



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2016-0129895  
(43) 공개일자 2016년11월09일

- |  |   |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/>B22F 9/24 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)<br/>B22F 1/02 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/>B22F 9/24 (2013.01)<br/>B22F 1/0025 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7027568</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년03월03일<br/>심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년10월05일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/056162</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/133453<br/>국제공개일자 2015년09월11일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>JP-P-2014-045754 2014년03월07일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인<br/>도와 홀딩스 가부시끼가이샤<br/>일본 도쿄도 치요다쿠 소토-칸다 4-초메 14반 1코</p> <p>(72) 발명자<br/>사이토 히로토시<br/>일본 1010021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4-14-1<br/>도와 일렉트로닉스 머터리얼즈 가부시끼가이샤 내<br/>고다마 다이스케<br/>일본 1010021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4-14-1<br/>도와 일렉트로닉스 머터리얼즈 가부시끼가이샤 내<br/>사토 기미타카<br/>일본 1010021 도쿄도 치요다쿠 소토칸다 4-14-1<br/>도와 일렉트로닉스 머터리얼즈 가부시끼가이샤 내</p> <p>(74) 대리인<br/>장훈</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 21 항

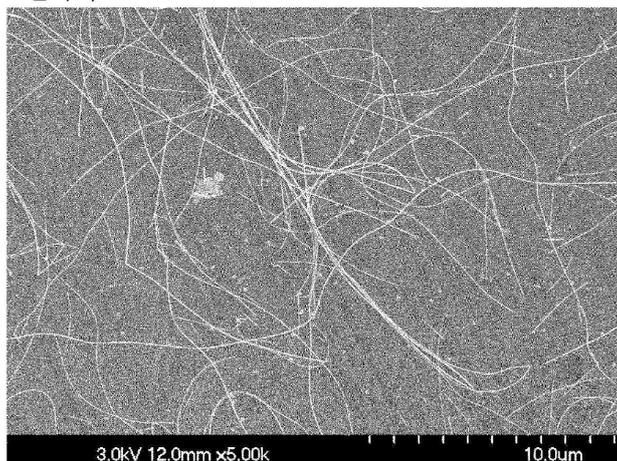
(54) 발명의 명칭 은나노 와이어의 제조 방법 및 은나노 와이어 및 이를 사용한 잉크

**(57) 요약**

은 화합물을 용해시킨 알코올 용매 중에서 은을 와이어상으로 환원 석출시키는 은나노 와이어의 제조 방법에 있어서, 염화물, 브롬화물, 알칼리 금속 수산화물, 알루미늄염 및, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머의 중합 조성을 갖는 공중합체인 유기 보호제가 용해되어 있는 알코올 용매 중에서 상기 석출을 진행시키는 것, 상기 용매에 용해시키는 알루미늄염의 Al 총량과 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량의 몰비 Al/OH를 0.01 내지 0.40으로 하는 것, 상기 용매에 용해시키는 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량과 은 화합물의 Ag 총량의 몰비 OH/Ag를 0.005 내지 0.50으로 하는 은나노 와이어의 제조 방법에 의해, 투명 도전체의 제조에 적합한 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상인 가늘고, 긴 은나노 와이어를 안정적으로 제조한다.

**대표도** - 도1

실시예 1



(52) CPC특허분류

*B22F 1/02* (2013.01)

*H01B 1/02* (2013.01)

*B22F 2301/255* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

은 화합물을 용해시킨 알코올 용매 중에서 은을 와이어상으로 환원 석출시키는 은나노 와이어의 제조 방법에 있어서,

염화물, 브롬화물, 알칼리 금속 수산화물, 알루미늄염 및 유기 보호제가 용해되어 있는 알코올 용매 중에서 상기 석출을 진행시키는 것,

상기 용매에 용해시키는 알루미늄염의 Al 총량과 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량의 몰비 Al/OH를 0.01 내지 0.40으로 하는 것,

상기 용매에 용해시키는 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량과 은 화합물의 Ag 총량의 몰비 OH/Ag를 0.005 내지 0.50으로 하는 것

을 특징으로 하는 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 유기 보호제는 비닐피롤리돈과 다른 모노머의 공중합체인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항에 있어서, 유기 보호제는 비닐피롤리돈과 다른 모노머의 중합 조성을 갖는 공중합체이고, 이의 조성은 다른 모노머 0.1 내지 10질량%, 잔부 비닐피롤리돈인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서, 유기 보호제는 비닐피롤리돈과 다른 양이온성 모노머의 중합 조성을 갖는 공중합체이고, 이의 조성은 다른 양이온성 모노머 0.1 내지 10질량%, 잔부 비닐피롤리돈인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항에 있어서, 유기 보호제는 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머의 중합 조성을 갖는 공중합체이고, 이의 조성은 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머 0.1 내지 10질량%, 잔부 비닐피롤리돈인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 용매인 알코올이 폴리올인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 알코올 용매는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올), 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 글리세린의 1종 이상으로 이루어지는 것인, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨의 1종 이상을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

#### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄염으로서 질산알루미늄을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 10**

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 알루미늄염으로서 염화알루미늄을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 염화물로서 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 구리의 염화물 중 1종 이상을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 12**

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 브롬화물로서 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨의 브롬화물 중 1종 이상을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 은 화합물로서 질산은을 사용하는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 은의 환원 석출을 60℃ 이상 또한 사용하는 용매 알코올의 비점 이하의 온도 범위에서 진행시키는, 은나노 와이어의 제조 방법.

**청구항 15**

비닐피롤리돈과 다른 모노머의 공중합체로 피복된 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상의 은나노 와이어.

**청구항 16**

양이온성의 유기 보호제로 피복된 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상의 은나노 와이어.

**청구항 17**

비닐피롤리돈과 다른 양이온성 모노머의 공중합체로 피복된 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상의 은나노 와이어.

**청구항 18**

비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머의 공중합체로 피복된 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상의 은나노 와이어.

**청구항 19**

제15항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 평균 길이(nm)와 평균 직경(nm)의 비를 평균 종횡비라고 부를 때, 평균 종횡비가 250 이상인, 은나노 와이어.

**청구항 20**

제15항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 성분 중, Al을 100 내지 1000ppm 함유하는, 은나노 와이어.

**청구항 21**

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 은나노 와이어를 액상 매체 중에 0.05 내지 5.0질량% 함유하는 은나노 와이어 잉크.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 투명 도전체를 형성하는 재료 등으로서 유용한 은나노 와이어의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 이

[0001]

의 은나노 와이어, 및 이를 이용한 은나노 와이어 잉크에 관한 것이다.

**배경 기술**

- [0002] 본 명세서에서는 굵기가 200nm 정도 이하의 미세한 금속 와이어의 모음을 「나노와이어(nanowires)」라고 부른다. 분말에 비유하면, 개개의 와이어는 분말을 구성하는 「입자」에 상당하고, 나노와이어(nanowires)는 입자의 모음인 「분말」에 상당한다.
- [0003] 은나노 와이어는 투명 기재에 도전성을 부여하기 위한 도전 소재로서 유망시 되고 있다. 은나노 와이어를 함유하는 액(은나노 와이어 잉크)을 유리, PET(폴리에틸렌테레프탈레이트), PC(폴리카보네이트) 등의 투명 기재에 코팅한 뒤, 액상 성분을 증발 등에 의해 제거시키면, 은나노 와이어는 당해 기재 위에서 서로 접촉함으로써 도전 네트워크를 형성하므로, 투명 도전체를 실현할 수 있다. 종래, 투명 도전 재료로서는 ITO에 대표되는 금속 산화물막이 주로 투명 전극 등의 용도에 사용되고 있다. 그러나, 금속 산화물막은 성막 비용이 높은 것이나, 굴곡에 약하고 최종 제품의 플렉시블화를 막는 요인이 되는 것 등의 결점을 갖고 있다. 또한, 투명 도전체의 주요 용도 중 하나인 터치 패널 센서의 도전성 필름에는 높은 투명성과 높은 도전성이 요구되지만, 요즈음 시인성에 관한 요구도 더욱 엄격해졌다. 종래의 ITO 필름에서는 도전성을 벌기 위해서는 ITO층의 두께를 증대시킬 필요가 있지만, 두께의 증대는 투명성의 저하를 초래하고, 시인성의 개선에는 이르지 못한다.
- [0004] 은나노 와이어는 ITO에 대표되는 금속 산화물막에 특유한 상기 결점을 극복하여 유망하다.
- [0005] 은나노 와이어의 제조 방법으로서, 에틸렌글리콜 등의 폴리올 용매에 은 화합물을 용해시켜, 할로젠 화합물과 보호제인 PVP(폴리비닐피롤리돈) 존재하에서, 용매인 폴리올의 환원력을 이용하여 선상 형상의 금속 은을 석출시키는 방법이 알려져 있다(특허문헌 1, 2, 비특허문헌 1).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: US2005/0056118호 공보  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: US2008/0003130호 공보

**비특허문헌**

- [0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: J. of Solid State Chem. 1992, 100, 272-280

