000 至 3,000,000 之聚合物。

【0012】又，本發明係提供一種銀奈米線墨水，其係在液狀介質中以金屬銀濃度換算含有上述銀奈米線 0.02 至 5.0 質量%。銀奈米線墨水係於基材上形成導電塗膜時進行塗布之加入銀奈米線的塗布液(亦包括膏狀者)。

【0013】 有機保護劑的附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%之上述銀奈米線之製造方法，係提供具有以下步驟之銀奈米線之製造方法：於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質一起循環，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾，藉此，洗淨去除銀奈米線表面之有機保護劑一部分，並調整有機保護劑的附著量(交叉流循環洗淨步驟)。

【0014】 供應至交叉流循環洗淨步驟之銀奈米線較佳為接受前處理者，該前處理係例如使其分散於選自 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物之 1 種以上聚合物溶解之水溶劑中。

【0015】 使其循環之液狀介質係可使用水溶劑。水溶劑是意指純水、或溶解水溶性物質之水。例如可使用選自 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物溶解的水溶劑。液狀介質中的前述聚合物之濃度可設為 10 至 5000ppm(0.001 至 0.500 質量%)。

【0016】 具體而言在本說明書中揭示以下之發明。

[1] 一種銀奈米線，係於表面附著有機保護劑且平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上，且前述有機保護劑之附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%。

[2] 如上述[1]所記載之銀奈米線，其中前述有機保護

劑係具有乙烯基吡咯啉酮構造單元之聚合物。

[3] 如上述[1]或[2]所記載之銀奈米線，其中前述有機保護劑係重量平均分子量為 30,000 至 3,000,000 之聚合物。

[4] 一種銀奈米線墨水，係在液狀介質中以金屬銀濃度換算含有上述[1]至[3]中任一項所記載之銀奈米線 0.02 至 5.0 質量%。

[5] 一種銀奈米線之製造方法，係製造相對於有機保護劑與銀之總量有機保護劑附著量為 1.5 至 8.0 質量%之銀奈米線，具有以下之步驟：於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質一起循環，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾，藉此洗淨去除銀奈米線表面之有機保護劑一部分，並調整有機保護劑之附著量的步驟(交叉流循環洗淨步驟)。

[6] 如上述[5]所記載之銀奈米線之製造方法，其中供應至交叉流循環洗淨步驟之銀奈米線係平均直徑為 50nm 以下者。

[7] 如上述[5]或[6]所記載之銀奈米線之製造方法，其中供應至交叉流循環洗淨步驟之銀奈米線係接受前處理者，該前處理係使銀奈米線分散於選自 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物溶解的水溶劑中。

[8] 如上述[5]至[7]中任一項所記載之銀奈米線之製造方法，其中使其循環之液狀介質係使用水溶劑。

[9] 如上述[5]至[7]中任一項所記載之銀奈米線之製造方法，其中使其循環之液狀介質係使用溶解有選自 PVP (聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物的水溶劑。

[10] 如上述[5]至[7]中任一項所記載之銀奈米線之製造方法，其中使其循環之液狀介質係使用溶解有選自 PVP (聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物所選擇 1 種以上聚合物 10 至 5000ppm 濃度之水溶劑。

【0017】 本說明書中，平均直徑、平均長度、平均長寬比係依據如下定義。

【0018】 [平均長度]

在顯微鏡影像(例如 FE-SEM 影像)上，從某 1 支銀奈米線之一端至另一端之微長度定義為該線的長度。存在於顯微鏡影像上的各個銀奈米線之長度經平均之值定義為平均長度。為了計算平均長度，測定對象之線的總數設為 100 以上。但長度未達 $1.0\mu\text{m}$ 之線狀生成物、以及最長部分的長度(亦稱「長徑」)及相對於長徑為直角方向之最長部分的長度(亦稱「短徑」)之比(亦稱「軸比」)未達 5.0 之粒狀生成物則為測定對象外。

【0019】 [平均直徑]

在顯微鏡影像(例如 FE-SEM 影像)上，某 1 支的銀奈米線中的寬度方向兩側輪廓間之平均寬度定義為該線之直徑。存在於顯微鏡影像上的各個銀奈米線之直徑經平均之值定義為平均直徑。為了計算平均直徑，測定對象之線的

總數設為 100 以上。但長度未達 $1.0\mu\text{m}$ 之線狀生成物、以及上述軸比未達 5.0 之粒狀生成物則為測定對象外。

【0020】 [平均長寬比]

將上述平均直徑及平均長度代入下述(1)式，藉此計算平均長寬比。

$$[\text{平均長寬比}] = [\text{平均長度}(\text{nm})] / [\text{平均直徑}(\text{nm})] \quad \dots(1)$$

[發明之效果]

【0021】 根據本發明，可提供一種銀奈米線，其係將存在於銀奈米線表面之有機保護劑的附著量減少至特定範圍。可以其附著量不過於降低之方式進行控制，故亦可確保液中分散性。藉由使用該銀奈米線之墨水所形成之透明導電體，係降低線彼此之交點中的交點電阻，故可減少用以獲得相同導電性所需的銀奈米線之使用量。因此，以導電性等級為同等之透明導電體比較時，可較以往更顯著降低霧度。本發明係有助於構築以高的等級兼具導電性及辨識特性之透明導電體。

【圖式簡單說明】

【0022】

第 1 圖係示意性例示交叉流循環洗淨所使用之管路構成圖。

第 2 圖係示意性表示以使用多孔陶瓷過濾器之交叉流過濾之精製圖示。

第 3 圖係在實施例 1 所得之銀奈米線之 TG-DTA 曲線。

第 4 圖係有關實施例 1、3 至 6 及比較例 1 所製作各種

膜厚之透明導電體，表示薄片電阻與霧度之關係的圖表。

第 5 圖係乙烯基吡咯啉酮構造單元之構造式。

【實施方式】

【0023】 [銀奈米線之尺寸形狀]

從形成導電性及辨識特性優異之透明導電體之觀點而言，銀奈米線較佳為盡可能地細長之形狀者。具體而言，較佳為平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上。有關於平均直徑更佳為未達 40nm，或進一步未達 30nm。平均長度與平均直徑之比之平均長寬比較佳為 250 以上，更佳為 300 以上。

【0024】 [有機保護劑]

以醇溶劑還原法合成銀奈米線時係在有機保護劑之存在下進行還原反應。存在於溶劑中之有機保護劑會迅速覆蓋所析出之銀的表面，而發揮抑制金屬銀之析出體粗大成長。藉由該作用，可獲得作為奈米線之析出形狀。另一方面，附著於所合成之銀奈米線表面之有機保護劑係具有確保線之液中分散性，或防止銀氧化之功能。原理上可在合成後實施以其他種類有機保護劑取代銀奈米線表面之有機保護劑之處理。但因其步驟變複雜，故工業上一般不進行如此之取代處理。因此，銀奈米線墨水所使用之銀奈米線表面通常附著合成時所使用之種類之有機保護劑。

【0025】 如上述，將附著合成時所使用之有機保護劑之銀奈米線適用於銀奈米線墨水時，可選擇適當兼具適於合成之性質、及液中分散性之兩者的有機保護劑。如此

之有機保護劑較佳為具有乙烯基吡咯啉酮構造單元(第 5 圖)。PVP(聚乙烯吡咯啉酮)已為周知，但最近係開發各種乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物。可舉例如乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨(Diallyl dimethyl ammonium)鹽單體之共聚物等乙烯基吡咯啉酮與其他陽離子性單體之共聚物、乙烯基吡咯啉酮與丙烯酸酯系或甲基丙烯酸酯系單體之共聚物、及乙烯基吡咯啉酮與馬來醯亞胺系單體之共聚物等。共聚物之聚合組成較佳為乙烯基吡咯啉酮以外之單體為 0.1 至 10 質量%，且殘留份為乙烯基吡咯啉酮。根據本發明之銀奈米線中，合成時所使用聚合物作為有機保護劑而附著，但在後述之「前處理」或「交叉流循環洗淨」過程中於液中添加聚合物時，該聚合物亦進一步附著並成為有機保護劑之構成要件。以「前處理」或「交叉流循環洗淨」所使用之聚合物較佳為如後述具有乙烯基吡咯啉酮構造單元者。

【0026】 如上述，藉由使用銀奈米線之墨水所形成之透明導電體中，附著於銀奈米線表面之有機保護劑係妨礙銀奈米線彼此之交點導通之因素。根據發明人等之研究，平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上之銀奈米線之情形，藉由使有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量降低至 8.0 質量%以下，以使用銀奈米線之墨水所形成之透明導電體中的線彼此導通之提升效果變得更顯著展現。亦即，若有機保護劑的附著量為 8.0 質量%以下，藉由銀奈米線彼此之交點電阻降低之效果，可降低用

