

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年6月14日(14.06.2018)



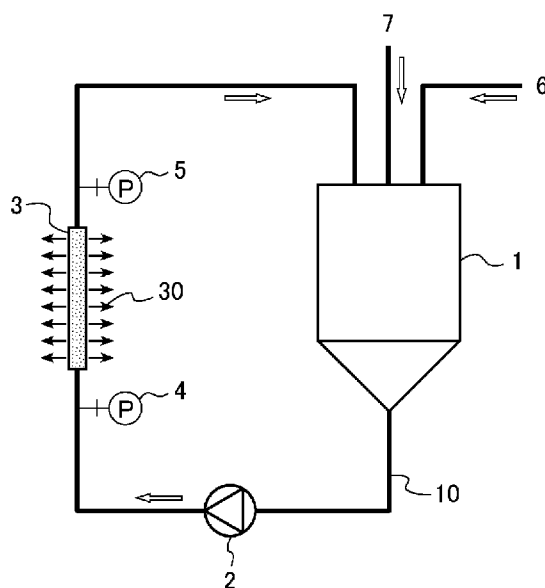
(10) 国際公開番号

WO 2018/105642 A1

- (51) 国際特許分類:
B22F 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/043781
- (22) 国際出願日: 2017年12月6日(06.12.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-238735 2016年12月8日(08.12.2016) JP
- (71) 出願人: D O W A エレクトロニクス株式会社 (DOWA ELECTRONICS MATERIALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 齋藤 宏敏 (SAITO Hirotoshi); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 D O W A エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).
佐藤 王高 (SATO Kimitaka); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 D O W A エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).
兒玉 大輔 (KODAMA Daisuke); 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目14番1号 D O W A エレクトロニクス株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小 松 高 (KOMATSU Takashi); 〒1030002 東京都中央区日本橋馬喰町2-2-12 馬喰町T Yビル7階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) **Title:** SILVER NANOWIRE, PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND SILVER NANOWIRE INK

(54) 発明の名称: 銀ナノワイヤおよびその製造方法並びに銀ナノワイヤインク



(57) **Abstract:** [Problem] To provide a silver nanowire capable of significantly improving the conductivity and visible properties (translucency and haze properties) of a transparent conductor. [Solution] This silver nanowire has an organic protective agent adhered to the surface thereof and has an average diameter of 50 nm or less and an average length of 10 μ m or more. The amount of adhered organic protective agent is 1.5-8.0% by mass relative to the total amount of the organic protective agent and silver. The silver nanowire can be produced by a method including circulating a silver nanowire to which the organic protective agent is adhered on a flow of a liquid medium in a circulation flow path having a cross-flow filter at an intermediate position, and performing cross-flow filtration with the filter while continuously or intermittently supplying the liquid medium into the circulation flow path, thereby washing and removing a portion of the organic protective agent on the surface of the silver nanowire and adjusting the amount of adhered organic protective agent.



BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- 一 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】透明導電体における導電性と視認特性(透光性およびヘイズ特性)を顕著に改善することができる銀ナノワイヤを提供する。【解決手段】表面に有機保護剤が付着している、平均直径50nm以下、平均長さ10 μ m以上の銀ナノワイヤであって、前記有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5~8.0質量%である銀ナノワイヤ。この銀ナノワイヤは、クロスフローろ過フィルタを途中に有する循環流路に、有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを液状媒体の流れに乗せて循環させ、循環流路内に液状媒体を連続的または間欠的に補給しながら前記フィルタによりクロスフローろ過を行うことにより、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤の一部を洗浄除去して有機保護剤の付着量を調整する手法によって製造できる。

明 細 書

発明の名称：

銀ナノワイヤおよびその製造方法並びに銀ナノワイヤインク

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電体を形成する材料などとして有用な銀ナノワイヤであって、特に透明導電体を形成したときにワイヤ同士の接触抵抗を低減させる効果の高いものに関する。また、その銀ナノワイヤの製造方法、およびその銀ナノワイヤを用いたインクに関する。

背景技術

[0002] 本明細書では、太さが200nm程度以下の微細な金属ワイヤを「ナノワイヤ（nanowire(s)）」と呼ぶ。なかでも銀ナノワイヤは、透明基材に導電性を付与するための導電材料として有望視されている。銀ナノワイヤを含有する塗工液（銀ナノワイヤインク）をガラス、PET（ポリエチレンテレフタレート）、PC（ポリカーボネート）などの透明基材にコーティングしたのち、液状成分を除去させると、銀ナノワイヤは当該基材上で互いに接触し合うことにより導電ネットワークを形成し、透明導電体が得られる。

[0003] 銀ナノワイヤの一般的な合成方法として、アルコール溶媒に銀化合物を溶解させ、ハロゲン化合物と有機保護剤の存在下において、溶媒のアルコールの還元力を利用して線状形状の金属銀を析出させる手法が知られている。この合成手法を本明細書では「アルコール溶媒還元法」と呼んでいる。アルコール溶媒還元法によると、通常、合成時に使用した有機保護剤に被覆された銀ナノワイヤが得られる。アルコール溶媒還元法で銀ナノワイヤを収率良く合成するために有用な有機保護剤としてPVP（ポリビニルピロリドン）がよく知られている。

[0004] 昨今ではPVPに代わる有機保護剤を使用して、より細くて長い銀ナノワイヤを合成する技術が開発されている。例えば特許文献1、2には、有機保

護剤としてビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム (Diallyldimethylammonium) 塩モノマーとの重合組成を有するコポリマーを使用して、細くて長い銀ナノワイヤを合成する技術が開示されている。特に特許文献2の実施例3などで採用している合成条件によれば、平均直径が30nm未満の極めて細い銀ナノワイヤを合成することが可能になっている。細くて長い銀ナノワイヤは、透明導電体において導電性と視認特性（透光性およびヘイズ特性）を同時に向上させる上で極めて有利となる。

[0005] 一方、銀ナノワイヤの長さ分布を調整する「精製」の手法としてクロスフローろ過が知られている（特許文献2）。また、銀ナノワイヤ分散液中に存在する銀ナノワイヤの濃度を比較的短時間で増大させる「濃縮」の手法としてもクロスフローろ過は有用である（特許文献2、3）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2015-180772号公報
特許文献2：特開2016-55283号公報
特許文献3：特開2015-206081号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述のように、透明導電体において導電性と視認特性（透光性およびヘイズ特性）を同時に改善するためには、できるだけ細くて長い銀ナノワイヤを適用することが有利となる。長いワイヤを使用すると、ワイヤ同士の接触の機会が増えるとともに、より少ない数の接触点によって導電ネットワークを形成することができるので、同等の導電性を得るために必要なワイヤの総延長を小さくすることができる。すなわち、透明導電体の単位面積当たりを使用する銀ナノワイヤの量を低減することができる。それにより、透光性が向上し、ワイヤによる乱反射も低減する。その結果、透明導電体の視認特性は

向上する。また、細いワイヤを使用することで視認特性はさらに向上する。

[0008] 一方で、銀ナノワイヤ同士の交点における電気抵抗（以下「交点抵抗」という。）を低減することによっても、導電ネットワークの導通性が向上すると考えられ、導電性と視認特性の更なる改善が期待される。交点抵抗を増大させる要因として、銀ナノワイヤの表面に吸着している有機保護剤の存在が挙げられる。有機保護剤は通常、ポリマーで構成され、双方のワイヤ表面に存在するポリマーが、金属銀同士の直接の接触を妨げたり、ミクロ的な接触面積や接触圧力を減少させたりして、交点での導通性を妨げる要因となる。しかし、有機保護剤は銀ナノワイヤに液中分散性を付与するという重要な機能を担う。したがって、銀ナノワイヤ表面から有機保護剤を完全に取り除いてしまうわけにはいかない。また、有機保護剤のポリマーは金属銀の表面に多点吸着していると考えられ、その一部を脱着させて銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量をコントロールすることは、従来、非常に難しかった。

[0009] 本発明は、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量を、液中分散性が維持される範囲内でコントロールすることにより、透明導電体における導電性と視認特性（透光性およびヘイズ特性）を顕著に改善することができる銀ナノワイヤを提供しようというものである。

課題を解決するための手段

[0010] 発明者らは研究の結果、クロスフロー過によって液状媒体をフレッシュなものに更新しながら、銀ナノワイヤをその液状媒体の流れに乗せて循環流動させることにより、ワイヤ表面に付着している有機保護剤の一部を洗い落とすことができ、その付着量のコントロールが可能になることを見いだした。また、上記の循環流動に供するための銀ナノワイヤに、予め金属銀表面に吸着可能な性質を有するポリマー（例えばPVPや、現に銀ナノワイヤに付着している有機保護剤）を溶解させた液状媒体中に分散させる前処理を施しておく、と、循環流動中に有機保護剤がワイヤ表面から洗い落とされる速度（以下「脱着速度」と言うことがある。）を緩和することができ、所望の付着量に調整しやすくなることがわかった。さらに、クロスフロー過を行いな

がら循環させる液状媒体中に上記のような吸着可能な性質を有するポリマーを添加しておくことも、脱着速度の緩和に有効である。本発明はこのような知見に基づいて完成したものである。

[0011] 上記目的を達成するために、本発明では、表面に有機保護剤が付着している、平均直径50nm以下、平均長さ10μm以上の銀ナノワイヤであって、前記有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である銀ナノワイヤが提供される。前記有機保護剤として、重量平均分子量が例えば30,000～3,000,000のポリマーを適用することができる。

[0012] また、本発明では、上記銀ナノワイヤを液状媒体中に金属銀濃度換算で0.02～5.0質量%含有する銀ナノワイヤインクが提供される。銀ナノワイヤインクは、基材上に導電塗膜を形成する際に塗布する銀ナノワイヤ入りの塗工液（ペースト状のものも含む）である。

[0013] 有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である上記の銀ナノワイヤの製造方法として、クロスフローろ過フィルタを途中に有する循環流路に、有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを液状媒体とともに循環させ、循環流路内に液状媒体を連続的または間欠的に補給しながら前記フィルタによりクロスフローろ過を行うことにより、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤の一部を洗浄除去して有機保護剤の付着量を調整する工程（クロスフロー循環洗浄工程）を有する、銀ナノワイヤの製造方法が提供される。

[0014] クロスフロー循環洗浄工程に供する銀ナノワイヤは、前処理として例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが溶解している水溶媒中に分散させる処理を受けたものであることが好ましい。

[0015] 循環させる液状媒体として水溶媒を使用することができる。水溶媒とは、純水、または水溶性物質が溶解している水を意味する。例えばPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマ