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 상기 공지된 수법에 의하면, 표면이 PVP에 의해 보호된 은나노 와이어를 수득할 수 있다. PVP는 은나노 와이어를 수율 좋게 합성하므로 유용한 물질이고, 많은 사례가 문헌 등에 소개되어 있다.
- [0009] 은나노 와이어는 그 직경이 가늘고, 또한 길이가 길수록, 높은 투명성과 높은 도전성을 양립시켜 유리하다. PVP를 사용하여 합성된 종래의 은나노 와이어는, 터치 패널 센서 등의 용도로 향후 더욱 엄격해지는 것이 예상되는 요구 특성(투명성과 도전성이 한층 더 높은 레벨에서의 양립)을 고려하면, 반드시 만족할 수 있는 것은 아니다.
- [0010] 또한, PVP를 사용하여 합성한 은나노 와이어는 액상 매체 중에서의 은나노 와이어의 분산 안정성에 대해서도 개선이 요망된다. 구체적으로는, 은나노 와이어를 잉크화하였을 때에 침전하기 쉽다는 문제가 있다. 액상 매체 중에서의 은나노 와이어의 분산성은 보호제의 종류에 크게 의존한다. 보다 자세한 것은 용매와 은나노 와이어의 용해도 파라미터의 차이의 정도나, 유기 보호제의 정전적 반발력, 입체 장애 효과 등에 의존한다.
- [0011] 본 발명은 가늘고, 긴 은나노 와이어를 안정적으로 제조하기 위한 새로운 기술을 개시하는 것이다. 그리고, 그 기술에 의해, 액상 매체 중에서의 분산 안정성의 개선에 유효한 은나노 와이어를 제공하고자 하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 은 화합물을 용해시킨 알코올 용매 중에서 은을 와이어상으로 환원 석출시키는 은나노 와이어의 제조 방법에 있어서,
- [0013] 염화물, 브롬화물, 알칼리 금속 수산화물, 알루미늄염 및 유기 보호제가 용해되어 있는 알코올 용매 중에서 상기 석출을 진행시키는 것,
- [0014] 상기 용매에 용해시키는 알루미늄염의 Al 총량과 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량의 몰비 Al/OH를 0.01 내지 0.40으로 하는 것,
- [0015] 상기 용매에 용해시키는 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량과 은 화합물의 Ag 총량의 몰비 OH/Ag를 0.005 내지 0.50으로 하는 것,
- [0016] 을 특징으로 하는 은나노 와이어의 제조 방법이 제공된다.
- [0017] 유기 보호제로서, 비닐피롤리돈과 다른 모노머의 공중합체를 적용할 수 있다. 그 중합 조성은, 예를 들면 다른 모노머 0.1 내지 10질량%, 잔부 비닐피롤리돈으로 하는 것이 바람직하다. 상기의 「다른 모노머」로서는 양이온성 모노머가 적합하다. 「다른 모노머」의 구체적인 예로서, 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium) 염 모노머를 들 수 있다.
- [0018] 용매의 알코올로서는 글리콜류가 적합하다. 예를 들면 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올), 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 글리세린 등을 들 수 있다. 1종 또는 2종 이상의 알코올로 이루어지는 알코올 용매를 사용할 수 있다.
- [0019] 알칼리 금속 수산화물로서는, 예를 들면 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨의 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0020] 알루미늄염으로서, 예를 들면 질산알루미늄이나, 염화알루미늄을 들 수 있다. 염화알루미늄을 사용하는 경우에는, 후술하는 염화물의 일부 또는 전부를 이것으로 조달하는 것이 가능하다.
- [0021] 염화물로서는, 예를 들면 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨, 구리의 염화물 중 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0022] 브롬화물로서는, 예를 들면 수소, 리튬, 나트륨, 칼륨의 브롬화물 중 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0023] 은 화합물로서는 질산은을 사용할 수 있다.
- [0024] 상기 은의 환원 석출을 60℃ 이상 또한 사용하는 용매 알코올의 비점 이하의 온도 범위에서 진행시키는 것이 바람직하다.
- [0025] 상기의 제조 방법에 따르면, 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상의 은나노 와이어를 수득할 수 있다. 평균 길이(nm)와 평균 직경(nm)의 비를 평균 중횡비라고 부를 때, 평균 중횡비가 250 이상인 것이 특히 바람직하다. 여기에서, 평균 직경, 평균 길이, 평균 중횡비는 이하의 정의에 따른다.
- [0026] [평균 직경]
- [0027] 현미경 화상(예를 들면 FE-SEM 화상) 위에서, 어떤 1개의 금속 와이어의 투영상에 있어서, 굽기 방향 양측의 윤곽에 접하는 내접원의 직경을 와이어 전체 길이에 걸쳐 측정했을 때의 상기 직경의 평균값을, 그 와이어의 직경이라고 정의한다. 그리고, 나노와이어(nanowires)를 구성하는 개개의 와이어의 직경을 평균한 값을, 당해 나노와이어의 평균 직경이라고 정의한다. 평균 직경을 산출하기 위해서는, 측정 대상의 와이어의 총수를 100 이상으로 한다.
- [0028] [평균 길이]
- [0029] 상기와 같은 현미경 화상 위에서, 어떤 1개의 금속 와이어의 투영상에 있어서, 그 와이어의 굽기 중앙(즉 상기 내접원의 중심) 위치를 통하는 선의, 와이어의 일단으로부터 타단까지의 길이를 그 와이어의 길이라고 정의한다. 그리고, 나노와이어(nanowires)를 구성하는 개개의 와이어의 길이를 평균한 값을, 당해 나노와이어의 평균 길이라고 정의한다. 평균 길이를 산출하기 위해서는, 측정 대상의 와이어의 총수를 100 이상으로 한다.
- [0030] 본 발명에 따른 은나노 와이어는 매우 가늘고 긴 형상의 와이어로 구성되어 있다. 그러므로, 회수된 은나노 와이어는 직선적인 로드 형상보다, 오히려 곡선적인 끈 형상의 형태를 나타내는 경우가 많다. 발명자들은 이러한

곡선적인 와이어에 대하여, 상기의 와이어 길이를 화상 위에서 효율적으로 측정하기 위한 소프트웨어를 작성하여, 데이터 처리에 이용하고 있다.

[0031] [평균 종횡비]

[0032] 상기의 평균 직경 및 평균 길이를 하기 (1)식에 대입함으로써 평균 종횡비를 산출한다.

[0033] [평균 종횡비]=[평균 길이(nm)]/[평균 직경(nm)] ... (1)

[0034] 상기의 제조 방법에 의해 은나노 와이어를 합성하면, 와이어 표면은 사용한 유기 보호제에 의해 피복된다. 본 발명에 따르면, 양이온성의 유기 보호제로 피복된 은나노 와이어를 수득할 수도 있다. 특히, 비닐피롤리돈과 다른 모노머의 공중합체, 바람직하게는 비닐피롤리돈과 다른 양이온성 모노머의 공중합체로 피복된 은나노 와이어가 제공된다. 예를 들면, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머의 공중합체로 피복된 은나노 와이어를 들 수 있다. 또한, 상기의 제조 방법에 의하면, 금속 원소 중, Al을 질량 비율로 100 내지 1000ppm 함유하는 금속 나노와이어를 수득할 수 있다.

[0035] 또한, 본 발명에서는 상기의 제조 방법으로 수득된 은나노 와이어를 액상 매체 중에 0.05 내지 5.0질량% 함유하는 은나노 와이어 잉크가 제공된다.

**발명의 효과**

[0036] 본 발명에 의하면, 가늘고, 긴 은나노 와이어를 안정적으로 제조할 수 있다. 특히 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상이고, 평균 종횡비가 250 이상인 은나노 와이어를 비교적 용이하게 제조할 수 있다. 이렇게 가늘고, 긴 은나노 와이어는 투명 도전체의 투명성 및 도전성의 향상에 유리하다. 또한, 알루미늄염을 사용함으로써 PVP 이외의 유기 보호제를 적용한 수율 좋은 은나노 와이어의 합성이 가능하게 되었다. 그에 따라, 분산 안정성을 개선한 은나노 잉크를 수득할 수 있다. 분산 안정성이 좋은 은나노 잉크는 투명 기재 위로의 코팅 공정에 있어서, 와이어의 침강이나 국소 편재를 회피하기 위한 시간적 여유가 증대하고, 보다 고품질의 투명 도전체를 저비용으로 제조하여 매우 유용하다.

**도면의 간단한 설명**

- [0037] 도 1은 실시예 1에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 2는 실시예 2에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 3은 실시예 3에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 4는 실시예 4에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 5는 실시예 5에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 6은 실시예 6에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 7은 실시예 7에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 8은 실시예 8에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 9는 실시예 9에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 10은 실시예 10에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 11은 실시예 11에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 12는 비교예 2에서 수득된 은나노 와이어의 SEM 사진.
- 도 13은 비교예 6에서 수득된 은 입자의 SEM 사진.
- 도 14는 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 구조식.
- 도 15는 디알릴디메틸암모늄클로라이드의 구조식.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0038] [알코올 용매]

- [0039] 본 발명에서는 알코올 용매 중에서 그 알코올의 환원력을 이용하여 은을 석출시키는 수법을 적용한다. 알코올의 종류로서는, 은에 대하여 적당한 환원력을 갖고, 금속 은을 와이어상으로 석출시킬 수 있는 것이 선택된다. 현시점에서, 에틸렌글리콜에 대표되는 폴리올이 은나노 와이어의 생성에 비교적 적합하다고 하지만, 향후의 연구에 의해, 적용 가능한 많은 알코올류가 확인된다고 생각된다. 발명자들은 이미, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올), 1,3-프로판디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 글리세린의 1종 이상으로 이루어지는 알코올 용매 중에서, 공업적으로 실용 가능한 수율로, 가늘고 긴 은나노 와이어의 합성에 성공하였다. 이들 알코올은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종 이상 혼합하여 사용하여도 좋다.
- [0040] [은 화합물]
- [0041] 은나노 와이어를 환원 석출시키기 위한 은 원으로서, 용매에 가용한 은 화합물을 사용한다. 예를 들면, 질산은, 아세트산은, 산화은, 염화은 등을 들 수 있지만, 용매에 대한 용해성이나 비용을 고려하면 질산은(AgNO<sub>3</sub>)이 사용하기 쉽다. 사용하는 알코올 용매의 총량에 대한 Ag 첨가량은 용매 1L당 Ag 0.001 내지 0.1몰의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.025 내지 0.080몰의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0042] [염화물]
- [0043] 알코올 용매 중에서 금속 은을 와이어상으로 환원 석출시키기 위해서는, 석출의 성장 방향으로 이방성을 갖게 하는 작용을 갖는 염화물 이온의 존재가 필요하다. 염화물 이온은 핵 생성한 금속 은의 특정한 결정면을 신속히 에칭하여 다중쌍정의 생성을 촉진하고, 그에 따라 와이어가 되는 핵정의 존재 비율을 높이는 효과를 갖는다고 생각된다. 염화물 이온원으로서, 용매인 알코올에 용해하는 염화물이면 다양한 것이 적용 대상이 된다. 유기 염소 화합물인 TBAC(테트라부틸암모늄클로라이드; (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NC1) 등도 대상이 된다. 공업상 입수하기 쉽고, 가격이 저렴한 염화나트륨(NaCl), 염화칼륨(KCl), 염화수소(HCl), 염화리튬(LiCl) 등이 적합한 대상이 된다. 또한, 알코올 용매에 가용한 염화구리(II)(CuCl<sub>2</sub>)를 사용하여도 좋다. 사용하는 알코올 용매의 총량에 대한 염화물의 첨가량은 용매 1L당 Cl량으로서 0.00001(1×10<sup>-5</sup>) 내지 0.01몰의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.00005(5×10<sup>-5</sup>) 내지 0.01몰의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0044] [브롬화물]
- [0045] 브롬화물 이온도, 금속 은의 석출 성장 방향으로 이방성을 갖게 하는 작용을 갖는다. 다양한 검토 결과, 알코올 용매 중에 상술한 염화물 이온에 더하여, 브롬화물 이온을 존재시켜 두는 것이, 평균 직경 50nm 이하, 평균 길이 10 $\mu$ m 이상이라는 가늘고 긴 은나노 와이어를 수득하여 매우 유효한 것을 알았다. 브롬화물 이온원로서는, 용매인 알코올에 용해하는 브롬화물이면 다양한 것이 적용 대상이 된다. 유기 브롬 화합물인 CTAB(브롬화세틸트리메틸암모늄; (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br) 등도 대상이 된다. 공업상 입수하기 쉽고, 가격이 저렴한 브롬화나트륨(NaBr), 브롬화칼륨(KBr), 브롬화수소(HBr), 브롬화리튬(LiBr) 등이 적합한 대상이 된다. 브롬화물의 첨가량은 매우 미량이지만, 이방성을 갖게 하기 위해서는 매우 유효한 첨가물이다. 사용하는 알코올 용매의 총량에 대한 브롬화물의 첨가량은 용매 1L당 Br 양으로서 0.000001(1×10<sup>-6</sup>) 내지 0.001(1×10<sup>-3</sup>) 몰의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.000005(5×10<sup>-6</sup>) 내지 0.001(1×10<sup>-3</sup>) 몰의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0046] [알루미늄염 및 알칼리 금속 수산화물]
- [0047] 발명자들은 은을 석출시키는 용매 중에 알루미늄염과, 알칼리 금속 수산화물을 소정 비율로 용해시켜 둠으로써, 중형비가 큰 은나노 와이어를 효과적으로 합성할 수 있는 것을 찾아내었다. 이러한 현상의 메커니즘에 대해서는 현시점에서 불분명하지만, 알루미늄 이온에는 은이 와이어상으로 성장하기 위한 결정면을 활성화하는 작용이나, 환원 속도를 향상시키는 작용이 있는 것이 아닌지 추측되고, 그러한 작용은 수산화물 이온의 적정 존재하에서 발휘되는 것이라고 생각된다.
- [0048] 또한, 알루미늄염을 함유하는 용매 중에서 합성한 은나노 와이어에는 Al의 존재가 확인된다. 발명자들의 조사에 의하면, 금속 성분 중 Al을 100 내지 1000ppm 함유하는 금속 나노와이어는 직경의 균일성이 높고, 가늘고 긴 비교적 국소적인 꺾임이나 구부러짐이 생기기 어려운 경향을 확인하였다. 이러한 은나노 와이어는 잉크화의 조작이나, 기재로의 코팅의 조작에 있어서 취급성이 우수하다. Al을 150ppm 이상 함유하는 은나노 와이어인 것이 보다 바람직하고, 200 내지 800ppm인 것이 보다 적합한 대상이 된다.
- [0049] 본 명세서에서는, 용매에 용해시키는 알루미늄염의 Al 총량과 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량의 몰