以獲得相同的導電性(薄片電阻)所需之線的量。其結果，以相同的薄片電阻進行比較，可顯著改善透明導電體之辨識特性(尤其霧度特性)。另一方面，若有機保護劑的附著量過少，則液中分散性降低，例如在墨水中銀奈米線會變得早期地沈降凝集。越是長時間維持銀奈米線的分散狀態之墨水，在塗布透明塗膜時，步驟上之時間限制愈少，愈有利於工業生產。各種研究之結果，若確保上述有機保護劑的附著量為 1.5 質量%左右，可獲得維持數小時左右銀奈米線分散狀態之銀奈米線墨水，可用於工業生產。因此，在此，將有機保護劑的附著量相對於有機保護劑與銀之總量規定於 1.5 質量%以上 8.0 質量%以下之範圍。更佳為管理至 3.0 質量%以上 8.0 質量%以下之範圍，期望特別優異之分散安定性時，可管理至 5.0 質量%以上 8.0 質量%以下之範圍。有機保護劑的附著量可藉由後述「交叉流循環洗淨」而控制。有機保護劑的附著量之測定，有關乾燥去除液狀介質之銀奈米線的乾燥樣品，可藉由進行 TG-DTA 測定而求得。具體而言，可在大氣環境下以升溫速度 10°C / 分鐘之速度由常溫升溫至超過 600°C 之溫度，以 150°C 至 600°C 之重量變化規定為附著於銀奈米線之有機保護劑量。在以上述的升溫速度升溫至 150°C 之過程中，殘存於銀奈米線之乾燥樣品之液狀介質的成分(具體而言為水、碳數 1 至 4 之醇)被揮發去除，又，上述有機保護劑成分會在 150°C 至 600°C 之升溫中由奈米線表面去除。

【0027】 上述有機保護劑較佳係重量平均分子量為

30,000 至 3,000,000 之聚合物。有機保護劑之重量平均分子量若過小，則醇溶劑還原法中容易生成粒子狀金屬銀，會降低銀奈米線之產率。相反地若重量平均分子量過大，則所得之銀奈米線之直徑過粗，難以合成適於透明導電體之細線。要安定地獲得平均直徑為例如 40nm 以下之細線時，適用重量平均分子量為 100,000 以下之聚合物變得有利。重量平均分子量可藉由 GPC(凝膠浸透層析法)而求得。

【0028】 [製造方法]

例如可對於以醇溶劑還原法在該有機保護劑存在下所合成之銀奈米線實施後述交叉流循環洗淨，而獲得如上述調整有機保護劑的附著量之銀奈米線。以醇溶劑還原法合成銀奈米線可藉由公知方法(例如專利文獻 1 所揭示之方法)進行。將合成後之反應液(漿體)以傾析等方法固液分離後，充分洗淨，而準備適用於以下步驟之銀奈米線。可獲得作為工業製品而流通之銀奈米線或其分散液並使用。

【0029】 [前處理]

在以後述交叉流循環洗淨步驟減少有機保護劑的附著量之前，較佳為施予在極性溶劑(例如水溶劑)中分散銀奈米線之處理，該極性溶劑係溶解選自 PVP(聚乙炔吡咯啉酮)、及乙炔基吡咯啉酮與其他單體之共聚物之 1 種以上的聚合物。乙炔基吡咯啉酮與其他單體之共聚物之具體例可舉出乙炔基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨(Diallyl dimethyl ammonium)鹽單體之共聚物、乙炔基吡咯啉酮與丙烯酸酯系或甲基丙烯酸酯系單體之共聚物、乙炔基吡咯

啞酮與馬來醯亞胺系單體之共聚物等。該等係可利用作為銀奈米線合成時之有機保護劑之聚合物。可適用與已經附著於銀奈米線之有機保護劑同種之聚合物。

【0030】 若進行該分散處理作為前處理，可知在交叉流循環洗淨中會穩定進行有機保護劑之脫附。亦即，可防止銀奈米線表面之有機保護劑被急劇洗淨去除，容易調整附著量。使用水溶劑作為分散處理之液狀介質時，預先使其溶解於該溶劑中之聚合物的量，相對於水+聚合物之總量，只要為 0.01 至 2.0 質量%即可。該前處理並非必要步驟，但尤其在交叉流循環洗淨之步驟，為獲得平均長度之長的線而進行仔細循環時、或要更高精度調整有機保護劑之附著量時為有效的。

【0031】 [交叉流循環洗淨]

於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質流一起循環。此時，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾。藉此，以液狀介質洗滌銀奈米線之表面，使吸附於金屬銀表面之有機保護劑聚合物的一部分脫附。因應循環條件，而根據藉由預備實驗等預先掌握之「循環時間與附著量之關係」，可將銀奈米線表面之有機保護劑附著量控制於特定範圍。在此，所謂「循環」是指在不藉由交叉流過濾過濾器排除至系統外，而重複繞一周回到原處(例如出發點之槽)之過程。因此，除了藉由具有以管路所構成之循環路徑之裝置連續地進行交叉流過濾

之情形以外，例如將交叉流過濾後之液體(含有銀奈米線)以與出發容器不同之容器暫時回收，作業員運搬該回收物並回到原出發容器，補充新的液狀介質後再次供給至交叉流過濾，重複進行如此批次處理時，亦相當於本說明書所稱之「循環」。前述批次處理中，至少由出發容器經由交叉流過濾過濾器而到達回收用容器之管路構成，係相當於本說明書所稱之「循環流路」。

【0032】 第 1 圖示意性例示交叉流循環洗淨所使用之管路構成。藉由在中途具有槽 1、泵 2、及交叉流過濾過濾器 3 之管路而構成循環流路 10。首先將交叉流循環洗淨前之銀奈米線分散液 6 收容於槽 1 內，將槽內之液狀介質及銀奈米線之量調整至適當量。接著，藉由泵 2 之動力於循環流路 10 使銀奈米線與液狀介質一起流動。銀奈米線在流動中藉由液狀介質而洗滌表面，並使附著於表面之機保護劑的一部分脫離至液中。交叉流過濾過濾器 3 中可使用多孔陶瓷之管。第 1 圖中表示 1 支管狀過濾器，但可並列配置複數條管狀過濾器。由過濾器 3 之管壁，粒狀物及短奈米線之一部分與液狀介質之一部分一起作為濾液 30 而排出至路徑外。又，同時，脫離至液中之有機保護劑的一部分亦排出至路徑外。將對應所排出之液量之新液狀介質連續性或間歇性補給至循環中。第 1 圖中所補給之液狀介質以符號 7 表示。未由交叉流過濾過濾器 3 排出至路徑外之長銀奈米線(作為墨水材料而成為回收對象者)係在相同流路數次循環之過程中逐漸減少表面之有機保護劑附著

量。

【0033】 第 2 圖示意性表示使用多孔陶瓷過濾器之交叉流過濾之精製圖示。圖中符號 32 表示較多孔陶瓷過濾器 3 之內壁面更靠內側之管路內部。又，管路內部 32 中的流動方向係以附有符號 60 之箭頭表示。通過多孔陶瓷過濾器之孔 31(實際上為連續之空隙)不僅是粒子狀之雜質 61，較短的奈米線 62 係與一部分液狀介質一起排出至外部。又，循環中由銀奈米線表面離脫之一部分有機保護劑亦與液狀介質一起排出至外部，而淨化循環液。長度較孔徑更長之線 62 通過孔 31 排出至外部之機率極低。因此，長線 62 之大部分隨管路內之流動而在循環流路前進。

【0034】 專利文獻 2 詳細揭示使用多孔陶瓷管之交叉流過濾之方法本身，在此亦可利用該方法。但是，在此揭示之交叉流過濾係將銀奈米線表面之有機保護劑附著量控制於 1.5 質量%以上 8.0 質量%以下範圍，更佳為 3.0 質量%以上 8.0 質量%以下之範圍之點係新提出者。該交叉流循環洗淨係可兼具用以調整銀奈米線之長度分佈之「交叉流精製」。但根據發明人等之研究可知，若為了充分提高長線之比率而仔細進行交叉流過濾，則往往會使有機保護劑附著量過小，不利於形成分散性佳之墨水。因此，為了將有機保護劑附著量調整至上述預定範圍，必須避免過剩的循環。

【0035】 為了確保銀奈米線表面之有機保護劑殘存量而避免過剩循環，係對於提高長線比率之精製會朝不利

的方向發展。亦即，藉由 1 步驟之交叉流過濾操作未必容易兼具「有機保護劑附著量之適當化(洗淨)」及「線長度分佈之適當化(精製)」。用以使其容易化之手段之一係上述的前處理。若使用經過上述前處理之銀奈米線，則流動循環中之有機保護劑之脫附速度變慢，繼續循環至使線平均長度變成充分長，亦可防止有機保護劑之過度脫離。