一から選ばれる1種以上のポリマーが溶解している水溶媒を使用することができる。液状媒体中における前記ポリマーの濃度は10～5000ppm（0.001～0.500質量%）とすることができる。

[0016] 具体的には、本明細書では以下の発明を開示する。

[1] 表面に有機保護剤が付着している、平均直径50nm以下、平均長さ10μm以上の銀ナノワイヤであって、前記有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である銀ナノワイヤ。

[2] 前記有機保護剤はビニルピロリドン構造単位を有するポリマーである上記[1]に記載の銀ナノワイヤ。

[3] 前記有機保護剤は重量平均分子量が30,000～3,000,000のポリマーである上記[1]または[2]に記載の銀ナノワイヤ。

[4] 上記[1]～[3]のいずれかに記載の銀ナノワイヤを液状媒体中に金属銀濃度換算で0.02～5.0質量%含有する銀ナノワイヤインク。

[5] 有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である銀ナノワイヤの製造方法であって、クロスフローろ過フィルタを途中に有する循環流路に、有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを液状媒体とともに循環させ、循環流路内に液状媒体を連続的または間欠的に補給しながら前記フィルタによりクロスフローろ過を行うことにより、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤の一部を洗浄除去して有機保護剤の付着量を調整する工程（クロスフロー循環洗浄工程）を有する、銀ナノワイヤの製造方法。

[6] クロスフロー循環洗浄工程に供する銀ナノワイヤは、平均直径が50nm以下のものである上記[5]に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

[7] クロスフロー循環洗浄工程に供する銀ナノワイヤは、前処理としてPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが溶解している水溶媒中に分散させる処理を受けたものである、上記[5]または[6]に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

[8] 循環させる液状媒体として水溶媒を使用する上記[5]～[7]の

いずれかに記載の銀ナノワイヤの製造方法。

〔 9 〕 循環させる液状媒体として P V P （ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる 1 種以上のポリマーが溶解している水溶媒を使用する上記〔 5 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の銀ナノワイヤの製造方法。

〔 1 0 〕 循環させる液状媒体として P V P （ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる 1 種以上のポリマーが 1 0 ～ 5 0 0 0 p p m の濃度で溶解している水溶媒を使用する上記〔 5 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の銀ナノワイヤの製造方法。

[0017] 本明細書において、平均直径、平均長さ、平均アスペクト比は以下の定義に従う。

[0018] 〔平均長さ〕

顕微鏡画像（例えば F E - S E M 画像）上で、ある 1 本の銀ナノワイヤの一端から他端までのトレース長さを、そのワイヤの長さとして定義する。顕微鏡画像上に存在する個々の銀ナノワイヤの長さを平均した値を、平均長さとして定義する。平均長さを算出するためには、測定対象のワイヤの総数を 1 0 0 以上とする。ただし、長さが 1 . 0 μ m 未満であるワイヤ状生成物や、最も長い部分の長さ（「長径」という）と、長径に対して直角方向の最も長い部分の長さ（「短径」という）の比（「軸比」という）が 5 . 0 未満である粒状生成物は、測定対象から外す。

[0019] 〔平均直径〕

顕微鏡画像（例えば F E - S E M 画像）上で、ある 1 本の銀ナノワイヤにおける太さ方向両側の輪郭間の平均幅を、そのワイヤの直径として定義する。顕微鏡画像上に存在する個々の銀ナノワイヤの直径を平均した値を、平均直径として定義する。平均直径を算出するためには、測定対象のワイヤの総数を 1 0 0 以上とする。ただし、長さが 1 . 0 μ m 未満であるワイヤ状生成物や、上述の軸比が 5 . 0 未満である粒状生成物は、測定対象から外す。

[0020] 〔平均アスペクト比〕

上記の平均直径および平均長さを下記（１）式に代入することにより平均アスペクト比を算出する。

$$\begin{aligned} & \text{〔平均アスペクト比〕} = \text{〔平均長さ（nm）〕} / \text{〔平均直径（nm）〕} \\ & \dots (1) \end{aligned}$$

発明の効果

[0021] 本発明によれば、銀ナノワイヤ表面に存在する有機保護剤の付着量を所定範囲に減じた銀ナノワイヤが提供可能となった。その付着量を低減しすぎないようにコントロールすることができるため、液中分散性も確保される。この銀ナノワイヤを使用したインクにより形成された透明導電体は、ワイヤ同士の交点における交点抵抗が低減されるので、同じ導電性を得るために必要な銀ナノワイヤの使用量を減らすことができる。したがって、導電性レベルが同等である透明導電体と比較したとき、従来よりもヘイズを顕著に低減することができる。本発明は、導電性と視認特性を高いレベルで両立させた透明導電体の構築に寄与するものである。

図面の簡単な説明

- [0022] [図1]クロスフロー循環洗浄に用いる管路構成を模式的に例示した図。
[図2]多孔質セラミックフィルタを用いたクロスフローろ過による精製イメージを模式的に示した図。
[図3]実施例１で得られた銀ナノワイヤのTG-DTA曲線。
[図4]実施例１、３～６および比較例１で作製した種々の膜厚の透明導電体について、シート抵抗とヘイズの関係を示すグラフ。
[図5]ビニルピロリドン構造単位の構造式。

発明を実施するための形態

[0023] [銀ナノワイヤの寸法形状]

銀ナノワイヤは、導電性と視認特性に優れた透明導電体を形成する観点から、できるだけ細くて長い形状であるものが好ましい。具体的には、平均直径50nm以下、平均長さ10μm以上であることが好ましい。平均直径に関しては40nm未満、あるいはさらに30nm未満であることがより好まし

い。平均長さと平均直径の比である平均アスペクト比は250以上であることが好ましく、300以上であることがより好ましい。

[0024] 〔有機保護剤〕

アルコール溶媒還元法で銀ナノワイヤを合成する際には、有機保護剤の存在下において還元反応を進行させる。溶媒中に存在する有機保護剤は析出した銀の表面をすばやく覆い、金属銀の析出体が粗大成長することを抑止する作用を発揮する。その作用によりナノワイヤとしての析出形状を得ることが可能となる。一方、合成された銀ナノワイヤの表面に付着している有機保護剤は、ワイヤの液中分散性を確保したり、銀の酸化を防止したりする機能を有する。合成後に、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤を別の種類の有機保護剤に付け替える処理を施すことも原理的には可能である。しかし、工程が複雑になるため、工業的にはそのような付け替えの処理を行うことは一般的ではない。したがって、銀ナノワイヤインクに使用する銀ナノワイヤの表面には、通常、合成時に使用した種類の有機保護剤が付着している。

[0025] 上記のように、合成時に使用した有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを、銀ナノワイヤインクに適用する場合、合成に適した性質と、液中分散性の両方を適度に兼ね備えた有機保護剤が選択される。そのような有機保護剤として、ビニルピロリドン構造単位（図5）を有するものが好適である。PVP（ポリビニルピロリドン）がよく知られているが、最近ではビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーが種々開発されている。例えば、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム（Diallyldimethyl ammonium）塩モノマーとのコポリマーなど、ビニルピロリドンと他のカチオン性モノマーとのコポリマーや、ビニルピロリドンとアクリレート系またはメタクリレート系のモノマーとのコポリマー、ビニルピロリドンとマレイミド系のモノマーとのコポリマーなどが挙げられる。コポリマーの重合組成は、ビニルピロリドン以外のモノマー0.1～10質量%、残部ビニルピロリドンであることが好ましい。本発明に従う銀ナノワイヤには、合成時に使用したポリマーが有機保護剤として付着しているが、後述の「前

処理」あるいは「クロスフロー循環洗浄」の過程で液中にポリマーを添加した場合は、そのポリマーも更に付着しており、有機保護剤の構成要素となっている。「前処理」あるいは「クロスフロー循環洗浄」で使用するポリマーも、後述のようにビニルピロリドン構造単位を有するものであることが好ましい。

[0026] 銀ナノワイヤ表面に付着している有機保護剤は、上述のように銀ナノワイヤを使用したインクにより形成された透明導電体において銀ナノワイヤ同士の交点での導通を妨げる要因となる。発明者らの検討によれば、平均直径50 nm以下、平均長さ10 μ m以上の銀ナノワイヤの場合、有機保護剤の付着量を、有機保護剤と銀の総量に対し8.0質量%以下に低減することによって、銀ナノワイヤを使用したインクにより形成された透明導電体中でのワイヤ同士の導通向上効果が顕著に現れるようになる。すなわち、有機保護剤の付着量が8.0質量%以下になると、銀ナノワイヤ同士の交点抵抗が低減する効果によって、同じ導電性（シート抵抗）を得るために必要なワイヤの量を低減することができる。その結果、同じシート抵抗で比較すると、透明導電体の視認特性（特にヘイズ特性）が顕著に改善される。一方、有機保護剤の付着量が過度に少なくなると、液中分散性が低下し、例えばインク中で銀ナノワイヤが早期に沈降凝集するようになる。銀ナノワイヤの分散状態が長時間維持されるインクほど、透明塗膜の塗工に際して工程上の時間的制約が少なくなり、工業生産には有利となる。種々検討の結果、上記の有機保護剤付着量を1.5質量%程度確保すれば、銀ナノワイヤの分散状態が数時間程度維持される銀ナノワイヤインクを得ることができ、工業生産に有用となる。したがって、ここでは有機保護剤の付着量を、有機保護剤と銀の総量に対して1.5質量%以上8.0質量%以下の範囲に規定する。3.0質量%以上8.0質量%以下の範囲に管理することがより好ましく、特に優れた分散安定性を望む場合は5.0質量%以上8.0質量%以下の範囲に管理してもよい。有機保護剤の付着量は、後述の「クロスフロー循環洗浄」によってコントロールすることができる。有機保護剤の付着量の測定は、液状媒体を乾燥除去した

銀ナノワイヤの乾燥サンプルについて、T G - D T A測定を行うことによって求めることができる。具体的には、大気雰囲気下で、常温から600℃を超える温度まで昇温速度10℃/分の速度で昇温し、150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量として定めることができる。上記の昇温速度で150℃まで昇温する過程で、銀ナノワイヤの乾燥サンプルに残存している液状媒体の成分（具体的には水や炭素数1～4のアルコール）は揮発除去され、また、上述の有機保護剤成分は150℃から600℃までの昇温中にナノワイヤ表面から除去される。