비를 「Al/OH」로 표기하고, 이하, 이 몰비를 단지 「Al/OH 몰비」라고 부르는 경우가 있다. 상세한 검토 결과, Al/OH 몰비를 0.01 내지 0.40으로 함으로써, 가늘고, 긴 은나노 와이어를 합성할 수 있다. Al/OH 몰비가 지나치게 높으면 알코올 용매에 의한 환원력이 저하하고, 당해 용매 중에 용해되어 있는 은 이온 또는 은 착체를 금속 은으로 환원시킬 수 없다. Al/OH 몰비가 지나치게 낮으면 평균 종횡비가 크고, 긴 와이어를 합성하는 것이 어렵게 된다.

[0050] 다만, Al/OH 몰비가 적정 범위에 있어도, 은에 대한 알칼리 수산화물의 양이 지나치게 많으면 산화은을 주체로 한 합성물이 다량으로 형성되어, 와이어를 합성할 수 없게 된다. 반대로 은에 대한 알칼리 수산화물의 양이 지나치게 적으면 은의 환원 반응이 생기기 어려워진다. 본 명세서에서는, 용매에 용해시키는 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량과 은 화합물의 Ag 총량의 몰비를 「OH/Ag」로 표기하고, 이하, 이 몰비를 단지 「OH/Ag 몰비」라고 부르는 경우가 있다. 상세한 검토 결과, OH/Ag 몰비는 0.005 내지 0.50의 범위로 하는 것이 바람직하다.

[0051] 알칼리 금속 수산화물로서는, 공업적으로는 예를 들면 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨의 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.

[0052] 알루미늄염으로서 질산알루미늄이나, 염화알루미늄이 적용 대상이 된다. 질산알루미늄은 질산알루미늄 9수화물  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 로서 첨가하여도 좋다. 염화알루미늄을 사용할 경우, 상술한 염화물을 검할 수 있다.

[0053] [유기 보호제]

[0054] 유기 보호제는 환원 반응에서 석출한 은나노 와이어의 표면을 덮고, 조대 성장을 억제하는 작용을 갖는다. 또한, 수득된 은나노 와이어의 표면에 존재하는 유기 보호제는 액상 매체로의 분산성을 확보하는 작용을 갖는다. 은의 석출을 일방향에만 우선적으로 생기게 하여 은나노 와이어를 합성하기 위해서 유효한 유기 보호제로서는 PVP(폴리비닐피롤리돈)가 알려져 있다. 그러나, PVP를 사용하여 합성한 은나노 와이어는 분산 안정성이 양호한 은나노 와이어 잉크를 수득하는 것이 어렵다. 즉, 은나노 와이어를 잉크화하였을 때에 침전하기 쉽다.

[0055] 발명자들은 상술한 알루미늄염이 용해되어 있는 상태에서 은의 환원 석출을 실시하면, 은의 일방향 석출의 경향이 강해져, 유기 보호제에 PVP를 사용하지 않는 경우에도, 가늘고, 긴 양호한 형상의 은나노 와이어를 수율 좋게 합성할 수 있게 되는 것을 찾아내었다. PVP를 대신하여 적용 가능한 새로운 유기 보호제에 대해서는 향후 연구가 진전됨에 따라, 다양한 것이 확인될 가능성이 있다. 현시점에서, 비닐피롤리돈과 다른 모노머의 중합 조성을 갖는 공중합체가 매우 유효하다. 이 중합 조성은 다른 양이온성 모노머 0.1 내지 10질량%, 잔부 비닐피롤리돈인 것이 바람직하다. 또한, 중합 조성을 갖는다는 것은 모노머들이 공중합된 구조를 갖는 것을 의미하고, 실제의 제조 과정에서 이들 모노머들 사이에서의 중합 반응 과정을 거친 화합물인지의 여부는 관계없다.

[0056] 본 발명에서는 특히, 상기 「다른 모노머」가 양이온성 모노머인 유기 보호제를 적용할 수 있다. 이 경우에는 공중합체로서도 양이온성을 나타낸다. 이 종류의 유기 보호제로 피복된 은나노 와이어는 알코올이나 물 등, 극성이 큰 액상 매체로 PVP보다도 정전적 반발력이 강하고, 우수한 분산 안정성을 나타낸다. 그리고, 그 우수한 분산성을 나타내는 액상 매체에 극성이 작은 용매 물질을 첨가하면, 은나노 와이어는 신속히 응집한다. 이 성질을 이용하면, 예를 들면, 은나노 와이어를 합성 후의 알코올 용매에 아세톤, 톨루엔, 헥산, 케로신 등, 극성이 작은 액을 첨가하여 용매의 극성을 낮춤으로써 신속히 응집하기 때문에, 세정·회수를 매우 간편하게 할 수 있는 등 공업적으로도 우수한 특성을 갖는다. 이 응집한 것에, 다시 극성이 큰 물 등의 용매를 첨가하면, 양호한 분산성을 나타내는 것도 확인되었다. 양이온성의 유기 보호제로서, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄(Diallyldimethylammonium)염 모노머의 중합 조성을 갖는 것을 예시할 수 있다.

[0057] [제조 방법]

[0058] 종래, 은 화합물이 용해되어 있는 알코올 용매 중에서, 할로젠 화합물 및 유기 보호제의 존재하에서, 용매인 알코올의 환원력에 의해 은나노 와이어를 수득하는 수법이 알려져 있다. 이 경우, 금속 은을 와이어상으로 석출시키기 위한 유기 보호제로서 PVP가 적합하다고 한다. 본 발명에서도 이러한 알코올 용매의 환원력을 이용하여 은나노 와이어를 생성시킨다. 다만, 본 발명에서는 알코올 용매 중에 염화물, 브롬화물, 알루미늄염, 알칼리 금속 수산화물 및 유기 보호제가 용해되어 있는 상황하에서 은을 환원 석출시킨다. 이때, 상술한 바와 같이, 용매에 용해시키는 알루미늄염의 Al 총량과 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량의 몰비 Al/OH를 0.01 내지 0.40으로 하고, 또한 용매에 용해시키는 알칼리 금속 수산화물의 수산화물 이온 총량과 은 화합물의 Ag 총

량의 몰비 OH/Ag를 0.005 내지 0.50으로 한다.