【0036】 在此，進一步，作為用以使兼具「有機保護劑附著量之適當化(洗淨)」及「線長度分佈之適當化(精製)」容易化之另一手段係揭示以下之方法：在交叉流循環洗淨中使其循環之液狀介質中預先溶解選自 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物。交叉流循環洗淨所使用之液狀介質可舉例如水、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、或該等混合溶劑，工業上使用水溶劑較為理想。乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物係與上述前處理相同，可舉出乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨(Diallyl dimethyl ammonium)鹽單體之共聚物、乙烯基吡咯啉酮與丙烯酸酯系或甲基丙烯酸酯系單體之共聚物、乙烯基吡咯啉酮與馬來醯亞胺系單體之共聚物等。該等係可利用作為銀奈米線合成時之有機保護劑之聚合物。可適用與已附著於銀奈米線之有機保護劑同種之聚合物。

【0037】 上述之聚合物只要可溶解於初期液狀介質中及所補給之液狀介質中即可。使用水溶劑作為液狀介質時，預先溶解於該溶劑中之聚合物濃度相對於水+聚合物

之總量例如為 10 至 5000ppm(0.001 至 0.500 質量%)之範圍即可。即使藉由該方法，亦與使用接受上述前處理之銀奈米線時同樣地，可獲得緩和流動循環中之有機保護劑脫附之作用。該方法係與前述前處理同樣，並非必要手段，但除了為獲得平均長度之長線而進行仔細循環的情形以外，要更高精度調整有機保護劑附著量之情形亦為有效。又，將前述前處理與於該循環液添加聚合物之方法組合而採用，則更為有效。

【0038】 附著於銀奈米線表面之有機保護劑在以往一般所進行之製造過程中某程度會脫離。例如，重複於銀奈米線分散液添加丙酮等弱溶劑並使線凝集沈降後再分散於水等極性溶劑之操作，該操作稱為「分散、凝集法」，若藉由該分散、凝集法進行洗淨或精製處理，銀奈米線表面之有機保護劑係較處理前降低。但此時，若有機保護劑附著量降低，則即使添加丙酮等弱溶劑也難以產生凝集沈降。因此，難以利用分散、凝集法之步驟而使銀奈米線表面之有機保護劑附著量降低至 8.0 質量%以下。又，藉由離心分離亦可使銀奈米線表面之有機保護劑離脫。但若進行離心分離直至使有機保護劑附著量降低至 8.0 質量%以下，銀奈米線會容易受到折碎或線彼此激烈結合之損傷，通常難以回收健全之長線。

【0039】 對於此，在此揭示之交叉流循環洗淨中可有效率調整至預定之有機保護劑附著量。使用交叉流過濾之優點可舉出：在循環中從銀奈米線表面脫附之有機保護

劑係從過濾器壁面排除至路徑外，另一方面，可補給不含同種有機保護劑之新液狀介質。亦即，在循環之液狀介質中，從銀奈米線表面脫附之有機保護劑的濃度不會持續上升。因此，不容易產生由線表面暫時脫附之有機保護劑再附著於線表面之現象，可有效率地控制至所希望的有機保護劑附著量。

【0040】 有關於循環條件，最佳條件會因裝置規模或多孔過濾器之過濾特性而變動，但例如相對於液狀介質與銀奈米線之初期總質量，可使循環流路內之銀奈米線初期濃度調整至 0.005 至 3.0 質量%之範圍。導入於管狀過濾器之液平均流量設為 Q_0 (L/min)，由管狀過濾器排除至外部之液(滲液)的平均流量設為 Q_1 (L/min)時，較佳為以使 Q_1/Q_0 成為 0.00001 至 0.1 之範圍的方式進行控制。在此，平均流量係總流量除以過濾時間。 Q_0 與 Q_1 之差係相當於前進至較過濾器更下流管路之液平均流量。又，管狀交叉流過濾過濾器內之流速在管狀過濾器進入側端部中，例如可設定為 0.1 至 100m/s(100mm/s 至 100,000mm/s)之範圍，更佳為 0.1 至 10m/s(100mm/s 至 10,000mm/s)之範圍。於並列配置之複數管狀過濾器使液分岐處理時，以導入於並列配置之管狀過濾器束之液總量之平均流量設為 Q_0 (L/min)、由管狀過濾器束排除至外部之(滲液)總量之平均流量設為 Q_1 (L/min)，較佳為使 Q_1/Q_0 成為上述範圍，有關流速較佳為使各個管狀過濾器進入側端部之流速成為上述範圍。循環中補給之液狀介質總量相對於液狀介質與銀奈

米線之初期總質量，例如可設定為 0.5 至 20 倍量之範圍，更佳設為 1 至 10 倍量。循環時間(以批次方法進行時為實施交叉流過濾之合計時間)例如可設定為 1 至 500 小時之範圍。又，若循環中之液溫過高，則銀奈米線容易凝集，故較佳為以使液溫不會過於上升之方式進行控制。其方法係例如使槽(第 1 圖之符號 1)為附夾套之槽，並於夾套中流入冷卻水，藉此，抑制循環中之液溫度上升之方法為有效。循環中之液溫較佳為 5 至 40℃ 之範圍。循環中所補給之液狀介質較佳為調整至 5 至 20℃ 之溫度。

【0041】 [濃縮及墨水化]

藉由上述交叉流循環洗淨使有機保護劑附著量降低至預定範圍之銀奈米線，係視需要而可供應至用以提高線之液中濃度之處理(濃縮)，其後，分散於預定組成之液狀介質中，而為在基材表面用以形成導電塗膜之銀奈米線墨水(塗布液)。例如在上述交叉流循環洗淨後，藉由利用其裝置之「交叉流濃縮」而進行上述濃縮操作為有效率的。於上述交叉流過濾中停止補給液狀介質、或使補給液量較交叉流過濾過濾器所排出之濾液排出量少之狀態下暫停循環，藉此可實施交叉流濃縮。

【0042】 又，將上述交叉流循環洗淨之步驟取代為不補給新液之交叉流濃縮之步驟而利用於調整線表面之有機保護劑附著量係極為困難。無補給液時，循環之液中的有機保護劑濃度未被稀釋，故不易產生線表面之有機保護劑之脫離。又，在如此之狀況下，至濃縮結束為止之間，

亦難以確保使線表面之有機保護劑充分脫離所需之循環洗淨時間(循環次數)。

【0043】 將平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上且有機保護劑附著量為 1.5 至 8.0 質量%之銀奈米線使用於導電塗膜形成用之銀奈米線墨水時，墨水中的銀奈米線之含量只要在液狀介質與銀奈米線之總量所占之金屬銀之質量比例(銀濃度)為 0.02 至 5.0 質量%之範圍進行調整即可。考量導電性及辨識特性之平衡，而調整至 0.05 至 0.50 質量%之範圍亦有效。尤其，為了形成辨識特性優異之透明導電體，使用 0.02 至 0.25 質量%之銀濃度之墨水為有利。

(實施例)

【0044】 《實施例 1》

(銀奈米線合成)

準備作為醇溶劑之丙二醇(1,2-丙二醇)、作為銀化合物之硝酸銀、作為氯化物之氯化鋰、作為溴化物之溴化鉀、作為鹼金屬氫氧化物之氫氧化鋰、作為鋁鹽之硝酸鋁九水合物、及作為有機保護劑之乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽(diallyl dimethyl ammonium nitrate)之共聚物(以乙烯基吡咯啉酮 99 質量%、二烯丙基二甲基銨硝酸鹽 1 質量%製作共聚物，重量平均分子量 75,000)。

【0045】 上述共聚物之重量平均分子量 M_w 係藉由 GPC-MALLS 法依下述之條件測定分子量分佈。

• 裝置：HLC-8320GPC EcoSEC(TOSOH 公司製)

- 管柱：TSKgel GMPWXL(x2)+G2500PWXL
- 溶析液：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)

【0046】 於常溫在丙二醇 7800g 中添加氯化鋰 0.484g、溴化鉀 0.1037g、氫氧化鋰 0.426g、硝酸鋁九水合物含量為 20 質量%之丙二醇溶液 4.994g、及乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物 83.875g 並使其溶解，形成為溶液 A。以與此不同之容器，在丙二醇 320.0g 之醇溶劑中添加硝酸銀 67.96g，於 25℃ 下攪拌，獲得含銀液(溶液 B)。

【0047】 將溶液 A 之總量從常溫一邊攪拌一邊升溫至 90℃ 後，於溶液 A 中花費 1 分鐘添加溶液 B 之總量。添加溶液 B 結束後，進一步維持攪拌狀態於 90℃ 保持 24 小時。其後將反應液冷卻至室溫。

【0048】 (洗淨)

將冷卻至常溫之上述反應液分取 2L，以 20 倍量添加丙酮並攪拌 15 分鐘。其後，靜置 24 小時。靜置後，觀察到濃縮物與上清液，故去除上清液部分並回收濃縮物。於

該濃縮物中添加 320g 純水並攪拌 12 小時後，相對於濃縮物及 320g 純水之合計質量以 20 倍量添加丙酮，攪拌 10 分鐘後，靜置 24 小時。靜置後，觀察到濃縮物與上清液，故去除上清液部分並回收濃縮物。實施上述純水分散、添加丙酮、靜置、去除上清液之操作 10 次，而得濃縮物。該濃縮物稱為「洗淨後之濃縮物」。