[0027] 上記の有機保護剤は、重量平均分子量が30,000～3,000,000のポリマーであることが好ましい。有機保護剤の重量平均分子量が過小になるとアルコール溶媒還元法において粒子状の金属銀が生成しやすくなり、銀ナノワイヤの収率が低下する。逆に重量平均分子量が過大になると得られる銀ナノワイヤの直径が大きくなりやすく、透明導電体に適した細いワイヤの合成が難しくなる。平均直径が例えば40nm以下といった細いワイヤを安定して得たい場合には、重量平均分子量100,000以下のポリマーを適用することが有利となる。重量平均分子量はGPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）により求めることができる。

[0028] [製造方法]

上記のように有機保護剤の付着量が調整された銀ナノワイヤは、例えばアルコール溶媒還元法によって当該有機保護剤の存在下で合成された銀ナノワイヤに対して、後述のクロスフロー循環洗浄を施すことによって得ることができる。アルコール溶媒還元法による銀ナノワイヤの合成は公知の手法（例えば特許文献1に開示の手法）によって行うことができる。合成後の反応液（スラリー）をデカンテーションなどの方法で固液分離したのち、十分に洗浄し、以下の工程に適用するための銀ナノワイヤを用意する。工業製品として流通している銀ナノワイヤあるいはその分散液を入手して、使用してもよい。

[0029] [前処理]

後述のクロスフロー循環洗浄工程で有機保護剤の付着量を減じることにより先立ち、PVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが溶解している極性溶媒（例えば水溶媒）中に銀ナノワイヤを分散させる処理を施しておくことが好ましい。ビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーの具体例としては、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム（Diallyldimethylammonium）塩モノマーとのコポリマー、ビニルピロリドンとアクリレート系またはメタクリレート系のモノマーとのコポリマー、ビニルピロリドンとマレイミド系のモノマーとのコポリマーなどが挙げられる。これらは、銀ナノワイヤ合成時の有機保護剤として利用可能なポリマーである。銀ナノワイヤに既に付着している有機保護剤と同種のポリマーを適用してもよい。

[0030] 前処理としてこの分散処理を行うと、クロスフロー循環洗浄において有機保護剤の脱着が穏やかに進行することがわかった。すなわち、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤が急激に洗浄除去されてしまうことを防止でき、付着量の調整が行いやすくなる。分散処理の液状媒体として水溶媒を用いる場合、その溶媒中に溶解させておくポリマーの量は、水+ポリマーの総量に対し、0.01～2.0質量%とすればよい。この前処理は必須工程ではないが、特に、クロスフロー循環洗浄の工程で、平均長さの長いワイヤを得るために入念な循環を行いたい場合や、有機保護剤の付着量調整をより精度良く行いたい場合に有効である。

[0031] [クロスフロー循環洗浄]

クロスフローろ過フィルタを途中に有する循環流路に、有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを液状媒体の流れに乗せて循環させる。その際、循環流路内に液状媒体を連続的または間欠的に補給しながら前記フィルタによりクロスフローろ過を行う。これにより、銀ナノワイヤの表面は液状媒体によって洗われ、金属銀表面に吸着している有機保護剤ポリマーの一部が脱着する。循環条件に応じて予備実験等により予め把握してある「循環時間と付着

量の関係」に基づき、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量を所定範囲にコントロールすることができる。ここで、「循環」とは、クロスフローろ過フィルタで系外に排除されずに、ひとまわりして元の場所（例えば出発点のタンク）に戻るという過程を繰り返すことを意味する。したがって、管路により構成される循環経路を有する装置で連続的にクロスフローろ過を行う場合の他、例えばクロスフローろ過後の液（銀ナノワイヤを含む）を出発容器とは別の容器で一旦回収し、その回収物を作業員が運搬して元の出発容器に戻し、新たな液状媒体を補充したうえで再度クロスフローろ過に供する、といったバッチ的な処理を繰り返し行う場合も、本明細書で言う「循環」に該当する。前記のバッチ的な処理において、少なくとも出発容器からクロスフローろ過フィルタを経由して回収用の容器に至るまでの管路構成は、本明細書で言う「循環流路」に相当する。

[0032] 図1に、クロスフロー循環洗浄に用いる管路構成を模式的に例示する。タンク1、ポンプ2、クロスフローろ過フィルタ3を途中に有する管路によって循環流路10が構成されている。まず、クロスフロー循環洗浄前の銀ナノワイヤ分散液6をタンク1内に收容し、タンク内の液状媒体および銀ナノワイヤの量を適正量に調整する。次に、ポンプ2の動力によって循環流路10に銀ナノワイヤを液状媒体とともに流す。銀ナノワイヤは流動中に液状媒体によって表面が洗われ、表面に付着していた有機保護剤の一部は液中に脱離する。クロスフローろ過フィルタ3には多孔質セラミックの管を使用することができる。図1には1本の管状フィルタを示してあるが、複数本の管状フィルタを並列に配置してもよい。フィルタ3の管壁から、液状媒体の一部とともに、粒状物や短いナノワイヤの一部がろ液30として経路外に排出される。また同時に、液中に脱離した有機保護剤の一部も経路外に排出される。排出された液量に見合った新たな液状媒体を、循環中に、連続的または間欠的に補給する。補給する液状媒体を図1中に符号7で示してある。クロスフローろ過フィルタ3から経路外に排出されない長い銀ナノワイヤ（インク材料として回収対象となるもの）は、同じ流路を何回も循環する過程で次第に

表面の有機保護剤付着量を減じていく。

[0033] 図2に、多孔質セラミックフィルタを用いたクロスフローろ過による精製イメージを模式的に示す。図中には多孔質セラミックフィルタ3の内壁面より内側の管路内部を符号32で示してある。また管路内部32における流れの方向を、符号60を付した矢印で示してある。多孔質セラミックフィルタの孔31（実際には連続する空隙）を通して粒子状の不純物61だけでなく、比較的短いナノワイヤ62が一部の液状媒体とともに外部に排出される。また、循環中の銀ナノワイヤ表面から離脱した一部の有機保護剤も液状媒体とともに外部に排出され、循環液は浄化される。長さが孔径よりかなり長いワイヤ62が孔31を通して外部に排出される確率は極めて低い。したがって、長いワイヤ62の大部分は管路内の流れに乗って循環流路を進む。

[0034] 多孔質セラミック管を用いたクロスフローろ過の手法自体は、特許文献2に詳しく開示されており、ここでもその手法を利用することができる。ただし、ここで開示するクロスフローろ過は、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量を1.5質量%以上8.0質量%以下の範囲、より好ましくは3.0質量%以上8.0質量%以下の範囲にコントロールする点で新しい。このクロスフロー循環洗浄では、銀ナノワイヤの長さ分布を調整するための「クロスフロー精製」を兼ねることができる。しかし、発明者らの検討によれば、長いワイヤの比率を十分に高めるために入念なクロスフローろ過を行うと、往々にして有機保護剤付着量が過小となってしまう、分散性の良いインクの形成には不利となることがわかってきた。したがって、有機保護剤付着量を上記所定範囲に調整するためには、過剰な循環を回避する必要がある。

[0035] 銀ナノワイヤ表面の有機保護剤残存量を確保するために過剰な循環を回避することは、長いワイヤの比率を高める精製に対しては不利な方向へ働く。すなわち、「有機保護剤付着量の適正化（洗浄）」と「ワイヤ長さ分布の適正化（精製）」を、1工程のクロスフローろ過操作によって両立させることは、必ずしも容易ではない。それを容易化するための手段の一つが上述の前処理である。上記の前処理を経た銀ナノワイヤを用いると、流動循環中の有

機保護剤の脱着速度が遅くなり、ワイヤの平均長さが十分に長くなるまで循環を続けても、有機保護剤の過度な脱離を防ぐことができるようになる。

[0036] ここでは、さらに、「有機保護剤付着量の適正化（洗浄）」と「ワイヤ長さ分布の適正化（精製）」の両立を容易化させるためのもう一つの手段として、クロスフロー循環洗浄で循環させる液状媒体中に、PVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーを溶解させておく手法を開示する。クロスフロー循環洗浄に用いる液状媒体としては、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、またはこれらの混合溶媒が例示できるが、工業的には水溶媒を用いることが合理的である。ビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーとしては、上述の前処理と同様、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム（Diallyldimethylammonium）塩モノマーとのコポリマー、ビニルピロリドンとアクリレート系またはメタクリレート系のモノマーとのコポリマー、ビニルピロリドンとマレイミド系のモノマーとのコポリマーなどが挙げられる。これらは、銀ナノワイヤ合成時の有機保護剤として利用可能なポリマーである。銀ナノワイヤに既に付着している有機保護剤と同種のポリマーを適用してもよい。

[0037] 上記のポリマーは、初期の液状媒体中および補給する液状媒体中に溶解させておけばよい。液状媒体として水溶媒を用いる場合、その溶媒中に溶解させておくポリマー濃度は、水+ポリマーの総量に対し、例えば10～5000ppm（0.001～0.500質量%）の範囲とすればよい。この手法によっても、上述の前処理を受けた銀ナノワイヤを使用する場合と同様に、流動循環中の有機保護剤の脱着を緩やかにする作用が得られる。この手法は、前述の前処理と同様、必須の手段ではないが、平均長さの長いワイヤを得るために入念な循環を行いたい場合の他、有機保護剤の付着量調整をより精度良く行いたい場合にも有効である。なお、前述の前処理と、この循環液へのポリマー添加の手法を複合して採用すると、より効果的である。

[0038] 銀ナノワイヤ表面に付着している有機保護剤は、従来一般的に行われている製造過程において、ある程度は離脱する。例えば、銀ナノワイヤ分散液にアセトン等の貧溶媒を添加してワイヤを凝集沈降させた後、水などの極性溶媒に再分散させる操作を繰り返す「分散・凝集法」による洗浄や精製の処理を行うと、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤は処理前に比べて低減する。しかし、この場合、有機保護剤の付着量が低減してくると、アセトン等の貧溶媒を添加しても凝集沈降が起こりにくくなる。したがって分散・凝集法の工程を利用して銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量を8.0質量%以下に低減することは難しい。また、遠心分離によっても銀ナノワイヤ表面の有機保護剤は離脱していく。しかし、有機保護剤付着量を8.0質量%以下に低減するまで遠心分離を行うと、銀ナノワイヤは、折れて潰れたりワイヤ同士が激しく結合したりするダメージを受けやすく、通常、健全な長いワイヤを回収することは困難となる。