- [0059] 은의 환원 석출 반응을 진행시키는 온도는 60℃ 이상 용매의 비점 이하의 범위에서 설정할 수 있다. 비점은 반응 용기 내의 용매 액면이 접하는 기상 공간의 압력에서의 비점이다. 복수 종류의 알코올을 혼합하여 용매로 할 경우, 가장 비점이 낮은 알코올의 비점 이하의 온도로 하면 좋다. 다만, 온화하게 반응을 진행시키는 관점에서 비등을 피하고, 비점보다 낮은 온도로 관리하는 것이 바람직하다. 예를 들면 용매로서 에틸렌글리콜을 사용하고, 대기압하에서 반응을 진행시킬 경우, 에틸렌글리콜의 비점은 약 197℃이지만, 60 내지 185℃에서 반응을 진행시키는 것이 바람직하고, 80 내지 175℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 반응 시간은 10 내지 1440분의 범위로 하면 좋다.
- [0060] 순서로서는 알코올 용매 중에 은 화합물 이외의 각 물질을 용해시켜 두고, 그 용매(이하 「용액 A」라고 함)의 온도가 소정의 반응 온도에 도달한 뒤에, 은 화합물을 용액 A 중에 첨가하는 것이 바람직하다. 은 화합물은, 미리 별도의 용기에서 상기 용매와 동종의 알코올 용매에 용해시켜 두고, 그 은 함유액(「용액 B」라고 함)을 용액 A 중에 혼합하는 방법으로 첨가할 수 있다. 용액 A에 혼합하기 전의 용액 B는 상온 부근의 온도(예를 들면 15 내지 40℃)로 하는 것이 바람직하다. 용액 B의 온도가 지나치게 낮으면 은 화합물의 용해에 시간이 걸리고, 지나치게 높으면 용액 B 중의 알코올 용매의 환원력에 의해 용액 A에 혼합하기 전의 단계에서 은의 환원 반응이 일어나기 쉬워진다. 질산은 등, 알코올 용매에 녹기 쉬운 은 화합물은 고체인 채로 상기 용액 A 중에 첨가하여도 좋다. 은 화합물의 첨가는 전량을 한번에 첨가하는 방법이나, 일정 시간 내에 단속적 또는 계속적으로 첨가하는 방법을 채용할 수 있다. 반응 진행 중에는 액의 교반을 계속한다. 또한, 반응 진행중에 용액 A의 액면이 접하는 기상의 분위기는 대기 또는 질소로 할 수 있다.
- [0061] 은의 석출 반응이 종료된 뒤, 은나노 와이어를 함유하는 슬러리를 원심분리나 데칸테이션 등의 수단을 사용하여 고액 분리하여 고형분을 회수한다. 데칸테이션은 정치한 채 2 내지 2주일 정도 걸려 농축을 실시하여도 좋고, 슬러리에 아세톤, 톨루엔, 헥산, 케로신 등 극성이 작은 용매를 적어도 1종류 이상 첨가하고, 침강 속도를 빠르게 하여 농축하여도 좋다. 원심 분리의 경우에는, 반응 후의 슬러리를 그대로 원심 분리기에 넣어 은나노 와이어를 농축하면 좋다.
- [0062] 농축 후, 상청을 제거한다. 그 후에 물이나 알코올 등 극성이 큰 용매를 첨가하여, 은나노 와이어를 재분산시키고, 또한 원심 분리나 데칸테이션 등의 수단을 사용하여 고액 분리하여 고형분을 회수한다. 이 재분산과 농축의 공정(세정)을 반복하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0063] 세정 후의 고형분은 유기 보호제를 표면에 갖는 은나노 와이어를 주체로 하는 것이다. 이 은나노 와이어는 목적에 따라 적절한 액상 매체 중에 분산시킨 분산액으로서 보관할 수 있다. 이 은나노 와이어 분산액은 각종 용도에 있어서, 은나노 와이어 공급원으로서 이용할 수 있다.
- [0064] 은나노 와이어 분산액에 코팅 장치, 인쇄 장치의 방식에 따라 적절한 점도로 조정하기 위해서 점도 조정제를 첨가하고, 또한 기재와의 밀착성을 확보하기 위해서 필요에 따라 바인더를 첨가한다. 또한 필요에 따라 분산제 등을 첨가한다. 이렇게 하여, 각종 용도에 적합한 은나노 잉크를 준비한다. 은나노 와이어 잉크 중의 은나노 와이어의 함유량은, 예를 들면 0.05 내지 5.0질량%의 범위에서 조정할 수 있다.
- [0065] 이 은나노 와이어 잉크를 투명 기재인 PET 필름, PC, 유리 등에 도포하고, 액체 성분을 증발 등에 의해 제거하여 건조시킴으로써, 투명 도전체를 구축할 수 있다.
- [0066] [은나노 잉크의 분산 안정성]
- [0067] 분산 안정성은 은나노 와이어 잉크를 작성 후, 그 잉크를 수용한 용기를 정치하고, 잉크 작성 직후 및 소정 시간 경과 후에 은나노 와이어 잉크를 기재에 도포하여, 건조 도막으로 하고, 이 건조 도막에 대해서 시트 저항을 측정함으로써 평가할 수 있다. 은나노 와이어의 분산 안정성이 양호한 잉크에서는 작성 직후, 4시간 후, 8시간 후의 각각의 잉크를 도포하여 수득한 시트 저항값이 대부분 변화되지 않고 일정해진다. 분산 안정성이 나쁜 잉크에서는 은나노 와이어의 침전에 기인하여 잉크의 액 중에 분산되어 있는 은나노 와이어의 농도가 저하하고, 4시간 후, 8시간 후와 경과 시간이 긴 잉크로 형성한 도막만큼, 시트 저항값이 높아진다. 이러한 분산 안정성이 나쁜 잉크는 용기 내의 잉크를 눈으로 보면 8시간 후에 상청이 투명해지는 것을 확인할 수 있다.
- [0068] 이 분산 안정성은 투명 도전체의 제조상 매우 중요하다. 은나노 와이어의 중요한 용도 중 하나로 투명 도전 필름이 있다. 이 제조 과정에서는 투명 기재인 PET 필름 위에, 코팅 장치에 의해 Roll to Roll로 연속적으로 은나노 잉크가 코팅 되고, 그 연속 코팅 시간은 길 때는 한나절이나 된다. 그 사이, 은나노 와이어 잉크는 코팅 장치의 잉크 탱크 중에 수용되어 있지만, 은나노 와이어의 분산 안정성이 나쁘면, 이 잉크 탱크 내에서 은나노

와이어가 침전·응집을 일으켜 품질이 안정된 코팅층을 형성하는 것이 곤란해진다.

- [0069] 실시예
- [0070] [실시예 1]
- [0071] 알코올 용매로서 에틸렌글리콜, 은 화합물로서 질산은, 염화물로서 염화나트륨, 브롬화물로서 브롬화나트륨, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화나트륨, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물, 유기 보호제로서 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트(diallyldimethylammonium nitrate)(도 14에 구조식을 나타냄)의 공중합체(비닐피롤리돈 99질량%, 디알릴디메틸암모늄나이트레이트 1질량%로 공중합체 작성, 중량 평균 분자량 130,000)를 준비하였다.
- [0072] 실온에서, 에틸렌글리콜 540g 중에 염화나트륨 0.041g, 브롬화나트륨 0.0072g, 수산화나트륨 0.0506g, 질산알루미늄 9수화물 0.0416g, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체 5.24g을 첨가하여 용해시켜, 용액 A로 하였다. 이와는 다른 용기 중에서, 에틸렌글리콜 20g 중에 질산은을 4.25g을 첨가하여 용해시켜, 용액 B로 하였다.
- [0073] 이 예에서는 Al/OH 몰비(상술)는 0.0876, OH/Ag 몰비(상술)는 0.0506이 된다.
- [0074] 용액 A의 전량을 상온에서 115℃까지 교반하면서 승온시킨 뒤, 용액 A 중에, 용액 B의 전량을 1분 동안 첨가하였다. 용액 B의 첨가 종료 후, 또한 교반 상태를 유지하여 115℃에서 24시간 유지하였다. 그 후에 반응액을 실온까지 냉각하였다. 냉각 후에, 반응액에 아세톤을 반응액의 10배량 첨가하고, 10분 교반 후에 24시간 정치하였다. 정치 후, 농축물과 상청이 관찰되었기 때문에, 상청 부분을 피펫으로 신중하게 제거하고, 농축물을 수득하였다.
- [0075] 수득된 농축물에 500g의 순수를 첨가하고, 10분 동안 교반하여 농축물을 분산시킨 후, 또한 아세톤을 10배량 첨가하고, 또한 교반 후에 24시간 동안 정치하였다. 정치 후, 새롭게 농축물과 상청이 관찰되었기 때문에, 상청 부분을 피펫으로 신중하게 제거하였다. 과잉의 유기 보호제는 양호한 도전성을 수득하기 위해서는 불필요한 것이기 때문에, 이 세정 조작을 필요에 따라 1 내지 20회 정도 실시하고, 고형분을 충분히 세정하였다.
- [0076] 세정 후의 고형분에 순수를 가하여 이 고형분의 분산액을 수득하였다. 이 분산액을 분취하고, 용매의 순수를 관찰대 위에서 휘발시킨 뒤 고분해능 FE-SEM(고분해능 전계 방출형 주사 전자현미경)에 의해 관찰한 결과, 고형분은 은나노 와이어인 것이 확인되었다. 도 1에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다. SEM 관찰에 있어서, 무작위로 선택한 5시야에 대하여 관찰되는 모든 은나노 와이어를 측정 대상으로 하고, 상술한 정의에 따라, 평균 직경 및 평균 길이를 구하였다. 측정 대상의 와이어 총수는 100개 이상이다. 또한, 직경 측정은 고분해능 SEM배율 150,000배, 길이 측정은 고분해능 SEM배율 2,500배로 촬영한 화상에 의해 실시하였다.
- [0077] 그 결과, 평균 직경은 45nm, 평균 길이는 15 $\mu$ m이고, 평균 중횡비는 15000nm/45nm=333이었다.
- [0078] 상기 세정 후의 고형분에, 순수:이소프로필알코올의 질량비가 8:2인 용매를 첨가하고, 증점제로서 하이드록시프로필메틸셀룰로오스를 회전 점토계(Thermo scientific사 제조, HAAKE RheoStress 600, 측정 콘: Cone C60/1° Ti(D=60mm), 플레이트: Meas. Plate cover MPC60)로 50rpm으로 점도가 35mPas가 되도록 첨가하여 잉크를 작성하였다. 잉크 중의 은나노 와이어 함유량은 0.3질량%가 되도록 조정하였다. 이 은나노 와이어 잉크를 순번 No.7의 바코터로 5cm×5cm 사이즈의 PET 필름(도레이사 제조, 루미러 UD03)의 표면에 도포하고, 120℃에서 1분간 건조시켰다. 이 건조 도막의 시트 저항을, 미쓰비시가카쿠아나리텍사 제조, 로레스타HP MCP-T410에 의해 측정하였다. 또한, 이 건조 도막의 전체 광선 투과율을, 니혼덴쇼쿠교과사 제조, 헤이즈 미터 NDH 5000에 의해 측정하였다.
- [0079] 그 결과, 잉크 작성 직후의 시트 저항은 46 $\Omega$ /□, 상기 전체 광선 투과율은 90.9%(PET 기재 포함의 전체 광선 투과율)이었다. 이들 값은 터치 패널 센서용 투명 도전 필름의 요구 특성을 충분히 만족시키는 우수한 특성이 다.
- [0080] 그 후에 상기의 잉크를 용기 중에 정치한 채, 4시간 후 및 8시간 후에, 당해 용기의 밑바닥에서 1cm 높이 위치에 설치한 시료 채취구로부터 잉크를 분취하고, 상기와 같은 방법으로 PET 필름 위에 도포하고, 건조시켜, 시트 저항 및 전체 광선 투과율을 측정하였다.
- [0081] 그 결과, 4시간 경과시 시트 저항은 47 $\Omega$ /□, 상기 전체 광선 투과율은 90.9%이었다. 또한, 4시간 경과시 시트 저항은 43 $\Omega$ /□, 상기 전체 광선 투과율은 90.7%이었다. 은나노 와이어가, 잉크 중에 안정적으로 존재하고 있

고, 당해 은나노 잉크는 높은 분산 안정성을 갖고 있는 것이 확인되었다.