【0049】 (前處理)

用以進行交叉流循環洗淨之前處理，係使用將重量平均分子量 55,000 之 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)溶解於純水中之水溶劑，並實施再分散處理。亦即，準備上述 PVP 濃度為 0.5 質量%之水溶劑，將該水溶劑與上述洗淨後之濃縮物混合，調製金屬銀濃度(含有銀奈米線及雜質之銀奈米粒子的液中銀濃度)為 0.8 質量%之銀奈米線分散液。

【0050】 以銀濃度成為 0.08 質量%之方式以純水稀釋所得的銀奈米線分散液，而得約 14kg 之銀奈米線分散液。該分散液稱為「交叉流原液」。又，以上各操作係以經氟樹脂塗佈後之玻璃容器進行。氟樹脂塗佈具有防止親水性奈米線附著於容器表面並提高產率之效果。

【0051】 (交叉流循環洗淨)

將接受上述前處理之交叉流原液收容於具有第 1 圖所示管路構成之裝置之槽後，以連續地在管路循環之方法供應至交叉流過濾。但本例中，第 1 圖之符號 3 所示之處並列配置 2 支管狀過濾器，於各個管狀過濾器使液分歧而處理。使用作為交叉流過濾過濾器之管狀過濾器係以多孔陶

瓷形成管壁，尺寸為長度 500mm、外徑 12mm、內徑 9mm。陶瓷之材質為 SiC(碳化矽)，使用 Micromeritics 公司製，水銀孔隙計以水銀壓入法測得平均細孔直徑為 5.8 μ m。

以水銀壓入法測定細孔分佈之詳細條件如下。

- 測定裝置：AutoPore IV9510 型
- 測定範圍： ϕ 440 至 0.003 μ m
- 水銀接觸角：130°
- 水銀表面張力：485dynes/cm
- 前處理：300°C x1h(大氣中)
- 測定試料質量：3.5g

為了充分確保測定精度，在 1 至 100 μ m 之測定範圍中採取 80 點之測定資料。在此所述之平均細孔直徑係中位徑。

【0052】 使其循環之液狀介質之初期 PVP 濃度(構成交叉流原液之水溶劑中的 PVP 之質量比例)為 250ppm。一邊於槽補給新的液狀介質一邊循環。於循環流路內並列設置上述管狀過濾器 2 支。於該管狀過濾器每 1 支所導入之液的流量為 12L/min 而使其循環。於各個管狀過濾器所導入之液的流速為 3145mm/s。又，循環流路內的容量為 1.7L，管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 計測之壓力)為 0.025MPa。所補給之液狀介質設為純水及 PVP 濃度 0.5 質量%之 PVP 水溶液。適時測定由交叉流過濾器所排出之濾液中的 PVP 濃度，以循環中之液狀介質(水溶劑)之 PVP 濃度控制在 10 至 5000ppm

之範圍之方式，調整所補給之液狀介質之純水及 PVP 水溶液之量比。經補給後之液狀介質中的平均 PVP 濃度(水溶劑中的 PVP 之質量比例)為 100ppm。槽為附夾套之槽，並於夾套中流入冷卻水，藉此，抑制循環中之液溫上升。又，所補給之純水係進行冷卻而使用 10 至 15℃ 之溫度之冷卻純水。其結果，循環中之液溫在 20 至 30℃ 之範圍。如上述方式，進行 12 小時之交叉流循環洗淨。相對於循環開始時之銀奈米線分散液(交叉流原液)之液量 14kg，循環中補給後之液狀介質的總量(投入之純水及 PVP 水溶液之合計量)為 3 倍量。

【0053】 (交叉流濃縮)

接著，進行 12 小時交叉流循環洗淨後，繼而，在中止液狀介質之補給的狀態下以交叉流過濾進行循環，藉由排出濾液而減少液量，利用此方式進行銀奈米線分散液之濃縮。進行約 12 小時之循環，而得到以金屬銀濃度換算為 0.4 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0054】 從濃縮後之銀奈米線分散液分取少量的樣品，使分散劑之水於觀察台上揮發後，藉由高光學離析 FE-SEM(高光學離析場放射形掃描電子顯微鏡)觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 14.1 μ m，平均直徑為 26.4nm，平均長寬比為 $14100/26.4 \approx 534$ 。可藉由上述交叉流循環洗淨，同時進行提高長線比率之「精製」，確認出可獲得以非常細長之線所構成之銀奈米線分散液。又，使用高光學離析 FE-SEM(場放射形掃描電子顯微鏡，日立製作所製，

S-4700)，使用 Ultra Hi-Resolution Mode、焦點距離 7mm、加速電壓 20kV、以倍率 150,000 倍拍攝之 SEM 影像進行直徑測定，並使用 Normal Mode、焦點距離 12mm、加速電壓 3kV、以倍率 2,500 倍拍攝之 SEM 影像進行長度測定(以下之各例中相同)。

【0055】 (有機保護劑附著量之測定)

從濃縮後之銀奈米線分散液，分取含有相當於銀量 20mg 之銀奈米線之量的液，於其中添加純水 5g 後，以 3000rpm、30 分鐘之條件進行離心分離，去除上清液，以 120℃ 乾燥 12 小時，藉此，獲得銀奈米線之乾燥物。對於該乾燥物之樣品 15mg，使用 SII NanoTechnology 股份有限公司製 TG/DTA6300，在大氣環境中進行 TG-DTA 測定。以 10℃/分鐘之速度升溫，測定從 40℃ 至 800℃ 之重量變化。測定係使用氧化鋁製樣品鍋(φ 5.2mm，高度 5mm)。第 3 圖表示 TG-DTA 曲線。以從 150℃ 至 600℃ 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 7.4 質量%。

【0056】 (墨水化)

藉由上述交叉流濃縮所得到且在水溶劑中分散有銀奈米線之銀奈米線分散液中，添加純水及 2-丙醇(異丙醇)，而獲得於溶解有 2-丙醇之水溶劑中分散有銀奈米線之銀奈米線分散液。接著，添加羥基乙基甲基纖維素作為增黏劑而得到銀奈米線墨水。該墨水係以水溶劑中之 2-丙醇(IPA)

濃度為 10 質量%、墨水總質量所占之羥基乙基甲基纖維素 (HEMC)之質量比例為 0.3 質量%、墨水總質量所占之銀奈米線之質量比例以金屬銀濃度換算為 0.15 質量%之方式，而調整各物質之摻配量。

【0057】 (透明導電體之製作)

將上述銀奈米線墨水使用各種支紗數之棒塗布器塗布於 10cm×5cm 尺寸之 PET 膜(TORAY 公司製，lumirror UD48，厚度 100 μ m)表面，而形成各種厚度之塗膜。棒塗布器之支紗數越大越容易形成厚塗膜。將塗布後之塗膜以 120 $^{\circ}$ C 乾燥 1 分鐘，而得到由 PET 基材上之乾燥塗膜所構成之透明導電體。

【0058】 (薄片電阻及霧度之測定)

以 Mitsubishi Chemical Analytech 公司製 Loresta GP MCP-T610、ESP 探針測定各乾燥塗膜之薄片電阻。又，以日本電色工業公司製霧度計 NDH 5000 測定該乾燥塗膜之霧度值。為了去除 PET 基材的影響，霧度值係使用[含基材之霧度]-[僅基材之霧度]之值。

主要實驗條件及測定結果表示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0059】 《比較例 1》

在此表示取代上述實施例 1 之交叉流濃縮而以凝集沈澱法進行濃縮之實驗例。使銀奈米線之長度分佈與實施例 1 成為同程度，之後，為了獲得僅有機保護劑附著量相異之銀奈米線樣品，首先，必須使至兼具長度分佈調整(精製)之上述交叉流循環洗淨為止設為共通步驟。此時，可獲得

藉由交叉流循環洗淨而與實施例 1 同程度地使有機保護劑附著量降低之銀奈米線。因此，如後述，以澱澱添加亦具有有機保護劑功能之 PVP 的凝集沈澱法進行濃縮，結果，可獲得有機保護劑附著量較上述實施例 1 多之銀奈米線樣品。在此，以使用該銀奈米線之實驗例作為薄片電阻及霧度之比較例來表示。

【0060】 (凝集沈澱法之濃縮)

至上述交叉流循環洗淨為止，進行與實施例 1 相同之步驟。實施例 1 中，在 12 小時交叉流循環洗淨後，接著，在停止液補給之狀態下進行交叉流濃縮，但在此，係在結束 12 小時之交叉流循環洗淨之時間點，停止液補給及循環，將流動循環中之液(銀奈米線分散液)回收至槽內。該回收之銀奈米線分散液中的銀濃度為 0.032 質量%。由該回收之分散液分取之樣品液中，添加丙酮並靜置 12 小時，其後，以管泵與移液管去除上清液部分，藉此進行嘗試濃縮之預備實驗，但確認出難以濃縮至墨水化。其原因係藉由交叉流循環洗淨減少銀奈米線表面之有機保護劑附著量並降低銀奈米線之親水性，故為藉由添加丙酮亦無法以弱溶劑法使銀奈米線充分凝集沈澱者。