[0039] これに対し、ここで開示しているクロスフロー循環洗浄では、所定の有機保護剤付着量に効率良く調整することができる。クロスフローろ過を用いる利点として、循環中に、銀ナノワイヤ表面から脱着した有機保護剤がフィルタ壁面から経路外に排除されていく一方で、同種の有機保護剤を含まない新たな液状媒体を補給できることが挙げられる。すなわち、循環している液状媒体中における、銀ナノワイヤ表面から脱着した有機保護剤の濃度が上昇し続けることはない。そのため、ワイヤ表面から一旦脱着した有機保護剤が、ワイヤ表面に再付着するという現象が起こりにくく、効率的に所望の有機保護剤付着量にコントロールすることが可能となる。

[0040] 循環条件については、装置の規模や多孔質フィルタのろ過特性によって最適条件は変動するが、例えば、循環流路内の銀ナノワイヤ初期濃度は、液状媒体と銀ナノワイヤの初期総質量に対し、0.005～3.0質量%の範囲で調整することができる。管状フィルタに導入される液の平均流量を Q_0 (L/min)、管状フィルタから外部に排除される液（ろ液）の平均流量を Q_1 (L/min) とするとき、 Q_1/Q_0 が0.00001～0.1の範囲となるよ

うにコントロールすることが好ましい。ここで、平均流量は総流量をろ過時間で除したものである。 Q_0 と Q_1 の差が、フィルタより下流の管路に進む液の平均的な流量に相当する。また、管状クロスフローろ過フィルタ内の流速は、管状フィルタの入り側の端部において、例えば $0.1 \sim 100 \text{ m/s}$ ($100 \text{ mm/s} \sim 100,000 \text{ mm/s}$) の範囲で設定することができ、 $0.1 \sim 10 \text{ m/s}$ ($100 \text{ mm/s} \sim 10,000 \text{ mm/s}$) の範囲とすることがより好ましい。並列に配置した複数の管状フィルタに液を分岐させて処理する場合は、並列に配置した管状フィルタの束に導入される液全量の平均流量を Q_0 (L/min)、管状フィルタの束から外部に排除される液（ろ液）全量の平均流量を Q_1 (L/min) として、 Q_1/Q_0 が上記の範囲となるようにすることが好ましく、流速についてはそれぞれの管状フィルタの入り側端部での流速が上記の範囲となるようにすることが好ましい。循環中に補給する液状媒体の総量は、液状媒体と銀ナノワイヤの初期総質量に対し、例えば $0.5 \sim 20$ 倍量の範囲で設定することができ、 $1 \sim 10$ 倍量とすることがより好ましい。循環時間（バッチ的な方法で行う場合はクロスフローろ過を実施する合計時間）は例えば $1 \sim 500$ 時間の範囲で設定することができる。また、循環中の液温が過剰に高くなると銀ナノワイヤが凝集しやすくなるので、液温が上昇しすぎないようにコントロールすることが好ましい。その手法として、例えば、タンク（図1の符号1）をジャケット付タンクとし、ジャケットに冷却水を流すことにより循環中の液の温度上昇を抑制する手法が有効である。循環中の液温は $5 \sim 40^\circ\text{C}$ の範囲とすることが好適である。循環中に補給する液状媒体は $5 \sim 20^\circ\text{C}$ の温度に調整しておくことが望ましい。

[0041] [濃縮およびインク化]

上記のクロスフロー循環洗浄により有機保護剤の付着量が所定範囲に低減された銀ナノワイヤは、必要に応じてワイヤの液中濃度を高めるための処理（濃縮）に供され、その後、所定組成の液状媒体中に分散させて基材表面に導電塗膜を形成するための銀ナノワイヤインク（塗工液）とされる。上記の濃縮操作は、例えば、上記のクロスフロー循環洗浄後に、その装置を利用し

た「クロスフロー濃縮」によって行うことが効率的である。クロスフロー濃縮では、上述のクロスフローろ過において、液状媒体の補給を止めるか、あるいはクロスフローろ過フィルタから排出されるろ液の排出量よりも補給する液量を少なくした状態でしばらく循環させることにより実施できる。

[0042] なお、新たな液を補給しないようなクロスフロー濃縮の工程を、上記のクロスフロー循環洗浄の工程に代えてワイヤ表面の有機保護剤付着量の調整に利用することは極めて困難である。液の補給が無い場合には循環している液中の有機保護剤濃度が希釈されていかないのでワイヤ表面の有機保護剤の脱離が生じにくい。また、そのような状況下で、濃縮が終了するまでの間に、ワイヤ表面の有機保護剤を十分に脱離させるために必要な循環洗浄時間（循環回数）を確保することも難しい。

[0043] 平均直径50nm以下、平均長さ10μm以上、有機保護剤付着量1.5～8.0質量%の銀ナノワイヤを導電塗膜形成用の銀ナノワイヤインクに適用する場合、インク中における銀ナノワイヤの含有量は、液状媒体と銀ナノワイヤの総量に占める金属銀の質量割合（銀濃度）で0.02～5.0質量%の範囲で調整すればよい。導電性と視認特性のバランスを考慮して0.05～0.50質量%の範囲で調整することも有効である。特に、視認特性に優れる透明導電体を形成するためには0.02～0.25質量%の銀濃度のインクを適用することが有利である。

実施例

[0044] 《実施例1》

（銀ナノワイヤ合成）

アルコール溶媒としてプロピレングリコール（1，2-プロパンジオール）、銀化合物として硝酸銀、塩化物として塩化リチウム、臭化物として臭化カリウム、アルカリ金属水酸化物として水酸化リチウム、アルミニウム塩として硝酸アルミニウム九水和物、有機保護剤としてビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレート（diallyldimethylammonium nitrate）のコポリマー（ビニルピロリドン99

質量%、ジアリルジメチルアンモニウムナイトレイト 1 質量%でコポリマー作製、重量平均分子量 75,000) を用意した。

[0045] 上記コポリマーの重量平均分子量 M_w は、GPC-MALLS法により、下記の条件にて分子量分布を測定することによって行った。

- ・装置：HLC-8320GPC EcoSEC (東ソー社製)
- ・カラム：TSKgel GMPWXL (×2) + G2500PWXL
- ・溶離液：100mM硝酸ナトリウム水溶液／アセトニトリル＝80／20
- ・流速：1.0mL/min
- ・温度：40℃
- ・注入量：200μL
- ・多角度光散乱検出器：DAWN HELEOS II (Wyatt Technology社製)
- ・屈折率 (RI) 検出器：Optilab T-rEX (Wyatt Technology社製)

[0046] 常温にて、プロピレングリコール7800g中に、塩化リチウム0.484g、臭化カリウム0.1037g、水酸化リチウム0.426g、硝酸アルミニウム九水和物含有量が20質量%であるプロピレングリコール溶液4.994g、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマー83.875gを添加して溶解させ、溶液Aとした。これとは別の容器で、プロピレングリコール320.0gのアルコール溶媒中に硝酸銀67.96gを添加して、25℃で攪拌して溶解させ、銀含有液 (溶液B) を得た。

[0047] 溶液Aの全量を常温から90℃まで攪拌しながら昇温したのち、溶液A中に、溶液Bの全量を1分かけて添加した。溶液Bの添加終了後、さらに攪拌状態を維持して90℃で24時間保持した。その後、反応液を室温まで冷却した。

[0048] (洗浄)

常温まで冷却された上記反応液を 2 L 分取し、アセトンを 20 倍量添加し 15 分撹拌した。その後 24 時間静置した。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を回収した。その濃縮物に 320 g の純水を添加し、12 時間撹拌後に、アセトンを、濃縮物および 320 g の純水の合計質量に対し 20 倍量添加し、10 分撹拌後に 24 時間静置を行った。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を回収した。上記純水分散、アセトン添加、静置、上澄み除去の操作を 10 回実施し、濃縮物を得た。この濃縮物を「洗浄後の濃縮物」と呼ぶ。

[0049] (前処理)

クロスフロー循環洗浄を行うための前処理として、重量平均分子量 55,000 の PVP (ポリビニルピロリドン) を純水中に溶解させた水溶媒を用いて、再分散処理を施した。すなわち、上記 PVP 濃度が 0.5 質量%である水溶媒を用意し、この水溶媒と上記洗浄後の濃縮物を混合し、金属銀濃度 (銀ナノワイヤと不純物の銀ナノ粒子を含む液中銀濃度) が 0.8 質量%となる銀ナノワイヤ分散液を調製した。

[0050] 得られた銀ナノワイヤ分散液を、銀濃度が 0.08 質量%となるように純水で希釈して、約 14 kg の銀ナノワイヤ分散液を得た。この分散液を「クロスフロー元液」と呼ぶ。なお、以上の各操作はフッ素樹脂でコーティングされたガラス容器で行った。フッ素樹脂のコーティングは親水性のナノワイヤが容器表面に付着することを防止し、収率を高める効果がある。

[0051] (クロスフロー循環洗浄)

上記の前処理を受けたクロスフロー元液を、図 1 に示す管路構成を有する装置のタンクに収容したのち、連続的に管路を循環させる方法でクロスフローろ過に供した。ただし、本例では図 1 の符号 3 で表示される箇所に 2 本の管状フィルタを並列に配置し、それぞれの管状フィルタに液を分岐させて処理した。クロスフローろ過フィルタとして使用した管状フィルタは、多孔質セラミックで管壁が形成されており、寸法は長さ 500 mm、外径 12 mm、内径 9 mm である。セラミックの材質は SiC (炭化ケイ素) であり、M

icromeritics社製、水銀ポロシメーターを用いた水銀圧入法による平均細孔直径は $5.8\text{ }\mu\text{m}$ であった。

水銀圧入法による細孔分布測定の詳細条件は以下の通りである。

- ・測定装置：オートポアIV9510型
- ・測定範囲： $\phi 440\sim 0.003\text{ }\mu\text{m}$ 、
- ・水銀接触角： 130°
- ・水銀表面張力： 485 dynes/cm 、
- ・前処理： $300^\circ\text{C}\times 1\text{ h}$ （大気中）
- ・測定試料質量： 3.5 g

測定精度を十分に確保するため、 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の測定範囲では80点の測定データを採取した。ここでいう平均細孔直径はメディアン径である。