- [0082] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 60% 질산을 사용하여 가열 분해하고 용액화한 후, ICP 발광 분광 분석법(장치: 아지렌트·테크놀로지가부시키가이샤 제조 ICP 발광 분광 분석 장치 720-ES)으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 430ppm이었다.
- [0083] [실시예 2]
- [0084] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 염화물로서 염화칼륨 0.0527g, 브롬화물로서 브롬화칼륨 0.0083g, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화칼륨 0.0710g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0085] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0876, OH/Ag 몰비는 0.0506이 된다.
- [0086] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 41nm, 평균 길이는 12 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 12000nm/41nm $\approx$ 293이었다.
- [0087] 도 2에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0088] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 440ppm이었다.
- [0089] [실시예 3]
- [0090] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 염화물로서 염화리튬 0.030g, 브롬화물로서 브롬화칼륨 0.0083g, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.030g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 1과 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0091] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0876, OH/Ag 몰비는 0.0506이 된다.
- [0092] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 41nm, 평균 길이는 12 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 12000nm/41nm $\approx$ 293이었다.
- [0093] 도 3에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0094] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 530ppm이었다.
- [0095] [실시예 4]
- [0096] 알코올 용매로서 프로필렌글리콜(1,2-프로판디올), 은 화합물로서 질산은, 염화물로서 염화리튬, 브롬화물로서 브롬화칼륨, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬, 질산알루미늄으로서 질산알루미늄 9수화물, 유기 보호제로서 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체(비닐피롤리돈 99질량%, 디알릴디메틸암모늄나이트레이트 1질량%로 공중합체 작성, 중량 평균 분자량 130000)를 준비하였다.
- [0097] 실온에서, 프로필렌글리콜 500g 중에, 염화리튬 0.030g, 브롬화칼륨 0.00832g, 수산화리튬 0.0075g, 질산알루미늄 9수화물 0.0416g, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체 5.24g을 첨가하여 용해시켜, 용액 A로 하였다. 이와는 다른 용기 중에서, 프로필렌글리콜 20g 중에 질산은 4.25g을 첨가하여 용해시켜, 용액 B로 하였다.
- [0098] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0876, OH/Ag 몰비는 0.0127이 된다.
- [0099] 상기 이외에는 실시예 1과 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0100] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 48nm, 평균 길이는 30 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 30000nm/48nm $\approx$ 625이었다.
- [0101] 도 4에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0102] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 200ppm이었다.
- [0103] [실시예 5]
- [0104] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.120g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.4992g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.

- [0105] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.2628, OH/Ag 몰비는 0.2025가 된다.
- [0106] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 38nm, 평균 길이는 17 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 17000nm/38nm $\approx$ 447이었다.
- [0107] 도 5에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0108] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 750ppm이었다.
- [0109] [실시예 6]
- [0110] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.030g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.1248g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0111] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.2628, OH/Ag 몰비는 0.0506이 된다.
- [0112] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 43nm, 평균 길이는 29 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 29000nm/43nm $\approx$ 674이었다.
- [0113] 도 6에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0114] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 570ppm이었다.
- [0115] [실시예 7]
- [0116] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.030g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0117] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0876, OH/Ag 몰비는 0.0506이 된다.
- [0118] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 31nm, 평균 길이는 15 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 15000nm/31nm $\approx$ 484이었다.
- [0119] 도 7에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0120] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 410ppm이었다.
- [0121] [실시예 8]
- [0122] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.0225g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.0052g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0123] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0146, OH/Ag 몰비는 0.0380이 된다.
- [0124] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 32nm, 평균 길이는 17 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 17000nm/32nm $\approx$ 531이었다.
- [0125] 도 8에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0126] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 300ppm이었다.
- [0127] [실시예 9]
- [0128] 알코올 용매로서 1,3-프로판디올, 은 화합물로서 질산은, 염화물로서 염화나트륨, 브롬화물로서 브롬화나트륨, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화나트륨, 질산알루미늄으로서 질산알루미늄 9수화물, 유기 보호제로서 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체(비닐피롤리돈 99질량%, 디알릴디메틸암모늄나이트레이트 1 질량%로 공중합체 작성, 중량 평균 분자량 130000)를 준비하였다.
- [0129] 실온에서, 1,3-프로판디올 500g 중에, 염화나트륨 0.0413g, 브롬화나트륨 0.0072g, 수산화나트륨 0.0253g, 질산알루미늄 9수화물 0.0104g, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체 5.24g을 첨가하여 용해시켜, 용액 A로 하였다. 이와는 다른 용기 중에서, 1,3-프로판디올 20g 중에 질산은 4.25g을 첨가하여 용해시

켜, 용액 B로 하였다.

- [0130] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0438, OH/Ag 몰비는 0.0253이 된다.
- [0131] 상기 이외에는 실시예 1과 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0132] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 48nm, 평균 길이는 19 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 19000nm/48nm $\approx$ 396이었다.
- [0133] 도 9에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0134] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 370ppm이었다.
- [0135] [실시예 10]
- [0136] 알코올 용매로서 글리세린, 은 화합물로서 질산은, 염화물로서 염화나트륨, 브롬화물로서 브롬화나트륨, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화나트륨, 질산알루미늄으로서 질산알루미늄 9수화물, 유기 보호제로서 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체(비닐피롤리돈 99질량%, 디알릴디메틸암모늄나이트레이트 1질량%로 공중합체 작성, 중량 평균 분자량 130000)를 준비하였다.
- [0137] 실온에서, 글리세린 610g 중에, 염화나트륨 0.0413g, 브롬화나트륨 0.0072g, 수산화나트륨 0.0380g, 질산알루미늄 9수화물 0.0104g, 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄나이트레이트의 공중합체 5.24g을 첨가하여 용해시켜, 용액 A로 하였다. 이와는 다른 용기 중에서, 글리세린 20g 중에 질산은 4.25g을 첨가하여 용해시켜, 용액 B로 하였다.
- [0138] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0292, OH/Ag 몰비는 0.0380이 된다.
- [0139] 상기 이외에는 실시예 1과 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0140] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 47nm, 평균 길이는 17 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 17000nm/47nm $\approx$ 362이었다.
- [0141] 도 10에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0142] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 380ppm이었다.
- [0143] [실시예 11]
- [0144] 유기 보호제로서 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸암모늄클로라이드(diallyldimethylammonium chloride)(도 15에 구조식을 나타냄)의 공중합체(비닐피롤리돈 99질량%, 디알릴디메틸암모늄클로라이드 1질량%로 공중합체 작성, 중량 평균 분자량 100,000)를 준비하고, A액의 작성에 있어서, 상기 유기 보호제 5.24g 첨가하여 용해시킨 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0145] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0876, OH/Ag 몰비는 0.0127이 된다.
- [0146] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인되었고, 그 평균 직경은 40nm, 평균 길이는 13 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 13000nm/40nm $\approx$ 325이었다.
- [0147] 도 11에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0148] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 Al 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 Al 함유량은 290ppm이었다.
- [0149] [비교예 1]
- [0150] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.00188g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.0052g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0151] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.1752, OH/Ag 몰비는 0.0032가 된다.
- [0152] OH/Ag 몰비가 지나치게 작았기 때문에, 고품분은 매우 소량밖에 수득할 수 없었다. 은 이온의 환원이 거의 행하여지고 있지 않다고 추측된다.

- [0153] [비교예 2]
- [0154] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.060g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.0052g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0155] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0055, OH/Ag 몰비는 0.1013이 된다.
- [0156] SEM 관찰 결과, 은나노 와이어의 생성이 확인된 그 평균 직경은 25nm, 평균 길이는 5 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 5000nm/25nm=200이었다. Al/OH 몰비가 지나치게 작았기 때문에, 평균 길이가 짧았다.
- [0157] 도 12에 이의 은나노 와이어의 SEM 사진을 예시한다.
- [0158] [비교예 3]
- [0159] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.03g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.2496g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0160] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.5257, OH/Ag 몰비는 0.0506이 된다.
- [0161] Al/OH 몰비가 지나치게 컸기 때문에, 고형분은 매우 소량밖에 수득할 수 없었다. 은 이온의 환원이 거의 행하여지고 있지 않다고 추측된다.
- [0162] [비교예 4]
- [0163] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.40g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.4992g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0164] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.0789, OH/Ag 몰비는 0.6751이 된다.
- [0165] 고형물은 회수할 수 있었지만, OH/Ag 몰비가 지나치게 높았던 것에 의해, 은나노 와이어의 발생은 확인할 수 없고, 부정형의 고형분은 조금밖에 수득할 수 없었다.
- [0166] [비교예 5]
- [0167] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 알칼리 금속 수산화물로서 수산화리튬 0.00188g, 알루미늄염으로서 질산알루미늄 9수화물 0.0104g을 첨가한 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0168] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0.3505, OH/Ag 몰비는 0.0032가 된다.
- [0169] 비교예 1과 같이 OH/Ag 몰비가 지나치게 작았기 때문에, 고형분은 매우 소량밖에 수득할 수 없었다. 은 이온의 환원이 거의 행하여지고 있지 않다고 추측된다.
- [0170] [비교예 6]
- [0171] 은나노 와이어의 합성에 있어서, 수산화리튬의 첨가량을 0.00375g으로 한 것, 및 알루미늄염을 첨가하지 않았던 것을 제외하고, 실시예 4와 같은 조건으로 실험을 실시하였다.
- [0172] 이 예에서는 Al/OH 몰비는 0(AI 무첨가), OH/Ag 몰비는 0.0063이 된다.
- [0173] SEM 관찰 결과, 굵은 로드상의 은 입자 생성이 확인되었다. 그 평균 직경은 160nm, 평균 길이는 11 $\mu$ m이고, 평균 종횡비는 11000nm/160nm=69이었다. AI 무첨가의 경우, 여기에서 사용한 유기 보호제에서는 가는 은나노 와이어를 합성할 수 없었다. 도 13에 그 은 입자의 SEM 사진을 예시한다.
- [0174] 본 예의 은나노 와이어에 대하여, 실시예 1과 같은 방법으로 AI 함유량을 조사한 결과, 금속 성분 중의 AI 함유량은 40ppm이었다.
- [0175] 표 1에 각 예에 사용한 원료, 및 결과의 일람을 기재한다.