【0061】 因此，於交叉流循環洗淨後之銀奈米線分散液 7kg 中添加 PVP(分子量 55,000)濃度為 0.5 質量%之 PVP 水溶液 160g，攪拌 12 小時後，添加丙酮 640g，其後，靜置 12 小時。靜置後，觀察到濃縮物及上清液，故將上清部分以管泵及移液管去除並進行濃縮。又，將所得之濃縮

物分散於純水 120g，添加丙酮 480g 後靜置 12 小時，之後，進行去除上清液之「再分散、再濃縮」的操作 2 次，最後，獲得以金屬銀濃度換算為 2.15 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。認為可為如此濃縮的原因係藉由添加 PVP 水溶液而在銀奈米線表面吸附親水性高之 PVP。

【0062】 於濃縮後之銀奈米線分散液中添加純水，而成為以金屬銀濃度換算為 1.2 質量%之銀奈米線分散液。分取該分散液並以與實施例 1 相同的手法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 14.0 μ m，平均直徑為 26.7nm，平均長寬比為 $14000/26.7 \approx 524$ 。

【0063】 (有機保護劑附著量之測定)

有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法進行 TG-DTA 測定。在所得之 TG-DTA 曲線中，以 150 $^{\circ}$ C 至 600 $^{\circ}$ C 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，在該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 8.5 質量%。有機保護劑附著量較實施例 1 之 7.4 質量%多，認為其原因係於上述凝集沈澱法之濃縮步驟添加 PVP 水溶液，藉此在銀奈米線表面中加入已存在之有機保護劑而吸附新的 PVP。

【0064】 (墨水化、透明導電體之製作、薄片電阻及霧度之測定)

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的手法，獲得各物質之摻配量為與實施例 1 相同之銀奈

米線墨水。使用該墨水而以與實施例 1 相同的方法製作透明導電體，並測定薄片電阻及霧度。

主要的實驗條件及測定結果示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0065】 《實施例 2》

使用以與實施例 1 同條件進行「銀奈米線合成」、「洗淨」、「前處理(於 PVP 水溶液之再分散處理)」之步驟所得的銀奈米線分散液，並進行以下之步驟。

【0066】 (交叉流循環洗淨)

將結束上述前處理所得之銀奈米線分散液以純水稀釋，準備銀濃度為 0.03 質量%之「交叉流原液」5L。將此收容於具有第 1 圖所示之管路構成的裝置之槽後，以連續地在管路循環之方法供應至交叉流過濾。交叉流過濾過濾器係使用以多孔陶瓷形成管壁之管狀過濾器，該管狀過濾器之長度為 250mm、外徑為 12mm、內徑為 9mm。陶瓷之材質為 SiC(碳化矽)，使用 Micromeritics 公司製水銀孔隙計並以與實施例 1 相同的方法所測定之水銀壓入法之平均細孔直徑為 8.25 μ m。

【0067】 於循環流路內設置上述管狀過濾器 1 支。導入於該管狀過濾器之液之流量為 20L/min，一邊將對應作為濾液所排出之液量的液狀介質補給至槽一邊使其循環。導入於管狀過濾器之液之流速為 5242mm/s。在此係與實施例 1 相異，使補給至槽之液狀介質僅為純水，而不添加 PVP 水溶液。管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 計測之壓力)為 0.03MPa。槽係附夾套

之槽，並於夾套流入冷卻水，藉此，抑制循環中之液溫上升。又，所補給之純水係進行冷卻而使用 10 至 15°C 溫度之冷卻純水。其結果，循環中之液溫為 20 至 30°C 之範圍。如此方式，進行 70 小時之交叉流循環洗淨。中途，每 25 小時進行陶瓷過濾器之交換。

【0068】 (交叉流濃縮)

70 小時之交叉流循環洗淨後，繼而，在停止補給液狀介質之狀態下進行交叉流過濾之循環，利用藉由排出濾液而減少液量，而濃縮銀奈米線分散液。進行約 200 小時之循環，而獲得以金屬銀濃度換算為 1.2 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0069】 於濃縮後之銀奈米線分散液中加入純水，而形成以金屬銀濃度換算為 1.2 質量%之銀奈米線分散液。分取該分散液，以與實施例 1 相同的方法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 13.8 μm ，平均直徑為 26.5nm，平均長寬比為 $13800/26.5 \doteq 521$ 。藉由上述交叉流循環洗淨，同時亦進行提高長線的比率之「精製」，確認出可得到以非常細長之線所構成之銀奈米線分散液。

【0070】 (有機保護劑附著量之測定)

有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法進行 TG-DTA 測定。在所得之 TG-DTA 曲線中以 150°C 至 600°C 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相

對於有機保護劑與銀之總量為 1.7 質量%。

【0071】 (墨水化)

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法獲得各物質的摻配量為與實施例 1 相同之銀奈米線墨水。該銀奈米線墨水係使用有機保護劑附著量較實施例 1 更少之銀奈米線，故有關於透明導體中以高等級兼具導電性及辨識特性並無問題。另一方面，若有機保護劑附著量變少，則不利於墨水中之銀奈米線之分散安定性。因此，以如下之方式調查有關該銀奈米線墨水之分散安定性。

【0072】 (銀奈米線墨水之分散安定性試驗)

使上述銀奈米線墨水成為分散狀態後，加入於容量 50mL 之樣品瓶並靜置。其結果，由靜置開始經過約 12 小時後開始觀察到凝集。因此，即使為使用有機保護劑附著量為極少量之 1.7 質量%之銀奈米線的該墨水，只要在凝集開始之前結束塗布之方式適當進行步驟管理，判斷為可充分適用於工業生產。

主要實驗條件及測定結果示於表 1、表 2 中。

【0073】 《實施例 3》

於常溫在丙二醇 8116.3g 中溶解氯化鋰含量為 10 質量%之丙二醇溶液 4.84g、溴化鉀 0.1037g、氫氧化鋰 0.426g、硝酸鋁九水合物含有量為 20 質量%之丙二醇溶液 4.994g、及有機保護劑供給源之聚合物粉體 83.875g，形成為溶液 A。在此，有機保護劑供給源係使用相對於乙烯基吡咯啶

酮與二烯丙基二甲基銨鹽之共聚物 1 莫耳含有乙酸乙酯 0.0299 莫耳之聚合物粉體 A。於與此不同之容器中，於丙二醇 95.70g 及純水 8.00g 之混合溶液中添加硝酸銀 67.96g，以 35°C 攪拌並使其溶解，而得含有銀之溶液 B。將上述溶液 A 加入於反應容器，一邊以旋轉數 175rpm 攪拌一邊從常溫升溫至 90°C 後，於溶液 A 中，從 2 個添加口花費 1 分鐘添加溶液 B 之總量。添加溶液 B 結束後，進一步維持攪拌狀態並於 90°C 保持 24 小時。其後，將反應液冷卻至常溫，藉此合成銀奈米線。

【0074】 (洗淨)

於被冷卻至常溫之上述反應液中添加 20 倍量丙酮並攪拌 15 分鐘。其後靜置 24 小時。靜置後，觀察到濃縮物及上清液，故去除上清液部分並回收濃縮物。於該濃縮物中添加 1280g 純水並攪拌 12 小時後，相對於濃縮物及 1280g 純水之合計質量以 20 倍量添加丙酮，攪拌 10 分鐘後靜置 24 小時。靜置後，觀察到濃縮物及上清液，故去除上清液部分並回收濃縮物。實施上述純水分散、添加丙酮、靜置、去除上清液之操作 10 次，得到濃縮物。將該濃縮物稱為「洗淨後之濃縮物」。

【0075】 (前處理)

用以進行交叉流循環洗淨之前處理係使用將重量平均分子量 55,000 之 PVP(聚乙烯吡咯啉酮)溶解於純水中之水溶劑，並實施再分散處理。亦即準備上述 PVP 濃度為 0.5 質量%之水溶劑，將該水溶劑與上述洗淨後之濃縮物混

合，而調製金屬銀濃度(液中之銀濃度，該液係含有銀奈米線及雜質之銀奈米粒子)為 0.8 質量%之銀奈米線分散液。

【0076】 以銀濃度成為 0.08 質量%之方式以純水稀釋所得之銀奈米線分散液，而獲得約 52kg 之銀奈米線分散液。該分散液稱為「交叉流原液」。又，以上之各操作係以氟樹脂塗佈後之玻璃容器進行。氟樹脂之塗層有防止親水性奈米線附著於容器表面並提高產率之效果。又，從該「交叉流原液」分取含有相當於銀量 20mg 之銀奈米線之量之液，以上述測定條件進行 TG-DTA 測定。其結果，該交叉流原液中之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 9.7 質量%。

【0077】 (交叉流循環洗淨)