[0052] 循環させる液状媒体の初期PVP濃度（クロスフロー元液を構成する水溶媒中におけるPVPの質量割合）は 250 ppm である。タンクに新たな液状媒体を補給しながら循環を行った。上記の管状フィルタ2本を循環流路内に並列に設置した。この管状フィルタ1本当たりに導入される液の流量を 12 L/min として循環させた。それぞれの管状フィルタに導入される液の流速は 3145 mm/s であった。また、循環流路内の容量は 1.7 L であり、管状フィルタの入り側の管路における圧力（図1の上流側圧力計4で計測される圧力）は 0.025 MPa であった。補給する液状媒体は純水およびPVP濃度 $0.5\text{ 質量\%}$ のPVP水溶液とした。クロスフローろ過フィルタから排出されるろ液中のPVP濃度を適時測定して、循環中の液状媒体（水溶媒）のPVP濃度が $10\sim 5000\text{ ppm}$ の範囲に収まるように、補給する液状媒体の純水とPVP水溶液の量比を調整した。補給した液状媒体中の平均PVP濃度（水溶媒中におけるPVPの質量割合）は 100 ppm であった。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する純水は冷却して $10\sim 15^\circ\text{C}$ の温度の冷却純水を使用した。その結果、循環中の液温は $20\sim 30^\circ\text{C}$ の範囲であった。このようにして12時間のクロスフロー循環洗浄を行

った。循環中に補給した液状媒体の総量（投入した純水とPVP水溶液の合計量）は、循環開始時の銀ナノワイヤ分散液（クロスフロー元液）の液量14kgに対し、3倍量であった。

[0053] （クロスフロー濃縮）

12時間のクロスフロー循環洗浄に引き続き、液状媒体の補給を止めた状態でクロスフローろ過による循環を行い、ろ液の排出により液量が減少していくことを利用して銀ナノワイヤ分散液の濃縮を行った。約12時間の循環を行って、金属銀濃度換算で0.4質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0054] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から少量のサンプルを分取し、分散媒の水を観察台上で揮発させたのち高分解能FE-SEM（高分解能電界放出形走査電子顕微鏡）により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは14.1 μ m、平均直径は26.4nm、平均アスペクト比は、14100/26.4 $\div$ 534であった。上記のクロスフロー循環洗浄により、長いワイヤの比率を高める「精製」も同時に行われ、非常に細くて長いワイヤで構成される銀ナノワイヤ分散液が得られたことが確認された。なお、直径測定は、高分解能FE-SEM（電界放出形走査電子顕微鏡、日立製作所製、S-4700）を用いてウルトラハイレゾリューションモード、焦点距離7mm、加速電圧20kV、倍率150,000倍で撮影したSEM画像、長さ測定は、ノーマルモード、焦点距離12mm、加速電圧3kV、倍率2,500倍で撮影したSEM画像をそれぞれ用いて行った（以下の各例において同じ）。

[0055] （有機保護剤付着量の測定）

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から、銀量20mgに相当する銀ナノワイヤを含有する量の液を分取し、これに純水5gを添加したのち、3000rpm、30分の条件で遠心分離を行い、上澄み液を取り除き、120℃で12時間乾燥させることにより、銀ナノワイヤの乾燥物を得た。この乾燥物のサンプル15mgについて、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製TG/DTA6300を用い、大気雰囲気中でのTG-DTA測定を行った。1

0℃／分の速度で昇温し、40℃から800℃までの重量の変化を測定した。測定には、アルミナ製サンプルパン（φ5.2mm、高さ5mm）を使用した。図3にTGA曲線を示す。150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し7.4質量％であった。

[0056]（インク化）

上記クロスフロー濃縮により得られた、水溶媒中に銀ナノワイヤが分散している銀ナノワイヤ分散液に、純水および2-プロパノール（イソプロピルアルコール）を添加して、2-プロパノールが溶解している水溶媒中に銀ナノワイヤが分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。次に、増粘剤としてヒドロキシエチルメチルセルロースを添加して銀ナノワイヤインクを得た。このインクは、水溶媒中の2-プロパノール（IPA）濃度が10質量％、インク総質量に占めるヒドロキシエチルメチルセルロース（HEMC）の質量割合が0.3質量％、インク総質量に占める銀ナノワイヤの質量割合が金属銀濃度換算で0.15質量％となるように、各物質の配合量を調整したものである。

[0057]（透明導電体の作製）

上記の銀ナノワイヤインクを、種々の番手のバーコーターを用いて10cm×5cmのサイズのPETフィルム（東レ社製、ルミラーUD48、厚さ100μm）の表面に塗布し、種々の厚さの塗膜を形成した。バーコーターの番手が大きくなるほど厚い塗膜を形成させやすくなる。塗布後の塗膜を120℃で1分間乾燥させ、PET基材上の乾燥塗膜からなる透明導電体を得た。

[0058]（シート抵抗およびヘイズの測定）

各乾燥塗膜のシート抵抗を、三菱化学アナリテック社製、ロレスタGPMCP-T610、ESPプローブにて測定した。また、この乾燥塗膜のヘイズ値を、日本電色工業社製、ヘイズメーターNDH 5000により測定

した。ヘイズの値はPET基材の影響を除去するために、[基材込みのヘイズ] - [基材のみのヘイズ] の値を用いた。

主な実験条件および測定結果を、表1、表2および図4に示す。

[0059] 《比較例1》

ここでは、上記実施例1のクロスフロー濃縮に代えて、凝集沈殿法にて濃縮を行った実験例を示す。銀ナノワイヤの長さ分布を実施例1と同程度に揃えたうえで、有機保護剤付着量のみが異なる銀ナノワイヤサンプルを得るためには、まず、長さ分布の調整（精製）を兼ねた上記のクロスフロー循環洗浄までを共通工程とする必要がある。この場合、クロスフロー循環洗浄によって実施例1と同程度に有機保護剤付着量が低減された銀ナノワイヤが得られてしまう。そこで、後述のように、有機保護剤としても機能するPVPを添加した凝集沈殿法にて濃縮を行ったところ、上記実施例1よりも有機保護剤の付着量が多い銀ナノワイヤサンプルが得られた。ここでは、その銀ナノワイヤを用いた実験例を、シート抵抗およびヘイズの比較例として示す。

[0060] （凝集沈殿法による濃縮）

上記のクロスフロー循環洗浄までは、実施例1と同じ工程で行った。実施例1では12時間のクロスフロー循環洗浄に引き続き、液の補給を止めた状態でクロスフロー濃縮を行ったが、ここでは12時間のクロスフロー循環洗浄を終えた時点で液の補給および循環を止め、流動循環中の液（銀ナノワイヤ分散液）をタンク内に回収した。この回収された銀ナノワイヤ分散液中の銀濃度は0.032質量%であった。この回収された分散液から分取したサンプル液にアセトンを添加して12時間静置し、その後、上澄み部分をチューブポンプとピペットにて除去することで濃縮を試みる予備実験を行ったが、インク化に至るまでの濃縮は困難であることが確認された。これは、クロスフロー循環洗浄により銀ナノワイヤ表面の有機保護剤付着量が減少して銀ナノワイヤの親水性が低下しているため、アセトン添加による貧溶媒法では銀ナノワイヤが十分に凝集沈殿しないことによるものである。

[0061] そこで、クロスフロー循環洗浄後の銀ナノワイヤ分散液7kgに、PVP

(分子量 55,000) の濃度が 0.5 質量%である PVP 水溶液 160 g を添加し、12 時間攪拌後にアセトン 640 g を添加し、その後、12 時間静置した。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、澄み部分をチューブポンプとピペットにて除去し濃縮を行った。さらに、得られた濃縮物を純水 120 g に分散し、アセトン 480 g を添加したのち 12 時間静置後、上澄みを除去する「再分散・再濃縮」の操作を 2 回行い、最終的に、金属銀濃度換算で 2.15 質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液が得られた。このような濃縮が可能であったのは、PVP 水溶液を添加したことによって銀ナノワイヤ表面に親水性の高い PVP が吸着したためであると考えられる。

[0062] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液に純水を加えて金属銀濃度換算で 1.2 質量%の銀ナノワイヤ分散液とした。この分散液を分取し、実施例 1 と同様の手法で高分解能 FE-SEM により観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは 14.0 μm 、平均直径は 26.7 nm、平均アスペクト比は、 $14000 / 26.7 \div 524$ であった。

[0063] (有機保護剤付着量の測定)

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例 1 と同様の方法で TGD-TA 測定を行った。得られた TGD-TA 曲線において、150℃から 600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し 8.5 質量%であった。有機保護剤付着量が実施例 1 の 7.4 質量%に比べ多かったのは、上記の凝集沈殿法による濃縮工程で PVP 水溶液を添加したことにより、銀ナノワイヤ表面には、既に存在していた有機保護剤に加え、新たに PVP が吸着したためであると考えられる。

[0064] (インク化・透明導電体の作製・シート抵抗およびヘイズの測定)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例 1 と同様の手法で、各物質の配合量が実施例 1 と同様である銀ナノワイヤインクを得た。そのインクを用いて実施例 1 と同様の方法で透明導電体の作製し、シート抵抗および

ヘイズを測定した。

主な実験条件および測定結果を、表 1、表 2 および図 4 に示す。

[0065] 《実施例 2》

実施例 1 と同条件で「銀ナノワイヤ合成」、「洗浄」、「前処理（PVP 水溶液への再分散処理）」の工程を行って得られた銀ナノワイヤ分散液を用いて、以下の工程に進めた。

[0066] （クロスフロー循環洗浄）

上記の前処理を終えて得られた銀ナノワイヤ分散液を純水で希釈して銀濃度を 0.03 質量%とした「クロスフロー元液」を 5 L 用意した。これを図 1 に示す管路構成を有する装置のタンクに収容したのち、連続的に管路を循環させる方法でクロスフローろ過に供した。クロスフローろ過フィルタとして、多孔質セラミックで管壁が形成されている長さ 250 mm、外径 12 mm、内径 9 mm の管状フィルタを用いた。セラミックの材質は SiC（炭化ケイ素）であり、Micromeritics 社製、水銀ポロシメーターを用いて実施例 1 と同様の方法で測定した水銀圧入法による平均細孔直径は 8.25 μm であった。

[0067] 上記の管状フィルタ 1 本を循環流路内に設置した。この管状フィルタに導入される液の流量を 20 L/min として、ろ液として排出される液量に見合った液状媒体をタンクに補給しながら循環させた。管状フィルタに導入される液の流速は 5242 mm/s であった。ここでは実施例 1 と異なり、タンクに補給する液状媒体を純水のみとし、PVP 水溶液の添加は行っていない。管状フィルタの入り側の管路における圧力（図 1 の上流側圧力計 4 で計測される圧力）は 0.03 MPa であった。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する純水は冷却して 10～15℃の温度の冷却純水を使用した。その結果、循環中の液温は 20～30℃の範囲であった。このようにして 70 時間のクロスフロー循環洗浄を行った。途中、25 時間毎にセラミックフィルタの交換を行った。