표 1

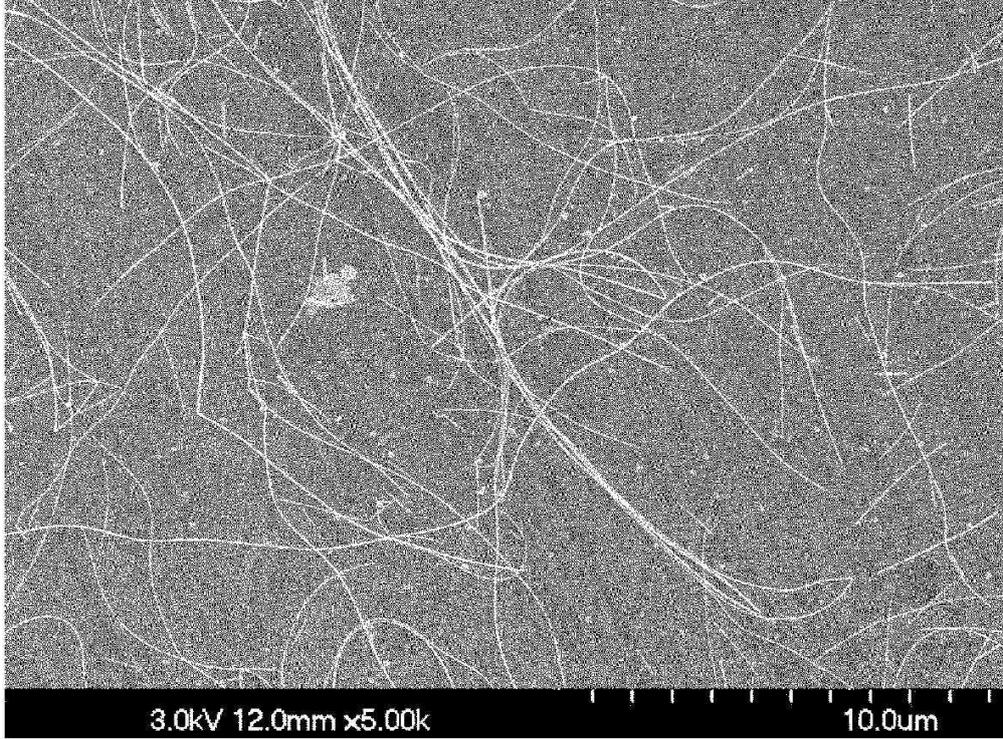
실시예 번호	사용원료							합성 조건		합성 결과		
	은화합물	알코올	산화물	브롬화물	알칼리금속 수산화물	일부기염염	유기보호제 <sup>*</sup>	Al/OH 몰비	OH/Ag 몰비	평균 직경 (nm)	평균 길이 (μm)	평균 중량비
실시예 1	질산은	에틸렌글리콜	염화나트륨	브롬화나트륨	수산화나트륨	질산알루미늄	공중합체-A	0.0876	0.0506	45	15	333
실시예 2	질산은	에틸렌글리콜	염화칼륨	브롬화칼륨	수산화칼륨	질산알루미늄	공중합체-A	0.0876	0.0506	41	12	293
실시예 3	질산은	에틸렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0876	0.0506	41	12	293
실시예 4	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0876	0.0127	48	30	625
실시예 5	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.2628	0.2025	38	17	447
실시예 6	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.2628	0.0506	43	29	674
실시예 7	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0876	0.0506	31	15	484
실시예 8	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0146	0.0380	32	17	531
실시예 9	질산은	1,3-프로판디올	염화나트륨	브롬화나트륨	수산화나트륨	질산알루미늄	공중합체-A	0.0438	0.0253	48	19	396
실시예 10	질산은	글리세린	염화나트륨	브롬화나트륨	수산화나트륨	질산알루미늄	공중합체-A	0.0282	0.0380	47	17	362
실시예 11	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-B	0.0876	0.0127	40	13	325
비교예 1	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.1752	0.0032	(확인하지 않음)		
비교예 2	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0065	0.1013	25	5	200
비교예 3	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.5257	0.0506	(확인하지 않음)		
비교예 4	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.0789	0.6751	(근소한 부정형 고형분)		
비교예 5	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0.3505	0.0032	(확인하지 않음)		
비교예 6	질산은	프로판렌글리콜	염화리튬	브롬화리튬	수산화리튬	질산알루미늄	공중합체-A	0	0.0063	160	11	69

\*1) 공중합체-A: 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸아미늄나이트라이드의 공중합체  
 공중합체-B: 비닐피롤리돈과 디알릴디메틸아미늄롤라이드의 공중합체