將接受上述前處理之交叉流原液收容於具有第 1 圖所示之管路構成之裝置之槽後，以連續地在管路循環之方法供應至交叉流過濾。但本例中，於第 1 圖之符號 3 所示處並列配置 9 支管狀過濾器，使液於各個管狀過濾器分歧而處理。使用作為交叉流過濾過濾器之管狀過濾器係以多孔陶瓷形成管壁，其尺寸為長度 500mm、外徑 12mm、內徑 9mm。陶瓷之材質為 SiC(碳化矽)，使用 Micromeritics 公司製水銀孔隙計而以與實施例 1 相同的方法測定之水銀壓入法所得之平均細孔直徑為 5.9 μ m。

【0078】 使其循環之液狀介質之初期 PVP 濃度(構成交叉流原液之水溶劑中的 PVP 之質量比例)為 250ppm。一邊於槽中補給新的液狀介質一邊進行循環。於循環流路內

並列設置上述管狀過濾器 9 支。使該管狀過濾器每 1 支所導入之液的流量為 13L/min 並循環。導入於管狀過濾器之液之流速為 3495mm/s。又，管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 所計測之壓力)為 0.025MPa。所補給之液狀介質係設為 PVP 濃度(水溶劑中的 PVP 之質量比例)10ppm 之 PVP 水溶液。槽係附夾套之槽，並於夾套流入冷卻水，藉此抑制循環中之液溫上升。又，所補給之液狀介質係進行冷卻而設為 10 至 15°C 之溫度。其結果，循環中之液溫為 20 至 30°C 之範圍。以如此方式進行 5 小時之交叉流循環洗淨。循環中所補給之液狀介質總量為 197L。管狀過濾器每 1 支之平均濾液流量為 73mL/min。

【0079】 (交叉流濃縮)

交叉流循環洗淨 5 小時後，繼而，在停止補給液狀介質之狀態下藉由交叉流過濾進行循環，利用藉由排出濾液減少液量而濃縮銀奈米線分散液。進行約 5 小時之循環，而得以金屬銀濃度換算為 0.4 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0080】 由濃縮後之銀奈米線分散液分取少量樣品，以與實施例 1 相同的方法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 13.8 μ m，平均直徑為 26.5nm，平均長寬比為 $13800/26.5 \approx 521$ 。

【0081】 (有機保護劑附著量之測定)

有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的

方法進行 TG-DTA 測定。在所得之 TG-DTA 曲線中以 150 °C 至 600 °C 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 5.5 質量%。

【0082】 (墨水化、透明導電體之製作、薄片電阻及霧度之測定)

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法獲得各物質摻配量為與實施例 1 相同之銀奈米線墨水。使用該墨水而以與實施例 1 相同的方法製作透明導電體，並測定薄片電阻及霧度。

主要的實驗條件及測定結果表示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0083】 《實施例 4》

以與實施例 3 同條件進行「銀奈米線合成」、「洗淨」、「前處理(於 PVP 水溶液之再分散處理)」之步驟所得之銀奈米線分散液，使用該銀奈米線分散液進行以下之步驟。

【0084】 (交叉流循環洗淨)

使其循環之液狀介質之初期 PVP 濃度(構成交叉流原液之水溶劑中的 PVP 之質量比例)為 250ppm。一邊於槽補給新的液狀介質一邊進行循環。於循環流路內並列設置上述管狀過濾器 9 支。使於該管狀過濾器每 1 支所導入之液之流量設為 13L/min 並循環。導入於管狀過濾器之液之流速為 3495mm/s。又，管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 所計測之壓力)為 0.025MPa。所

補給之液狀介質為 PVP 濃度(水溶劑中的 PVP 之質量比例)50ppm 之 PVP 水溶液。槽係附夾套之槽，並於夾套流入冷卻水，藉此抑制循環中之液溫上升。又，所補給之液狀介質係進行冷卻而為 10 至 15°C 之溫度。其結果，循環中之液溫為 20 至 30°C 之範圍。如上述方式進行 5 小時之交叉流循環洗淨。循環中所補給之液狀介質總量為 214L。管狀過濾器每 1 支之平均濾液量為 79mL/min。

【0085】 (交叉流濃縮)

以與實施例 3 相同的方法進行交叉流濃縮，而得到以金屬銀濃度換算為 0.4 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0086】 從濃縮後之銀奈米線分散液分取少量樣品，以與實施例 1 相同的方法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 14.2 μ m，平均直徑為 26.4nm，平均長寬比為 14200/26.4 \approx 538。

【0087】 有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法進行 TG-DTA 測定。在所得之 TG-DTA 曲線中以 150°C 至 600°C 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 6.2 質量%。

【0088】 (墨水化、透明導電體之製作、薄片電阻及霧度之測定)

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法獲得各物質摻配量為與實施例 1 相同之銀奈米線

墨水。使用該墨水而以與實施例 1 相同的方法製作透明導電體，並測定薄片電阻及霧度。

主要的實驗條件及測定結果表示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0089】 《實施例 5》

使用以與實施例 3 同條件進行「銀奈米線合成」、「洗淨」之步驟所得的銀奈米線分散液，並進行以下之步驟。

【0090】 (前處理)

除了將使用之聚合物變更為重量平均分子量 70,000 之乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物以外，其餘係以與實施例 3 相同的方法獲得銀濃度為 0.08 質量%之約 52kg 銀奈米線分散液。

【0091】 (交叉流循環洗淨)

使循環之液狀介質所含有的聚合物為乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物。循環之液狀介質之初期乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物濃度(構成交叉流原液之水溶劑中的乙烯基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物之質量比例)為 250ppm。一邊於槽中補給新的液狀介質一邊進行循環。於循環流路內並列設置上述管狀過濾器 9 支。使於該管狀過濾器每 1 支所導入之液之流量為 13L/min 並使其循環。導入於管狀過濾器之液之流速為 3495mm/s。又，管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 所計測之壓力)為 0.025MPa。所補給之液狀介質為乙烯基吡咯啉酮與二烯

丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物濃度(水溶劑中，乙炔基吡咯啉酮與二烯丙基二甲基銨硝酸鹽之共聚物之質量比例)100ppm 之共聚物水溶液。槽係附夾套之槽，並於夾套流入冷卻水，藉此抑制循環中之液溫上升。又，所補給之液狀介質係進行冷卻而為 10 至 15°C 之溫度。其結果，循環中之液溫為 20 至 30°C 之範圍。如上述方式進行 5 小時之交叉流循環洗淨。循環中所補給之液狀介質總量為 248L。管狀過濾器每 1 支之平均濾液量為 92mL/min。

【0092】 (交叉流濃縮)

以與實施例 3 相同的方法進行交叉流濃縮，得到以金屬銀濃度換算為 0.4 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0093】 從濃縮後之銀奈米線分散液分取少量樣品，以與實施例 1 相同的方法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 14.3 μ m，平均直徑為 26.0nm，平均長寬比為 14300/26.0 \approx 550。

【0094】 (有機保護劑附著量之測定)

有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法進行 TG-DTA 測定。在所得之 TG-DTA 曲線中以 150°C 至 600°C 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 7.3 質量%。

【0095】 (墨水化、透明導電體之製作、薄片電阻及霧度之測定)

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法獲得各物質之摻配量與實施例 1 相同之銀奈米線墨水。使用該墨水而以與實施例 1 相同的方法製作透明導電體，並測定薄片電阻及霧度。

主要實驗條件及測定結果示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0096】 《實施例 6》

於常溫在乙二醇 8615.38g 中添加四丁基氯化銨(和光純藥工業公司製)含量為 5 質量%之乙二醇溶液 89.6g、PVP(聚乙烯吡咯啉酮重量平均分子量 55,000)267.447g 並使其溶解，形成為溶液 A。於與此不同之容器，於乙二醇 344.615g 之醇溶劑中添加硝酸銀 67.96g，於 25℃ 攪拌並使其溶解，而得含銀之液(溶液 B)。將上述溶液 A 加入反應容器中，一邊以旋轉數 175rpm 攪拌一邊從常溫升溫至 90℃ 後，於溶液 A 中從 2 個添加口花費 1 分鐘添加溶液 B 的總量。添加溶液 B 結束後，進一步維持攪拌狀態於 90℃ 保持 24 小時。其後，將反應液冷卻至常溫，藉此合成銀奈米線。

【0097】 使用以與實施例 3 同條件進行「洗淨」、「前處理(於 PVP 水溶液之再分散處理)」之步驟所得的銀奈米線分散液(交叉流原液)，並進行以下之步驟。又，從該交叉流原液分取含有相當於銀量 20mg 之銀奈米線之量之液，以上述測定條件進行 TG-DTA 測定。其結果，該交叉流原液中之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 10.0 質量%。

【0098】 (交叉流循環洗淨)