[0068] (クロスフロー濃縮)

70時間のクロスフロー循環洗浄に引き続き、液状媒体の補給を止めた状態でクロスフローろ過による循環を行い、ろ液の排出により液量が減少していくことを利用して銀ナノワイヤ分散液の濃縮を行った。約200時間の循環を行って、金属銀濃度換算で1.2質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0069] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液に純水を加えて金属銀濃度換算で1.2質量%の銀ナノワイヤ分散液とした。この分散液を分取し、実施例1と同様の手法で高分解能FE-SEMにより観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは13.8 μm 、平均直径は26.5 nm、平均アスペクト比は、 $13800 / 26.5 \div 521$ であった。上記のクロスフロー循環洗浄により、長いワイヤの比率を高める「精製」も同時に行われ、非常に細くて長いワイヤで構成される銀ナノワイヤ分散液が得られたことが確認された。

[0070] (有機保護剤付着量の測定)

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例1と同様の方法でTG-DTA測定を行った。得られたTG-DTA曲線において、150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し1.7質量%であった。

[0071] (インク化)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例1と同様の手法で、各物質の配合量が実施例1と同様である銀ナノワイヤインクを得た。この銀ナノワイヤインクは、有機保護剤の付着量が実施例1よりも更に少ない銀ナノワイヤを使用しているので、透明導電体において導電性と視認特性を高いレベルで両立させることに関しては問題ない。一方で、有機保護剤の付着量が少なくなると、インク中における銀ナノワイヤの分散安定性に関しては不利となる。そこで、この銀ナノワイヤインクについて以下のように分散安定性を調べた。

[0072] (銀ナノワイヤインクの分散安定性試験)

上記銀ナノワイヤインクを分散状態とした後、容量50 mLのバイアル瓶に入れて静置した。その結果、静置開始から約12時間経過後に凝集が見られ始めた。したがって、有機保護剤の付着量が1.7質量%とかなり少ない銀ナノワイヤを使用したこのインクでも、凝集開始までの間に塗工を終えるように工程管理を適切に行えば、工業生産への適用は十分可能であると判断される。

主な実験条件および測定結果を、表1、表2に示す。

[0073] 《実施例3》

常温にて、プロピレングリコール8116.3 g中に、塩化リチウム含有量が10質量%であるプロピレングリコール溶液4.84 g、臭化カリウム0.1037 g、水酸化リチウム0.426 g、硝酸アルミニウム九水和物含有量が20質量%であるプロピレングリコール溶液4.994 g、および有機保護剤の供給源であるポリマー粉体83.875 g溶解させ、溶液Aとした。ここでは、有機保護剤の供給源として、ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウム塩とのコポリマー1モルに対し、酢酸エチル0.0299モルを含有するポリマー粉体Aを使用した。これとは別の容器中で、プロピレングリコール95.70 gと純水8.00 gの混合溶液中に硝酸銀67.96 gを添加して、35℃で攪拌して溶解させ、銀を含有する溶液Bを得た。上記の溶液Aを反応容器に入れ、常温から90℃まで回転数175 rpmで攪拌しながら昇温したのち、溶液Aの中に、溶液Bの全量を2個の添加口から1分かけて添加した。溶液Bの添加終了後、さらに攪拌状態を維持して90℃で24時間保持した。その後、反応液を常温まで冷却することで、銀ナノワイヤを合成した。

[0074] (洗浄)

常温まで冷却された上記反応液にアセトンを20倍量添加し15分攪拌した。その後24時間静置した。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を回収した。その濃縮物に1280 gの純水を

添加し、12時間攪拌後に、アセトン、濃縮物および1280gの純水の合計質量に対し20倍量添加し、10分攪拌後に24時間静置を行った。静置後、濃縮物と上澄みが観察されたため、上澄み部分を除去し、濃縮物を回収した。上記純水分散、アセトン添加、静置、上澄み除去の操作を10回実施し、濃縮物を得た。この濃縮物を「洗浄後の濃縮物」と呼ぶ。

[0075] (前処理)

クロスフロー循環洗浄を行うための前処理として、重量平均分子量55,000のPVP（ポリビニルピロリドン）を純水中に溶解させた水溶媒を用いて、再分散処理を施した。すなわち、上記PVP濃度が0.5質量%である水溶媒を用意し、この水溶媒と上記洗浄後の濃縮物を混合し、金属銀濃度（銀ナノワイヤと不純物の銀ナノ粒子を含む液中銀濃度）が0.8質量%となる銀ナノワイヤ分散液を調製した。

[0076] 得られた銀ナノワイヤ分散液を、銀濃度が0.08質量%となるように純水で希釈して、約52kgの銀ナノワイヤ分散液を得た。この分散液を「クロスフロー元液」と呼ぶ。なお、以上の各操作はフッ素樹脂でコーティングされたガラス容器で行った。フッ素樹脂のコーティングは親水性のナノワイヤが容器表面に付着することを防止し、収率を高める効果がある。なお、この「クロスフロー元液」から、銀量20mgに相当する銀ナノワイヤを含有する量の液を分取し、TG-DTA測定を上述の測定条件にて行った。その結果、このクロスフロー元液中の銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し9.7質量%であった。

[0077] (クロスフロー循環洗浄)

上記の前処理を受けたクロスフロー元液を、図1に示す管路構成を有する装置のタンクに収容したのち、連続的に管路を循環させる方法でクロスフローろ過に供した。ただし、本例では図1の符号3で表示される箇所に9本の管状フィルタを並列に配置し、それぞれの管状フィルタに液を分岐させて処理した。クロスフローろ過フィルタとして使用した管状フィルタは、多孔質セラミックで管壁が形成されており、寸法は長さ500mm、外径12mm

、内径9mmである。セラミックの材質はSiC（炭化ケイ素）であり、Micromeritics社製、水銀ポロシメーターを用いて実施例1と同様の方法で測定した水銀圧入法による平均細孔直径は $5.9\mu\text{m}$ であった。

[0078] 循環させる液状媒体の初期PVP濃度（クロスフロー元液を構成する水溶媒中におけるPVPの質量割合）は250ppmである。タンクに新たな液状媒体を補給しながら循環を行った。上記の管状フィルタ9本を循環流路内に並列に設置した。この管状フィルタ1本あたりに導入される液の流量を $13\text{L}/\text{min}$ として循環させた。管状フィルタに導入される液の流速は $3495\text{mm}/\text{s}$ であった。また、管状フィルタの入り側の管路における圧力（図1の上流側圧力計4で計測される圧力）は 0.025MPa であった。補給する液状媒体はPVP濃度（水溶媒中におけるPVPの質量割合）10ppmのPVP水溶液とした。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する液状媒体は冷却して $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ の温度とした。その結果、循環中の液温は $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ の範囲であった。このようにして5時間のクロスフロー循環洗浄を行った。循環中に補給した液状媒体の総量は197Lであった。管状フィルタ1本当たりの平均ろ液流量は $73\text{mL}/\text{min}$ であった。

[0079] （クロスフロー濃縮）

5時間のクロスフロー循環洗浄に引き続き、液状媒体の補給を止めた状態でクロスフローろ過による循環を行い、ろ液の排出により液量が減少していくことを利用して銀ナノワイヤ分散液の濃縮を行った。約5時間の循環を行って、金属銀濃度換算で0.4質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0080] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から少量のサンプルを分取し、実施例1と同様の手法で高分解能FE-SEMにより観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは $13.8\mu\text{m}$ 、平均直径は 26.5nm 、平均アスペクト比は、 $13800/26.5\div 521$ であった。

[0081] （有機保護剤付着量の測定）

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例 1 と同様の方法で T G - D T A 測定を行った。得られた T G - D T A 曲線において、150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し5.5質量%であった。

[0082] (インク化・透明導電体の作製・シート抵抗およびヘイズの測定)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例 1 と同様の手法で、各物質の配合量が実施例 1 と同様である銀ナノワイヤインクを得た。そのインクを用いて実施例 1 と同様の方法で透明導電体の作製し、シート抵抗およびヘイズを測定した。

主な実験条件および測定結果を、表 1、表 2 および図 4 に示す。

[0083] 《実施例 4》

実施例 3 と同条件で「銀ナノワイヤ合成」、「洗浄」、「前処理 (P V P 水溶液への再分散処理)」の工程を行って得られた銀ナノワイヤ分散液を用いて、以下の工程に進めた。

[0084] (クロスフロー循環洗浄)

循環させる液状媒体の初期 P V P 濃度 (クロスフロー元液を構成する水溶媒中における P V P の質量割合) は 250 p p m である。タンクに新たな液状媒体を補給しながら循環を行った。上記の管状フィルタ 9 本を循環流路内に並列に設置した。この管状フィルタ 1 本あたりに導入される液の流量を 13 L / m i n として循環させた。管状フィルタに導入される液の流速は 3495 m m / s であった。また、管状フィルタの入り側の管路における圧力 (図 1 の上流側圧力計 4 で計測される圧力) は 0.025 M P a であった。補給する液状媒体は P V P 濃度 (水溶媒中における P V P の質量割合) 50 p p m の P V P 水溶液とした。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する液状媒体は冷却して 10 ~ 15℃の温度とした。その結果、循環中の液温は 20 ~ 30℃の範囲であった。このようにして 5 時間のクロスフロー循

環洗浄を行った。循環中に補給した液状媒体の総量は214Lであった。管状フィルタ1本当たりの平均ろ液量は79mL/minであった。

[0085] (クロスフロー濃縮)

実施例3と同様の方法でクロスフロー濃縮を行い、金属銀濃度換算で0.4質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0086] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から少量のサンプルを分取し、実施例1と同様の手法で高分解能FE-SEMにより観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは14.2μm、平均直径は26.4nm、平均アスペクト比は、14200/26.4≒538であった。

[0087] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例1と同様の方法でTG-DTA測定を行った。得られたTG-DTA曲線において、150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し6.2質量%であった。

[0088] (インク化・透明導電体の作製・シート抵抗およびヘイズの測定)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例1と同様の手法で、各物質の配合量が実施例1と同様である銀ナノワイヤインクを得た。そのインクを用いて実施例1と同様の方法で透明導電体の作製し、シート抵抗およびヘイズを測定した。

主な実験条件および測定結果を、表1、表2および図4に示す。

[0089] 《実施例5》

実施例3と同条件で「銀ナノワイヤ合成」、「洗浄」の工程を行って得られた銀ナノワイヤ分散液を用いて、以下の工程に進めた。

[0090] (前処理)

使用するポリマーを重量平均分子量70,000のビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマーに変更したことを除き、実施例3と同様の方法で銀濃度が0.08質量%となる約52kgの銀ナノ