도면

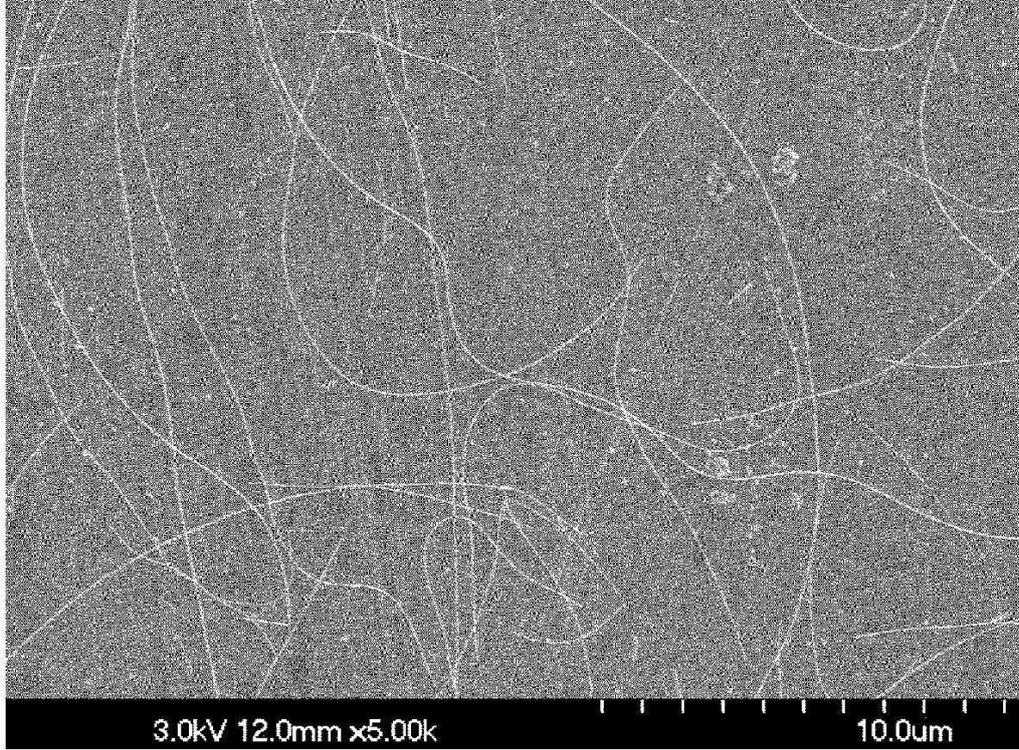
도면1

실시예 1



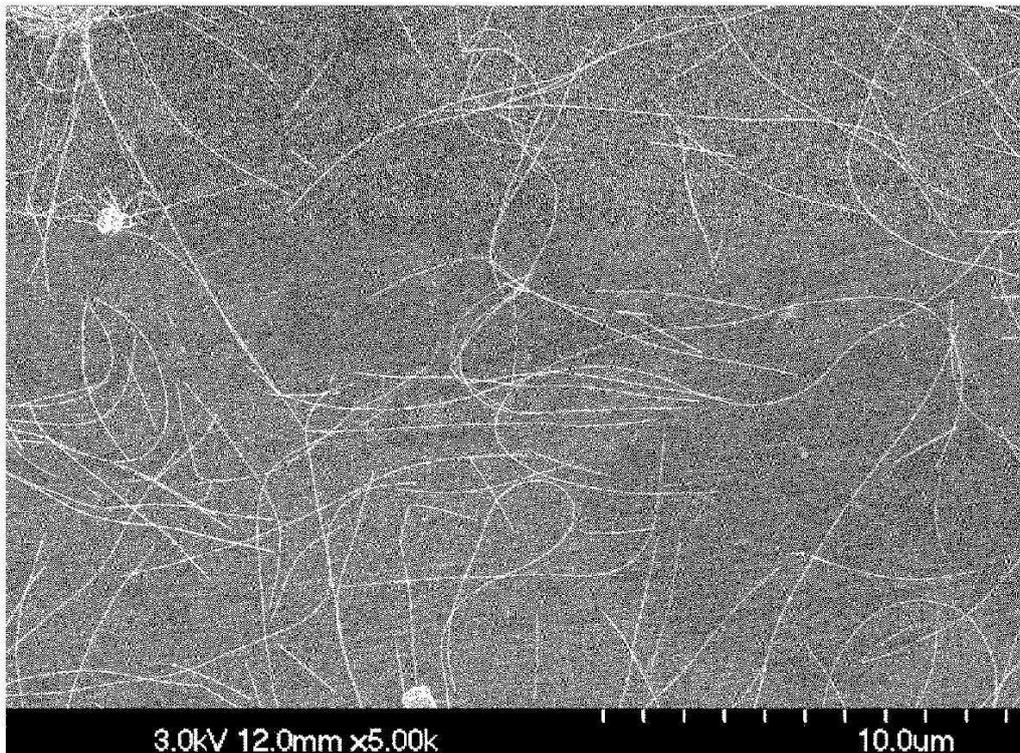
도면2

실시예 2



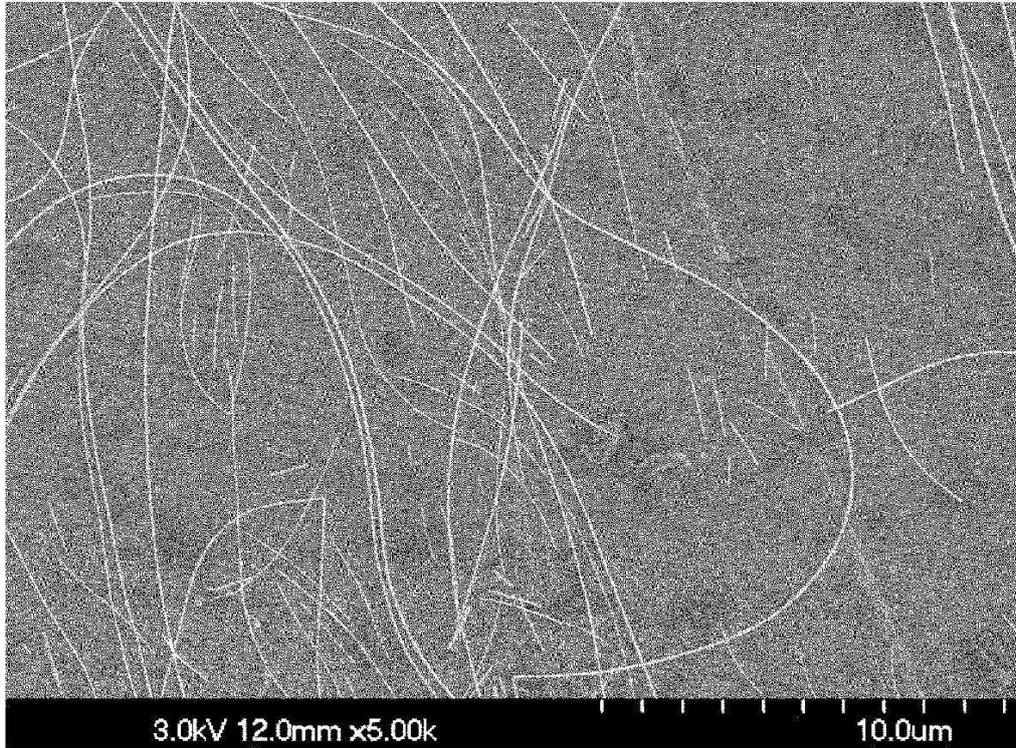
도면3

실시예 3



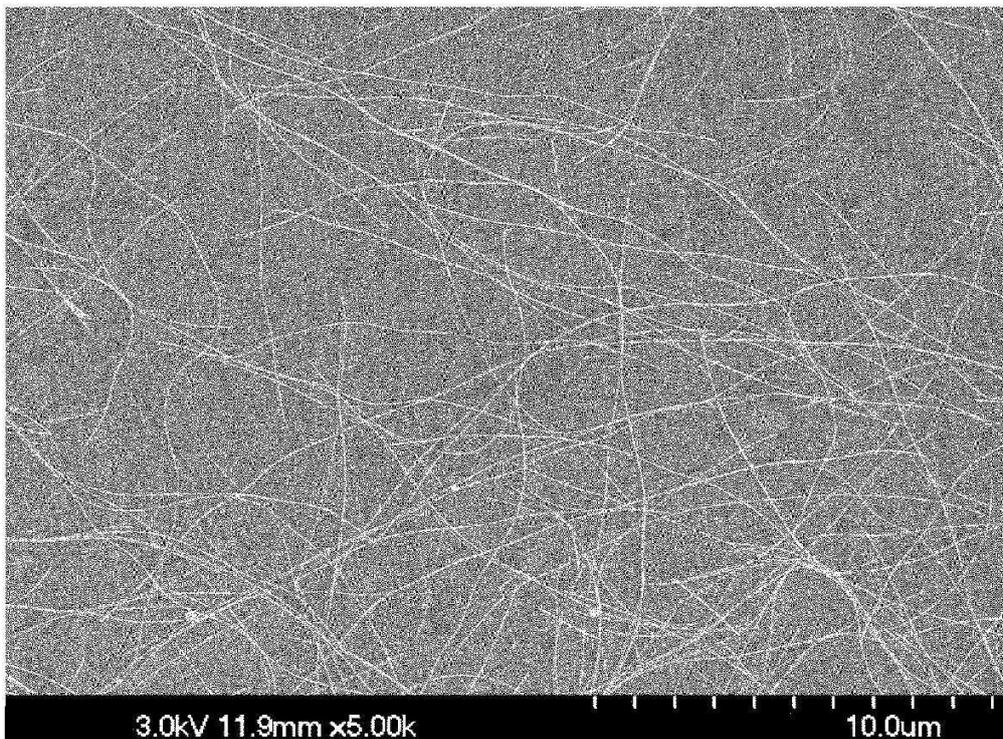
도면4

실시예 4



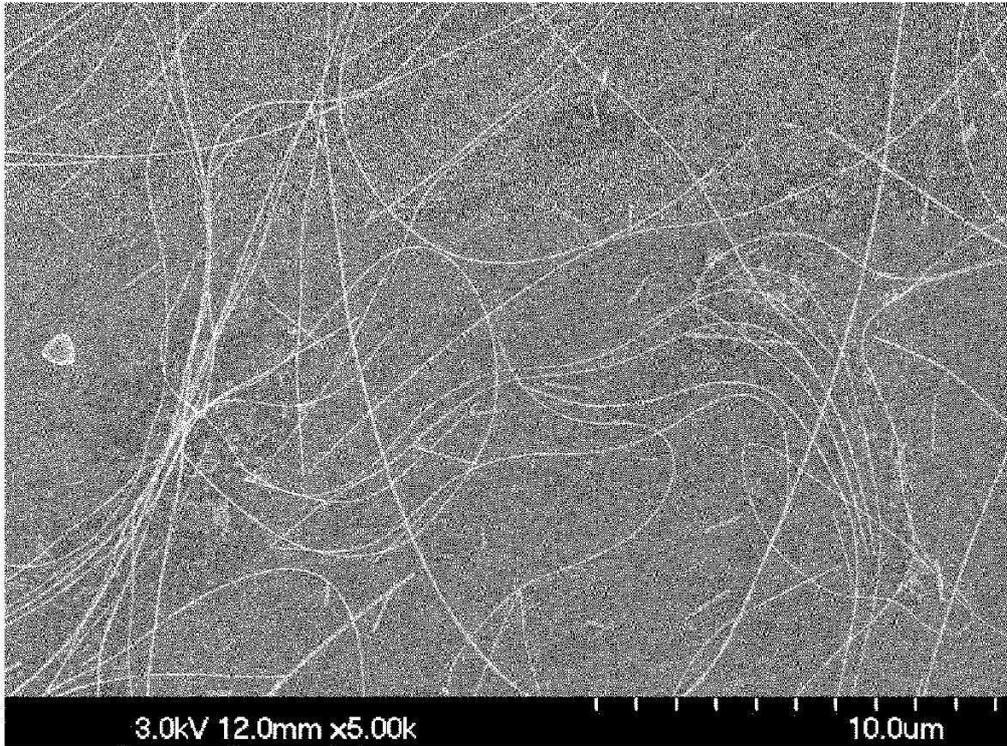
도면5

실시예 5



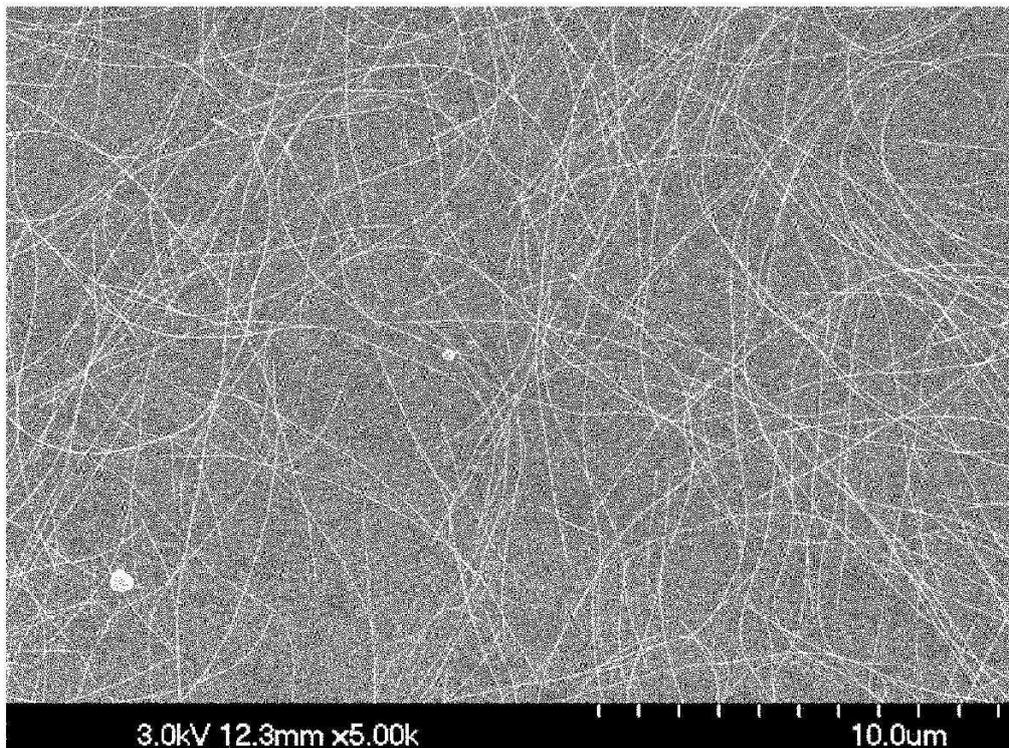
도면6

실시예 6



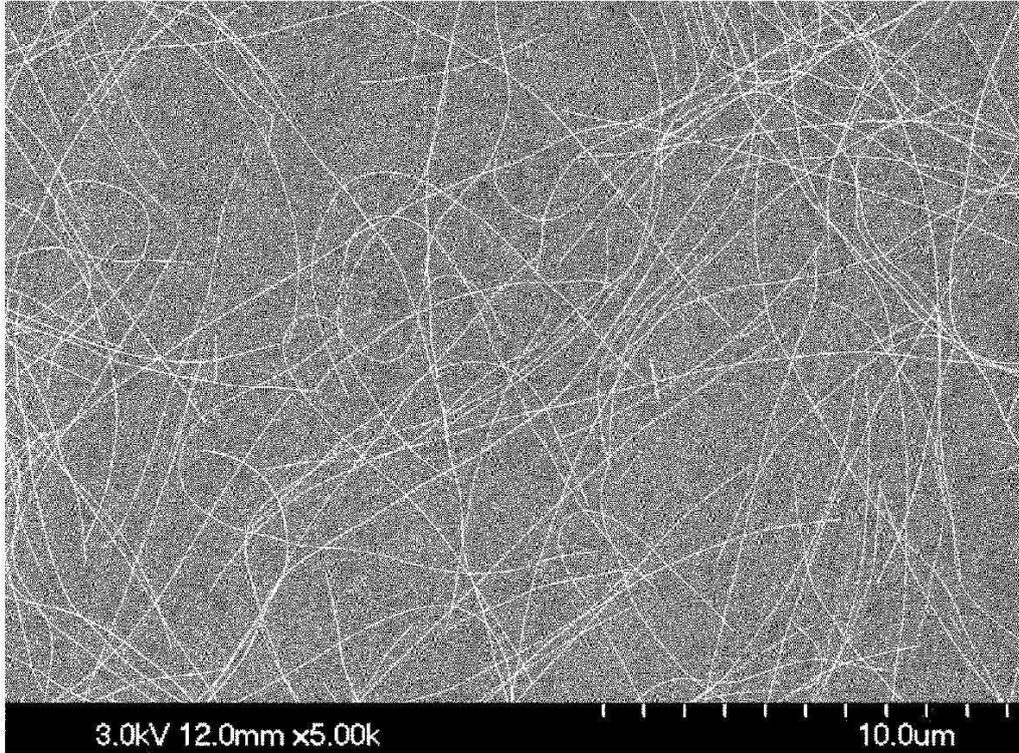