使其循環之液狀介質之初期 PVP 濃度(構成交叉流原液之水溶劑中的 PVP 之質量比例)為 250ppm。一邊於槽中補給新的液狀介質一邊進行循環。於循環流路內並列設置上述管狀過濾器 9 支。使於該管狀過濾器每 1 支所導入之液之流量為 13L/min 並循環。導入於管狀過濾器之液之流速為 3495mm/s。又，管狀過濾器進入側之管路中的壓力(以第 1 圖之上流側壓力計 4 所計測之壓力)為 0.025MPa。所補給之液狀介質係 PVP 濃度(水溶劑中的 PVP 之質量比例)100ppm 之 PVP 水溶液。槽係附夾套之槽，並於夾套流入冷卻水，藉此抑制循環中之液溫上升。又，所補給之液狀介質係進行冷卻而為 10 至 15℃ 之溫度。其結果，循環中之液溫為 20 至 30℃ 之範圍。如上述方式進行 5 小時之交叉流循環洗淨。循環中所補給之液狀介質的總量為 195L。管狀過濾器每 1 支之平均濾液流量為 72mL/min。

【0099】 (交叉流濃縮)

交叉流循環洗淨 5 小時後，繼而，在停止補給液狀介質之狀態下藉由交叉流過濾進行循環，利用藉由排出濾液減少液量，而濃縮銀奈米線分散液。進行約 5 小時之循環，而得到以金屬銀濃度換算為 0.4 質量%之銀奈米線分散於水溶劑中之銀奈米線分散液。

【0100】 由濃縮後之銀奈米線分散液分取少量樣品，以與實施例 1 相同的方法藉由高光學離析 FE-SEM 觀察，結果，銀奈米線之平均長度為 9.5 μ m，平均直徑為

31.5nm，平均長寬比為 $9500/31.5 \approx 302$ 。

【0101】（有機保護劑附著量之測定）

有關濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法進行 TG-DTA 測定。在所得 TG-DTA 曲線中，以 150℃ 至 600℃ 之重量變化作為附著於銀奈米線之有機保護劑量。其結果，該例所得之銀奈米線之有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 7.1 質量%。

【0102】（墨水化、透明導電體之製作、薄片電阻及霧度之測定）

使用上述濃縮後之銀奈米線分散液，以與實施例 1 相同的方法獲得各物質的摻配量為與實施例 1 相同之銀奈米線墨水。使用該墨水而以與實施例 1 相同的方法製作透明導電體，並測定薄片電阻及霧度。

主要的實驗條件及測定結果示於表 1、表 2 及第 4 圖。

【0103】 [表 1]

表 1

例 No.	合成銀奈米線 所使用之 聚合物	前處理 所使用之 聚合物	交叉流循環洗淨										濃縮方法
			管狀過濾器			每 1 支 過濾器之 導入液流速 (mm/s)	每 1 支 過濾器之 平均流量 (mL/min)	處理 時間 (h)	補給液				
			材質	平均細孔 直徑 (μm)	使用 支數				使用之 聚合物	聚合物 濃度 (ppm)			
實施例 1	共聚合物	PVP	SiC	5.8	2	3145	70	12	PVP	100	交叉流		
實施例 2	共聚合物	PVP	SiC	5.8	1	5242	119	70	-	0	交叉流		
比較例 1	共聚合物	PVP	SiC	5.8	2	3145	70	12	PVP	100	在添加PVP後以凝集沉澱法		
實施例 3	共聚合物	PVP	SiC	5.9	9	3495	73	5	PVP	10	交叉流		
實施例 4	共聚合物	PVP	SiC	5.9	9	3495	79	5	PVP	50	交叉流		
實施例 5	共聚合物	共聚合物	SiC	5.9	9	3495	92	5	共聚合物	100	交叉流		
實施例 6	PVP	PVP	SiC	5.9	9	3495	72	5	PVP	100	交叉流		

【0104】 [表 2]

表 2

例 No.	銀奈米線墨水								棒塗布器 之支紗數	透明導電體	
	銀奈米線				液狀 媒體	配合組成(質量%)				薄片 電阻 (Ω /sq.)	霧度 (%)
	有機保護劑 附著量 (質量%)	平均 長度 (μ m)	平均 直徑 (nm)	平均 長寬比		IPA	HEMC	銀			
實施例 1	7.4	14.1	26.4	534	水	10	0.3	0.15	10	20.83	1.04
									8	28.04	0.86
									8	34.65	0.73
									8	33.72	0.73
									7	50.8	0.51
									7	43.7	0.56
									6	56.2	0.42
實施例 2	1.7	13.8	26.5	521	水	10	0.3	0.15	(無資料)		
比較例 1	8.5	14.0	26.7	524	水	10	0.3	0.15	10	34.89	1.06
									10	39.1	0.90
									8	50.2	0.68
									7	60.8	0.59
									6	59.4	0.60
									5	70.8	0.50
實施例 3	5.5	13.8	26.5	521	水	10	0.3	0.15	10	29.9	0.86
									8	41.2	0.64
									7	53.1	0.49
									6	64.0	0.41
									5	77.4	0.32
實施例 4	6.2	14.2	26.4	538	水	10	0.3	0.15	10	23.8	1.01
									8	30.5	0.76
									7	48.9	0.50
									6	60.1	0.43
									5	73.5	0.32
實施例 5	7.3	14.3	26.0	550	水	10	0.3	0.15	10	21.5	1.00
									8	30.9	0.73
									7	45.3	0.52
									6	55.7	0.43
									5	68.2	0.30
實施例 6	7.1	9.5	31.5	302	水	10	0.3	0.15	10	30.4	1.02
									8	42.1	0.69
									7	56.8	0.55
									6	59.9	0.52
									5	74.9	0.40

【0105】 使用平均直徑、平均長度為同等之銀奈米線並以相同的方法製作透明導電體時，可知藉由將有機保護劑附著量調整至 8.0 質量%以下，而顯著降低薄片電阻，

可獲得同等的薄片電阻時之霧度顯著降低(第 4 圖之比較例 1 與實施例 1、3、4、5 之對比)。確認出可得到例如薄片電阻 $50\Omega/\text{sq.}$ 以下且霧度 0.6% 以下、或薄片電阻 $40\Omega/\text{sq.}$ 以下且霧度 0.8% 以下之以高的等級兼具導電性及辨識特性之透明導電體。實施例 6 係銀奈米線之平均長寬比低於比較例 1 者，但藉由降低有機保護劑附著量，獲得同等薄片電阻時之霧度係較比較例 1 更為改善。

【符號說明】

【0106】

- | | |
|----|------------------|
| 1 | 槽 |
| 2 | 泵 |
| 3 | 交叉流過濾過濾器 |
| 4 | 上流側壓力計 |
| 5 | 下流側壓力計 |
| 6 | 交叉流循環洗淨前之銀奈米線分散液 |
| 7 | 所補給之液狀介質 |
| 10 | 循環流路 |
| 30 | 濾液 |
| 31 | 多孔陶瓷過濾器之孔(空隙) |
| 32 | 管路內部 |
| 60 | 流動方向 |
| 61 | 粒子狀之雜質 |
| 62 | 短的銀奈米線 |
| 63 | 長的銀奈米線 |

I665037

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

銀奈米線及該銀奈米線之製造方法，以及銀奈米線墨水

SILVER NANOWIRE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF AND SILVER NANOWIRE INK

【中文】

本發明之課題為提供一種銀奈米線，係可顯著改善透明導體中的導電性及辨識特性(透光性及霧度特性)。

本發明之解決手段為一種銀奈米線，係於表面附著有機保護劑之平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上，且，前述有機保護劑附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%。該銀奈米線可藉由以下方法製造：於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質流一起循環，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾，藉此，洗淨去除銀奈米線表面之有機保護劑的一部分，並調整有機保護劑之附著量。

【英文】

The present invention provides a silver nanowire capable of remarkably improving the conductivity and visibility characteristics (translucency and haze characteristics) of a transparent conductor.