ワイヤ分散液を得た。

[0091] (クロスフロー循環洗浄)

循環させる液状媒体に含有させるポリマーをビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマーとした。循環させる液状媒体の初期ビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマー濃度（クロスフロー元液を構成する水溶媒中におけるビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマーの質量割合）は250ppmである。タンクに新たな液状媒体を補給しながら循環を行った。上記の管状フィルタ9本を循環流路内に並列に設置した。この管状フィルタ1本あたりに導入される液の流量を13L/minとして循環させた。管状フィルタに導入される液の流速は3495mm/sであった。また、管状フィルタの入り側の管路における圧力（図1の上流側圧力計4で計測される圧力）は0.025MPaであった。補給する液状媒体はビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマー濃度（水溶媒中におけるビニルピロリドンとジアリルジメチルアンモニウムナイトレイトのコポリマーの質量割合）100ppmのコポリマー水溶液とした。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する液状媒体は冷却して10～15℃の温度とした。その結果、循環中の液温は20～30℃の範囲であった。このようにして5時間のクロスフロー循環洗浄を行った。循環中に補給した液状媒体の総量は248Lであった。管状フィルタ1本当たりの平均ろ液量は92mL/minであった。

[0092] (クロスフロー濃縮)

実施例3と同様の方法でクロスフロー濃縮を行い、金属銀濃度換算で0.4質量%の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0093] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から少量のサンプルを分取し、実施例1と同様の手法で高分解能FE-SEMにより観察した結果、銀ナノワイヤの平均

長さは14.3 μm 、平均直径は26.0 nm、平均アスペクト比は、 $14300 / 26.0 \div 550$ であった。

[0094] (有機保護剤付着量の測定)

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例1と同様の方法でTG-DTA測定を行った。得られたTG-DTA曲線において、150℃から600℃までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し7.3質量%であった。

[0095] (インク化・透明導電体の作製・シート抵抗およびヘイズの測定)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例1と同様の手法で、各物質の配合量が実施例1と同様である銀ナノワイヤインクを得た。そのインクを用いて実施例1と同様の方法で透明導電体の作製し、シート抵抗およびヘイズを測定した。

主な実験条件および測定結果を、表1、表2および図4に示す。

[0096] 《実施例6》

常温にて、エチレングリコール8615.38 g中に、テトラブチルアンモニウムクロリド（和光純薬工業社製）含有量が5質量%であるエチレングリコール溶液89.6 g、PVP（ポリビニルピロリドン重量平均分子量55,000）267.447 gを添加して溶解させ、溶液Aとした。これとは別の容器で、エチレングリコール344.615 gのアルコール溶媒中に硝酸銀67.96 gを添加して、25℃で攪拌して溶解させ、銀含有液（溶液B）を得た。上記の溶液Aを反応容器に入れ、常温から90℃まで回転数175 rpmで攪拌しながら昇温したのち、溶液Aの中に、溶液Bの全量を2個の添加口から1分かけて添加した。溶液Bの添加終了後、さらに攪拌状態を維持して90℃で24時間保持した。その後、反応液を常温まで冷却することで、銀ナノワイヤを合成した。

[0097] 実施例3と同条件で「洗浄」、「前処理（PVP水溶液への再分散処理）」の工程を行って得られた銀ナノワイヤ分散液（クロスフロー元液）を用い

て、以下の工程に進めた。なお、このクロスフロー元液から、銀量 20 mg に相当する銀ナノワイヤを含有する量の液を分取し、TG-DTA測定を上記の測定条件にて行った。その結果、このクロスフロー元液中の銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し 10.0 質量%であった。

[0098] (クロスフロー循環洗浄)

循環させる液状媒体の初期 PVP 濃度 (クロスフロー元液を構成する水溶媒中における PVP の質量割合) は 250 ppm である。タンクに新たな液状媒体を補給しながら循環を行った。上記の管状フィルタ 9 本を循環流路内に並列に設置した。この管状フィルタ 1 本あたりに導入される液の流量を 13 L/min として循環させた。管状フィルタに導入される液の流速は 3495 mm/s であった。また、管状フィルタの入り側の管路における圧力 (図 1 の上流側圧力計 4 で計測される圧力) は 0.025 MPa であった。補給する液状媒体は PVP 濃度 (水溶媒中における PVP の質量割合) 100 ppm の PVP 水溶液とした。タンクは、ジャケット付タンクであり、ジャケットに冷却水を流すことにより、循環中の液温の上昇を抑制した。また、補給する液状媒体は冷却して 10~15℃ の温度の温度とした。その結果、循環中の液温は 20~30℃ の範囲であった。このようにして 5 時間のクロスフロー循環洗浄を行った。循環中に補給した液状媒体の総量は 195 L であった。管状フィルタ 1 本当たりの平均ろ液流量は 72 mL/min であった。

[0099] (クロスフロー濃縮)

5 時間のクロスフロー循環洗浄に引き続き、液状媒体の補給を止めた状態でクロスフローろ過による循環を行い、ろ液の排出により液量が減少していくことを利用して銀ナノワイヤ分散液の濃縮を行った。約 5 時間の循環を行って、金属銀濃度換算で 0.4 質量% の銀ナノワイヤが水溶媒中に分散している銀ナノワイヤ分散液を得た。

[0100] 濃縮後の銀ナノワイヤ分散液から少量のサンプルを分取し、実施例 1 と同

様の手法で高分解能F E - S E Mにより観察した結果、銀ナノワイヤの平均長さは $9.5 \mu\text{m}$ 、平均直径は 31.5 nm 、平均アスペクト比は、 $9500 / 31.5 \div 302$ であった。

[0101] (有機保護剤付着量の測定)

濃縮後の銀ナノワイヤ分散液について、実施例1と同様の方法でT G - D T A測定を行った。得られたT G - D T A曲線において、 150°C から 600°C までの重量変化を銀ナノワイヤに付着している有機保護剤量とした。その結果、この例で得られた銀ナノワイヤの有機保護剤付着量は、有機保護剤と銀の総量に対し 7.1 質量%であった。

[0102] (インク化・透明導電体の作製・シート抵抗およびヘイズの測定)

上記濃縮後の銀ナノワイヤ分散液を用いて、実施例1と同様の手法で、各物質の配合量が実施例1と同様である銀ナノワイヤインクを得た。そのインクを用いて実施例1と同様の方法で透明導電体の作製し、シート抵抗およびヘイズを測定した。

主な実験条件および測定結果を、表1、表2および図4に示す。

[0103]

[表1]

表 1

例No.	銀ナノファイヤの 合成に使用した ポリマー	前処理に 使用した ポリマー	クロスフロー循環洗浄							濃縮方法	
			管状フィルタ			フィルタ1本 あたりの 導入液流速 (mm/s)	フィルタ1本 あたりの ろ液 平均流量 (mL/min)	処理 時間 (h)	補給液		
			材質	平均細孔 直径 (μ m)	使用 本数				使用した ポリマー		ポリマー 濃度 (ppm)
実施例1	コポリマー	PVP	SiC	5.8	2	3145	70	12	PVP	100	クロスフロー
実施例2	コポリマー	PVP	SiC	5.8	1	5242	119	70	-	0	クロスフロー
比較例1	コポリマー	PVP	SiC	5.8	2	3145	70	12	PVP	100	PVP添加後に凝集沈殿法
実施例3	コポリマー	PVP	SiC	5.9	9	3495	73	5	PVP	10	クロスフロー
実施例4	コポリマー	PVP	SiC	5.9	9	3495	79	5	PVP	50	クロスフロー
実施例5	コポリマー	コポリマー	SiC	5.9	9	3495	92	5	コポリマー	100	クロスフロー
実施例6	PVP	PVP	SiC	5.9	9	3495	72	5	PVP	100	クロスフロー

[0104] [表2]

表2

例No.	銀ナノワイヤインク								バーコーターの番手	透明導電体	
	銀ナノワイヤ				液状媒体	配合組成（質量%）				シート抵抗 （Ω /sq.）	ヘイズ （%）
	有機保護剤 付着量 （質量%）	平均 長さ （μ m）	平均 直径 （nm）	平均 アスペクト 比		IPA	HEMC	銀			
実施例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
実施例2	1.7	13.8	26.5	521	水	10	0.3	0.15	（データなし）		
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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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] 平均直径、平均長さが同等の銀ナノワイヤを用いて、同様の手法で透明導電体を作製した場合、有機保護剤の付着量を8.0質量%以下に調整することによってシート抵抗は顕著に低減し、同等のシート抵抗が得られる場合のヘイズが顕著に低減することがわかる（図4の比較例1と、実施例1、3、4

、5との対比)。例えばシート抵抗 $50\ \Omega/\text{sq.}$ 以下かつヘイズ0.6%以下、あるいはシート抵抗 $40\ \Omega/\text{sq.}$ 以下かつヘイズ0.8%以下といった、導電性と視認特性を高いレベルで両立させた透明導電体を得ることが確認された。実施例6は銀ナノワイヤの平均アスペクト比が比較例1よりも低いものであるが、有機保護剤の付着量を低減したことにより、同等のシート抵抗が得られる場合のヘイズは比較例1よりも改善されている。

符号の説明

- [0106]
- | | |
|----|-----------------------|
| 1 | タンク |
| 2 | ポンプ |
| 3 | クロスフローろ過フィルタ |
| 4 | 上流側圧力計 |
| 5 | 下流側圧力計 |
| 6 | クロスフロー循環洗浄前の銀ナノワイヤ分散液 |
| 7 | 補給する液状媒体 |
| 10 | 循環流路 |
| 30 | ろ液 |
| 31 | 多孔質セラミックフィルタの孔（空隙） |
| 32 | 管路内部 |
| 60 | 流れの方向 |
| 61 | 粒子状の不純物 |
| 62 | 短い銀ナノワイヤ |
| 63 | 長い銀ナノワイヤ |