도면7

실시예 7



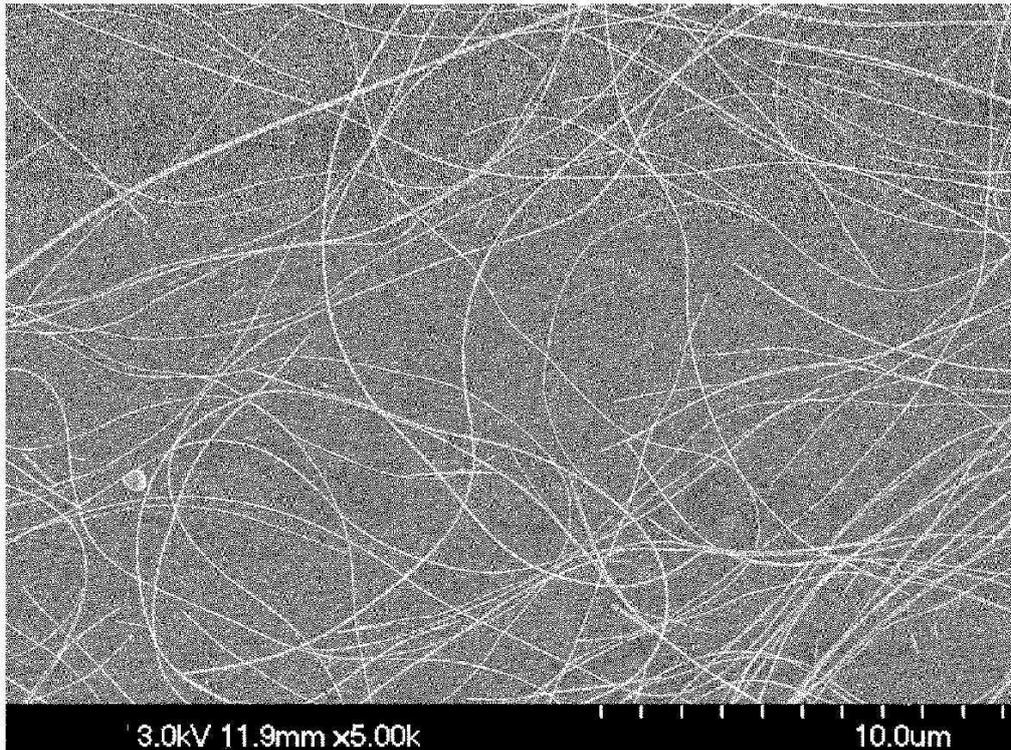
도면8

실시예 8



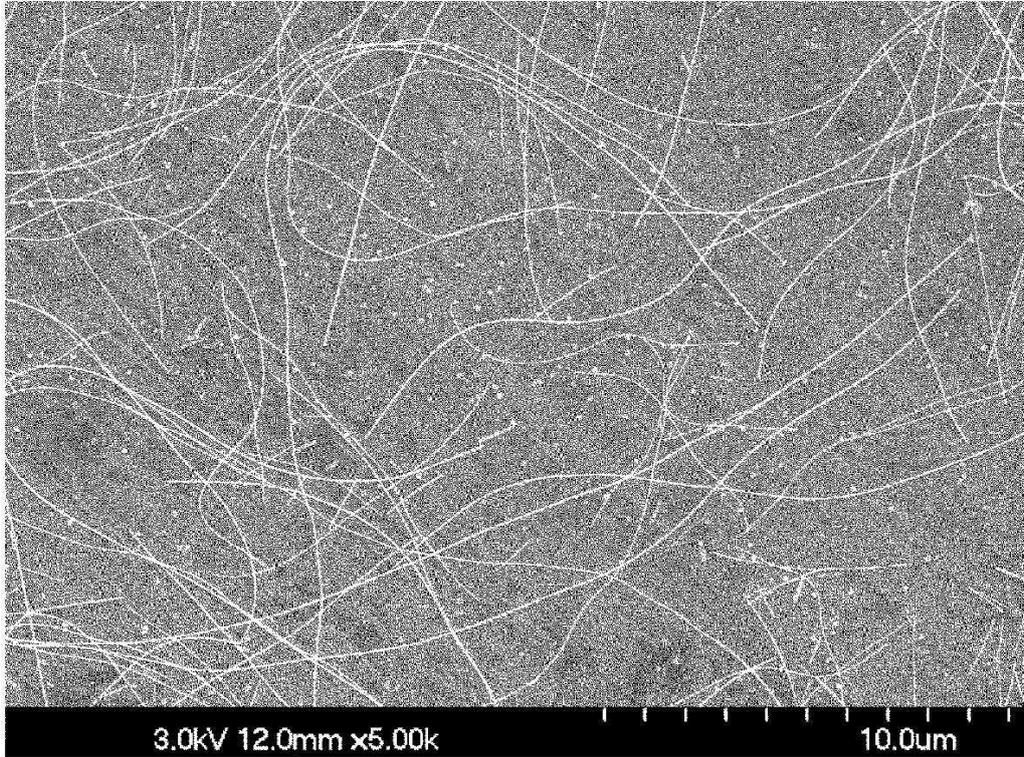
도면9

실시예 9



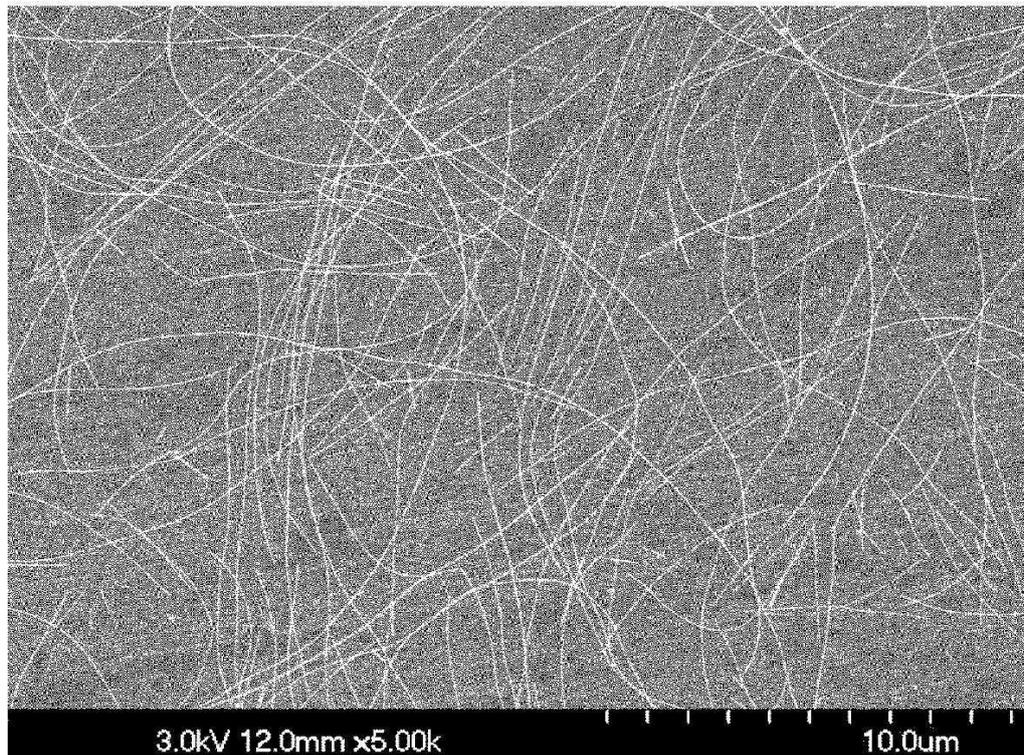
도면10

실시예 10



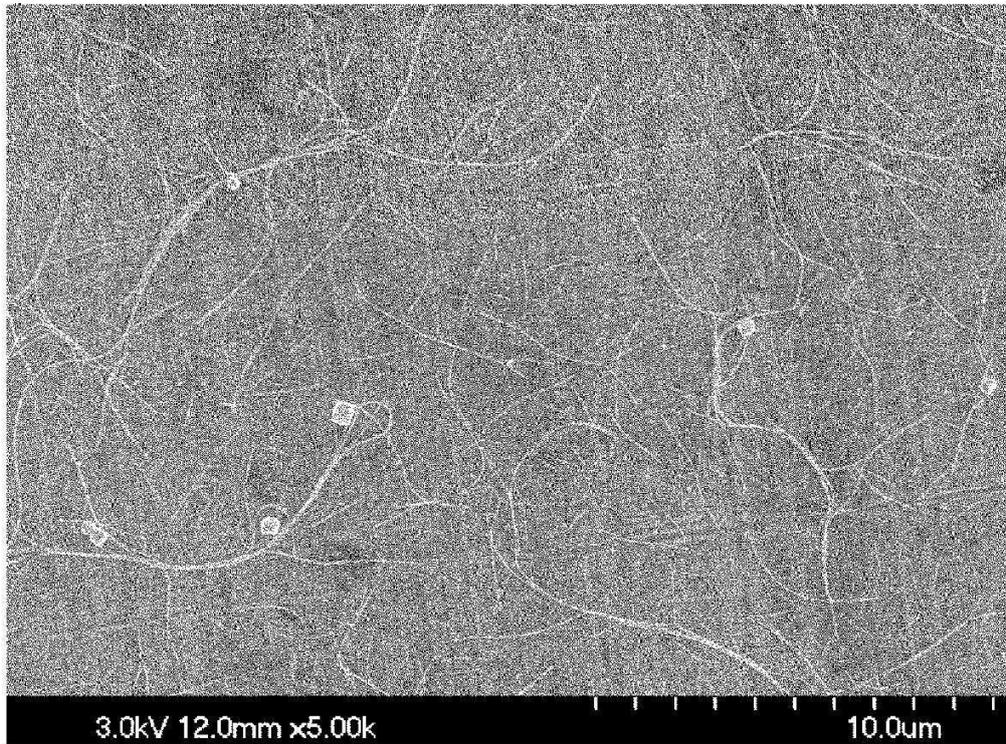
도면11

실시예 11



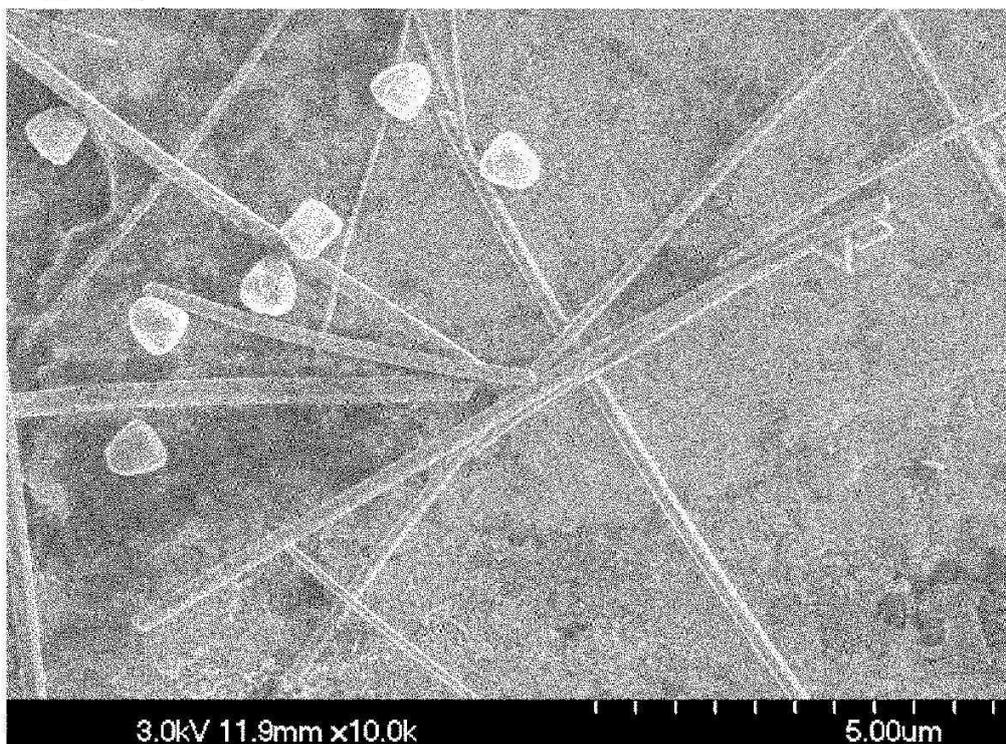
도면12

실시예 12

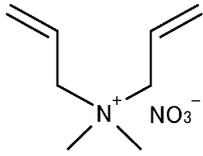


도면13

실시예 13



도면14



도면15