The silver nanowire of the present invention has an average diameter of 50 nm or less and an average length of 10 μm or more to which an organic protective agent is deposited on the surface, wherein the amount of the organic protective agent deposited is 1.5 to 8.0% by mass based on the total amount of the organic protective agent and silver. This silver nanowire can be manufactured by circulating a silver nanowire having an organic protective agent deposited thereto in a circulation flow path having a cross flow filtration filter in the middle, by performing continuous flow or intermittent replenishment of the liquid medium in the circulation flow path while performing cross flow filtration by the filter, and washing away part of the organic protective agent on the surface of the silver nanowire to adjust the deposited amount of the organic protective agent.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- | | |
|----|------------------|
| 1 | 槽 |
| 2 | 泵 |
| 3 | 交叉流過濾過濾器 |
| 4 | 上流側壓力計 |
| 5 | 下流側壓力計 |
| 6 | 交叉流循環洗淨前之銀奈米線分散液 |
| 7 | 所補給液狀介質 |
| 10 | 循環流路 |
| 30 | 濾液 |

【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，係於表面附著有機保護劑且平均直徑為 50nm 以下、平均長度為 10 μ m 以上，前述有機保護劑之附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%。
2. 如申請專利範圍第 1 項所記載之銀奈米線，其中前述有機保護劑係具有乙烯基吡咯啉酮構造單元之聚合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項所記載之銀奈米線，其中前述有機保護劑係重量平均分子量為 30,000 至 3,000,000 之聚合物。
4. 一種銀奈米線墨水，係在液狀介質中以金屬銀濃度換算含有申請專利範圍第 1 項所記載之銀奈米線 0.02 至 5.0 質量%。
5. 一種銀奈米線之製造方法，係製造有機保護劑之附著量相對於有機保護劑與銀之總量為 1.5 至 8.0 質量%之銀奈米線，且具有以下步驟：

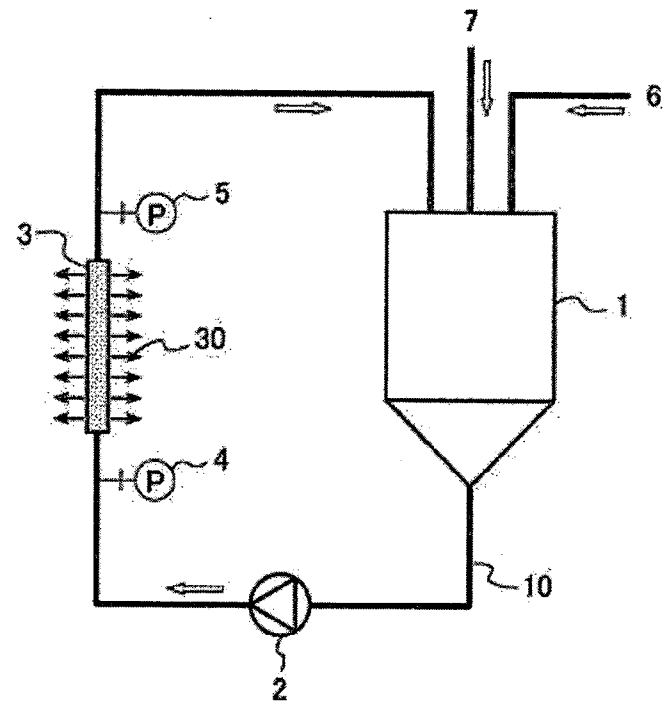
於中途具有交叉流過濾過濾器之循環流路中，使附著有機保護劑之銀奈米線與液狀介質一起循環，一邊於循環流路內連續性或間歇性補給液狀介質，一邊以前述過濾器進行交叉流過濾，藉此，洗淨去除銀奈米線表面之有機保護劑的一部分，並調整有機保護劑的附著量(交叉流循環洗淨步驟)。

6. 如申請專利範圍第 5 項所記載之銀奈米線之製造方

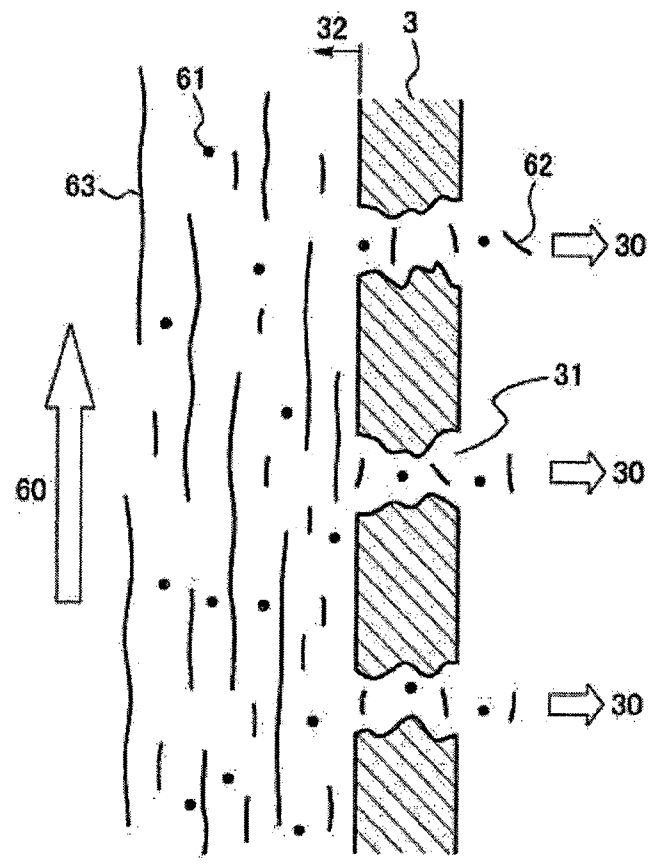
法，其中供應至交叉流循環洗淨步驟中之銀奈米線係平均直徑為 50nm 以下者。

7. 如申請專利範圍第 5 項所記載之銀奈米線之製造方法，其中供應至交叉流循環洗淨步驟之銀奈米線係接受過前處理者，該前處理係使銀奈米線分散於選自 PVP (聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物溶解的水溶劑中。
8. 如申請專利範圍第 5 項所記載之銀奈米線之製造方法，其係使用水溶劑作為使其循環之液狀介質。
9. 如申請專利範圍第 5 項所記載之銀奈米線之製造方法，其中使其循環之液狀介質係使用溶解有選自 PVP (聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物的 1 種以上之聚合物之水溶劑。
10. 如申請專利範圍第 5 項所記載之銀奈米線之製造方法，其中使其循環之液狀介質係使用溶解有選自 PVP (聚乙烯吡咯啉酮)、及乙烯基吡咯啉酮與其他單體之共聚物之 1 種以上聚合物 10 至 5000ppm 之濃度的水溶劑。

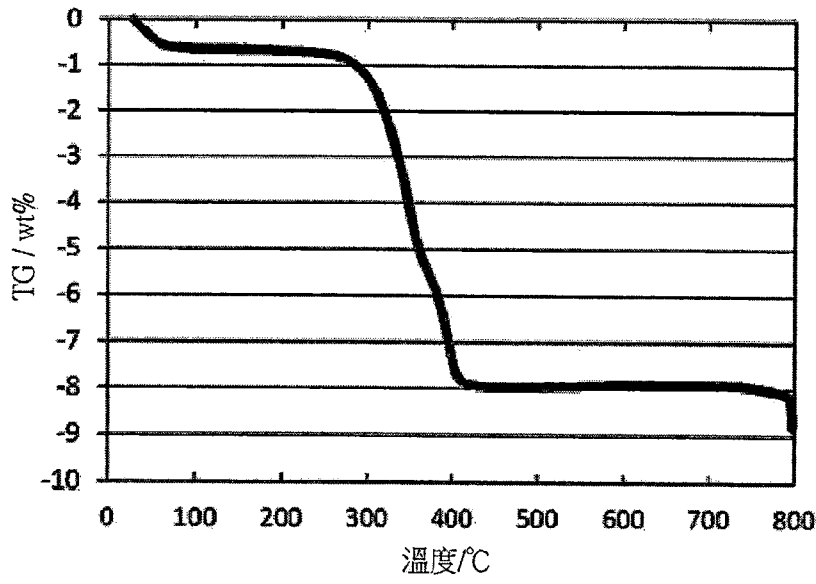
圖式



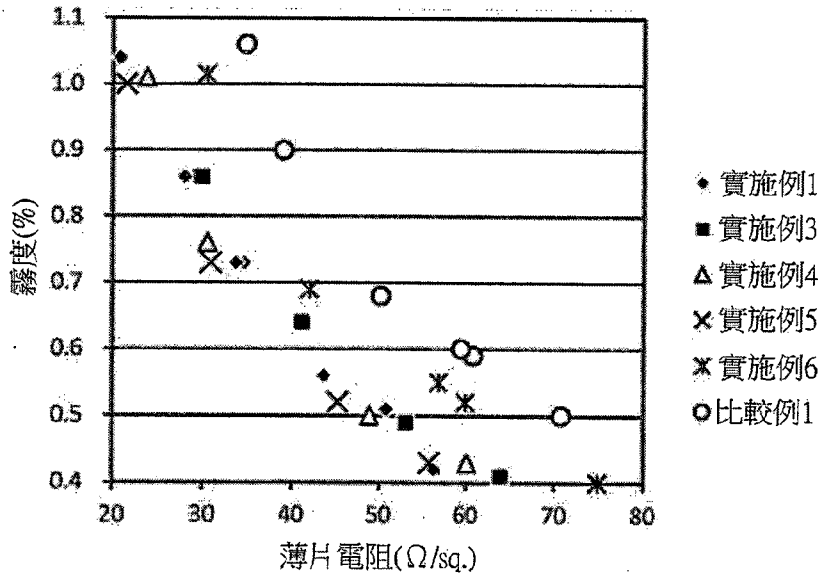
第1圖



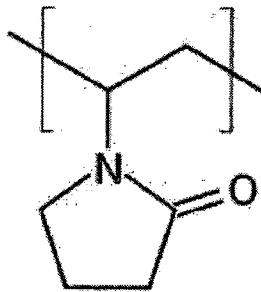
第2圖



第3圖



第4圖



第5圖