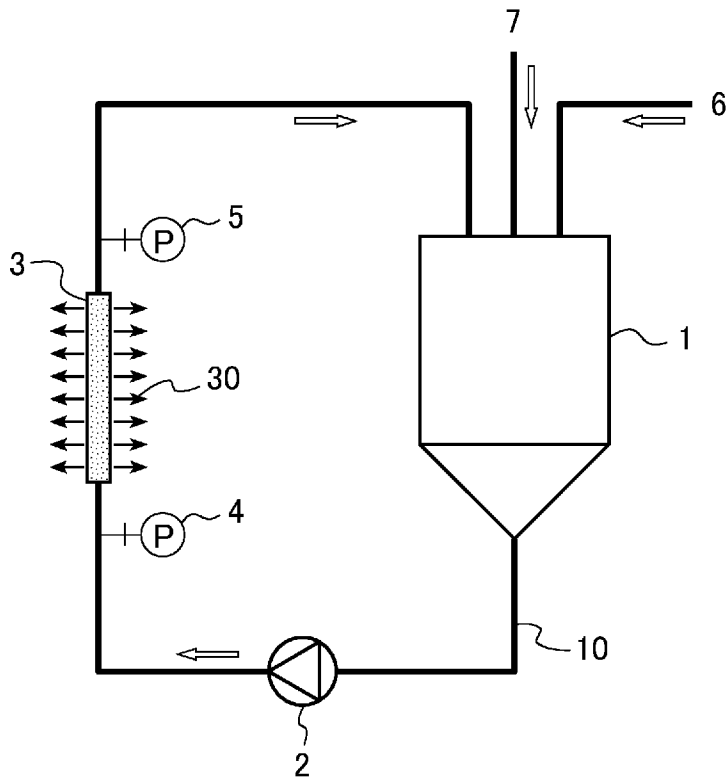
請求の範囲

- [請求項1] 表面に有機保護剤が付着している、平均直径50nm以下、平均長さ10μm以上の銀ナノワイヤであって、前記有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である銀ナノワイヤ。
- [請求項2] 前記有機保護剤はビニルピロリドン構造単位を有するポリマーである請求項1に記載の銀ナノワイヤ。
- [請求項3] 前記有機保護剤は重量平均分子量が30,000～3,000,000のポリマーである請求項1に記載の銀ナノワイヤ。
- [請求項4] 請求項1に記載の銀ナノワイヤを液状媒体中に金属銀濃度換算で0.02～5.0質量%含有する銀ナノワイヤインク。
- [請求項5] 有機保護剤の付着量が、有機保護剤と銀の総量に対し1.5～8.0質量%である銀ナノワイヤの製造方法であって、クロスフロー過フィルタを途中に有する循環流路に、有機保護剤が付着している銀ナノワイヤを液状媒体とともに循環させ、循環流路内に液状媒体を連続的または間欠的に補給しながら前記フィルタによりクロスフロー過を行うことにより、銀ナノワイヤ表面の有機保護剤の一部を洗浄除去して有機保護剤の付着量を調整する工程（クロスフロー循環洗浄工程）を有する、銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項6] クロスフロー循環洗浄工程に供する銀ナノワイヤは、平均直径が50nm以下のものである請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項7] クロスフロー循環洗浄工程に供する銀ナノワイヤは、前処理としてPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが溶解している水溶媒中に分散させる処理を受けたものである、請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。
- [請求項8] 循環させる液状媒体として水溶媒を使用する請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

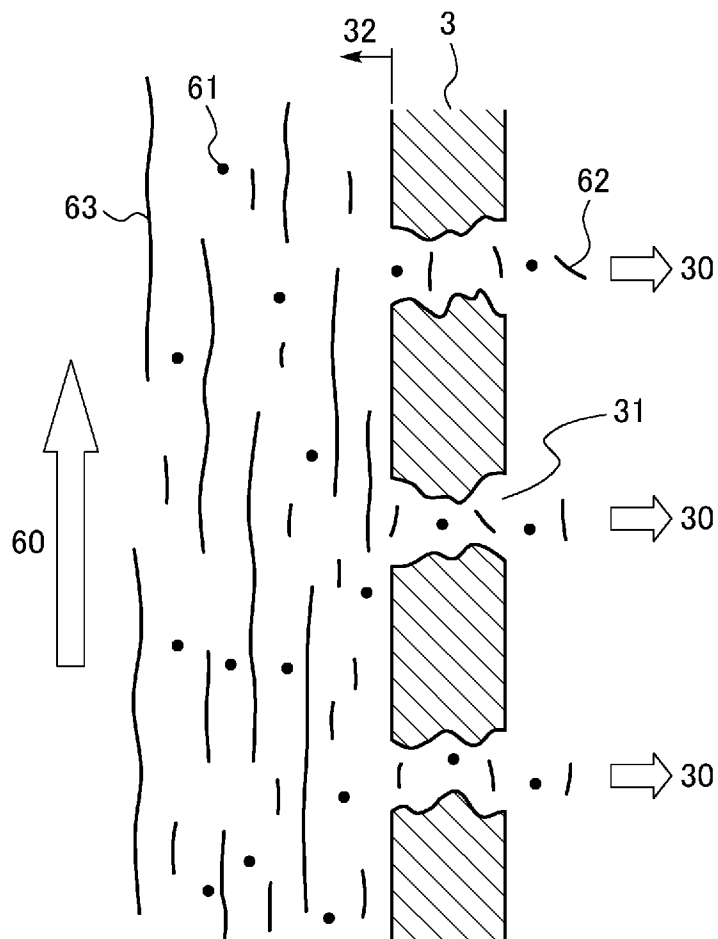
[請求項9] 循環させる液状媒体としてPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが溶解している水溶媒を使用する請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

[請求項10] 循環させる液状媒体としてPVP（ポリビニルピロリドン）、およびビニルピロリドンと他のモノマーとのコポリマーから選ばれる1種以上のポリマーが10～5000ppmの濃度で溶解している水溶媒を使用する請求項5に記載の銀ナノワイヤの製造方法。

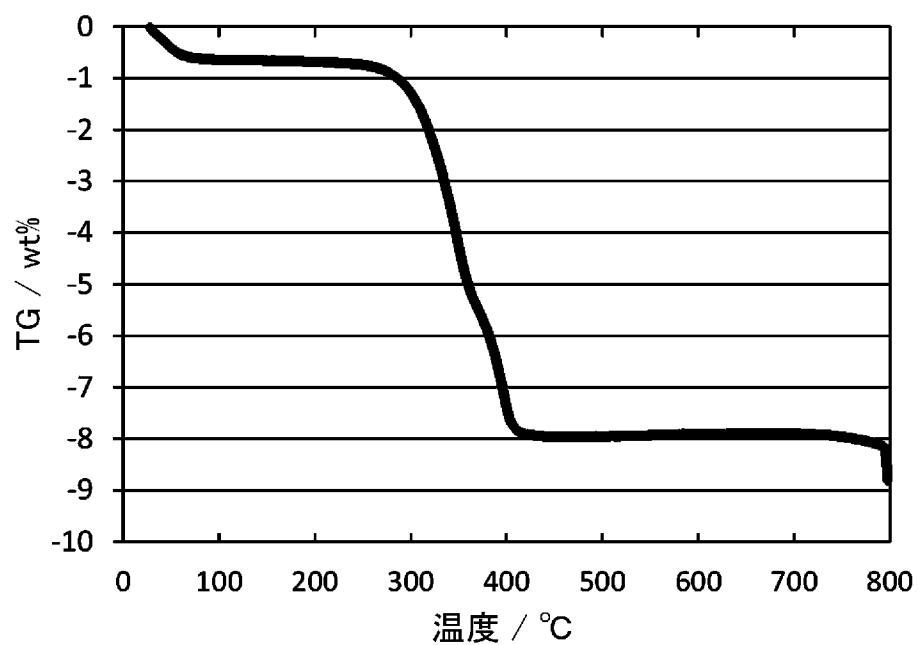
[図1]



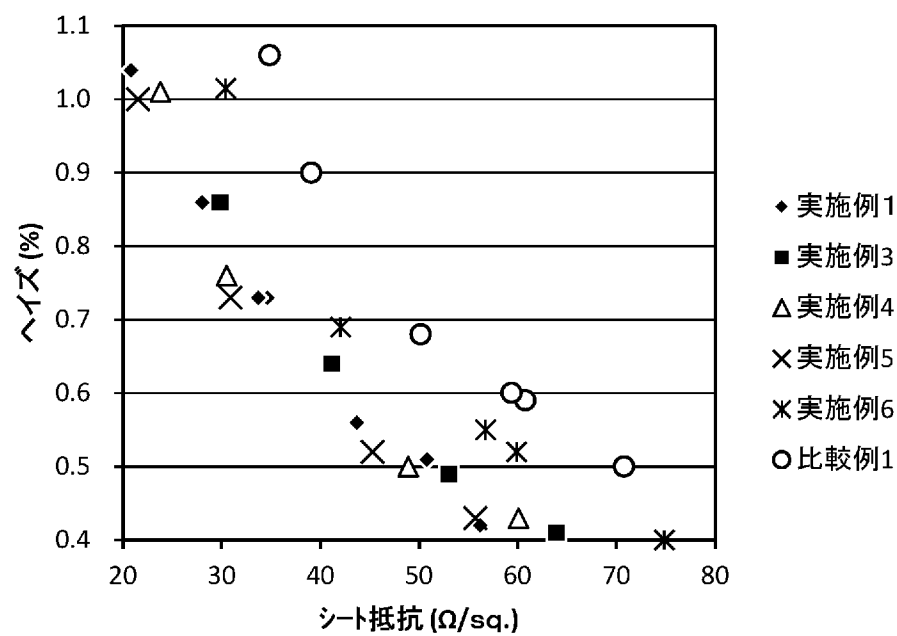
[図2]



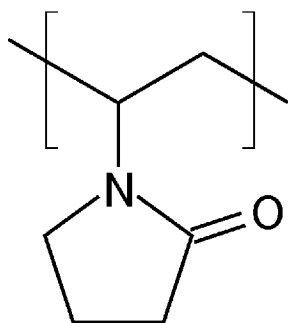
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/043781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B22F1/00 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. B22F1/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/002195 A1 (FUJIFILM CORP.) 03 January 2013, claims,	1-4
Y	paragraphs [0003], [0061], [0081] table 1 (Family: none)	5-10
Y	JP 2013-199690 A (FUJIFILM CORP.) 03 October 2013, claims,	5-10
	paragraph [0089] & WO 2013/146509 A1, claims, paragraph [0089]	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
24 January 2018 (24.01.2018)

Date of mailing of the international search report
06 February 2018 (06.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F1/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B22F1/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	W0 2013/002195 A1（富士フイルム株式会社）2013.01.03, 特許請求の範囲、第 0003 段落、第 0061 段落、第 0081 段落、表 1（ファミリーなし）	1-4 5-10
Y	JP 2013-199690 A（富士フイルム株式会社）2013.10.03, 特許請求の範囲、第 0089 段落 & W0 2013/146509 A1, 特許請求の範囲、第 0089 段落	5-10

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

米田 健志

4 E

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3425